

Том 76, Номер 11

ISSN 0044-4537

Ноябрь 2002



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 76 № 11 2002 Ноябрь

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.В. Громов (*заместитель главного редактора*),
В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,
Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*),
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@mtu-net.ru

Москва
Издательство “Наука”
Международная академическая
издательская компания “Наука/Интерпериодика”

СОДЕРЖАНИЕ

Том 76, номер 11, 2002

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

Предисловие	1911
Строение конформационно нежестких молекул карбонильных соединений в основном и возбужденных электронных состояниях: эксперимент и теория <i>И. А. Годунов, В. А. Батаев, Н. Н. Яковлев, В. И. Пупышев</i>	1912
Свойства функций потенциальной энергии парного взаимодействия молекул воды <i>Ю. М. Кесслер, В. Е. Петренко, М. Л. Антипова, А. В. Боровков</i>	1924
Молекулярно-динамическое моделирование жидкого формамида и диметилформамида с новым квантово-механическим потенциалом <i>Ю. П. Пуховский, Д. В. Сахаров, Л. П. Сафонова</i>	1930
Межчастичные взаимодействия в системах благородный газ- $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ -бромид калия по данным о растворимости аргона и криптона <i>В. Г. Баделин, Е. В. Иванов, В. К. Абросимов, Е. Ю. Лебедева</i>	1940
Адиабатическая сжимаемость, вязкость и структурные особенности системы вода-изопропанол-метилэтилкетон <i>Г. М. Дакар, О. В. Гринева</i>	1945
Структурно-кинетические характеристики и высокочастотные диэлектрические свойства жидкостей с диполь-дипольным взаимодействием <i>А. К. Лященко, Т. А. Новскова</i>	1949
Низкочастотные релаксационные процессы в планарно ориентированном сегнетоэлектрическом жидком кристалле <i>А. В. Ковальчук, Л. А. Кутуля, А. П. Федоряко, Е. В. Попова</i>	1956
Жидкокристаллические сегнетоэлектрические системы, содержащие хиральные производные 1R,4R- <i>n</i> -ментан-3-она со сложноэфирным молекулярным фрагментом <i>Е. В. Попова, Т. Г. Друшляк, В. В. Ващенко, А. П. Федоряко, Л. А. Кутуля</i>	1960
Кинетика превращения комплексов самария с мезогенными цианопенилами в низкотемпературных соконденсатах <i>А. В. Власов, Т. И. Шабатина, Г. Б. Сергеев</i>	1965
Фазовые состояния бинарных монослоев полиметилметакрилат/низкомолекулярный органический люминофор <i>К. Б. Водолажский, Н. И. Воронкина, А. В. Толмачев</i>	1970
Моделирование процессов необратимой агрегации разветвленных молекул различного строения <i>Ю. Н. Коваленко, Д. А. Мологин, П. Г. Халатур</i>	1975
Поведение агрегирующих молекулярных цепей в условиях стационарного потока Куэтта: компьютерный эксперимент <i>Д. А. Мологин, Ю. Н. Коваленко, Б. Н. Ключник, П. Г. Халатур</i>	1980
Молекулярно-динамическое моделирование реакции макромолекул дендримера на механическое сжатие <i>В. В. Бессонов, Н. К. Балабаев, М. А. Мазо</i>	1988
Молекулярно-динамическое моделирование конформаций низкомолекулярных <i>цис</i> - и <i>транс</i> -полибутадиеновых цепей <i>М. М. Соловьев, М. Е. Соловьев</i>	1993
Изучение свойств углеводородных олигомеров методом Монте-Карло <i>А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти</i>	1997

Исследование структуры и свойств полиненасыщенных липидных монослоев методом молекулярной динамики <i>В. В. Корнилов, А. Л. Рабинович, Н. К. Балабаев</i>	2002
Молекулярная динамика липидных бислоев: флуктуационные свойства углеводородных цепей <i>А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти, Н. К. Балабаев</i>	2007
Оценка коэффициента распределения пептидов в системе октанол–вода по корреляционному соотношению структура–свойство <i>И. Г. Цыганкова</i>	2012
Влияние ионной силы на взаимодействие ДНК с краунсодержащими производными актиноина <i>Е. Б. Морошкина, А. В. Дрецинский, Н. Г. Плеханова, Д. В. Овчинников, Е. Н. Глибин</i>	2015
Комплексы ДНК с полиаллиламином в растворе <i>Н. А. Касьяненко, А. М. Копышев, О. Н. Обухова, О. В. Назарова, Е. Ф. Панарин</i>	2021
Комплексы ДНК с соединениями двухвалентной платины в присутствии диметилсульфоксида <i>Н. А. Касьяненко, А. А. Богданов, Ю. В. Космотынская, В. Н. Спевак</i>	2027
Влияние мицеллярных растворов ПАВ на реакционную способность длинноцепных аминов <i>А. Б. Миргородская, Л. А. Кудрявцева, Ю. Ф. Зуев, Н. Н. Вылегжанина</i>	2033
Реакционная способность полиэтилениминов в обращенных и прямых мицеллах поверхностно-активных веществ <i>Е. П. Жильцова, Д. Б. Кудрявцев, Л. Я. Захарова, С. С. Лукашенко, И. С. Рыжкина, Л. А. Кудрявцева</i>	2037
Каталитический эффект смешанных мицеллярных систем в реакциях переноса фосфорильной группы <i>Л. Я. Захарова, Ф. Г. Валеева, А. Р. Ибрагимова, Л. А. Кудрявцева</i>	2042
Условия применимости термодинамического описания высокодисперсных и микрогетерогенных систем <i>В. М. Самсонов</i>	2047
Компьютерное моделирование формирования наноструктур при растекании малых капель по микрогетерогенным подложкам <i>В. М. Самсонов, В. В. Дронников, С. Д. Муравьев</i>	2052
Применение термодинамической теории возмущений к расчету межфазного натяжения малых объектов <i>А. Н. Базулев, В. М. Самсонов, Н. Ю. Сдобняков</i>	2057
Влияние вида потенциала взаимодействия на свойства парных функций распределения <i>Г. В. Ефимов, Е. А. Ноговицын</i>	2062

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Об изменении параметров фазовых переходов в статическом (электрическом или магнитном) однородном поле <i>М. Н. Магомедов</i>	2066
Энтальпии взаимодействия ионов Cu(II) с аминокислотами и аминокислотных комплексов меди(II) с амфолитом АНКБ-35 <i>В. Д. Копылова, Е. Е. Кузнецова, А. Н. Амелин, Ю. С. Перегудов, Ж. С. Амелина</i>	2070

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика и механизм реакции дифенилкарбонилоксида с меркаптанами <i>П. В. Крупин, А. М. Назаров, С. Л. Хурсан, В. Д. Комиссаров</i>	2074
--	------

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Спектрально-люминесцентные свойства протолитических форм замещенных хинолона-2

*Н. Ю. Васильева, О. В. Вусович, Т. Н. Копылова,
Л. Г. Самсонова, А. В. Резниченко, М. А. Тавризова*

2080

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Динамика начальных стадий формирования покрытий политетрафторэтилена и их свойства

А. И. Егоров, В. П. Казаченко, А. В. Рогачев, М. Ю. Яблоков

2085

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Свойства поверхности ZrO_2 как носителя для палладиевого катализатора
в реакции окисления CO по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

М. А. Васильев, Е. В. Ищенко, А. В. Яцимирский, М. В. Бакунцева

2090

Оценка количества первичных адсорбционных центров
углеродных адсорбентов при адсорбции молекул воды по данным метода ЯМР

Г. Ш. Гогелашвили, Д. В. Ладычук, Ю. Б. Грунин, Р. Ш. Вартапетян

2094

К сведению читателей и авторов

2096

Contents

Vol. 76, No. 11, 2002

Simultaneous English language translation of the journal is available from MAIK "Nauka/Interperiodica" (Russia). *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

PROCEEDINGS OF THE XIV SEMINAR ON INTERMOLECULAR INTERACTION AND MOLECULAR CONFORMATIONS

Preface	1911
The Structure of Conformationally Nonrigid Molecules of Carbonyl Compounds in the Ground and Excited Electronic States: Experiment and Theory <i>I. A. Godunov, V. A. Bataev, N. N. Yakovlev, and V. I. Pupyshev</i>	1912
The Properties of the Pair Interaction Potential Energy Functions of Water Molecules <i>Yu. M. Kessler, V. E. Petrenko, M. L. Antipova, and A. V. Borovkov</i>	1924
Molecular-Dynamics Simulation of Liquid Formamide and Dimethylformamide with a New Quantum-Mechanical Potential <i>Yu. P. Pukhovskii, D. V. Sakharov, and L. P. Safonova</i>	1930
Interparticle Interactions in Rare Gas-H ₂ O(D ₂ O)-Potassium Bromide Systems According to the Data on the Solubilities of Argon and Krypton <i>V. G. Badelin, E. V. Ivanov, V. K. Abrosimov, and E. Yu. Lebedeva</i>	1940
The Adiabatic Compressibility, Viscosity, and Structural Characteristics of the Water-Isopropanol-Methyl Ethyl Ketone System <i>G. M. Dakar and O. V. Grineva</i>	1945
The Structural-Kinetic Characteristics and the High-Frequency Dielectric Properties of Liquids with Dipole-Dipole Interactions <i>A. K. Lyashchenko and T. A. Novskova</i>	1949
Low-Frequency Relaxation Processes in a Ferroelectric Liquid Crystal with a Planar Orientation <i>A. V. Koval'chuk, L. A. Kutulya, A. P. Fedoryako, and E. V. Popova</i>	1956
Liquid-Crystal Ferroelectric Systems Containing 1R,4R-p-Menthan-3-one Chiral Derivatives with an Ester Fragment <i>E. V. Popova, T. G. Drushlyak, V. V. Vashchenko, A. P. Fedoryako, and L. A. Kutulya</i>	1960
The Kinetics of Transformations of Samarium Complexes with Mesogenic Cyanophenyls in Low-Temperature Cocondensates <i>A. V. Vlasov, T. I. Shabatina, and G. B. Sergeev</i>	1965
The Phase States of Binary Polymethyl Methacrylate/Low-Molecular-Weight Organic Luminophore Monolayers <i>K. B. Vodolazhskii, N. I. Voronkina, and A. V. Tolmachev</i>	1970
Simulation of Irreversible Aggregation of Branched Molecules with Various Structures <i>Yu. N. Kovalenko, D. A. Mologin, and P. G. Khalatur</i>	1975
Behavior of Aggregating Molecular Chains under Steady Cuetta Flow: A Computer Experiment <i>D. A. Mologin, Yu. N. Kovalenko, B. N. Klyushnik, and P. G. Khalatur</i>	1980
Molecular Dynamics Simulations of the Response of Dendrimer Macromolecule to Mechanical Compression <i>V. V. Bessonov, N. K. Balabaev, and M. A. Mazo</i>	1988
Molecular Dynamics Simulations of the Conformations of Low-Molecular-Weight <i>cis</i> - and <i>trans</i> -Polybutadiene Chains <i>M. M. Solov'ev and M. E. Solov'ev</i>	1993
Monte Carlo Simulation of the Properties of Hydrocarbon Oligomers <i>A. L. Rabinovich and P. O. Ripatti</i>	1997
Molecular Dynamics Analysis of the Structure and Properties of Monolayers of Polyunsaturated Lipids <i>V. V. Kornilov, A. L. Rabinovich, and N. K. Balabaev</i>	2002

Molecular Dynamics of Lipid Bilayers: Fluctuation Properties of Hydrocarbon Chains <i>A. L. Rabinovich, P. O. Ripatti, and N. K. Balabaev</i>	2007
Assessment of the Distribution of Peptides in the Octanol–Water System by a Structure–Property Correlation <i>I. G. Tsygankova</i>	2012
The Influence of the Ionic Strength on the Interaction of DNA with Crown-containing Derivatives of Actinocin <i>E. B. Moroshkina, A. V. Dreshchinskii, N. G. Plekhanova, D. V. Ovchinnikov, and E. N. Glibin</i>	2015
DNA Molecule Complexes with Polyallylamine in Solution <i>N. A. Kas'yanenko, A. M. Kopyshev, O. N. Obukhova, O. V. Nazarova, and E. F. Panarin</i>	2021
DNA Complexes with Divalent Platinum Compounds in the Presence of Dimethylsulfoxide <i>N. A. Kas'yanenko, A. A. Bogdanov, Yu. V. Kosmotynskaya, and V. N. Spevak</i>	2027
Effect of Micellar Surfactant Solutions on the Reactivity of Long-Chain Amines <i>A. B. Mirgorodskaya, L. A. Kudryavtseva, Yu. F. Zuev, and N. N. Vylegzhanina</i>	2033
Reactivity of Polyethyleneimines in Reversed and Normal Micellar Solutions of Surfactants <i>E. P. Zhil'tsova, D. B. Kudryavtsev, L. Ya. Zakharova, S. S. Lukashenko, I. S. Ryzhkina, and L. A. Kudryavtseva</i>	2037
Catalytic Effect of Mixed Micellar Systems on Phosphoryl Group Transfer Reactions <i>L. Ya. Zakharova, F. G. Valeeva, A. R. Ibragimova, and L. A. Kudryavtseva</i>	2042
Conditions for the Applicability of a Thermodynamic Description of Highly Disperse and Microheterogeneous Systems <i>V. M. Samsonov</i>	2047
Computer Simulation of the Formation of Nanostructures during the Spreading of Small Drops over Microheterogeneous Supports <i>V. M. Samsonov, V. V. Dronnikov, and S. D. Murav'ev</i>	2052
Thermodynamic Perturbation Theory Calculations of Interphase Tension in Small Objects <i>A. N. Bazulev, V. M. Samsonov, and N. Yu. Sdobnyakov</i>	2057
The Influence of the Form of the Interaction Potential on the Properties of Pair Distribution Functions <i>G. V. Efimov and E. A. Nogovitsyn</i>	2062
CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY	
On Phase Transition Parameter Variations in a Static (Electric or Magnetic) Uniform Field <i>M. N. Magomedov</i>	2066
The Enthalpies of Interactions between Cu(II) Ions and Amino Acids and between Amino Acid complexes of Copper(II) and Ampholyte ANKB-35 <i>V. D. Kopylova, E. E. Kuznetsova, A. N. Amelin, Yu. S. Peregudov, and Zh. S. Amelina</i>	2070
CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS	
The Kinetics and Mechanism of the Reaction between Diphenylcarbonyl Oxide and Mercaptans <i>P. V. Krupin, A. M. Nazarov, S. L. Khursan, and V. D. Komissarov</i>	2074
STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY	
Spectral and Luminescence Properties of the Protolytic Forms of Quinolone-2 Derivatives <i>N. Yu. Vasil'eva, O. V. Vusovich, T. N. Kopylova, L. G. Samsonova, A. V. Reznichenko, and M. A. Tavrizova</i>	2080

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Dynamics of the Initial Stages of Formation
of Polytetrafluoroethylene Coatings and Their Properties

A. I. Egorov, V. P. Kazachenko, A. V. Rogachev, and M. Yu. Yablokov

2085

SHORT COMMUNICATIONS

An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Surface Properties
of ZrO_2 as a Support for Palladium Catalyst of CO Oxidation

M. A. Vasil'ev, E. V. Ishchenko, A. V. Yatsimirskii, and M. V. Bakuntseva

2090

Amount of Primary Sites of Water Adsorption in Carbon Adsorbents as Measured by Pulsed NMR

G. Sh. Gogelashvili, D. V. Ladychuk, Yu. B. Grunin, and R. Sh. Vartapetyan

2094

Information for the Authors and Readers

2096

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

ПРЕДИСЛОВИЕ

XIV Семинар по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул происходил 25–29 июня 2001 г. в Плесе Ивановской области. Он был организован сотрудниками Института химии растворов РАН (Иваново), Ивановского государственного университета, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и достойно продолжил традицию этих мероприятий, инициатором которых был профессор А.И. Кийгородский (см. ЖФХ № 1 за 1992 г.). В программу Семинара вошли 43 устных доклада и 103 стендовых сообщения. Были проведены шесть заседаний с устными докладами, две стендовые сессии, четыре заседания вечернего клуба. В Семинаре участвовали представители десятков городов России и других стран СНГ (Москвы, Иванова, Новосибирска, Челябинска, Санкт-Петербурга, Саратова, Твери, Черноголовки, Киева, Харькова, Казани, Пушкино-на-Оке и других).

Публикуемая в настоящем номере подборка материалов в основном отражает тематику Семинара. (Еще один блок статей – около 20 работ – будет опубликован в конце 2002 года в Журнале структурной химии.)

В последние годы в программу наших симпозиумов и семинаров входят работы по конформации молекул как в основном, так и в возбужденном состоянии, выполненные в МГУ в группе И.А. Годунова. К этому циклу относится публикуемая работа, посвященная конформационно нежестким молекулам.

Как всегда, важное место занимают материалы по структуре и структурно-чувствительным свойствам жидкостей. К этому разделу относятся работы ивановских коллег (статьи Ю.М. Кесслера с соавторами, Ю.П. Пуховского с соавторами, В.Г. Баделина с соавторами), выполненное на химфаке МГУ исследование Г.М. Дакара и О.В. Гриневой, работа А.К. Лященко и Т.А. Новсковой (ИОНХ РАН). Проблемам жидкокристаллического состояния и мономолекулярных слоев посвящены работы, выполненные в группах Л.А. Кутули и А.В. Толмачева (Институт монокристаллов, Харьков), а также работа А.В. Власова, Т.И. Шабатиной, Г.Б. Сергеева (химфак МГУ).

Традиционно в программу симпозиумов и семинаров входят работы по компьютерному моделированию полимерных систем. На этот раз они

представлены сотрудниками П.Г. Халатура (Тверской ГУ) и М.А. Мазо (ИХФ РАН), М.М. и М.Е. Соловьевыми (Ярославский ГТУ), А.Л. Рабиновичем с сотрудниками (Петрозаводск).

Биологические аспекты систем, структура и свойства которых во многом определяются межмолекулярными взаимодействиями, обсуждаются в работах И.Г. Цыганковой (ИТЭБ, Пушкино), Е.Б. Морощкиной с соавторами (физфак СПбГУ), в работах группы Н.А. Касьяненко (физфак СПбГУ), в работах группы Л.А. Кудрявцевой (ИОФХ РАН, Казань).

Заслуживают особого внимания работы группы В.М. Самсонова (Тверской ГУ), в которых обстоятельно обсуждается вопрос о применимости классической термодинамики к микрогетерогенным системам. В этих исследованиях найден представляющий несомненный интерес критерий, который позволяет отделить микрогетерогенные однофазные системы от высокодисперсных двухфазных систем.

Семинар показал, что исследования в области изучения межмолекулярных взаимодействий и молекулярных конформаций по-прежнему успешно развиваются во многих научных центрах нашей страны. Немалую роль в этом играет коллектив ученых, объединяемых традиционными Симпозиумами и Семинарами по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Участники Семинара сочли эту деятельность настолько полезной и удачной, что единодушно высказались за скорейшую организацию XI Симпозиума. С учетом стабильного интереса научной общественности к этой проблематике предложено в дальнейшем ограничиться проведением именно симпозиумов (а не семинаров) и приложить усилия к расширению их тематики, привлечению более широкого круга участников. В настоящее время активно ведется организация XI Симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, который состоится в октябре 2002 г. в Саратове.

*Председатель Оргкомитета Симпозиумов
и Семинаров по межмолекулярному
взаимодействию и конформациям молекул,
профессор П.М. Зоркий*

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 535.338.41 + 541.634

СТРОЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННО НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

© 2002 г. И. А. Годунов, В. А. Батаев, Н. Н. Яковлев, В. И. Пупышев

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

На примере молекул $RCHO$ ($R = CF_3, CCl_3, CHF_2, CH_2Cl$) описано содержание и результаты совместных исследований строения конформационно нежестких молекул карбонильных соединений в основном и низших возбужденных электронных состояниях методами вибронной спектроскопии и квантовой химии. Рассмотрены такие данные, как строение устойчивых конформеров, энергии возбужденных электронных состояний, геометрические параметры и фундаментальные частоты, разности энергий конформеров, потенциальные барьеры внутреннего вращения и инверсии, торсионно-инверсионные уровни энергии. Показано, что величины, найденные экспериментальным и некоторыми расчетными методами, в целом удовлетворительно согласуются. Описанный подход дает возможность исследовать достаточно сложные молекулы, а также позволяет определить, какие методы способны описывать тонкие конформационные эффекты и другие экспериментальные данные для молекул разных классов в разных электронных состояниях.

Карбонильные соединения играют важную роль в органической химии, как традиционной синтетической, так и в фотохимии. Поэтому большой интерес вызывает исследование строения, в том числе конформационного, и свойств молекул карбонильных соединений в разных электронных состояниях.

В обзорной статье [1] обобщены результаты исследований строения конформационно нежестких молекул карбонильных соединений в основном (S_0) и низших возбужденных синглетном (S_1) и триплетном (T_1) электронных состояниях, полученные методами молекулярной спектроскопии и газовой электронографии. Экспериментальные исследования показали, что $S_1 \leftarrow S_0$ и $T_1 \leftarrow S_0$ -электронные возбуждения многих (но не всех) молекул карбонильных соединений вызывают значительные изменения их строения: волчки поворачиваются относительно остовов, а карбонильные фрагменты, плоские или почти плоские в S_0 -состоянии, принимают пирамидальное строение. В [1] отмечен ряд таких особенностей строения исследованных молекул, которые до настоящего времени не имеют убедительных объяснений (например, различное конформационное поведение родственных молекул, вызываемое $S_1 \leftarrow S_0$ и $T_1 \leftarrow S_0$ -электронным возбуждением, см. также [2]). В [1, 2] сделан вывод о необходимости проведения квантово-механических расчетов строения молекул карбонильных соединений в разных электронных состояниях с целью поиска подходов к объяснению физических причин этих особенностей.

Дальнейшие исследования строения молекул карбонильных соединений проводились нами с использованием вибронной спектроскопии [2–8] и

квантово-механического расчета [9–20] (в [21] описаны детали расчетной работы).

Анализ экспериментальных вибронных спектров конформационно нежестких молекул позволяет получить следующие данные [22]:

1. Энергии переходов между нулевыми колебательными уровнями основного и возбужденного электронных состояний (“начала” электронных переходов 0_0^0). Эти энергии соответствуют (с точностью до энергии нулевых колебаний) рассчитанным “адиабатическим” энергиям возбужденных электронных состояний и по разности энергий конформеров в основном электронном состоянии молекулы позволяют определить разности энергий конформеров в возбужденном электронном состоянии.

2. Фундаментальные частоты конформеров в разных электронных состояниях. Иногда в спектрах удается найти системы уровней энергии для некоторых колебательных степеней свободы, например, торсионных, если в молекуле имеются волчки, или инверсионных, если имеются неплоские фрагменты.

3. Методом согласования рассчитанных и экспериментальных вращательных контуров вибронных полос можно получить оценки геометрических параметров конформеров в возбужденных электронных состояниях.

По этим данным, решая обратную квантово-механическую задачу о движениях ядер с большой амплитудой (торсионном и инверсионном), можно определить потенциальные функции внутреннего вращения [23] и инверсии [24, 25] моле-

кул в разных электронных состояниях в одномерных и двумерном [26–28] приближениях. В [29] для молекулы CH_3CHO в S_1 -состоянии решена трехмерная колебательная задача (кроме торсионного и инверсионного движений учитывалось изменение угла CCO). Однако, из-за недостатка экспериментальных данных многомерные обратные колебательные задачи решены только для нескольких простейших карбонильных молекул.

Наши **расчетные** исследования состояли из двух этапов. На первом этапе проводились неэмпирические расчеты одно- и двумерных сечений поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) молекул в разных электронных состояниях по торсионной и (или) инверсионной координатам. Следует отметить, что квантово-химический расчет строения конформационно нежестких молекул является нетривиальной задачей даже для основного состояния. Для возбужденных электронных состояний эта задача намного сложнее. В настоящее время опыт таких расчетов совсем невелик и, как правило, заранее неясно, какие методы расчета и какие базисы атомных орбиталей (АО) необходимо использовать для решения поставленной задачи. Поэтому мы использовали разные методы расчета и базисы АО.

Наиболее часто для расчетов использовались следующие методы:

для S_0 -состояния: RHF – ограниченный метод Хартри–Фока, MP2 – теория возмущений Меллера–Плессе второго порядка, CASSCF – многоконфигурационный метод самосогласованного поля в полном активном пространстве;

для T_1 -состояния: UHF – неограниченный метод Хартри–Фока, CASSCF;

для S_1 -состояния: CI – метод конфигурационного взаимодействия с учетом однократных (CIS) и однократных и двукратных (CISD) возбуждений, CASSCF.

В активное пространство в методе CASSCF были включены пять граничных молекулярных орбиталей – σ_{CO} , π_{CO} , n_{O} , π_{CO}^* и σ_{CO}^* – на которых распределялись шесть электронов. Для всех методов в качестве основного был принят стандартный базис АО 6-31G**. Обоснование использования указанных методов приведено в [21]. На этом этапе определялись энергии электронных состояний, геометрические параметры и гармонические колебательные частоты молекул в разных электронных состояниях, а также разности энергий конформеров и величины потенциальных барьеров конформационных переходов.

Полученные данные о сечениях ППЭ были использованы на втором этапе расчетной работы для решения прямых колебательных задач: торсионной и инверсионной в одномерном приближении, а также двумерной торсионно-инверсион-

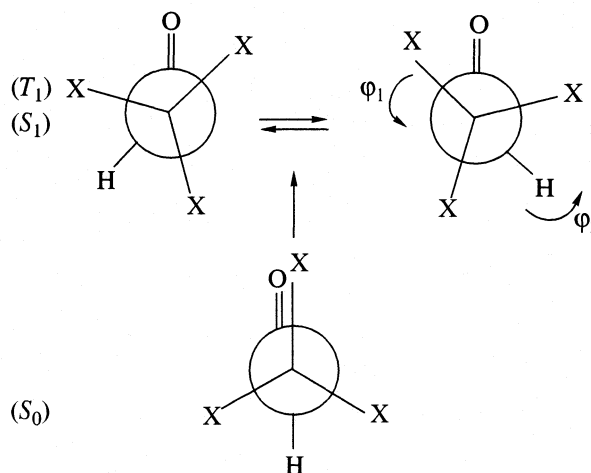


Рис. 1. Проекция Ньюмена для молекул CX_3CHO ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) в S_0 , T_1 и S_1 -состояниях; ϕ_1 – координата внутреннего вращения, ϕ_2 – инверсии.

ной задачи. Сравнение результатов расчета одномерных и двумерной задач даст возможность оценить степень взаимосвязи торсионного и инверсионного движений. Сопоставление всей совокупности результатов, полученных с использованием разных методов расчета и разных базисов АО, между собой и с соответствующими экспериментальными данными позволило выбрать методы расчета, способные описывать достаточно тонкие конформационные особенности строения исследуемых молекул, найденные экспериментально.

Ниже результаты исследований рассмотрены в краткой форме на примере фторала (CF_3CHO), хлорала (CCl_3CHO), 2,2-дифторэтанала (CHF_2CHO) и 2-хлорэтанала (CH_2ClCHO); более детальное обсуждение полученных результатов можно найти в цитируемой литературе.

Устойчивые конформации

Анализ колебательной структуры $S_1 \leftarrow S_0$ [2] и $T_1 \leftarrow S_0$ -спектров [3] молекулы фторала и $S_1 \leftarrow S_0$ -спектра [4] молекулы хлорала показал, что электронное возбуждение указанных молекул вызывает поворот волчков относительно остовов; кроме того, карбонильные фрагменты, плоские в S_0 -состоянии молекул, в возбужденных состояниях становятся пирамидальными. Квантовохимические расчеты строения фторала [10, 30] и хлорала [11, 12] полностью воспроизводят эти экспериментальные данные, рис. 1. Из рис. 1 видно, что строение молекул CX_3CHO ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) в T_1 - и S_1 -состояниях качественно подобно. На рис. 2 приведен вид двумерной торсионно-инверсион-

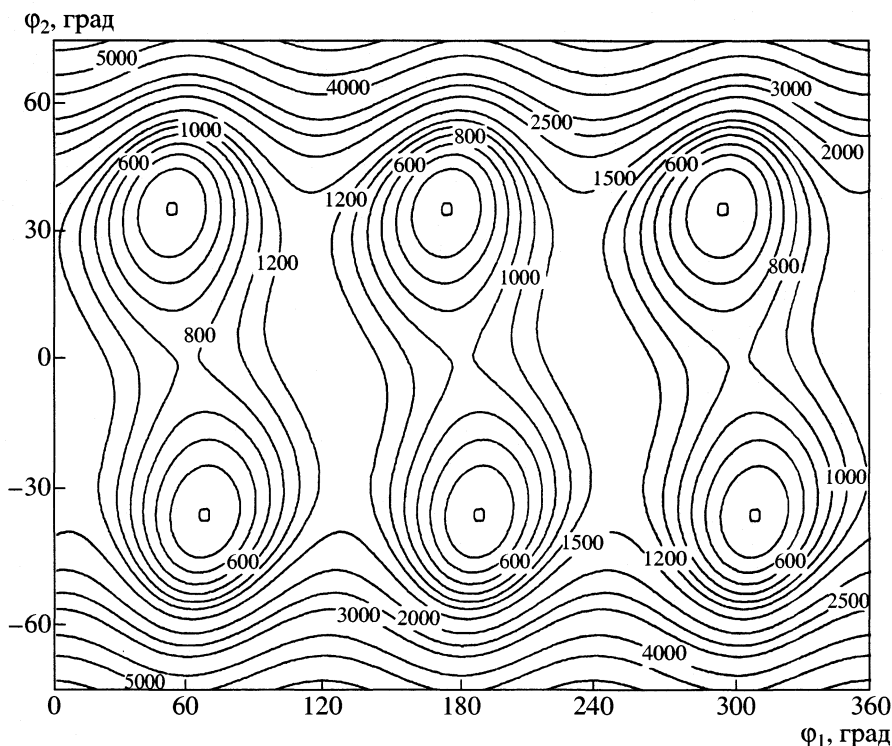


Рис. 2. Рассчитанное сечение ППЭ молекулы хлорала в S_1 -состоянии по торсионной (ϕ_1) и инверсионной (ϕ_2) координатам (CASSCF/6-31G**) [12]; координата ϕ_1 определяется как среднее значение изменения трех двугранных углов C1CCO относительно выбранной конформации, координата ϕ_2 – угол выхода связи CH из плоскости CCO ($\phi_2 = 0$ соответствует плоскому строению карбонильного фрагмента), энергии приведены в см^{-1} .

ной ППЭ молекулы хлорала в S_1 -состоянии; торсионно-инверсионные сечения ППЭ хлорала в T_1 -состоянии, а также фторала в S_1 - и T_1 -состояниях качественно подобны и не приводятся.

Для молекул с менее симметричными волчками CHF_2CHO и CH_2ClCHO в S_0 -состоянии могут существовать различные конформеры. Однако для

молекулы 2,2-дифторэтаналя экспериментальные исследования колебательных [19], а также $S_1 \leftarrow S_0$ [7] и $T_1 \leftarrow S_0$ вибронных [8] спектров позволили найти переходы только одного устойчивого конформера. Расчеты [19] также указывают на существование одного устойчивого *цис*-конформера ($\angle\text{HCCO} = 0^\circ$), 2,2-дифторэтаналя в S_0 -состоянии.

Еще более интересный случай согласия расчетных и экспериментальных данных наблюдается для молекулы 2-хлорэтаналя в S_0 -состоянии. Исследование строения этой молекулы методами микроволновой спектроскопии [31, 32] и газовой электронографии [33] показали, что в газовой фазе существуют два конформера: основной *транс* ($\phi_1 = \angle\text{C1CCO} = 180^\circ$) и *цис* ($\phi_1 = 0^\circ$), причем *транс*-конформеру соответствует широкий минимум с небольшим “горбиком” h (его высота составляет 60% от энергии нулевого колебательного уровня [32]). На рис. 3 изображена рассчитанная потенциальная функция внутреннего вращения (ПФВВ) молекулы 1-хлорэтаналя в S_0 -состоянии (экспериментальная ПФВВ до сих пор не определена). В табл. 1 приведены методы расчета, использованные нами и в [34] для описания ПФВВ молекулы 2-хлорэтаналя. Все они, кроме метода MP2/6-31G* [34], воспроизводят “горбик” в положении $\phi = 180^\circ$. При этом величина разности

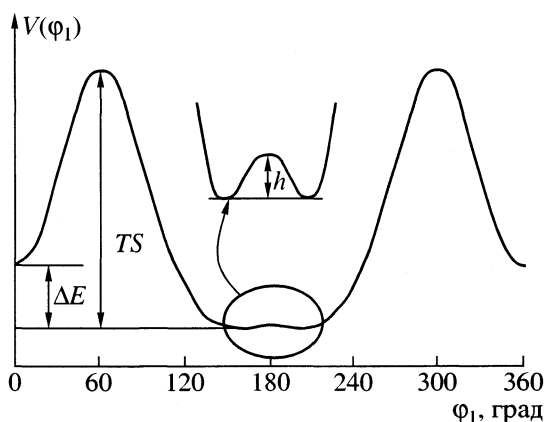


Рис. 3. Рассчитанная потенциальная функция внутреннего вращения молекулы 2-хлорэтаналя в S_0 -состоянии (MP2/6-31G**); угол внутреннего вращения $\phi_1 = \angle\text{C1CCO}$ [13].

энергии конформеров ΔE оказалась более чувствительной к выбору метода расчета, табл. 1 (экспериментальное значение ΔE неизвестно).

Наши расчеты показали, что $T_1 \leftarrow S_0$ - и $S_1 \leftarrow S_0$ -возбуждения молекул 2,2-дифторэтаналя [19, 20] и 2-хлорэтаналя [13–15] вызывают изменения строения этих молекул, аналогичные описанным для молекул CX_3CHO ($X = F, Cl$), т.е. повороты волчков и пирамидальное искажение карбонильных фрагментов. Однако молекулы CHF_2CHO и CH_2ClCHO имеют менее симметричные волчки и конформационный состав (рис. 4) и двумерные торсионно-инверсионные ППЭ (рис. 5) этих молекул в S_1 - и T_1 -состояниях оказались значительно более сложными. (На рис. 5 приведено сечение ППЭ молекулы 2-хлорэтаналя в S_1 -состоянии, а также сечения ППЭ молекулы 2,2-дифторэтаналя в S_1 - и T_1 -состояниях качественно подобны и не приводятся.) В этом случае шесть минимумов на ППЭ соответствуют трем парам зеркально симметричных конформеров (Ia, b, IIa, b и IIIa, b, рис. 4). Соответственно, вибронные спектры этих молекул [5–8] также являются очень сложными. Однако их анализ [5–8] подтверждает предсказания расчетов о числе и строении устойчивых конформеров в возбужденных электронных состояниях в том случае, когда расчеты проводятся методами CASSCF или UHF [14, 19], но не всегда согласуются с предсказаниями методов CIS и CISD [15, 21].

Энергии возбужденных электронных состояний

В табл. 2 приведены экспериментальные (0_0^0 -переходы) и рассчитанные (адиабатические) энергии S_1 - и T_1 -состояний для рассматриваемых молекул. Видно, что согласие между рассчитанными и экспериментальными величинами не слишком хорошее (максимальная разность Δ равна 1454 см^{-1} для I-конформера молекулы 2-хлорэтаналя в T_1 -состоянии), причем во всех случаях рассчитанные энергии оказались выше экспериментальных.

Очевидно, что использованный метод расчета (CASSCF/6-31G**) недостаточно точно воспроизводит энергии возбужденных электронных состояний исследованных молекул. Разности энергий S_1 - и T_1 -состояний ($\Delta E(S_1 - T_1)$ в табл. 2), которые являются достаточно устойчивыми величинами для молекул карбонильных соединений [1], воспроизводятся с максимальной ошибкой 500 см^{-1} .

Три экспериментально найденных величины энергии 0_0^0 -переходов (для конформеров CH_2ClCHO) являются оценочными с возможной максимальной погрешностью $\approx 200\text{ см}^{-1}$ (табл. 2), однако уточнение этих величин (в будущем) не может изменить полученной картины в целом.

Таблица 1. Характеристики критических точек на потенциальной кривой внутреннего вращения 2-хлорэтаналя в S_0 -состоянии [13] (обозначения см. на рис. 3)

Метод расчета	Энергия, см^{-1}			ϕ_1 , град	
	ΔE	TS	h	TS	$гош$
RHF/3-21G*[34]	157	903	86	–	142
RHF/6-31G*[34]	509	694	12	–	155
MP2/6-31G*[34]	272	767	0	–	180
RHF/6-31G**	499	718	12	60	157
MP2/6-31G**	255	760	13	61	156
CASSCF/6-31G**	505	–	56	–	145
CISD/6-31G**	351	–	13	–	157
RHF/6-31++G**	670	643	16	58	156
MP2/6-31++G**	451	–	26	–	152
RHF/6-311++G**	608	–	37	–	160
MP2/6-311++G**	409	–	78	–	144
RHF/6-311++G**(f)	583	–	31	–	151
MP2/6-311++G**(f)	363	–	53	–	147

Возможно, лучшие результаты могут быть получены другими методами расчета, например, с помощью многоконфигурационной теории возмущений [35] и с использованием более полных базисов АО.

Геометрические параметры

Среди рассматриваемых молекул наиболее надежные экспериментальные данные получены для конформеров 2-хлорэтаналя в S_0 -состоянии (табл. 3). В табл. 3 приведены геометрические параметры, рассчитанные методами MP2/6-31G** и

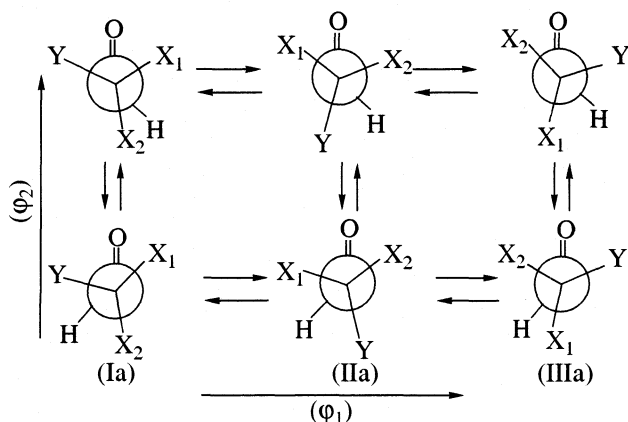


Рис. 4. Рассчитанные проекции Ньюмена для молекул 2,2-дифторэтаналя ($X = F, Y = H$) и 2-хлорэтаналя ($X = H, Y = Cl$) в S_1 - и T_1 -состояниях (CASSCF/6-31G**).

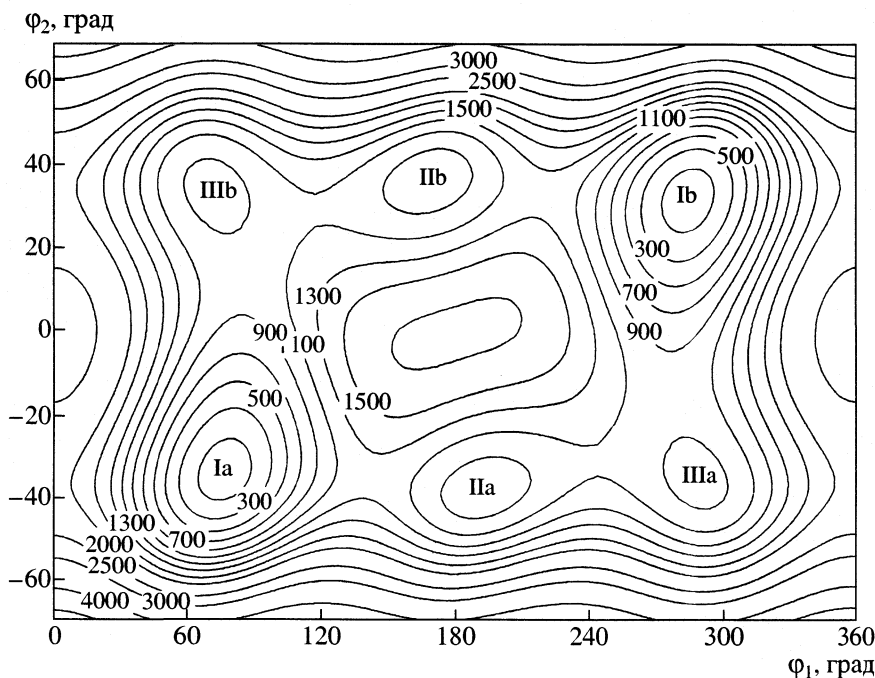


Рис. 5. Рассчитанное сечение ППЭ молекулы 2-хлорэтаноля в S_1 -состоянии по торсионной (ϕ_1) и инверсионной (ϕ_2) координатам (CASSCF/6-31G**) [15]; угол $\phi_1 = \angle \text{ClCCO}$, угол ϕ_2 – угол выхода связи CH из плоскости CCO (угол $\phi_2 = 0$ соответствует плоскому строению карбонильного фрагмента), энергии приведены в см^{-1} .

CASSCF/6-31G** [13]. Видно, что соответствующие расчетные и экспериментальные величины в целом согласуются достаточно хорошо.

Прямых экспериментальных данных о геометрических параметрах конформеров 2-хлорэтаноля в S_1 - и T_1 -состояниях нет. В [6] рассчитывались вращательные контуры $S_1 \leftarrow S_0$ -вибранных полос для переходов между колебательными уровнями различных конформеров 2-хлорэтаноля: (I, II, III $\leftarrow$ *транс*) и (I, III $\leftarrow$ *цис*), нумерацию

конформеров см. на рис. 4; при этом для *транс*- и *цис*-конформеров (S_0) были использованы экспериментальные вращательные постоянные [33]. Геометрические параметры конформеров 2-хлорэтаноля $q(S_1)$ оценивались разными способами; лучшие оценки получены следующим образом. На первом этапе они оценивались по уравнению $q(S_1) = q(S_0) + \Delta q$, где $q(S_0)$ – экспериментальные геометрические параметры конформеров в S_0 -состоянии [33], а Δq – разности между соответствующи-

Таблица 2. Экспериментальные (А), рассчитанные (Б) энергии электронных S_1 - и T_1 -состояний и разности энергий $\Delta E(S_1-T_1)$ молекул карбонильных соединений (см^{-1})

Молекула		А	Б	Δ	А	Б	Δ	А	Б
		S_1 -состояние			T_1 -состояние			$\Delta E(S_1-T_1)$	
CF_3CHO		29419 [2]	29720	301	27121 [3]	27486	365	2298	2234
CCl_3CHO		29070 [4]	30495	1425	–	28395	–	–	2100
Конформеры I		29192 [7]	30262	1070	26830 [8]	28147	1317	2362	2115
CHF_2CHO	II	–	30457	–	–	28261	–	–	2214
	III	29087 [7]	30219	1132	26660 [8]	28060	1400	2427	2159
Конформеры I		29070* [6]	30195	1125	26650* [5]	28104	1454	2420	2091
CH_2ClCHO	II	29883 [6]	30771	888	27451 [5]	28839	1388	2432	1932
	III	29830* [6]	30860	1030	–	28864	–	–	1996

Обозначения: А – энергия 0_0^0 -переходов, Б – адиабатические энергии (CASSCF/6-31G**) без поправки на нулевые колебания, $\Delta = E(\text{Б}) - E(\text{А})$, * – оценка, возможная максимальная ошибка $\pm 200 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 3. Геометрические параметры конформеров молекулы 2-хлорэтанола в S_0 , T_1 - и S_1 -состояниях

Параметры	S ₀ [13]							T ₁ , расчет [14]			S ₁ , расчет [15]			S ₁ Па Опыт [6]
	MP2	CASSCF	MBC ^a	ЭГ ^b	MP2	CASSCF	MBC ^a	Ia	IIa	IIIa	Ia	IIa	IIIa	
транс							цис							
R(CO)	1.220	1.221	1.206	1.206	1.217	1.217	1.203 ^B	1.365	1.372	1.368	1.386	1.393	1.389	1.378
R(CC)	1.516	1.510	1.524	1.521	1.513	1.509	1.510	1.485	1.500	1.493	1.483	1.497	1.491	1.508
R(CH)	1.103	1.088	1.105 ^B	1.093	1.106	1.092	1.105 ^B	1.077	1.078	1.078	1.076	1.077	1.077	1.082
R(CCl)	1.776	1.786	1.784	1.782	1.763	1.772	1.767	1.812	1.787	1.798	1.810	1.786	1.797	1.782
R(CH ₁)	1.086	1.078	1.093 ^B	1.093	1.091	1.082	1.093 ^B	1.079	1.082	1.078	1.079	1.082	1.078	1.097
R(CH ₂)	1.089	1.081	1.093 ^B	1.093	1.091	1.082	1.093 ^B	1.078	1.080	1.082	1.078	1.080	1.082	1.092
∠CCO	121.7	121.4	122.0 ^B	123.3	125.8	125.6	126.0 ^B	115.6	113.0	115.7	115.4	112.6	115.3	111.5
∠CCH	115.8	117.0	116.0 ^B	112.4	112.4	113.5	113.0 ^B	120.7	119.6	118.9	121.0	120.1	119.5	115.5
∠CCCl	111.4	111.0	109.21	110.4	113.5	113.9	113.4	113.1	110.2	112.3	112.7	110.4	112.1	109.8
∠CCH ₁	109.4	110.1	110.3 ^B	110.3	108.5	109.2	109.7 ^B	111.5	112.4	109.7	111.4	112.0	110.0	112.2
∠CCH ₂	109.1	110.1	110.3 ^B	110.3	108.5	109.2	109.7 ^B	110.2	110.9	112.3	110.4	110.8	111.9	111.0
∠CH	1.4	1.5	0 ^B	0 ^B	0.0	0.0	0.0 ^B	-33.3	-37.7	-36.3	-32.1	-36.6	-35.0	-36.6 ^B
∠ClCH ₁	109.6	108.6	109.5 ^B	109.5 ^B	109.3	108.2	-	106.2	106.9	106.9	106.3	107.1	107.0	108.0
∠ClCH ₂	108.3	107.2	109.5 ^B	109.5 ^B	109.3	108.2	-	106.2	107.4	106.1	106.4	107.5	106.2	109.8
∠ClCCO	156.1	145.4	180 ^B	180 ^B	0.0	0.0	0.0 ^B	75.6	192.0	290.7	74.4	189.1	290.6	207.0
ΔE, см ⁻¹	0	0	-	-	255	505	-	0	735	760	0	576	664	813

Примечание. Межъядерные расстояния приведены в Å, углы – в град, разность энергий конформеров – в см⁻¹. Расчетные данные получены методом CASSCF/6-31G**, если не указано иначе. Проекция Ньюмена конформеров Ia, IIa, и IIIa в T_1 - и S_1 -состояниях см. на рис. 4. $\angle\text{CH}$ – угол выхода алдегидной связи СН из плоскости ССО; H_1 и H_2 – атомы водорода волячка CH_2Cl ; ^a – экспериментальные данные получены в [34] с использованием данных микроволновой спектроскопии, ^b – данные метода газовой электрографии [33], ^v – принятые значения. Минимумам на ППЭ в области *транс*-конформера соответствуют углы СССО равные 163 и 197 град [33] (см. рис. 3).

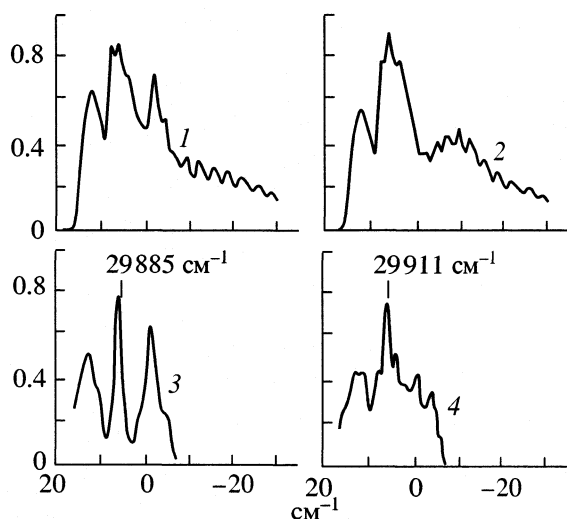


Рис. 6. Вращательные контуры вибронных полос $[\Pi(S_1) \leftarrow \text{транс}(S_0)]$ -переходов 2-хлорэтаноля [6]: 1 – рассчитанный контур полосы C-типа; 2 – гибридной полосы A + B-типа (30%A + 70%B); 3 и 4 – экспериментальные полосы 0_0^{0+} и 0_0^{0-} переходов соответственно.

ми геометрическими параметрами в S_1 - и S_0 -состояниях, вычисленными методом CASSCF/6-31G** [13, 15].

Поскольку расчеты [13, 15] показывают, что среди соответствующих геометрических параметров конформеров 2-хлорэтаноля в S_1 - и S_0 -состояниях в наибольшей степени отличаются длина связи CO, угол поворота волчка CH_2Cl относительно остова, угол CCO и угол выхода альдегидной связи CH из плоскости CCO, на втором этапе величины этих параметров варьировались до наилучшего совпадения рассчитанных и экспериментальных вращательных контуров вибронных полос. В табл. 3 в качестве примера приведены оценки геометрических параметров Π -конформера 2-хлорэтаноля в S_1 -состоянии, полученные указанным способом.

На рис. 6 приведены рассчитанные контуры полос (A + B)- и C-типов для системы $[\Pi(S_1) \leftarrow \text{транс}(S_0)]$, а также экспериментальные полосы, соответствующие переходам 0_0^{0+} (29885 см^{-1}) и 0_0^{0-} (29911 см^{-1}) этой системы. Рассчитанная полоса C-типа очень похожа на экспериментальную полосу 0_0^{0+} -перехода, а рассчитанная полоса гибридного (A + B)-типа – на экспериментальную полосу 0_0^{0-} -перехода. Из табл. 3 видно, что рассчитанные геометрические параметры Π -конформера 2-хлорэтаноля в целом хорошо согласуются с их экспериментальными оценками, полученными методом согласования рассчитанных и эксперимен-

тальных вращательных контуров вибронных полос. Исключением является расчетное значение угла ClCCO, полученное методом CASSCF/6-31G**, которое на 18 град. меньше его “экспериментальной” оценки. Интересно отметить, что для *транс*-конформера 2-хлорэтаноля (S_0) метод CASSCF также дает заниженное на 18 град. равновесное значение угла ClCCO по сравнению с экспериментом, табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при $T_1 \leftarrow T_0$ -электронном возбуждении конформеров 2-хлорэтаноля, как и при $S_1 \leftarrow S_0$ -возбуждении, наблюдается весьма существенное изменение их строения, прежде всего, увеличение длин связей CO, уменьшение углов CCO, а также повороты волчков CH_2Cl и пирамидальное искажение карбонильных фрагментов (выход связей CH альдегидной группы из плоскости CCO). Такие изменения геометрических параметров весьма типичны при возбуждении $n \rightarrow \pi^*$ молекул карбонильных соединений [1].

Такой же подход позволил получить качественное согласие между рассчитанными и экспериментальными вращательными контурами вибронных полос $S_1 \leftarrow S_0$ -спектра 2,2-дифторэтаноля [7], хотя в этом случае экспериментальных геометрических параметров нет даже для S_0 -состояния молекулы.

Для молекул CF_3CHO и CCl_3CHO в S_0 -состоянии найдены лишь грубые экспериментальные оценки геометрических параметров; кроме того, вибронные полосы $S_1 \leftarrow S_0$ -спектров этих молекул представляют собой одинарные достаточно широкие полосы, малоинформативные для оценки геометрических параметров методом согласования рассчитанных и экспериментальных вращательных контуров [2, 4]. Тем не менее и для этих молекул в S_1 -состоянии удалось получить некоторые оценки геометрических параметров ($R(\text{CO})$, $\angle\text{CCO}$) [2, 4], неплохо согласующиеся с результатами квантового механического расчета [12, 30], однако здесь эти данные рассматриваться не будут.

Фундаментальные частоты

Как было указано выше, при $S_1 \leftarrow S_0$ - и $T_1 \leftarrow S_0$ -электронном возбуждении ($n \rightarrow \pi^*$ -типа) карбонильных молекул в наибольшей степени может изменяться строение карбонильных фрагментов (длина связи CO, величины углов CCO и выхода связи CH из плоскости CCO), а также могут наблюдаться повороты волчков. Поэтому в табл. 4 и 5 рассмотрены экспериментальные и расчетные (гармонические) частоты соответствующих колебаний: валентного CO, деформационного CCO, торсионного, а также неплоского колебания связи CH (альдегидной группы) в основном состоянии или инверсионного колебания

Таблица 4. Экспериментальные (А) и рассчитанные (Б) значения фундаментальных частот $\nu(\text{см}^{-1})$ молекул карбонильных соединений в S_0 -состоянии

Молекула	$\nu(\text{CO, вал.})$		$\nu(\text{CCO, деф.})$		$\nu(\text{торс.})$		$\nu(\text{CH, непл.})$	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
CF_3CHO	1787 [36]	1803 (1836)	430 [36]	433 (471)	64 [36]	66 (99)	958 [36]	992 (1026)
CCl_3CHO	1777 [37]	1802 (1802)	625 [37]	650 (673)	77 [37]	77 (83)	985 [37]	1036 (1069)
CHF_2CHO <i>цис</i>	1770 [19]	1797	323 [7]	374	80 [8]	69	850 [19]	990
CH_2ClCHO <i>транс</i>	1757 [13]	1790 (1797)	462 [13]	468 (481)	18 [5]	45 (64)	936 [13]	1065 (1094)
CH_2ClCHO <i>цис</i>	–	1806	630 [13]	656	146 [13]	159	–	1072

Примечание. Расчетные (гармонические) значения частот найдены методом MP2/6-31G**. В скобках приведены величины, полученные методом CASSCF/6-31G**. Обозначения форм колебаний: $\nu(\text{CO, вал.})$ – валентное колебание CO, $\nu(\text{CCO, деф.})$ – деформационное колебание группы CCO, $\nu(\text{торс.})$ – торсионное колебание, $\nu(\text{CH, непл.})$ – неплоское колебание CH (H – альдегидный атом водорода).

Таблица 5. Экспериментальные (А) и рассчитанные (Б) значения фундаментальных частот $\nu(\text{см}^{-1})$ молекул карбонильных соединений в S_1 - и T_1 -состояниях

Молекула	$\nu(\text{CO, вал.})$				$\nu(\text{CCO, деф.})$				$\nu(\text{торс.})$				$\nu(\text{инверс.})$			
	S_1		T_1		S_1		T_1		S_1		T_1		S_1		T_1	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
CF_3CHO [2,3,30]	1189	1140	–	1170	248	228	240	232	126	88	86	89	449	798	611	796
CCl_3CHO [4,11,12]	1176	1092	–	1237	306	452	–	455	92	114	–	114	484	747	–	747
Конформеры I	1200	1137	1262	1164	258	255	–	261	131	106	103	91	–	818	–	816
CHF_2CHO [7,8,19,20]	1207	1108	1252	1125	285	264	–	267	126	102	111	88	–	799	–	798
Конформеры I	1165	1082	1141	1213	–	457	–	454	–	127	–	129	513	779	513	782
CH_2ClCHO	1167	1090	1148	1176	424	394	358	395	89	96	95	92	(482)	726	542	732
[5,6,14,15]	1155	1169	–	1187	–	455	–	469	–	97	–	101	–	640	–	641

Примечание. Проекция Ньюмена конформеров CHF_2CHO и CH_2ClCHO в S_1 - и T_1 -состояниях см. на рис. 4. Экспериментальные значения частот найдены из анализа вибронных спектров и приведены без поправки на разность контуров полос разных типов. Обозначения форм колебаний см. в примечаниях к табл. 4. $\nu(\text{инверс.})$ – инверсионные переход $0+ \rightarrow 1+$ для молекул CX_3CHO (X = F, Cl) и конформера II молекулы CH_2ClCHO и переход $0\pm \rightarrow 1\pm$ для других молекул. В скобках приведена расчетная энергия перехода $0+ \rightarrow 1+$, найденная из потенциальной функции инверсии, определенной по другим экспериментальным уровням энергии [6].

неплоского карбонильного фрагмента в возбужденных электронных состояниях молекул. В последнем случае возможны инверсионные расщепления нулевых колебательных уровней, величины которых очень чувствительны к высотам потенциальных барьеров инверсии. В табл. 5 приведены разности энергий инверсионных уровней $1+$ и $0+$ (так называемые “энергии инверсионных переходов $0+ \rightarrow 1+$ ”).

Из табл. 4 видно, что рассчитанные методами MP2 и CASSCF и экспериментальные частоты

молекул в S_0 -состоянии в целом хорошо согласуются между собой; исключение составляют рассчитанные торсионные частоты *транс*-конформера CH_2ClCHO (как было указано выше, потенциальная яма этого конформера имеет сложную форму). Расчеты в согласии с экспериментом показывают, что $S_1 \leftarrow S_0$ - и $T_1 \leftarrow S_0$ -возбуждение исследованных молекул вызывает уменьшение частот валентного колебания CO и деформационного колебания CCO (сравнить табл. 4 и 5). Наблюдается также увеличение торсионных частот, отме-

Таблица 6. Потенциальные барьеры внутреннего вращения (V_3) и энергии торсионных переходов (см^{-1}) молекул CX_3CHO ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) в S_0 -состоянии

X	Метод расчета	V_3	$-V_6$	Переходы			
				$0 \rightarrow 1$	$1 \rightarrow 2$	$2 \rightarrow 3$	$3 \rightarrow 4$
F [10]	RHF	414.8	6.8	79.1	74.7	69.6 (<i>a-a</i>)	62.3 (<i>a-a</i>)
						69.5 (<i>e-e</i>)	63.5 (<i>e-e</i>)
	MP2	323.6	14.7	64.6	61.7	58.0 (<i>a-a</i>)	50.3 (<i>a-a</i>)
						57.7 (<i>e-e</i>)	53.0 (<i>e-e</i>)
	CASSCF	347.6	8.4	69.5	65.7	61.0 (<i>a-a</i>)	53.2 (<i>a-a</i>)
Cl [13]	Эксперимент [38]	292 ± 5	2 ± 3	66.2	62.1	60.8 (<i>e-e</i>)	55.4 (<i>e-e</i>)
						54.9	—
	RHF	771.5	23.9	95.8	93.1	90.0	82.5
	MP2	700.9	32.3	86.6	84.7	82.4	79.5
	CASSCF	656.4	18.2	90.2	85.3	80.9	76.9
	Эксперимент [4]	383	-21	(77)	71	65	55

Примечание. Во всех методах ППЭ рассчитывалась с использованием базиса АО 6-31G**. В скобках приведена энергия перехода, вычисленная в результате решения обратной задачи.

ченное ранее [1], хотя для молекулы CH_2ClCHO картина более сложная.

Внутреннее вращение и инверсия молекул представляют собой движения ядер большой амплитуды, для корректного описания которых гармоническое приближение, вообще говоря, неприменимо. Однако гармонические значения торсионных частот в целом хорошо согласуются с их экспериментальными значениями (во всяком случае, абсолютные значения разностей между соответствующими величинами невелики, табл. 4, 5), а инверсионных — во всех случаях плохо. Ниже торсионные и инверсионные колебания молекул рассмотрены в более высоком приближении.

Разности энергии конформеров и потенциальные барьеры внутреннего вращения и инверсии

Как было сказано выше, для молекулы 2-хлорэтаналя в S_0 -состоянии в газовой фазе было обнаружено существование двух конформеров (*транс* и *цис*). Экспериментальная величина разности энергии конформеров (ΔE) неизвестна, но может быть оценена приблизительно в 500 см^{-1} , т.к. доля *транс*-конформера составляет ~94% [33]. В табл. 1 приведены результаты расчетов ΔE . Видно, что разные методы дают различающиеся ΔE , однако величины, полученные методами RHF/6-31G** и CASSCF/6-31G**, близки к экспериментальной оценке.

Сравнивая рассчитанные значения ΔE для конформеров CH_2ClCHO в T_1 - и S_1 -состояниях (табл. 3) с соответствующими экспериментальными данными, которые могут быть получены из данных

табл. 2, легко убедиться, что строение основного конформера (имеющего более низкую энергию) и порядок величин разностей энергии конформеров 2-хлорэтаналя расчет описывает правильно, несмотря на малые величины ΔE . Похожая картина наблюдается и в случае молекулы CHF_2CHO в T_1 - и S_1 -состояниях, для которой экспериментальные (расчетные) разности энергии I- и III-конформеров составляют 170 (87) и 105 (43) см^{-1} соответственно (эти величины также могут быть получены из данных табл. 2).

Что касается потенциальных барьеров внутреннего вращения и инверсии, то экспериментальных данных достаточно для их определения (посредством определения соответствующих потенциальных функций) только для молекул с симметричными волчками CX_3CHO . В табл. 6 приведены рассчитанные и экспериментальные величины потенциальных барьеров внутреннего вращения и энергии торсионных переходов молекул CX_3CHO ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) в S_0 -состоянии; ПФВВ описывается выражением:

$$V(\varphi) = \frac{1}{2}[V_3(1 - \cos 3\varphi) + V_6(1 - \cos 6\varphi)],$$

где φ — угол внутреннего вращения. В этом случае высота потенциального барьера внутреннего вращения молекулы равна величине коэффициента V_3 .

Из табл. 6 видно, что все рассчитанные величины V_3 превышают соответствующие экспериментальные значения; особенно это заметно для молекулы CCl_3CHO . Учет электронной корреляции методом MP2/6-31G** несколько снижает эти величины по сравнению с результатами расчета RHF/6-31G**; метод CASSCF/6-31G** дает близкие значения. В целом расхождение между

расчетом и экспериментом не слишком велико как для барьеров внутреннего вращения, так и для энергии торсионных переходов.

В табл. 7 для молекул CX_3CHO ($X = F, Cl$) в S_1 - и T_1 -состояниях приведены расчетные и экспериментальные величины потенциальных барьеров внутреннего вращения (V_t) и инверсии (V_i), а также равновесных углов выхода связей CH из плоскостей CCO . Видно, что согласие не всегда хорошее, хотя рассчитанные потенциальные барьеры инверсии молекул в S_1 -состоянии близки к экспериментальным. Воспроизводится также экспериментально установленный факт, что потенциальные барьеры инверсии молекул карбонильных соединений в T_1 -состоянии превышают соответствующие барьеры в S_1 -состоянии [1]. Учет поправки на энергии нулевых колебаний заметно снижает величины потенциалов инверсии.

Интересно отметить, что результаты, полученные для T_1 -состояний молекул методами CASSCF и UHF очень близки. Это можно объяснить тем, что волновые функции, полученные в методе CASSCF(6e-5MO), имеют существенно одноконфигурационный характер. Так, рассчитанные заселенности натуральных орбиталей σ_{CO} , π_{CO} , n_O , π_{CO}^* и σ_{CO}^* , входящих в активное пространство (6e-5MO) практически одинаковы для всех рассмотренных молекул (и их конформеров) в S_1 - и T_1 -состояниях и составляют: 1.97–1.98, 1.99–2.00, 0.98–1.00, 1.01–1.02 и 0.03, соответственно.

Торсионно-инверсионные уровни энергии

Ранее [9, 21] мы уже отмечали, что для оценки согласованности расчетных и экспериментальных потенциальных функций внутреннего вращения и инверсии молекул следует использовать не только величины потенциальных барьеров, что делается традиционно, но и энергии торсионных и инверсионных колебательных уровней. В табл. 8 и 9 в качестве примера приведены экспериментальные и рассчитанные энергии торсионных и инверсионных переходов молекул фторэнала и 2,2-дифторэнала в S_1 - и T_1 -состояниях соответственно, причем расчеты проводились как в одномерных (для торсионного и инверсионного колебаний), так и в двумерном приближении.

Из табл. 8 видно, что результаты расчетов одномерных и двумерной задач хорошо согласуются для торсионного движения (верхние четыре строки) и заметно хуже для инверсионного (нижние три строки). Расчеты очень хорошо воспроизводят экспериментальные энергии торсионных уровней фторэнала в T_1 -состоянии, хуже соответствующие энергии в S_1 -состоянии и энергии инверсионных уровней в обоих возбужденных состояниях. Тем не менее даже в этом случае проведение

Таблица 7. Рассчитанные и экспериментальные величины барьеров внутреннего вращения V_t и инверсии V_i молекул CX_3CHO ($X = F, Cl$) в S_1 -, T_1 -состояниях (cm^{-1})

Метод	V_t	V_i (ϕ_m)
CF_3CHO (S_1) [30]		
CASSCF	640	670(35)
CASSCF + ZPE	540	—*
Опыт [2]	1270	550(29)
CF_3CHO (T_1) [30]		
CASSCF	640	740(36)
CASSCF + ZPE	540	420(36)
UHF	680	750(37)
UHF + ZPE	590	430(37)
Опыт [3]	600	1070(31)
CCl_3CHO (S_1) [12]		
CASSCF	1300	780(36)
CASSCF + ZPE	1140	460(36)
Опыт [4]	780	760(28)
CCl_3CHO (T_1) [11]		
CASSCF	1270	880(37)
UHF	1360	870(37)

Обозначения: ϕ_m – равновесное значение угла выхода связи CH из плоскости CCO , град., ZPE – с учетом поправки на нулевые колебания. Во всех методах ППЭ рассчитывалась с использованием базиса АО 6-31G**; * – отсутствует сходимость гетерационной процедуры при решении электронной задачи.

расчетов оказывается чрезвычайно полезным при анализе экспериментальных вибронных спектров молекул.

В табл. 9 приведены соответствующие данные для конформеров 2,2-дифторэнала. Согласно расчету [20] потенциальный барьер инверсии между I- и III-конформерами невысок (III-конформеру на ППЭ соответствует более низкая энергия), нулевой уровень I-конформера одновременно является первым инверсионным уровнем III-конформера, следующий инверсионный уровень лежит выше барьера. Поэтому более корректно рассматривать инверсионные уровни системы I- и III-конформеров.

В целом рассчитанные и экспериментальные уровни согласуются вполне удовлетворительно; это справедливо даже для достаточно высоких инверсионных уровней. Следует отметить, что анализ экспериментальных вибронных спектров молекул такой сложности, как CHF_2CHO или CH_2ClCHO , без проведения квантовомеханических расчетов практически невозможен.

Описанный подход в исследовании строения конформационно нежестких молекул, основан-

Таблица 8. Экспериментальные и рассчитанные энергии торсионно-инверсионных переходов молекулы фторала в S_1 - и T_1 -состояниях (в см^{-1})

Переходы	S_1 (Опыт) [2]	S_1 (Расчет [30])		T_1 (Опыт) [3]	T_1 (Расчет [30])	
		А	Б		А	Б
$(0,0)a_{1,e} \longleftrightarrow (1,0)a_{2,e}$	126	87	92	–	88	89
$(1,0)a_{2,e} \longleftrightarrow (2,0)a_{1,e}$	125	84	77	83	85	77
$(2,0)a_{1,e} \longleftrightarrow (3,0)a_{2,e}$	125	80	72	77	81	74
$(3,0)a_{2,e} \longleftrightarrow (4,0)a_{1,e}$	109	76	68	75	77	70
$(0,0)a_{1,e} \longleftrightarrow (0,0)a_{2,e}$	41	14	7	–	9	3
$(0,0)a_{1,e} \longleftrightarrow (0,1)a_{1,e}$	449	412	450	611	429	470
$(0,0)a_{1,e} \longleftrightarrow (0,1)a_{2,e}$	765	571	682	764	558	684

Примечание. Молекула фторала относится к группе молекулярной симметрии G_6 , изоморфной точечной группе C_{3v} , в таблице использованы соответствующие обозначения типов симметрии торсионно-инверсионных состояний. Символ (v_1, v_2) отвечает условному отнесению колебательного состояния в приближении разделенных торсионных (v_1) и инверсионных (v_2) движений, проведенному на основе анализа узловой структуры волновых функций; А и Б – результаты решения, соответственно, одномерных (торсионной и инверсионной) и двумерной (торсионно-инверсионной) колебательных задач на основе ППЭ, полученной методом CASSCF/6-31G**.

Таблица 9. Экспериментальные и рассчитанные энергии торсионно-инверсионных переходов конформеров молекулы 2,2-дифторэтаноля в S_1 - и T_1 -состояниях (см^{-1})

Переход	S_1 -состояние			T_1 -состояние		
	Энергии [7]	А [20]	Б [20]	Энергии [8]	А [20]	Б [20]
Конформер I						
$(0,0) \longleftrightarrow (1,0)$	131	96	89	103	98	91
$(0,0) \longleftrightarrow (3,0)$	353	271	250	–	204	171(+) 172(–)
$(0,0) \longleftrightarrow (4,0)$	439	348	317(–) 321(+)	–	284	238(+) 244(–)
Конформер III						
$(0,0) \longleftrightarrow (1,0)$	126	91	85	111	94	88
$(0,0) \longleftrightarrow (2,0)$	242	178	166	216	185	171(+) 172(–)
$(0,0) \longleftrightarrow (3,0)$	350	261	241	–	271	249(+) 250(–)
$(0,0) \longleftrightarrow (4,0)$	439	338	305(+) 311(–)	–	351	316(+) 322(–)
Конформеры I, III						
$(0,0) \longleftrightarrow (0,1)$	105	46	58	170	67	78
$(0,0) \longleftrightarrow (0,2)$	–	459	456	446	494	476
$(0,0) \longleftrightarrow (0,3)$	680	669	675	–	747	675
$(0,0) \longleftrightarrow (0,4)$	1090	981	1029	–	1159	1019
$(0,0) \longleftrightarrow (0,6)$	1866(?)	1313	1822	1716	2132	1785

Примечание. Проекция Ньюмена конформеров см. на рис. 4. Числа в скобках (v_1, v_2) соответствуют торсионному (v_1) и инверсионному (v_2) квантовым числам, см. примечание к табл. 8. А и Б – результаты решения, соответственно, одномерных (торсионной или инверсионной) и двумерной (торсионно-инверсионной) колебательных задач на основе ППЭ, полученной методом CASSCF/6-31G** (для S_1 -состояния) и UHF/6-31G** (для T_1 -состояния). В двумерной торсионно-инверсионной модели компоненты расщепления колебательных уровней для пар зеркально симметричных конформеров a и b (рис. 4) описываются симметричной и антисимметричной волновыми функциями, обозначены символами “+” и “–” соответственно. Аналогичные обозначения вырожденных компонент (“±”) для краткости опущены.

ный на совместном анализе экспериментальных колебательных и вибронных спектров и проведении квантовомеханических расчетов молекул в разных электронных состояниях, оказался весьма плодотворным. Величины, получаемые экспериментально и теоретически, в целом согласуются удовлетворительно, что дает возможность исследовать достаточно сложные молекулы и получать для них надежные данные. Проведение расчетов разными методами и анализ полученных результатов позволяет установить, какие методы квантовомеханического расчета способны описывать для молекул в разных электронных состояниях тонкие конформационные эффекты и другие экспериментальные данные. Описанный подход создает основу для выяснения физической природы наблюдаемых явлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-97346 и 01-03-32116).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 269.
2. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Аверина Е.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 294.
3. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1087.
4. Яковлев Н.Н., Михайлов М.Н., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 507.
5. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 467.
6. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1454.
7. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Долгов Е.К., Абраменков А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 7. С. 1161.
8. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Долгов Е.К., Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 1986.
9. Bataev V.A., Pupyshev V.I., Godunov I.A. // J. Molec. Struct. 1999. V. 480–481. P. 263.
10. Батаев В.А., Пупышев В.И., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 514.
11. Батаев В.А., Михайлов М.Н., Абраменков А.В. и др. // Там же. 2001. Т. 42. № 1. С. 69.
12. Батаев В.А., Михайлов М.Н., Абраменков А.В. и др. // Там же. 2001. Т. 42. № 5. С. 868.
13. Батаев В.А., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 1. С. 103.
14. Батаев В.А., Пупышев В.И., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 1. С. 1928.
15. Батаев В.А., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 8. С. 1454.
16. Батаев В.А., Кудич А.В., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Журн. структ. химии. 2001. Т. 42. № 1. С. 80.
17. Батаев В.А., Кудич А.В., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 7. С. 1168.
18. Батаев В.А., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 6. С. 906.
19. Батаев В.А., Долгов Е.К., Абраменков А.В. и др. // Там же. 2000. № 6. С. 989.
20. Bataev V.A., Dolgov E.K., Abramnikov A.V. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2002. V. 88. № 4. P. 414.
21. Bataev V.A., Pupyshev V.I., Abramnikov A.V., Godunov I.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. S. 279.
22. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 351.
23. Абраменков А.В. // Там же. 1995. Т. 69. № 6. С. 1048.
24. Годунов И.А., Абраменков А.В., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 947.
25. Годунов И.А., Абраменков А.В., Кудич А.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2004.
26. Weersink R.A., Cramb D.T., Wallace S.C., Gordon R.D. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 2. P. 623.
27. Liu H., Lim E.C., Muñoz-Caro C. et al. // J. Molec. Spectrosc. 1996. V. 175. № 1. P. 172.
28. Liu H., Lim E.C., Muñoz-Caro C. et al. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 7. P. 2547.
29. Liu H., Lim E.C., Muñoz-Caro C. et al. // J. Molec. Spectrosc. 1998. V. 190. № 1. P. 78.
30. Батаев В.А., Годунов И.А., Абраменков А.В. // Изв. АН. Сер. хим. В печати.
31. Ford R.G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 65. № 1. P. 354.
32. Mallow T.B., Carreira L.A. // Ibid. 1977. V. 66. № 9. P. 4246.
33. Dyngeseth S., Schei H., Hagen K. // J. Mol. Struct. 1983. V. 102. P. 45.
34. Durig J.R., Phan H.V., Little T.S., Van der Veken B.J. // J. Mol. Struct. Theochem. 1989. V. 202. P. 143.
35. Roos B.O., Andersson K., Fülscher M.P. et al. // Adv. in Chem. Phys. 1996. V. 93. P. 219.
36. Durig J.R., Guirgis G.A., Van der Veken B.J. // J. Raman Spectrosc. 1987. V. 18. № 8. P. 549.
37. Hagen G. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. № 3. P. 813.
38. Durig J.R., Fanning A.R., Sheehan T.G., Guirgis G.A. // Spectrochim. Acta. 1991. V. 47A. № 2. P. 279.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 540.1 + 517.28

СВОЙСТВА ФУНКЦИЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ
ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

© 2002 г. Ю. М. Кесслер, В. Е. Петренко, М. Л. Антипова, А. В. Боровков

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Обнаружено, что для функций $U_{\text{HK}}(r)$, описывающих некулоновское взаимодействие двух центров, отношение двух производных $Q = U'_{\text{HK}}(r_{\sigma})/U'_{\text{HK}}(r_{\text{infl}})$ ($U_{\text{HK}}(r_{\sigma}) = 0$, $U''_{\text{HK}}(r_{\text{infl}}) = 0$) или не зависит от коэффициентов уравнения для $U_{\text{HK}}(r)$, или же эти изменения лежат в пределах 10%. Показано, что независимость Q от коэффициентов соответствующих уравнений имеет место и для некоторых функций разных аналитических типов, не связанных с потенциальной энергией каких-либо взаимодействий.

В [1, 2] найден ряд эмпирических корреляций как между характеристическими параметрами функций потенциальной энергии парного взаимодействия $U(r)$ молекул воды и результатами проведенного с ними молекулярно-динамического (МД) эксперимента, так и между самими характеристическими параметрами. Среди последней группы корреляций наибольшее внимание привлекает таковая между производными $U'(r_{\sigma})$ в точке $r = r_{\sigma}$, где $U(r) = 0$, и $U'(r_{\text{infl}})$ в точке перегиба функции $U(r)$ (r_{infl} находится из уравнения $U''(r_{\text{infl}}) = 0$), коэффициент корреляции для которой весьма высок и составляет 0.981.

Существование этой корреляции важно по следующей причине: $U'(r_{\sigma})$ коррелирует со значениями внутренней энергии $U_{\text{вн}}$ и высотой 1-го максимума функции радиального распределения (ФРР) кислород–кислород $g_{\text{OO}}^{\text{1max}}$, а $U'(r_{\text{infl}})$ – с высотой 2-го максимума ФРР ($g_{\text{OO}}^{\text{2max}}$), рассчитанными методом МД [1, 2]. Поэтому при подборе параметров функций $U(r)$ с целью добиться совпадения результатов МД с данными физического эксперимента оказывается возможным следить только за значениями $U'(r_{\sigma})$, что упрощает задачу параметризации. В этой связи представлялось необходимым выяснить, не лежит ли в основе корреляции $U'(r_{\sigma}) - U'(r_{\text{infl}})$ какая-то более общая закономерность, нежели чистая эмпирика, с помощью которой она была найдена в [1, 2].

В [1, 2] рассмотрены трехточечные (типа SPC2 [3, 4]) и четырехточечные (типа TIP4P [3, 4]) жесткие неполяризуемые модели молекул воды. Для них функция $U(r)$ имеет общий вид

$$U(r) = U_{\text{LHK}}(r) - \frac{C}{r} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \lambda \right] - \frac{C}{r} \equiv \frac{A_m}{r^m} - \frac{B_n}{r^n} - \frac{C}{r}, \quad (1)$$

где сумма первых двух членов в правой части представляет потенциал некулоновского взаимодействия атомов кислорода $U_{\text{LHK}}(r)$, ϵ – модуль глубины потенциальной ямы этого потенциала (при $r = r_{\text{min}}$ $\epsilon = -U_{\text{min}}$), σ – поперечник твердого тела, $\lambda > 0$ – произвольный параметр [5], последний член представляет суммарную энергию кулоновского взаимодействия избыточных зарядов всех атомов ($C > 0$).

Мы поставили задачу получить аналитическое выражение для функции

$$Q = U'(r_{\sigma})/U'(r_{\text{infl}}). \quad (2)$$

В случае, если $U_{\text{LHK}}(r)$ – потенциал Леннарда-Джонса (ЛД) [1, 2], т.е. $m = 12$, $n = 6$, для (1) это оказывается невозможным из-за необходимости нахождения аналитических выражений для корней уравнений высокой степени. Однако, с помощью программы MAPLE [6] получаются численные решения. Найдено, что $Q \equiv -12.3$, а его изменения составляют: при изменении A_{12} в 5.5 раз – 0.2%, B_6 в 26 раз – 2%, C в 2.7 раза – 1.2% и одновременном изменении B_6 в 16.7 раз и C в 2.2 раза – 2.3%. Это соответствует найденной нами корреляции $U'(r_{\sigma}) - U'(r_{\text{infl}})$. Одновременно мы выяснили, что величина Q сильно зависит от m и n . Было ясно, что должна быть зависимость и от типа функции $U_{\text{HK}}(r)$. Это предположение было проверено заменой в (1) $U_{\text{LHK}}(r)$ на

$$U_{2\text{HK}}(r) = A \exp(-\alpha r) - B \exp(-\beta r); \quad (3)$$

$$A, B, \alpha, \beta > 0.$$

Действительно, при несколько изменившемся $Q \cong -11 \pm 1$ его изменения с A и B возросли, по сравнению с предыдущим случаем, примерно на порядок, изменения с C остались примерно такими же, и обнаружилась зависимость от α и β . Ясно, что надо было рассмотреть зависимость Q от свойств функций $U_{1\text{HK}}(r)$ и $U_{2\text{HK}}(r)$. В обоих случаях задача решается аналитически, и мы получаем

$$Q_{1\text{HK}} = -\frac{m+1}{n} \left[\frac{m(m+1)}{n(n+1)} \right]^{(n+1)/(m-n)}, \quad (4)$$

$$Q_{2\text{HK}} = -(\zeta)^{(\zeta+1)/(\zeta-1)}, \quad \zeta = \alpha/\beta. \quad (5)$$

Видно, что обе величины не зависят от коэффициентов соответствующих уравнений, т.е. от ϵ , σ , λ , A_m , B_m , A и B , но существенно определяются законом взаимодействия, а именно, показателями

степеней m и n в случае (4) и перенормировкой масштаба $r^* = \alpha r$ и $r^{**} = \beta r$ в случае (5).

Причина, вызывающая влияние кулоновского члена в уравнениях типа (1) на появление зависимости Q от коэффициентов уравнений, носит чисто математический характер. Покажем это на двух важных примерах, допускающих аналитические решения. Возьмем функцию

$$f(r) = A_3/r^3 - B_2/r^2 - C/r; \quad A_3, B_2, C > 0, \quad (6)$$

подобную (1), и

$$f(r) = A \exp(-\alpha r) - B \exp(-\beta r) - C \exp(-\gamma r); \quad (7)$$

$$A, B, C, \alpha, \beta, \gamma > 0,$$

подобную (3). Тогда для (6) имеем

$$Q = -6 \frac{(B_2^2 \pm B_2(B_2^2 + 4A_3C))^{1/2} + 2A_3C)(B_2^2 \pm B_2(B_2^2 + 4A_3C))^{1/2} + 4A_3C}{(3B_2^2 \pm B_2(9B_2^2 + 24A_3C))^{1/2} + 4A_3C)(3B_2^2 \pm B_2(9B_2^2 + 24A_3C))^{1/2} + 12A_3C)}. \quad (8)$$

Уравнение (7) при $f(r_\sigma) = 0$ преобразовано к виду

$$A \exp(\gamma - \alpha) - B \exp(\gamma - \beta) r_\sigma = C \quad (9)$$

и решается приближенно разложением экспонент в ряд Тейлора. Результат для Q очень громоздок и мы его не приводим, но в нем существенно появление членов вида

$$AB(\alpha - \gamma)(\beta - \gamma) \text{ и} \quad (10)$$

$$(AC - BC - C^2)(\alpha - \gamma)(\beta - \gamma).$$

Таким образом, появление зависимости Q от коэффициентов неизбежно для функций $U(r)$, содержащих более двух слагаемых, и связано с появлением перекрестных членов, содержащих произведения A_3C (8), AB , BC и AC (10).

Принципиально важно отметить, что зависимость Q от коэффициентов уравнения $U(r)$ возникает и в случаях, когда оно содержит всего два слагаемых, но они представлены функциями разных типов. Примером служит потенциал Бакин-гема [7]

$$U_{3\text{HK}}(r) = A \exp(-\alpha r) - B_6/r^6, \quad (11)$$

для которого изменение Q в широком пределе изменений A и B_6 при $\alpha = \text{const}$ составляет $\sim 5\%$. Аналитический расчет Q для потенциала (11) не проходит из-за появления трансцендентных уравнений вида $\alpha r_\sigma - 6 \ln r_\sigma = \ln(A/B_6)$.

Независимость Q от коэффициентов уравнения $f(x)$ имеет место и для ряда функций, никак не связанных с потенциалами взаимодействия. Соответствующие примеры проиллюстрированы на рис. 1 на функциях:

$$f_1(x) = (ax^2 + bx + c)/x^2,$$

$$f_2(x) = x/(ax^2 + bx + c),$$

$$f_3(x) = bx/(ax^2 + c),$$

$$f_4(x) = ax^2 - bx^{5/2} \text{ и}$$

$$f_5(x) = ax \exp(-cx).$$

На рис. 1 приведены еще две потенциальные функции, удовлетворяющие (4) ($m = 3$, $n = 1$) и (5) ($\zeta = 3.94$), представленные уравнениями (1) и (3), две кривые для функции $f_6(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d$, для которых величины Q зависят от коэффициентов и могут отличаться более чем на порядок.

Применительно к рассматриваемым вопросам функция $f_2(x)$ очень интересна. Для нее $f'(x_\sigma) = 1/C$. Чтобы определить точку перегиба x_{infl} , надо решить уравнение

$$a^2 x_{\text{infl}}^3 - 3acx_{\text{infl}} - bc = 0. \quad (12)$$

Получить аналитическое выражение для x_{infl} в общем случае нельзя, но если $\Delta = 4ac - b^2 = 0$, то (12) легко преобразуется к виду

$$(ax_{\text{infl}} - b)[(ax_{\text{infl}} + b)x_{\text{infl}} + c] = 0, \quad (13)$$

уже не содержит перекрестных членов ac и bc и имеет простые корни $(x_{\text{infl}})_1 = b/a$, $(x_{\text{infl}})_{2,3} = -b/2a \pm \pm \sqrt{0}$, соответственно $Q = -27$. При $\Delta < 0$ и $\Delta > 0$ перекрестные члены не элиминируются и Q зависит от коэффициентов a , b , c , как это имеет место и в случае (6) и (7).

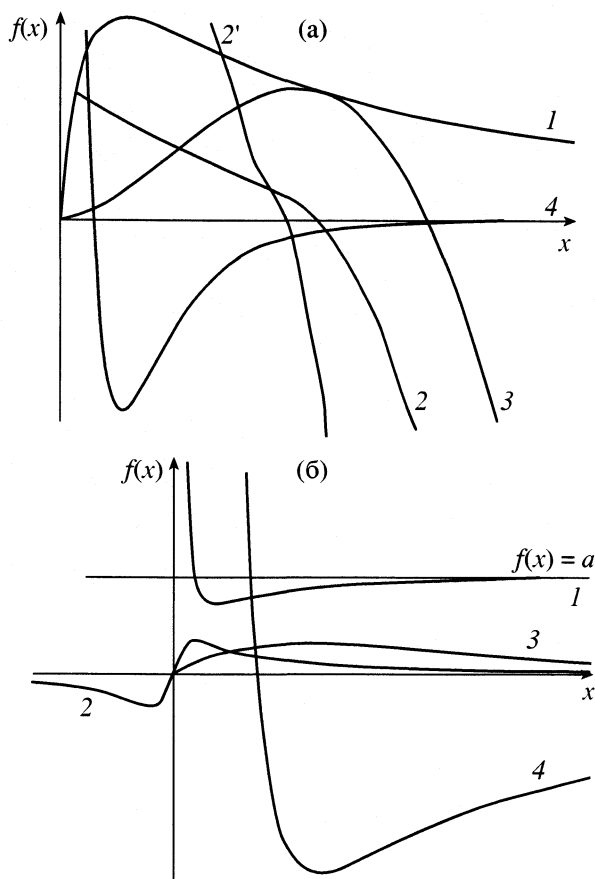


Рис. 1. Функции, для которых выполнен аналитический расчет Q :

а) $1 - f_2(x)$: $a, b > 0, 4ac - b^2 = 0, Q = -27.00, 2 - f_6(x)$: $a = -0.02, b = -0.15, c = -0.40, d = 0.80, Q = 35.29, 2' - f_6(x)$: $a = -1, b = 1, c = -1, d = 1, Q = 3.00, 3 - f_4(x)$: $a, b > 0, Q = -2.64, 4 - U_{\text{HK}}(x)$: $\alpha = 4.13985, \beta = 1.05072 (\zeta = 3.94), Q = -10.01$; б) $1 - f_1(x)$: асимптота $f(x) = a, b < 0, c > 0, Q = -27.00, 2 - f_3(x)$: $a, b, c, > 0, Q = -8.00, 3 - f_5(x)$: $a, c > 0, Q = -e^2, 4 - f_7(x) = A_m/x^m - B_n/x^n: m = 3, n = 1, A_m, B_n > 0, Q = -24.00$. Функции $f_2(x) - f_5(x)$ и $f_7(x)$ имеют асимптотой ось x .

Можно сформулировать общие требования, налагаемые на функцию $f(x)$, при удовлетворении которым значение Q не будет зависеть от коэффициентов уравнения $f(x)$. Мы не называем эти требования необходимыми и достаточными, т.к. не проводили специального математического анализа. Функция $f(x)$, определенная в интервале $x_1 < x \leq \infty$ или $x_1 > x \geq -\infty$, должна: 1) быть непрерывной, однозначной, дифференцируемой $n > 2$ раз и иметь непрерывные производные, 2) иметь асимптоту $f(x) = a$ и один раз пересекать ее, 3) иметь один экстремум и 4) иметь только одну точку перегиба. Если $f(x)$ представлена суммой функций $f_i(x)$, то в этой сумме должно быть не более двух слагаемых, причем они должны принадлежать к одному и тому же типу функций. Функция $f_6(x)$ на рис. 1а не удовлетворяет требованиям 2 и 3, и для нее Q зависит от коэффициентов. Заметим, что

если $f(x)$ пересекает свою горизонтальную асимптоту, то она с необходимостью имеет по крайней мере один экстремум и одну точку перегиба.

Функции, представленные кривыми 4 на рис. 1, однотипны для всех случаев парного взаимодействия в притягательных конфигурациях [8] вне зависимости от объекта и способа, каким эти функции были установлены – эмпирически, полуэмпирически или *ab initio*. Они отвечают сформулированным выше требованиям, и это значит, что концепция Q может быть использована в ряде задач, связанных с параметризацией и репараметризацией потенциальных функций. Ниже в качестве примера приводится один из возможных вариантов.

Вопрос об относительном влиянии отталкивательной ($r < r_{\min}$) и притягательной ($r > r_{\min}$) ветвей некулоновской составляющей потенциала (1) на результаты МД с этим потенциалом в литературе не рассматривался. Высказываемые мнения носят характер полудогодок и касаются лишь одной из этих ветвей. Так, например, в [9, 10] обращается внимание только на отталкивательную ветвь и считается, что зависимость $1/r^{12}$ дает для воды плохие результаты и ее следовало бы заменить на более мягкое отталкивание. Напротив, в работах [11, 12] обращено внимание на притягательную ветвь, причем авторы [11] считают, что отсутствие структуры за первым максимумом $g_{\text{OO}}(r)$ модели RWK2 обусловлено переоценкой энергии дисперсионного притяжения, приводящего к значению $U_{\min} \cong -0.5$ ккал/моль, тогда как в моделях TIP4P и SPC2 подобрано $U_{\min} \cong -0.155$ ккал/моль, и это дает хорошую функцию $g_{\text{OO}}(r)$. Трудность в достижении правильного понимания общей картины объективно обусловлена тем, что изменение любого параметра $U_{\text{HK}}(r)$ меняет ход обеих ветвей потенциала, и не только $U_{\text{HK}}(r)$, но и полной функции $U(r)$, уравнение (1) [13]. Использование концепции Q существенно облегчает задачу.

За эталон принята хорошо изученная методом МД [3, 4] модель SPC2. Для нее в качестве $U_{\text{HK}}(r)$ использован потенциал ЛД [3, 4] при $r_{\sigma} \cong \sigma = 3.166 \text{ \AA}$, $r_{\min} = 2^{1/6}$, $r_{\sigma} = 3.554 \text{ \AA}$ и $U_{\min} = -0.1554$ ккал/моль [14], а по (4) имеем $Q = -10.01$. Мы использовали для $U_{\text{HK}}(r)$ функцию (3), описывающую отталкивание более “мягкое”, чем $1/r^{12}$. Ее параметризация по $U_{\text{HK}}(r)$ модели SPC2 выполнена в двух вариантах.

Вариант 1, модель 1. Параметры (3) подбирались из условия наилучшего совпадения отталкивательных ветвей обоих потенциалов при $r \leq r_{\sigma}$. Критерием служит минимум интеграла

$$\Delta S = \int_a^b [U_{\text{HK}}(r) - U_{\text{HK}}^{\text{SPC2}}(r)] dr \quad (14)$$

при $a = 2.0 \text{ \AA}$, $b = r_{\sigma} = 3.16 \text{ \AA}$. Получено: $A = 2.86 \times 10^6$ ккал/моль, $B = 23.901$ ккал/моль, $\alpha = 5.0 \text{ \AA}^{-1}$,

Таблица 1. $\Delta U = U_{\text{HK}}(r_{\min}) - U_{\text{HK}}^{\text{SPC2}}(r_{\min})$, интегралы (14) и результаты МД для четырех моделей; $P_1 = g_{\text{OH}}^{\text{1max}} / g_{\text{OH}}^{\text{2max}}$

Модель	ΔU , ккал/моль	ΔS , ккал Å/моль					$-U_{\text{BH}}$, ккал/моль	$g_{\text{OO}}^{\text{1max}}$	$r_{\text{OO}}^{\text{1max}}$, Å	$g_{\text{OO}}^{\text{2max}}$	$r_{\text{OO}}^{\text{2max}}$, Å	P_1	$D \times 10^5$, см ² /с
		$b = 2.5 \text{ Å}$, $a = 2.0 \text{ Å}$	$b = 3.0 \text{ Å}$, $a = 2.5 \text{ Å}$	$b = r_{\sigma}$, $a = 3.0 \text{ Å}$	$b = r_{\text{infl}}$, $a = r_{\sigma}$	$b = 6.0 \text{ Å}$, $a = r_{\text{infl}}$							
SPC2	0	0	0	0	0	0	11.02	3.05	2.745	1.11	4.46	1.006	2.24 ± 0.4 [16, 17]
1	-0.0255	0.301	0.308	0.004	-0.016	-0.001	10.40	2.90	2.812	1.02	4.68	0.903	2.78
2	4.9×10^{-5}	-7.510	0.100	-2.0×10^{-4}	3.7×10^{-5}	0.002	11.31	3.01	2.723	1.16	4.41	1.024	2.60
3	-0.0005	-7.450	-0.096	-1.2×10^{-4}	-3.2×10^{-4}	0.002	11.26	3.01	2.723	1.15	4.50	1.015	2.61
4	0.0563	0.529	0.154	0.039	0.045	0.019	10.30	2.95	2.767	1.09	4.41	0.968	2.45

$\beta = 1.3 \text{ Å}^{-1}$, $\zeta = 3.85$, $Q = -9.91$ при $\Delta S = 0.6085$ ккал Å/моль.

Вариант II, модель 2. Поставлено условие наилучшего совпадения ветвей потенциалов ЛД и (3) при $r > r_{\sigma}$. Значение ζ задано равным 3.94, что дает $Q = -10.01$, т.е. совпадающее с таковым для SPC2. Из решения уравнений $U_{\text{HK}}(r_{\sigma}) = 0$, $U'(r_{\min}) = 0$, $U''(r_{\text{infl}}) = 0$ были найдены соотношения:

$$\ln \frac{A}{B} = (\ln \zeta) \left(\frac{r_{\min}}{r_{\sigma}} - 1 \right)^{-1}, \quad (15)$$

$$r_{\sigma} = \frac{1}{\beta(\zeta - 1)} \ln \frac{A}{B}, \quad (16)$$

$$U_{\text{HK}}(r_{\min}) = \frac{1 - \zeta}{\zeta} B \left(\zeta \frac{A}{B} \right)^{1/(1-\zeta)}. \quad (17)$$

Далее, используя приведенные выше значения параметров для $U_{\text{HK}}(r)$ SPC2, из (15) найдено значение $\ln(A/B)$, из (16) – β и из (17) – B . Получено $A = 1.09 \times 10^6$ ккал/моль, $B = 14.962$ ккал/моль, $\alpha = 4.7395 \text{ Å}^{-1}$, $\beta = 1.2029 \text{ Å}^{-1}$ ($\zeta = 3.94$). Расхождение наших $U_{\text{HK}}(r)$ с $U_{\text{HK}}(r)$ модели SPC2 охарактеризовано интегралами (14), см. табл. 1.

Для большей надежности выводов мы включили в расчеты еще две модели. В модели 3 вариант II видоизменен тем, что значение B определялось не по (17), а по уравнению

$$U'(r_{\sigma}) = \beta B \left(\frac{A}{B} \right)^{1/(1-\zeta)} (1 - \zeta), \quad (18)$$

где значение $U'(r_{\sigma})$ взято равным таковому для SPC2

$$U'(r_{\sigma}) = -24\epsilon/\sigma = -1.178016 \text{ ккал/(моль Å)}. \quad (19)$$

В модели 4 сохранено значение постоянной A_{12} (1), принятое для SPC2 [14], но значение $B_6 = 629$ ккал Å⁶/моль [14] уменьшено до 500 ккал Å⁶/моль, т.е. значение λ (1) составило 0.79491.

В расчетах методом МД кулоновское взаимодействие всегда соответствовало модели SPC2. Расчеты выполнены при 298 К и 1 атм. Кубическая

ячейка с периодическими граничными условиями содержит 216 молекул при $\rho = 0.997 \text{ г/см}^3$, использована программа MODYS [15], время вывода системы на равновесие составила 50 пс, сбора данных – 200 пс. Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 и рис. 2 использование Q позволило нам практически точно воспроизвести $U_{\text{HK}}(r)$ в случае SPC2 в промежутке 3.0–6.0 Å (модели 2 и 3). Однако, как показывает табл. 1, этого оказалось недостаточно, чтобы МД эксперимент воспроизвел результаты для SPC2. Более того, из табл. 1 и рис. 2 видно, что значения $U_{\text{HK}}(r)$ в этом промежутке сами по себе не очень существенны для результатов МД. В частности, более отрицательные значения $U_{\text{HK}}(r)$ модели 4 должны были бы привести к увеличению $g_{\text{OO}}^{\text{1max}}$ [1, 2], тогда как на самом деле наблюдается обратное.

Причина небольшого влияния $U_{\text{HK}}(r)$ при $r > r_{\sigma}$ связана с тем, что эмпирические модели воды являются существенно электростатическими, что хорошо видно на рис. 3, и вклад $U_{\text{HK}}(r)$ в этой области расстояний в полную $U(r)$ при $r = r_{\min}$ состав-

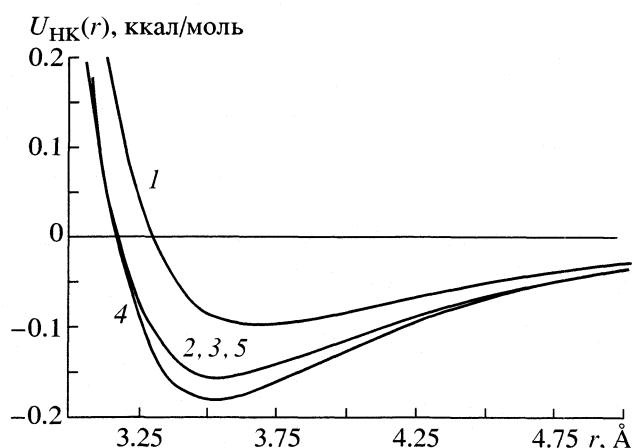


Рис. 2. Некулоновские составляющие $U(r)$ (1) транслимеров: 1–4 – для моделей 1–4 соответственно, 5 – SPC2.

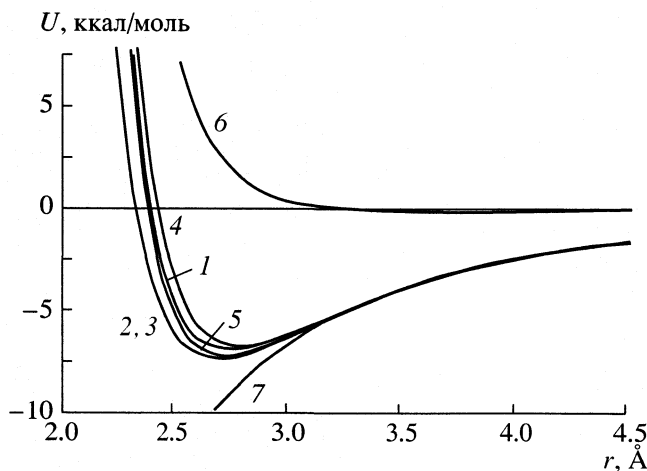


Рис. 3. Потенциальные функции (1) *транс*-димеров: 1–4 для моделей 1–4 соответственно, 5 – SPC2, 6 – не-кулоновская и 7 – кулоновская составляющие SPC2.

ляет всего несколько процентов и быстро падает с ростом r . Напротив, при $r < r_0$ энергия отталкивания ($U_{\text{отт}}$) быстро растет с уменьшением r и равноправно с C/r уравнения (1) определяет функцию $U(r)$. При $r < 2.5$ Å величина $U_{\text{отт}} < 60kT$ и количество отбираемых конфигураций и, соответственно, их вклад становится чрезвычайно малым. Поэтому существенным оказывается изменение $U_{\text{нк}}(r)$ только в промежутке 2.5–3.0 Å. Действительно, лучшее совпадение результатов МД с таковыми для SPC2 дают модели 2 и 3 с наименьшими по модулю значениями ΔS для этого промежутка (табл. 1).

Расхождение с SPC2 $g_{\text{OO}}(r)$ и $g_{\text{OH}}(r)$ при неудовлетворительном поведении функции $U_{\text{нк}}(r)$ модели 1 в промежутке 2.5–3.0 Å наглядно демонстрирует рис. 4. При $r < 2.5$ Å отличие $U_{\text{нк}}(r)$ -потенциалов для моделей 1–4 от $U_{\text{нк}}^{\text{SPC2}}(r)$ начинает сильно увеличиваться и при $r \rightarrow 0$ разности $|U_{\text{нк}} - U_{\text{нк}}^{\text{SPC2}}|$ стремятся к бесконечности как $(A - B) - A^{12}/A^6$ для моделей 1–3 и как $(B_6^{\text{SPC2}} - B_6^4)/r^6$ для модели 4. Но, как видно из табл. 1, в соответствии со сказанным выше, это не влияет заметным образом на результаты МД.

Сопоставление характеристических параметров [13, 18] некулоновской составляющей потенциала и полного потенциала не позволяет увидеть между ними простую связь (табл. 2). За исключением $U(r_0)$, нет такой связи и между ними и результатами МД (табл. 1). Объяснение этого состоит в том, что в МД-эксперименте при решении уравнений движения Ньютона вычисляются силы $f(r) = U'(r)$, производные же $U'(r)$ могут достаточно сильно отличаться в точках, где функции $U(r)$ совпадают или очень близки. Так, например, при

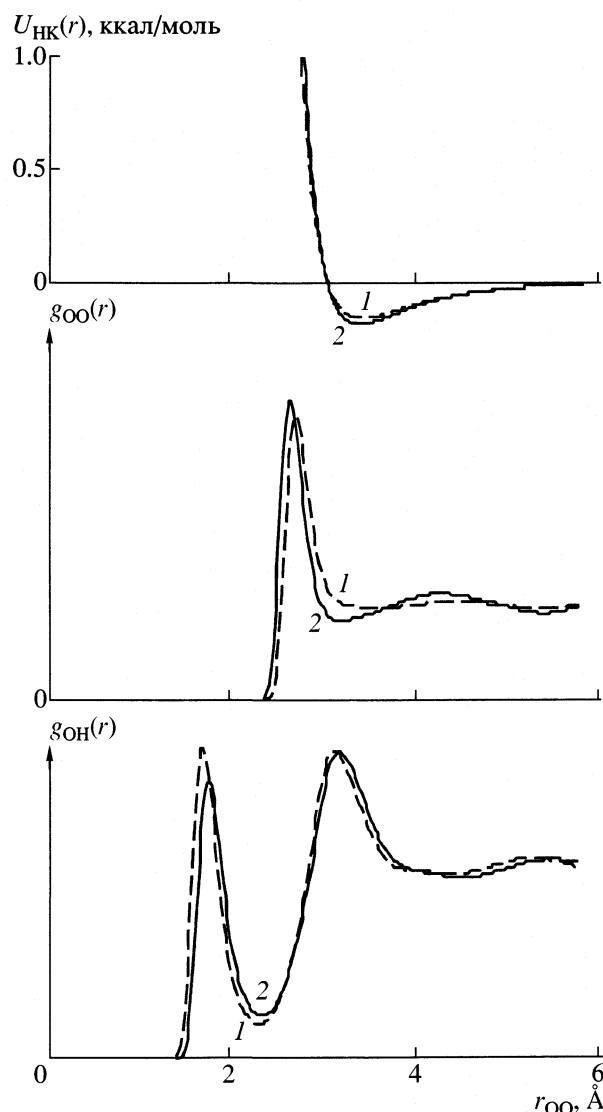


Рис. 4. Влияние неточности параметризации $U_{\text{нк}}(r)$ в промежутке 2.5–3.0 Å на отклонения ФРП от эталонной модели: 1 – модель 1, 2 – SPC2.

$r = 2.75$ Å значения $U(r)$ моделей SPC2 и 2 различаются на 1%, а значения производных – в 2 раза, хотя $U'_{\text{нк}}(r)$ этих моделей различаются всего на 7.9%. При $r > r_{\text{infl}}$ (табл. 1, рис. 3) функции $U(r)$ и $U'(r)$ в случае SPC2 и всех моделей совпадают с хорошей точностью и, следовательно, различие результатов МД не связано с этой областью расстояний.

В заключение напомним, что мы не создавали специально такой функции $U_{\text{нк}}(r)$, которая по своим аналитическим свойствам могла бы хорошо аппроксимировать $U_{\text{нк}}(r)$ методом SPC2 на очень широком интервале r . Мы взяли функцию (3) потому, что она позволяла проводить раздельную параметризацию по отталкивательной и притягивательной ветвям $U_{\text{нк}}(r)$ SPC2 и показать возможность использования Q для параметризации

Таблица 2. Характеристические параметры потенциальных функций *транс*-димера молекул воды $U'(r)$, ккал/(моль Å); r , Å

Модель	r_{σ}^{HK}	$-U'_{\text{HK}}(r_{\sigma}^{\text{HK}})$	$r_{\min}^{\text{HK}}$	$-U'_{\text{HK}}(r_{\min}^{\text{HK}})$	r_{σ}	$-U'(r_{\sigma})$	$r_{\min}$	$-U'(r_{\min})$	r_{infl}
	Некулоновская составляющая функции $U(r)$				Полная потенциальная функция $U(r)$				
SPC2	3.166	1.178	3.554	0.1554	2.278	62.43	2.733	7.198	3.08
1	3.166	1.453	3.519	0.1809	2.424	53.85	2.799	6.769	3.15
2	3.166	1.174	3.554	0.1554	2.321	56.37	2.705	7.310	3.07
3	3.166	1.178	3.554	0.1559	2.322	56.35	2.707	7.302	3.07
4	3.287	0.723	3.689	0.0991	2.390	59.60	2.749	6.896	3.10

по последней. В результате мы выяснили, что значения $U_{\text{HK}}(r)$ в области минимума не определяют результатов МД-эксперимента, вопреки мнению [9–12], существенна не степень “жесткости” отталкивания как таковая, а поведение функции $U_{\text{HK}}(r)$ в промежутке 2–3.0 Å. При этом уравнение притягивательной ветви, например B/r^6 , существенно в основном, лишь в той мере, в какой оно сказывается на поведении $U_{\text{HK}}(r)$ в этом промежутке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32064).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петренко В.Е., Дубова М.Л., Кесслер Ю.М., Перова М.Ю. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1958.
2. Петренко В.Е., Кесслер Ю.М., Антипова М.Л. и др. // Там же. В печати.
3. Zhu S.-B., Singh S., Robinson G.W. // Adv. Chem. Phys. 1993. V. 85. P. 627.
4. Robinson G.W., Zhu S.-B., Singh S., Evans M.W. Water in Biology, Chemistry and Physics. Singapore: World Scientific, 1996. 509 p.
5. Van Zeenwen M.E., Smit B. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 3991.
6. Дьяконов В.П. Математическая система MAPLE V R3/R4/R5. М.: Солон, 1998. 400 с.
7. Клаверье П. Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров / Под ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981. С. 99–413.
8. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Дубова М.Л. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 630.
9. Astrand P.-O., Wallqvist A., Karlstrom G. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2. P. 1262.
10. Astrand P.-O., Wallqvist A., Karlstrom G. // Ibid. 1994. V. 88. № 11/12. P. 2457.
11. Cieplak P., Kollman P., Lybrand T. // Ibid. 1990. V. 92. № 2. P. 6755.
12. Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E., Watts R.O. // Ibid. 1974. V. 60. № 11. P. 4455.
13. Петренко В.Е., Кесслер Ю.М., Дубова М.Л. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2191.
14. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 24. P. 6269.
15. Вайсман И.И. Динамика сольватных оболочек и структурные особенности смеси ион Na^+ –вода–ГМФТ (молекулярно-динамический эксперимент): Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР АН СССР, 1989. 120 с.
16. Svishchev I.M., Kusalik P.G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 3. P. 728.
17. Watanabe K., Klein M.L. // Chem. Phys. 1989. V. 131. № 2/3. P. 157.
18. Антипова М.Л. Закономерности проявления свойств функций потенциальной энергии парного взаимодействия в жидкой воде: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2000. 157 с.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.8

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОГО ФОРМАМИДА И ДИМЕТИЛФОРМАМИДА С НОВЫМ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ

© 2002 г. Ю. П. Пуховский, Д. В. Сахаров, Л. П. Сафонова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

На основе квантово-химических расчетов построен новый потенциал для моделирования жидкого N,N-диметилформамида. Проведено классическое молекулярно-динамическое моделирование жидкого N,N-диметилформамида, которое показало, что новый потенциал дает реалистичную картину локальной структуры жидкости. Рассчитаны характеристики структуры N,N-диметилформамида и проведено сравнение их со структурными свойствами жидкого формамида, полученными ранее. Показано, что структуру формамида определяют донорно-акцепторные связи амидных протонов с карбонильным кислородом, а структуру ДМФА – диполь-дипольные взаимодействия.

Простейшие амиды интересны для изучения, поскольку воспроизводят переход от типичного водородно-связанного растворителя формамида (ФА) к типичному апротонному растворителю N,N-диметилформамиду (ДМФА). Кроме того, они имеют в своем составе пептидный мостик –CO–NH, наиболее важную группу белков и представляют интерес для структурной биохимии.

Благодаря развитию методов компьютерного моделирования жидкостей [1], молекулярной динамике (МД) и Монте-Карло (МК), появилась возможность не только рассчитывать экспериментально наблюдаемые физико-химические свойства, но и находить на молекулярном уровне причины возникновения особенностей этих свойств непосредственно в терминах явного описания структуры жидкости [2]. Накоплен большой опыт описания жидких систем методами МД и МК, однако число работ, посвященных неводным системам, достаточно ограничено [3].

Достоверность результатов численного эксперимента практически полностью определяется выбором потенциала межмолекулярного взаимодействия. Известно несколько полуэмпирических потенциалов для амидов [4–6]. Потенциал OPLS [6] многократно тестировался различными авторами; показано, что он позволяет реалистично описывать структурные свойства не только жидких амидов и их водных растворов, но и гидратацию белков, поэтому силовое поле, полученное на основе OPLS, включено в ряд коммерческих программ для биомолекулярного моделирования. Однако, данный потенциал недостаточно корректно описывает динамические свойства жидкого формамида [7] и уступает (даже полученному с большими допущениями) квантово-химическому потенциалу [8]. Известно несколько попыток улучшить OPLS как на основе коррекции дальностей

взаимодействий [9], так и путем введения поляризационных членов [10] и даже полного изменения параметров [11].

Ранее нами был предложен [12, 13] подход к созданию новых реалистичных потенциалов взаимодействия на основе квантовохимических расчетов и описания растворов электролитов в смешанном растворителе вода–формамид на основе МД-моделирования. В данной работе мы применяем этот подход к описанию структурных свойств жидкого ДМФА и рассматриваем ее как базис для последующего изучения водных растворов ДМФА и растворов электролитов в ДМФА.

ПОТЕНЦИАЛ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Для моделирования жидкого ФА [7] был использован потенциал Test particle model (Т-модель) [8]. Авторы [8, 14] пытались создать группу потенциалов взаимодействия для амидов и пептидов, которые могли бы конкурировать с потенциалами OPLS. Особенностью Т-модели является очень специфическая методика получения потенциала на основе квантово-химических расчетов и включение в потенциал взаимодействия подгонного параметра, значение которого уточняется в ходе численного моделирования на основе экспериментальных данных. При этом авторы при расчете энергии взаимодействия димера использовали целый ряд допущений, которые определялись уровнем развития вычислительной техники конца 80-х годов и снижали качество модели.

Мы модифицировали данную методику в соответствии с современным уровнем вычислительной техники. Подход включает в себя следующие основные этапы: 1) квантово-химический расчет энергии E пары взаимодействующих молекул

Таблица 1. Параметры модели ДМФА: межатомные расстояния R_{ij} , углы, заряды на атомах q и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов R^{vdw}

Связь	R_{ij} , Å	Углы, град		Атом	q , а.е.	R^{vdw} , Å
r_{C-N}	1.34850	$\angle OCH$	125.8780	C	0.521910	1.70
r_{C-O}	1.19664	$\angle CNMe(c)$	120.7807	N	-0.606590	1.55
$r_{C-H(f)}$	1.09098	$\angle CNMe(t)$	121.8664	O	-0.579053	1.52
$r_{N-Me(c)}$	1.44400	$\angle NCH(f)$	112.5538	H(f)	0.142750	1.20
$r_{N-Me(t)}$	1.44400			Me(c)	0.271520	1.70
				Me(t)	0.249462	1.70

Обозначения: H(f) – формильный протон, Me(c) и Me(t) – объединенные центры взаимодействия, соответствующие метильной группе в *цис*- и *транс*-положении относительно атома кислорода ДМФА соответственно.

(ионов) в расширенном базисе с учетом симметрии молекул и всех необходимых поправок [15]; 2) аппроксимация полученной гиперповерхности энергии E аналитической функцией межатомных расстояний $V(r_{ij})$; 3) сравнение величин энергии $V(r_{ij})$ и E для дополнительного набора конфигураций пары молекул (ионов); 4) МД-моделирование жидкой системы с новым потенциалом $V(r_{ij})$; 5) сравнение результатов МД-моделирования с экспериментальными данными по энтальпии испарения (сольватации); 6) изменение величины подгоночного параметра для дисперсионных и поляризационных взаимодействий; 7) повторение этапов 4–6 до получения удовлетворительных результатов; 8) сравнение результатов МД-моделирования с существующими экспериментальными данными по структуре и динамике исследуемой системы (рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей, ЯМР, ИК-спектроскопия, лазерная фемтосекундная спектроскопия и т.д.).

Данная методика была положена в основу создания потенциала ДМФА. Расчеты энергии взаимодействия пары молекул ДМФА проводились с помощью программы Gaussian-98 в приближении Хартри–Фока с использованием базиса 6-311G(d,p). Одна из молекул ДМФА помещалась на различные расстояния и в разной ориентации относительно другой фиксированной молекулы с учетом симметрии. При этом наибольшее количество конфигураций димера генерировалось вблизи минимума энергии взаимодействия E . Полученные таким образом ~10000 точек гиперповерхности взаимодействия ДМФА – ДМФА были аппроксимированы аналитической атом-атомной функцией взаимодействия $V(r_{ij})$ атома i одной молекулы с атомом j другой молекулы в зависимости атом-атомных расстояний r_{ij} ,

$$V(r_{ij}) = \exp \frac{r_{ij} + \sigma_i + \sigma_j A_{ij}}{\rho_i + \rho_j} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{F_{ij}(r_{ij}) C_s}{r_{ij}^4} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

где σ , ρ , A , B и C – параметры потенциала, q – заряды частиц, а F_{ij} – демпфирующая функция, ко-

торая корректирует поведение функции $V(r_{ij})$ на малых расстояниях r_{ij} :

$$F_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} \exp[-(1.28 r_{ij}^0 / r_{ij} - 1)^2], & \text{если } r_{ij} \leq 1.28 r_{ij}^0 \\ 1, & \text{в остальных случаях,} \end{cases} \quad (2)$$

где $r_{ij}^0 = R_i^{vdw} + R_j^{vdw}$ – сумма радиусов Ван-дер-Ваальса [16] атомов ДМФА. При аппроксимации статистический вес точек вблизи минимума энергии взаимодействия димера был увеличен, а точки с заведомо недостижимой в жидкости энергией взаимодействия молекул (>100 кДж/моль) исключались. Качество аппроксимации оценивалось как на основании статистических характеристик, так и сравнением энергии $V(r_{ij})$ с энергией E для дополнительного набора 2000 конфигураций димера ДМФА.

Геометрия молекулы ДМФА и заряды на атомах определяли из квантово-химических расчетов мономером (табл. 1). При этом каждая из амидных метильных групп описывалась как объединенный центр взаимодействия. Аналитическая функция, использованная в Т-модели для формамида, отличалась от функции (1), (2) отсутствием члена B_{ij}/r_{ij}^4 , который был нами добавлен для корректного описания дисперсионного и поляризационного взаимодействия в ДМФА. Сделана попытка создания переносимого потенциала, поэтому параметры отталкивательных взаимодействий σ_j и ρ_j кислорода, углерода, азота и формильного протона оставлены такими же, какие используются в Т-модели для формамида [8]. Параметры σ_j и ρ_j для метильных групп ДМФА Me(c) и Me(t), расположенных соответственно в *цис*- и *транс*-положениях относительно карбонильного кислорода, и параметры дисперсионных взаимодействий A_{ij} и B_{ij} найдены в результате процедуры аппроксимации энергии взаимодействия молекул E аналитической функцией (1), (2)

Таблица 2. Параметры (в атомных единицах) атом-атомных потенциалов взаимодействия для молекул ДМФА

Параметр	Атом	C	N	O	H(f)	Me
σ_j		0.4620	0.9918	1.1627	0.1427	1.2241
ρ_j		0.3755	0.3291	0.2414	0.2673	0.3418
A_{ji}	C	40.57	40.68	41.26	15.61	39.14
B_{ji}		-19.190	8.687	-0.515	5.461	-2.615
A_{ji}	N		40.99	41.74	15.49	27.28
B_{ji}			1.951	4.172	2.568	2.568
A_{ji}	O			42.63	15.59	43.26
B_{ji}				2.008	-2.455	0.389
A_{ji}	H(f)				6.14	9.17
B_{ji}					-0.367	1.232
A_{ji}	Me					0.34
B_{ji}						-3.870

(табл. 2). Подгоночный параметр C_s на первом этапе принимался равным 1, и в дальнейшем уточнялся путем воспроизведения в ходе моделирования экспериментальных данных по стандартной энтальпии испарения ДМФА [17].

Квантово-химические расчеты проводились на компьютерах Alpha DEC Института теоретической и неорганической химии университета Инсбрук (Австрия) и 24 процессорном SGI Origin 2000 Университета Северная Каролина (США). Общее время этих расчетов составляет ~6 недель процессорного времени SGI Origin 2000.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое моделирование жидких ФА и ДМФА проводилось в каноническом (NVT) ансамбле. Каждая модельная система содержала $N_j = 216$ молекул растворителя в кубической ячейке с периодическими граничными условиями [1]. Объем ячейки соответствовал экспериментальным данным по плотности чистых жидкостей [17] (1.129 г/см³ для ФА и 0.9455 г/см³ для ДМФА). Температура 298.15 К поддерживалась постоянной при помощи внешнего термостата [18] с временной константой 0.4 пс.

Ньютоновские уравнения движения частиц интегрировались с помощью алгоритма "leap-frog" [19] с шагом по времени 2 фс. Внутримолекулярные связи удерживались жесткими с помощью обобщенного алгоритма лагранжевой динамики со связями [20]. Время моделирования составляло 500 пс для установления термодинамического равновесия и 300 пс на равновесном участке для накопления данных.

Межмолекулярные взаимодействия обрезались на расстоянии, равном половине длины ребра ячейки. Для сокращения ошибок, связанных с обрезанием потенциала, использовался метод сдвинутой силы для дисперсионных взаимодействий [1] и метод реакционного поля [21] для кулоновских взаимодействий с использованием экспериментальных значений диэлектрической проницаемости среды [17]. Остальные детали моделирования описаны в предыдущих работах [7, 12, 13]. МД-моделирование проводилось на рабочих станциях HP 9000/715 (получена в подарок от фонда Гумбольда) и I-786 (получена по гранту Российского фонда фундаментальных исследований), установленных в Институте химии растворов РАН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Радиальные функции распределения

Описание структуры жидкости традиционно проводится на основе радиальных функций распределения $g_{ij}(r)$. Эти функции имеют ясный физический смысл, характеризуя вероятность обнаружить частицу сорта j на расстоянии r от частицы сорта i , и позволяют сравнивать результаты МД-моделирования с экспериментальными данными по рассеянию рентгеновских лучей или нейтронов. Отклонение $g_{ij}(r)$ от единицы описывает ближний порядок и позволяет обсуждать структуру жидкости. Область r от начала первого пика радиальных функций распределения ($g_{ij}(r) > 0$) до положения ее первого минимума $r_{ij}^{\min}$ соответствует первой сольватной сфере атома. Положение первого максимума радиальных функций распределения $r_{ij}^{\max}$ характеризует равновесное расстояние между атомом и ближайшими к нему атомами соседних молекул и позволяет в общем случае опре-

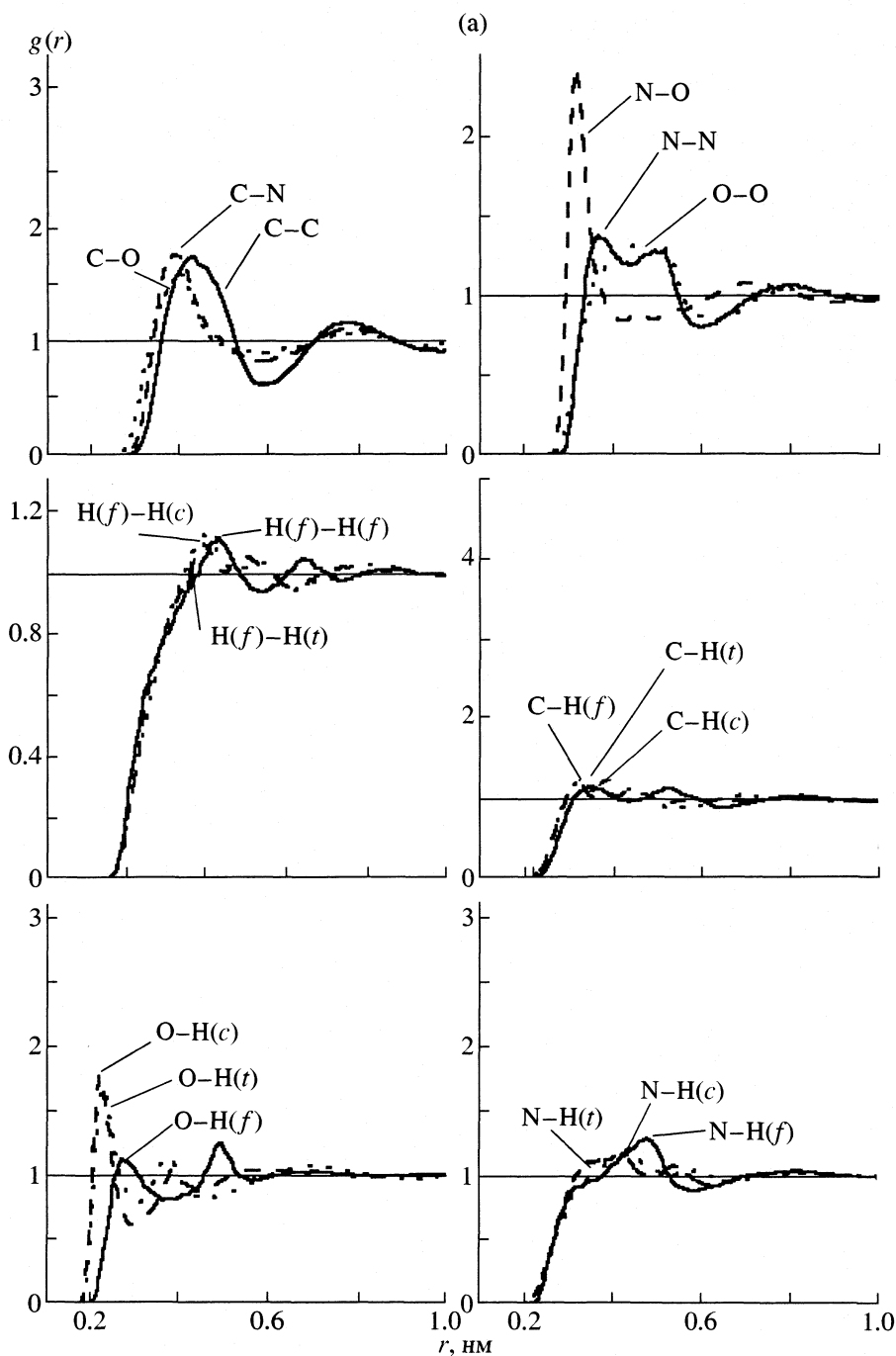


Рис. 1. Атом-атомные радиальные функции распределения $g_{ij}(r)$ жидкого формамида (а) и жидкого N,N-диметилформамида (б) по данным МД-моделирования.

делить наиболее вероятное расположение ближайших друг к другу молекул. По ширине и высоте первого пика можно судить о величине флуктуаций положений атомов ближайших к выделенному. Дополнительная информация о структуре жидкости может быть получена на основе анализа числа n_{ij}^c атомов j в координационной сфере атома i , которые рассчитываются интегрированием соответ-

ствующих радиальных функций распределения до положения их первого минимума $r_{\min}$:

$$n_{ij}^c = \rho_j \int_0^{r_{\min}} g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (3)$$

где ρ_j – средняя численная плотность атомов сорта j . Рассчитанные в ходе МД-моделирования

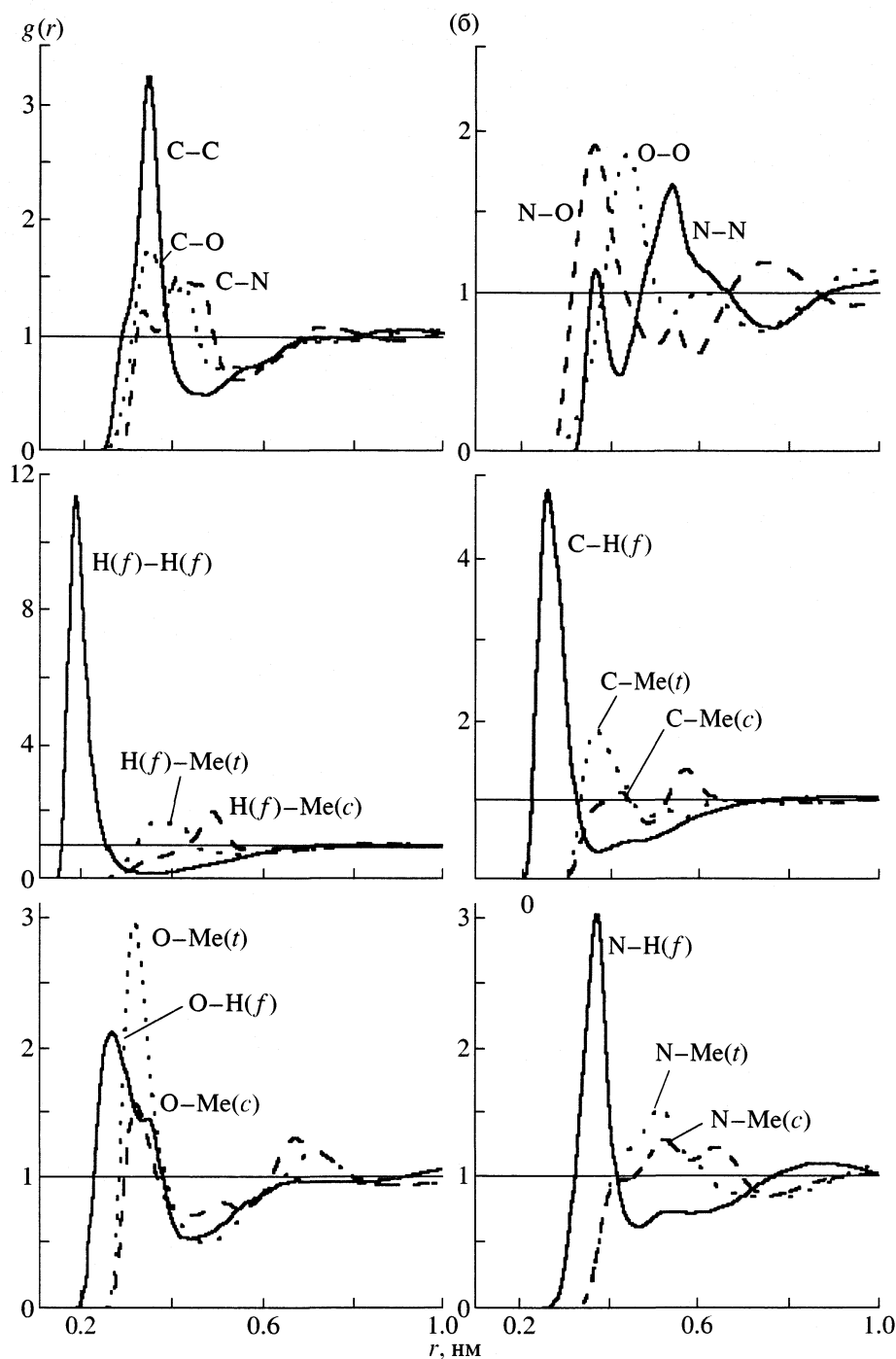


Рис. 1. Окончание.

атом-атомные радиальные функции распределения для ФА и ДМФА приведены на рис. 1; соответствующие характеристические значения радиальных функций распределения – в табл. 3.

В [7, 22] дан обзор литературы по исследованию ФА и ДМФА методами численного эксперимента. В виду сложности методики и обработки данных по рентгеновскому и нейтронному рассеянию до настоящего времени не получены доста-

точно надежные экспериментальные атом-атомные РФР, и поэтому прямое детальное сравнение их с результатами МД пока затруднительно. Тем не менее, полученные из МД результаты показывают очень хорошее согласие с результатами ряда экспериментальных работ. Так, например, Гипплер и Герц [23], используя эксперимент по ЯМР, сумели разделить внутримолекулярные и межмолекулярные вклады от формильного H(f) и

амидных Н(а) протонов жидкого ФА и получили величины 0.46 нм и 0.4 нм для расстояний Н(ф)–Н(ф) и Н(ф)–Н(а) соответственно. Эти величины полностью совпадают с нашими результатами (рис. 1а). Основной пик экспериментальных данных [24, 25] по рассеянию рентгеновских лучей для ФА расположен на расстоянии 0.305 нм, а по результатам комбинированного изучения [26], включающего рассеяние рентгеновских лучей, нейтронов и электронов, – на расстоянии 0.29 нм. Наши результаты дают 0.309 нм для первого максимума радиальной функции распределения NO для ФА (табл. 3). Очевидно, что два других основных пика, которые наблюдаются в экспериментах по рассеянию на расстояниях 0.375 и 0.5 нм, могут быть отнесены к комбинации вкладов от радиальных функций распределения $g_{CO}(r)$, $g_{CN}(r)$, $g_{NN}(r)$, $g_{CC}(r)$ и $g_{NO}(r)$. Наконец, удовлетворительное соответствие наблюдается с результатами высокоточного эксперимента по когерентному рассеянию нейтронов в жидком ФА [27]. Кроме того, в [22] радиальная функция распределения для ДМФА сравнивалась с данными по дифракции рентгеновских лучей [28], и был сделан вывод об их хорошем соответствии.

Структура жидкого формамида

Особенности структуры жидкого ФА долгое время обсуждались в литературе, и эта дискуссия была подробно рассмотрена нами ранее [7]. Предлагались две основных модели структуры жидкого ФА: 1) преобладание циклических димеров, в которых молекулы ФА распложены в одной плоскости и связаны двумя водородными связями типа $C=O \cdots H(c)-N$; 2) преобладание цепочечных структур, в которых каждая из молекул связывается с двумя соседними водородными связями типа $C=O \cdots H(t)-N$, с одной через кислород, с другой через амидный водород Н(т). За первую модель говорит, в частности, тот факт, что такое расположение молекул очень выгодно энергетически, в то время как высокая константа диэлектрической проницаемости (109) и коэффициент вязкости (3.3 сП) свидетельствуют скорее в пользу второй модели. Ни один из экспериментов не дает прямого указания на адекватность той или иной модели, однако, большинство авторов применяли для интерпретации своих данных одну из них, или их комбинацию. Наше МД моделирование показало [7], что ни одна из этих моделей не реализуется в жидком ФА в чистом виде, и что структура жидкого формамида очень схожа со структурой воды, представляя собой сильно разветвленную сплошную сетку Н-связей.

Целый ряд аргументов говорит в пользу предложенной нами модели. Большая роль водородных связей в формировании структуры ФА видна уже из анализа радиальной функции распределе-

Таблица 3. Высота $g(r_{\max})$, положение $r_{\max}$ первого максимума и первого минимума $r_{\min}$ радиальной функции распределения (РФИ), координационные числа атомов n_c для формамида и N,N-диметилформамида по данным МД-моделирования

РФР	$r_{\max}$, нм	$g(r_{\max})$	$r_{\min}$, нм	n_c
ФА				
$g_{CC}(r)$	0.429	1.76	0.593	12.9
$g_{CN}(r)$	0.387	1.78	0.581	11.7
$g_{CO}(r)$	0.402	1.59	0.584	11.9
$g_{CH(c)}(r)$	0.327	1.17	0.378	2.5
$g_{CH(t)}(r)$	0.324	1.25	0.387	2.9
$g_{NH(c)}(r)$	0.414	1.15	0.490	6.7
$g_{NH(t)}(r)$	0.429	1.18	0.541	9.3
$g_{NN}(r)$	0.360	1.38	0.429	3.9
$g_{NO}(r)$	0.309	2.43	0.417	4.2
$g_{OH(c)}(r)$	0.218	1.79	0.296	1.2
$g_{OH(t)}(r)$	0.224	1.68	0.296	1.3
$g_{OO}(r)$	0.445	1.33	0.496	7.2
ДМФА				
$g_{CC}(r)$	0.344	3.27	0.468	3.33
$g_{CN}(r)$	0.332	1.23	0.362	0.71
$g_{CO}(r)$	0.347	1.76	0.400	1.91
$g_{CH(f)}(r)$	0.253	4.85	0.370	2.43
$g_{CMe(c)}(r)$	0.415	1.10	0.483	2.40
$g_{CMe(t)}(r)$	0.359	1.90	0.487	3.50
$g_{H(f)H(f)}(r)$	0.181	11.42	0.340	2.43
$g_{NH(f)}(r)$	0.362	3.04	0.461	3.38
$g_{NMe(c)}(r)$	0.521	1.29	0.585	5.61
$g_{NMe(t)}(r)$	0.513	1.56	0.661	9.25
$g_{NN}(r)$	0.362	1.13	0.415	0.94
$g_{NO}(r)$	0.359	1.92	0.495	3.66
$g_{OH(f)}(r)$	0.268	2.13	0.340	1.66
$g_{OMe(c)}(r)$	0.325	1.58	0.438	2.02
$g_{OMe(t)}(r)$	0.317	2.98	0.472	3.33
$g_{OO}(r)$	0.434	1.86	0.540	4.89

ний (рис. 1а; табл. 3). Действительно, $g_{OH}(r)$ является единственной радиальной функцией распределения, которая имеет ярко выраженные максимумы на межатомных расстояниях меньше 0.3 нм, что указывает на наличие локального порядка на этих расстояниях. Расстояние между кислородом и амидными водородами составляет 0.218 и 0.224 нм для Н(т) и Н(с), что соответствует общепринятым представлениям о длине водородной связи. Для циклических димеров должны преобладать водородные связи через Н(с), а для линейных структур – через Н(т). Однако радиальные функции распределения $g_{OH(c)}(r)$ и $g_{OH(t)}(r)$ имеют очень близкие по

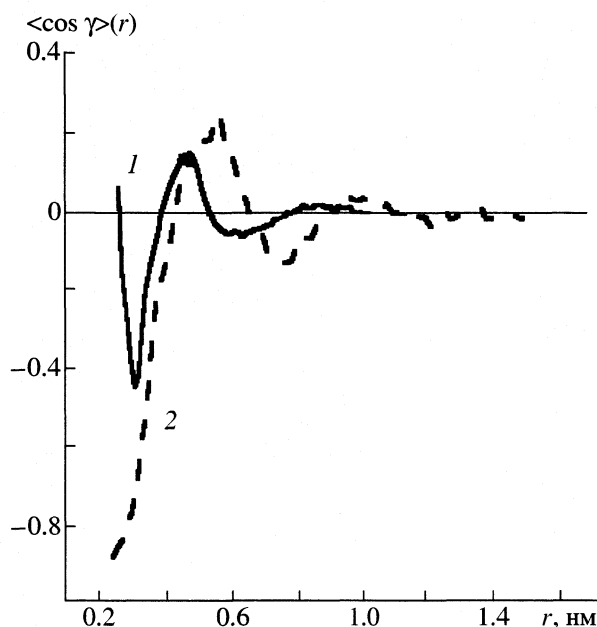


Рис. 2. Дипольная корреляционная функция $\langle \cos \gamma \rangle(r)$ жидкого формамида (1) и жидкого N,N-диметилформамида (2) по данным МД-моделирования.

значению высоту первого пика и координационные числа, что подтверждает равную вероятность возникновения обоих типов Н-связи. Возникновение этих двух типов водородных связей отражается в наличии двойных пиков у радиальных функций распределения $g_{OO}(r)$ и $g_{NN}(r)$.

Расчет показывает, что только около 8% молекул ФА образуют циклические димеры, причем каждая из двух молекул, включенных в димер, кроме двух водородных связей типа $C=O \cdots H(c)-N$, образует дополнительно одну или две водородные связи с другими молекулами, т.е. циклические димеры не являются изолированными структурными образованиями. Более того, расчет размера изолированных кластеров в жидком ФА показал, что только 3.6% молекул ФА не включены в сплошную сетку водородных связей, причем, как правило, это просто единичные изолированные молекулы (средний размер изолированного кластера 1.3 молекулы). Действительно, среднее число водородных связей для ФА составляет 2.53 в расчете на одну молекулу, и более 30% молекул образуют три Н-связи с соседними молекулами. Эти величины даже несколько выше, чем у воды, и указывают на значительное превышение порога перколяции.

При преобладании циклических димеров или цепочечных ассоциатов наблюдалась бы сильная корреляция взаимной ориентации связанных молекул. Однако расчет геометрических характеристик водородных связей показывает значительно большую, чем у воды, вариацию направления водо-

родной связи. Угол водородной связи $\angle C=O \cdots H$ варьирует в пределах от 120 до 180 град с наибольшей вероятностью ~ 150 град, а величины угла между плоскостями водородносвязанных молекул и двугранного угла водородной связи $\angle C=O \cdots H-N$ имеют равную вероятность в пределах от 0 до 180 град.

Все вышеизложенное относилось к взаимной ориентации молекул на малых расстояниях (локальная структура жидкости). Ориентация на больших расстояниях (структура дальнего порядка) может быть описана с помощью дипольной корреляционной функции ДКФ (рис. 2), которая рассчитывается как косинус угла между векторами дипольных моментов молекул в зависимости от расстояния между центрами масс этих молекул. Если бы в структуре жидкого ФА преобладали изолированные циклические димеры, то ДКФ имела бы значение, близкое к -1 при малых r , и значение ~ 0 за пределами первой сольватной сферы (отсутствие корреляции). При преобладании цепочечных ассоциатов, ДКФ должна иметь близкие к 1 значения даже на больших расстояниях, что соответствует параллельным векторам дипольных моментов. В действительности же, ДКФ меняет свое значение с отрицательного на положительное в области максимума первого пика радиальной функции распределения центров масс молекул и показывает практическое отсутствие ориентационных корреляций уже за пределами первой сольватной сферы. Качественно схожее поведение имеет ДКФ жидкой воды, которое объясняют специфической тетраэдрической структурой воды. Интересно, что тетраэдричность традиционно считается характерной особенностью воды, однако наши данные показывают, что в формамиде возможно образование схожих структур. Это может быть подтверждено расчетом численной характеристики тетраэдричности T координационных симплексов [12] для воды и ФА:

$$T = \left(\sum_{i=1}^4 \frac{|a_i - \langle a \rangle|}{4 \langle a \rangle} + \sum_{j=1}^6 \frac{|b_j - \langle b \rangle|}{6 \langle b \rangle} \right) \times 100\%, \quad (4)$$

где b_j – длина ребра у координационного симплекса, а a_i – расстояние между центральной молекулой и молекулой i в вершине симплекса. Эта характеристика позволяет количественно описать среднее искажение возникающих в жидкости структур координационного симплекса по сравнению с идеальным тетраэдрическим координационным симплексом, когда одна молекула располагается в центре идеального тетраэдра, четыре других в его вершинах. Оказывается, что в жидком формамиде образуются тетраэдры, среднее искажение которых лишь на 5% больше, чем среднее искажение тетраэдров воды.

Структура жидкого ДМФА

Сетка водородных связей является определяющим фактором структуры жидкого ФА, поэтому описание его структуры легко проводить в терминах геометрических характеристик сетки водородных связей; ДМФА является типичным апротонным дипольным растворителем, и подобное описание к нему не применимо. Видимо, это является одной из причин того, что имеющиеся в литературе мнения о характере доминирующих межмолекулярных взаимодействий и структуре жидкого ДМФА очень противоречивы (несмотря на то, что количество опубликованных экспериментальных исследований очень велико). Природа взаимодействия ближайших молекул ДМФА обсуждается многими авторами исходя из образования донорно-акцепторной связи $-N\cdots O=$ или с участием формильного протона $H(f)$ [29, 30], слабого химического [31] и ван-дер-ваальсова взаимодействий [32]. Большинство же авторов склоняются к тому, что преобладающим фактором являются диполь-дипольные взаимодействия.

В ряде работ утверждается, что в жидком ДМФА вообще отсутствует какой-либо локальный порядок. Такой вывод был в частности сделан по данным исследования ДМФА методом рентгеновской дифракции [28] на основании того факта, что авторы не наблюдали сколько-нибудь значительных пиков радиальной функции распределения на расстояниях меньших 0.3 нм. Аналогичный вывод сделан на основе расчета константы димеризации по данным измерения диэлектрической проницаемости раствора ДМФА– CCl_4 [33]. Тем не менее, в большинстве работ обсуждается наличие локального порядка в структуре жидкого ДМФА в виде линейных ассоциатов [29, 30, 32], циклических ассоциатов [6, 9, 34], или их комбинации [35, 36].

Рассчитанные нами радиальные функции распределения для жидкого ДМФА (рис. 1а) имеют очень сложный характер и свидетельствуют, с одной стороны, о значительной степени упорядоченности локальной структуры жидкого ДМФА, но, с другой стороны, не позволяют отдать предпочтение какому-либо одному типу ориентации ближайших молекул друг относительно друга. Положения основных пиков радиальных функций распределения $g_{OO}(r)$, $g_{CC}(r)$, $g_{NN}(r)$, $g_{CN}(r)$, $g_{CO}(r)$ и $g_{NO}(r)$ (табл. 3) получаются близкими к тому, что дает моделирование с потенциалом OPLS [6] и его модификациями [9, 10, 11]. Исходя из этого, подтверждается предположение, сделанное ранее Йоргенсенем [8], что на близких расстояниях преобладают так называемые “stack”-конфигурации димеров ДМФА, когда одна молекула располагается в параллельной плоскости над другой так, что вектора дипольных моментов оказываются антипараллельными. Действительно, такая струк-

тура димера очень выгодна энергетически, поскольку в этом случае и диполь-дипольные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия вносят свой вклад в стабилизацию димера. Нам представляется, что структура описанной конфигурации может быть уточнена, и в действительности в “stack”-конфигурации молекулы ДМФА сдвинуты друг относительно друга. Именно поэтому углероды соседних молекул оказываются ближе друг к другу, чем азоты.

Первые максимумы радиальных функций распределения $g_{OMe(c)}(r)$ и $g_{OMe(t)}(r)$ на расстояниях <0.33 нм отмечаются как для потенциала OPLS, так и в нашем моделировании. Эти максимумы свидетельствуют о возникновении линейных димеров ДМФА, когда кислород одной молекулы оказывается вблизи метильной группы другой. Очевидно, что при этом расстояние между центрами молекул будет больше, чем в “stack”-конфигурации. Угол между направлениями дипольных моментов соседних молекул варьирует в широких пределах около 0 град, что отражается в свою очередь на ДКФ (рис. 2). Сравнение координационных чисел показывает, что более выгодными в этом случае оказываются контакты $O-Me(t)$, чем $O-Me(c)$, очевидно из-за эффектов экранировки электростатических зарядов.

Формильный протон не включается в рассмотрение потенциалом OPLS, так как группа CN рассматривается этой моделью, как объединенный центр взаимодействия. Между тем, радиальные функции распределения для формильного протона указывают на выраженную локальную структуру вблизи этого атома. Кроме того, наше МД-моделирование с новым квантовохимическим потенциалом дает отличие в деталях радиальных функций распределения от результатов, полученных с потенциалом OPLS, например, двойной пик радиальных функций распределения $g_{NN}(r)$ и $g_{CN}(r)$. Все это, на наш взгляд, однозначно указывает на высокую вероятность возникновения линейных димеров, в которых кислород одной молекулы находится вблизи формильного протона другой молекулы.

Можно предположить, что в линейных димерах всех типов взаимная ориентация молекул может варьировать в значительно более широких пределах, чем в “stack”-димерах. Это следует из ДКФ, значения которой указывают на сильные корреляции направлений дипольных моментов на малых расстояниях и слабые корреляции на больших расстояниях. Это же предположение подтверждается расчетом распределений соседних молекул по углам между плоскостями, в которых они расположены (рис. 3). Для “stack”-конфигураций это распределение достаточно узкое и имеет хорошо выраженный максимум с отклонением около 30 град от строго параллельного располо-

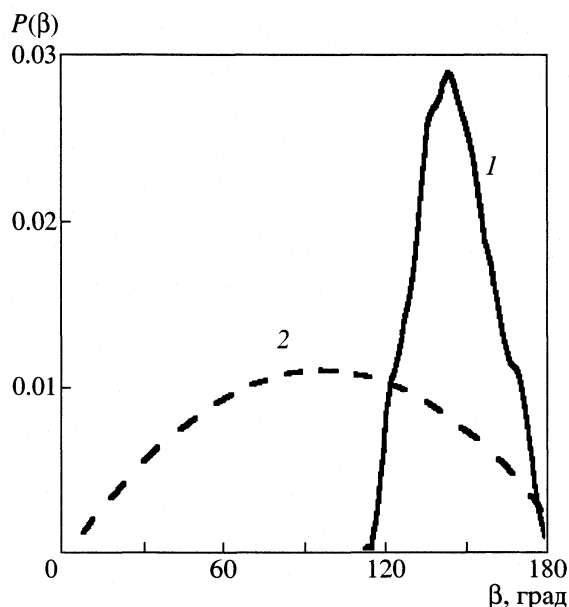


Рис. 3. Распределения соседних молекул по углам β между их плоскостями для "stack"- (1) и линейных (2) димеров.

жения плоскостей. Для линейных димеров, напротив, наблюдается широкая вариация взаимного расположения плоскостей молекул без явно выраженной преимущественной конфигурации. Расчет энергии взаимодействия молекул в линейных и "stack"-димерах показывает, что последние в среднем на 5 кДж/моль энергетически более выгодны.

Таким образом, можно сделать вывод, что в жидком ДМФА присутствуют два основных типа ассоциатов: во-первых, "stack"-конфигурации с антипараллельными дипольными моментами, которые образуются на расстояниях < 0.4 нм между центрами молекул; во-вторых, линейные конфигурации типа О–Ме(т), О–Ме(с) и О–Н(ф) на больших расстояниях, в которых взаимная ориентация молекул варьирует в широких пределах. Большинство молекул ДМФА одновременно участвуют в ассоциатах обоих типов. Схематично можно описать структуру жидкого ДМФА, как совокупность "stack"-димеров, которые связаны с соседними "stack"-димерами посредством линейных связей О–Ме(т), О–Ме(с) и О–Н(ф).

Таким образом, на основе квантово-химических расчетов в приближении Хартри–Фока с использованием базиса 6-311G(d,p) построен новый потенциал для моделирования жидкого ДМФА.

Проведено классическое МД-моделирование ДМФА, которое показало, что новый квантово-химический потенциал дает уточненную картину локальной структуры жидкости по сравнению с результатами, получаемыми с потенциалом OPLS. Рассчитаны характеристики структуры ДМФА и

проведено сравнение их со структурными свойствами жидкого ФА, полученными ранее. Показано, что структуру ФА определяют водородные связи амидных протонов с карбонильным кислородом, а структуру ДМФА диполь-дипольные взаимодействия.

Структура жидкого ФА очень схожа со структурой жидкой воды и может быть представлена, как объемная разветвленная сетка водородных связей, со значительной вариацией геометрии отдельных связей. Структуру жидкого ДМФА схематично можно описать, как совокупность циклических димеров, в которых молекулы расположены одна над другой, причем эти димеры соединяются между собой посредством линейных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32973а и № 9903-32064а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.
2. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation in Chemical Physics. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.
3. Kessler Y.M., Puhovski Y.P., Kiselev M.G., Vaisman I.I. Chemistry of Nonaqueous Solutions: Current Progress / Eds. by G. Mamantov, A.I. Popov. N.Y.: VCH Publishers, 1994. P. 307–373.
4. Hagler A.T., Huler E., Lifson S. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5327.
5. Nemenoff R.A., Snir J., Sheraga H.A. // J. Chem. Phys. 1978. V. 82. P. 2504.
6. Jorgensen W.L., Swenson C.J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 567.
7. Puhovski Y.P., Rode B.M. // Chem. Phys. 1995. V. 190. P. 61.
8. Sagarik K., Alrichs R. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 5117.
9. Essex J.W., Jorgensen W.L. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 17956.
10. Gao J., Puvelites J.J., Hahibollazadeh D. // Ibid. 1996. V. 100. P. 2689.
11. Chalaris M., Samios J. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 5881.
12. Puhovski Y.P., Rode B.M. // Ibid. 1997. V. 107. P. 6908.
13. Puhovski Y.P., Rode B.M. // Chem. Phys. 1997. V. 222. P. 43.
14. Sagarik K., Pongpituk V., Chaiyapongs S., Sisot P. // Ibid. 1991. V. 156. P. 439.
15. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989.
16. Bondi A. // J. Chem. Phys. 1964. V. 68. P. 441.
17. Landolt-Börnstein. Numerical data and relationships in science and technology / Ed. by K.-H. Hellwege. Berlin: Springer Verlag, 1977. V. 1b.

18. Berendsen H.J., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F. et al. // J. Phys. Chem. 1984. V. 85. P. 3684.
19. Hockney R.W. // Methods Comput. Phys. 1970. V. 9. P. 136.
20. Ciccotti G., Ferrario M., Ryckaert J.-P. // Mol. Phys. 1982. V. 47. P. 1253.
21. Barker J.A., Watts R.O. // Ibid. 1973. V. 26. P. 789.
22. Сахаров Д.В. Динамика ионов и структура растворов электролитов в N,N-диметилформамиде при различных температурах: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Иваново, 2000.
23. Nippler M., Hertz H.G. // Z. Physik. Chem. 1992. B. 42. S. 227.
24. Desando R.J., Brown G.H. // J. Chem. Phys. 1968. V. 72. P. 1088.
25. Ohtaki H., Funaki A., Rode B.M., Reibneger G.J. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 2116.
26. Kalman E., Serke I., Palinkas G. et al. // Z. Naturforsch. 1983. B. 38. S. 231–236.
27. Wiesmann F.J., Zeidler M.D., Bertagnolli H., Chieux P. // Mol. Phys. 1986. V. 57. P. 275.
28. Ohtaki H., Iton S., Yamaguchi I. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 3406.
29. Rabinowitz M., Pines A. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1585.
30. Gurunadham G., Thyagarajan G. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1982. V. 20. P. 886.
31. Галиярова Н.М., Шахпаронов М.И. Физика и физикохимия жидкостей / Под ред. М.И. Шахпаронова. М.: МГУ, 1980. Вып. 4. С. 57–74.
32. Konrat R., Sterk H. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1291.
33. Kopenci M.M., Laub R.J., Perkovic D.M. // Ibid. 1981. V. 85. P. 1595.
34. Yashonath S., Rao C.N.R. // Chem. Phys. 1991. V. 155. P. 351.
35. Перелыгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1996.
36. Radnai T., Iton S., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. P. 3845.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.145.2+531.756

МЕЖЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ БЛАГОРОДНЫЙ ГАЗ–H₂O(D₂O)–БРОМИД КАЛИЯ ПО ДАННЫМ О РАСТВОРИМОСТИ АРГОНА И КРИПТОНА

© 2002 г. В. Г. Баделин, Е. В. Иванов, В. К. Абросимов, Е. Ю. Лебедева

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Измерена растворимость криптона при 0.1 МПа и 278.15–318.15 К в Н/Д-изотопозамещенных водных растворах бромида калия в широкой области составов. На основании полученных данных рассчитаны параметры Сеченова растворимости газа и коэффициенты вириального разложения Мак-Миллана–Майера, представляющие вклады в термодинамические функции сольватации криптона, связанные с парными межмолекулярными взаимодействиями газ–бромид калия. Проведено сопоставление полученных данных с найденными ранее аналогичными характеристиками для аргона, а также с объемными свойствами систем вода (тяжелая вода) – бромид калия. Обнаружены корреляции между изотопными эффектами в предельных парциальных молярных объемах электролита и в термодинамических параметрах сольватации благородных газов. Установлено, что в области температур ~300 К стехиометрическая смесь ионов $[K^+ + Br^-]$ оказывает приблизительно одинаковое общее влияние на структуры Н/Д-изотопомеров воды. Предположена возможность использования аргона в качестве структурочувствительного зонда.

Исследование термодинамических параметров трехкомпонентной системы вода–неполярный газ–электролит представляет интерес как с точки зрения выяснения роли межчастичных взаимодействий в солевых эффектах растворимости, так и для предсказания зависимости различных равновесных характеристик жидких растворов от температуры и давления.

Изучение солевых эффектов, проявляющихся в изменении растворимости благородных газов, имеет и самостоятельное значение, поскольку позволяет получить важную информацию о структуре воды и водных растворов [1–5]. Во многом это определяется особенностями гидратации благородных газов, обусловленными чрезвычайно низкой предельной концентрацией ($\sim 10^{-5}$ – 10^{-4} мол. доли) их слабополяризуемых одноатомных молекул в водной среде. Согласно [2, 5], указанное обстоятельство позволяет использовать благородные газы в качестве своеобразного зонда при исследовании структурных преобразований растворителя под влиянием изменений состава (водно-электролитного раствора) и температуры. В этой связи особый интерес представляет применение метода Н/Д-изотопного замещения.

Данная работа продолжает исследования термодинамики межчастичных взаимодействий в растворах благородных газов [1, 2]. На основании экспериментальных данных по растворимости криптона и аргона [2] в растворах бромида калия в обычной и тяжелой водах при различных температурах проведена сравнительная оценка термо-

динамических параметров взаимодействий между компонентами исследуемых тройных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромид калия (“ос.ч”) сушили в течение 2 суток в вакууме при ~420 К и хранили в вакуум-эксикаторе над слоем P₂O₅. Воду природного изотопного состава предварительно деионизировали, обрабатывали перманганатом калия и затем дважды перегоняли. Удельная электрическая проводимость бидистиллята $\kappa \approx 1.3$ мкСм см⁻¹. Тяжелую воду (“Изотоп”, С.-Пб, $\kappa \approx 1.0$ мкСм см⁻¹) подвергали денсиметрическому контролю на содержание дейтерия (x_D), которое с учетом данных о плотности D₂O ($x_D = 100$ ат. %) при различных температурах [6] соответствовало 99.82 ± 0.01 ат. %. Растворы бромида калия в Н/Д-изотопомерах воды готовили гравиметрически из дегазированных компонентов. Концентрацию соли варьировали в пределах $0.05 < c_{sm, A2} < 1.5$, где $c_{sm, A}$ – сольвомоляльная концентрация (или сольвомоляльность¹) растворенного вещества. Как было показано в [5], использование шкалы сольвомоляльности имеет принципиально важное значение для интерпрета-

¹ Сольвомоляльность [5, 7] – рациональный безразмерный параметр состава раствора, вычисляемый по формуле: $c_{sm, Ai} = 55.50843 n_{Ai} / n_L$, где n_{Ai} и n_L – количество вещества растворенного i -го компонента (А) и растворителя (L) соответственно. Множитель 55.50843 (численно равный количеству вещества H₂O в 1 кг воды) введен в качестве нормирующего из соображений удобства, так как в водных растворах $c_{sm, A}$ и $c_{m, A}$ (в числовом выражении) совпадают.

Таблица 1. Растворимость криптона ($c_{sm,A1} \times 10^3$, моль газа/55.50843 моль растворителя) в системах Н/Д-изотопмер воды-бромид калия и различных значениях температуры и $c_{sm,A2}$

$c_{sm,A2}$	278.15 К	288.15 К	298.15 К	308.15 К	318.15 К
H₂O					
0	4.183	3.159	2.500	2.063	1.769
0.05011	4.113	3.110	2.464	2.036	1.748
0.1006	4.044	3.061	2.428	2.008	1.727
1.2003	3.908	2.966	2.359	1.956	1.686
0.5005	3.531	2.699	2.163	1.809	1.571
0.9945	2.995	2.320	1.884	1.598	1.406
1.5090	2.574	2.021	1.663	1.432	1.272
D₂O					
0	4.602	3.438	2.710	2.218	1.902
0.04993	4.521	3.382	2.664	2.188	1.879
0.1009	4.441	3.326	2.628	2.158	1.856
0.2030	4.284	3.218	2.545	2.100	1.811
0.4959	3.859	2.924	2.333	1.942	1.689
0.9986	3.270	2.514	2.033	1.716	1.512
1.5056	2.815	2.195	1.800	1.540	1.373

Примечание. Значение $x_A = c_{sm,A}/(55.50843 + c_{sm,A2})$.

ции термодинамических функций переноса (в том числе изотопных эффектов), поскольку при переходе от одного растворителя (Н-изотомера) к другому (D-изотопмеру) сохраняется постоянным отношение числа частиц растворителя и растворенного вещества.

Растворимость криптона (A1) со степенью чистоты 99.9978 об. % в водных растворах KBr (A2) при 278.15 К–318.15 К (с шагом 10 К) была измерена волюмоманометрическим методом на микрогазометрической установке [8, 9]. Давление газообразного Kr всегда составляло 101325 Па. Для выражения концентрации насыщенного раствора

газа (т.е. его растворимости) также использовалась шкала сольвомолярности:

$$c_{sm,A1} = \beta_{A1}(55.50843M_L + c_{sm,A2}M_{A2})/[V_{A1}^*(\text{н.у.})\rho_{L,A2}]. \quad (1)$$

Здесь β_{A1} – концентрационный коэффициент абсорбции Бунзена, не зависящий (по определению) от равновесного состава парогазовой смеси над раствором [9, 10]; M_L и M_{A2} – молярные массы растворителя [H₂O (L_H) или D₂O (L_D)] и соли соответственно; V_{A1}^* (н.у.) – реальный молярный объем газа при нормальных условиях ($V_{Kr}^* = 22388 \text{ см}^3/\text{моль}$ [11]); $\rho_{L,A2}$ – плотность раствора, где $L \equiv L_H$ или L_D . Численные значения плотности были заимствованы из работы [12].

Данные о растворимости Kr в системах H₂O–KBr и D₂O–KBr представлены в табл. 1.

Зависимость растворимости газа $c_{sm,A1}$ от концентрации электролита $c_{sm,A2}$ аппроксимировалась уравнением

$$\ln c_{sm,A1} = \ln c_{sm,A1}^* - \ln c_{sm,A1}^* = \sum_{i=1}^n a_i c_{sm,A2}^i, \quad (2)$$

где $c_{sm,A1}^*$ – растворимость криптона в чистых L_H или L_D .

Проведенный регрессионный анализ показал, что в изученном диапазоне $c_{sm,A2}$ указанная концентрационная зависимость растворимости газа адекватно описывается уравнением (2) при $n = 2$ со среднеквадратичной погрешностью аппроксимации $\sigma_{0.95} \leq 0.004$. В уравнении (2) a_1 имеет смысл стандартного параметра Сеченова $K_S^\ominus$ растворимости криптона в водно-электролитной системе данного изотопного состава [1]. Численные значения $K_S^\ominus$ приведены в табл. 2, в которую для сравнения включены также данные $K_S^\ominus$ для систем H₂O (D₂O)–Ar–KBr, полученные ранее [2, 4].

Таблица 2. Стандартные параметры солевого эффекта Сеченова ($K_S^\ominus$) растворимости Ar и Kr в системах H₂O(D₂O)–KBr

T, К	H ₂ O–Ar	D ₂ O–Ar	H ₂ O–Kr	D ₂ O–Kr
278.15	0.334 ± 0.016	0.348 ± 0.012	0.352 ± 0.009	0.369 ± 0.006
288.15	0.297 ± 0.014	0.304 ± 0.010	0.328 ± 0.009	0.340 ± 0.005
298.15	0.263 ± 0.014	0.265 ± 0.009	0.303 ± 0.008	0.312 ± 0.004
308.15	0.233 ± 0.019	0.230 ± 0.012	0.277 ± 0.007	0.282 ± 0.004
318.15	0.207 ± 0.022	0.200 ± 0.014	0.249 ± 0.005	0.252 ± 0.004

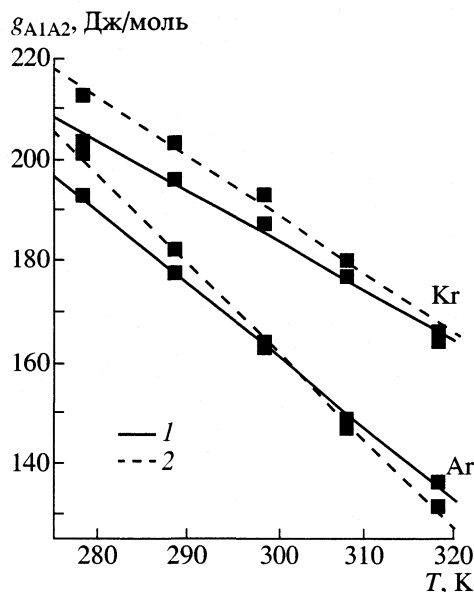


Рис. 1. Параметры g_{A1A2} парного межмолекулярного взаимодействия Ar(Kr)–KBr в H_2O (1) и D_2O (2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно [1, 2], выражаемое уравнением (2) изменение растворимости неэлектролита (A1) в тройной системе при изменении концентрации другого компонента (электролита A2) можно выразить через изменение энергии Гиббса процесса переноса одного моля A1 из стандартного² раствора в чистом L в стандартный относительно состояния A1 раствор $[L + A2]$:

$$\Delta_{tr} G^\circ(A1, L \rightarrow L + A2) = -RT \sum_{i=1}^n a_i c_{sm, A2}^i. \quad (3)$$

При малых значениях $c_{sm, A2}$ имеем

$$\Delta_{tr} G^\circ(A1, L \rightarrow L + A2) = -RT a_1 c_{sm, A2}. \quad (4)$$

Концентрационные зависимости термодинамических функций переноса несут информацию о межчастичных взаимодействиях в многокомпонентных жидкофазных системах [14]. Количественная оценка параметров взаимодействия между частицами растворенных веществ, как правило, основывается на использовании теории МакМиллана–Майера.

Согласно этой теории и в соответствии с выводами [15], изменение энергии Гиббса при переносе $n_1 = c_{sm, A1}$ молей неэлектролита из чистого растворителя ($n_L = 55.50843$ моль) в раствор, содержащий $n_2 = c_{sm, A2}$ молей электролита, можно

² Под стандартным понимается гипотетический раствор единичной концентрации со свойствами бесконечно разбавленного (идеального) раствора [13].

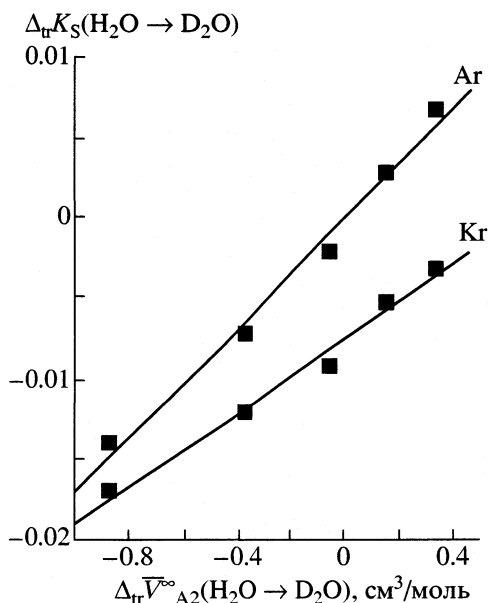


Рис. 2. Корреляция между изменениями параметров Сеченова растворимости благородных газов и предельных парциальных молярных объемов электролита при дейтерозамещении в тройной системе вода–Ar(Kr)–KBr.

выразить в виде вириального разложения в ряд по степеням $c_{sm, A2}$:

$$\Delta_{tr} G(A1, L \rightarrow L + A2) = 2v g_{A1A2} c_{sm, A2} + 6v g_{A1A1A2} c_{sm, A1}^2 c_{sm, A2} + 3v g_{A1A2A2} c_{sm, A1} c_{sm, A2}^2 + \dots \quad (5)$$

Здесь v – число ионов, образующих молекулу электролита, а g_{A1A2} , g_{A1A1A2} , g_{A1A2A2} – энергетические параметры парных и тройных взаимодействий растворенное вещество – растворенное вещество, отражающие появление новых источников неидеальности при образовании тройной системы.

Для стандартного состояния высшие члены разложения (5) стремятся к нулю, поэтому

$$\Delta_{tr} G^\circ = 2v g_{A1A2} c_{sm, A2}. \quad (6)$$

Из уравнений (4) и (6) следует, что

$$g_{A1A2} = -RT a_1 / 2v = -RT K_S^\circ / 2v. \quad (7)$$

Параметры g_{A1A2} для систем $H_2O(D_2O)$ –Ar(Kr)–KBr, рассчитанные по уравнению (7) с использованием данных табл. 2, приведены на рис. 1 в зависимости от температуры.

Величины g_{A1A2} связаны с интегралами Кирквуда–Баффа (B_{ij}^*) соотношением

$$g_{A1A2} = (RT/V_L) [N_0 (B_{A1A2}^* - B_{A1L}^* - B_{A2L}^*) - RT \beta_{T,L}]. \quad (8)$$

Таблица 3. Предельные парциальные молярные объемы бромида калия ($\bar{V}_{A2}^\infty$, (см³/моль) в H/D-изотопомерах воды [12] при различных температурах

Система	278.15 K	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
H ₂ O–KBr	31.01 ± 0.12	32.55 ± 0.13	33.57 ± 0.14	34.29 ± 0.15	34.73 ± 0.14
D ₂ O–KBr	30.14 ± 0.04	32.17 ± 0.08	33.51 ± 0.10	34.43 ± 0.12	35.06 ± 0.17

Здесь B_{ij}^* – вклады, характеризующие взаимодействие одной молекулы сорта i с одной молекулой сорта j в бесконечно разбавленном растворе, N_0 – постоянная Авогадро, β_T – изотермическая сжимаемость L , V_L – объем 1 кг L .

Вклад $RT\beta_{T,L}$ невелик, и им обычно пренебрегают. Это позволяет (в соответствии с выводами [16]) представить коэффициенты g_{A1A2} в виде алгебраической суммы трех слагаемых:

$$g_{A1A2} = G_{A1A2}^\# - (G_{A1L}^\# + G_{A2L}^\#), \quad (9)$$

где $G_{ij}^\# = (RT/V_L)N_0B_{ij}^*$ – функции, характеризующие энергию Гиббса парных взаимодействий частиц i – j . Из формулы (9) следует, что вириальный коэффициент g_{A1A2} фактически отражает взаимодействия молекул газа не только с ионами в растворе, но и с молекулами растворителя. С этой точки зрения, большие положительные значения g_{A1A2} нельзя рассматривать только как свидетельство сильного отталкивания между частицами благородного газа и ионами. Скорее, это является результатом значительного отрицательного вклада $G_{A2L}^\#$ обусловленного взаимодействием ионов с водой, т.е. их гидратацией. Указанное взаимодействие как бы уменьшает относительную долю растворителя, структура которого “приспособлена” для внедрения молекул неполярного газа, что и приводит в конечном итоге к эффекту высаливания.

Вклад $G_{A1L}^\# \ll G_{A2L}^\#$, но тоже отрицателен по знаку. Учитывая особую природу гидратации молекул неполярного газа, можно сделать вывод, что вклад $G_{A1L}^\#$, в отличие от $G_{A2L}^\#$ и $G_{A1A2}^\#$, сильно зависит от структуры растворителя, природы газа и температуры. При понижении температуры, переходе от H₂O к D₂O и увеличении полярности молекул газа (что усиливает их взаимодействие с молекулами растворителя по сольватационному механизму [5, 17]) величина $G_{A1L}^\#$ будет принимать все более отрицательные значения. В итоге величины g_{A1A2} при уменьшении температуры, как это видно из рис. 1, становятся все более положительными.

Необходимо также учитывать и то, что при дейтерировании воды и при снижении температу-

ры отрицательная гидратация ионов K⁺ и Br[–] усиливается [5], и атомам Ar и Kr относительно легче стабилизировать более лабильную структуру воды, разрушенную такими ионами [2].

Заметим, что вклад $G_{A1A2}^\#$, по-видимому, относительно невелик и положителен. Этот вывод основывается на данных работ [15, 18], в которых показано, что перекрывание сфер гидратации, общих для гидрофобных и гидрофильных частиц, приводит к отталкиванию (взаимному высаливанию).

На рис. 2 представлены корреляции между изменениями предельного парциального молярного объема KBr $\Delta_{\text{т}} \bar{V}_{A2}^\infty (L_H \rightarrow L_D)$ и параметра Сеченова $\Delta_{\text{т}} K_S^\phi (L_H \rightarrow L_D)$.

Видно, что изотопные эффекты $\Delta_{\text{т}} \bar{V}_{\text{KBr}}^\infty (300 \text{ K}) \approx 0$ и $\Delta_{\text{т}} K_S^\phi (\text{Ar}) \approx 0$. Этот результат находится в полном согласии с ранее сделанным выводом о том, что стехиометрическая смесь ионов [K⁺ + Br[–]] при ~300 K оказывает приблизительно одинаковое общее влияние на структуры H₂O и D₂O [12], и подтверждает возможность использования аргона в качестве структурочувствительного зонда. Криптон, напротив, таковым быть не может, так как его молекулы способны к заметному взаимодействию с растворителем с образованием достаточно устойчивых водных структур [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абросимов В.К., Чумакова Р.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 994.
2. Баделин В.Г., Абросимов В.К. // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 418.
3. Лященко А.К., Борина А.Ф. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 12. С. 978.
4. Абросимов В.К., Баделин В.Г., Крестов Г.А. // Там же. 1980. Т. 21. № 4. С. 131.
5. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др. Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 264 с.
6. Kell G.S. // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. № 1. P. 97.
7. Крестов Г.А., Абросимов В.К. // Термодинамика и строение растворов. Межвуз. сб. Иваново: ИХТИ, 1976. Вып. 3. С. 13.

8. Страхов А.Н., Кудрявцев С.Г., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 7. С. 1801.
9. Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н. и др. Экспериментальные методы химии растворов: денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы. М.: Наука, 1997. 351 с.
10. Абросимов В.К. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 3. С. 598.
11. Battino R. // Fluid Phase Equil. 1984. V. 15. № 1. P. 231.
12. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 6. С. 1074.
13. Standard Quantities in Chemical Thermodynamics // Pure Appl. Chem. 1994. V. 66. № 3. P. 533.
14. Perron G., Joly D., Desnoyers J.E. et al. // Canad. J. Chem. 1978. V. 56. № 3. P. 552.
15. Desnoyers J.E. // Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. P. 1469.
16. Cheek Ph. L., Lilley T.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. Vol. 84. № 6. P. 1927.
17. Абросимов В.К., Иванов Е.В., Ефремова Л.С., Лебедева Е.Ю. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 631.
18. Desnoyers J.E., Joliceur C. // Modern aspects of electrochemistry / Ed. by J.O.-M. Bockris, B.E. Conway. N.Y.: Plenum Press, 1969.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК (532.13+533.2):541.8

АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ
И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ
ВОДА–ИЗОПРОПАНОЛ–МЕТИЛЭТИЛКЕТОН© 2002 г. **Г. М. Дакар**, О. В. Гринева

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

Выполнен анализ концентрационных зависимостей адиабатической сжимаемости, вязкости и энтропии активации вязкого течения в системе вода–изопропанол–метилэтилкетон в интервале температур 20–35°C. Обнаружены интересные особенности этих свойств в области малого содержания неводных компонентов, которые объяснены аддитивностью клатратообразования в разбавленных тройных водных растворах неэлектролитов, т.е. сосуществованием клатратоподобных структур, характерных для бинарных водных растворов каждого из двух неэлектролитов.

Данная работа продолжает исследования строения разбавленных водных растворов неэлектролитов, а также систем вода–неэлектролит(ы)–электролит [1–5]. Как известно [3], некоторые физико-химические свойства (например, адиабатическая сжимаемость, интенсивность молекулярного рассеяния света) бинарных водных растворов ряда неэлектролитов (низших спиртов, амидов и др.) имеют определенные особенности в области малого (обычно до 15 мол. %) содержания неводного компонента. Следует отметить, что в одной и той же системе составы, соответствующие “особым” точкам, для разных свойств несколько отличаются друг от друга, однако, совокупность имеющихся данных позволяет предположить клатратоподобное строение разбавленных водных растворов указанных неэлектролитов.

Подробное изучение адиабатической сжимаемости ряда бинарных водных растворов неэлектролитов было проведено Эндо [6, 7], который, опираясь на собственные и литературные данные, показал, что в определенном интервале температур концентрационные зависимости адиабатической сжимаемости ($\beta_s = 1/\rho v^2$, где ρ – плотность, v – скорость звука), полученные при разных температурах, пересекаются в точке, называемой в наших работах точкой инверсии (в этой точке изменяется знак температурного коэффициента сжимаемости с отрицательного (как для воды) на положительный (как для органических жидкостей)). Существование точки инверсии свидетельствует об образовании достаточно жесткой структуры, устойчивой, как было показано [1–3, 5], при добавлении сильного электролита (например, хлорида натрия или калия). Тот факт, что состав растворов в точке ин-

версии близок к составу соответствующих твердых клатратных гидратов (если они известны), и позволяет предположить наличие в растворе клатратоподобных структур.

Исследование энтропии активации вязкого течения ($\Delta S^\ddagger$) показало [3–5], что с ростом содержания неэлектролита в бинарных водных растворах значение $\Delta S^\ddagger$ резко увеличивается и проходит через максимум, положение которого несколько смещено относительно точки инверсии в сторону больших концентраций неэлектролита. Согласно теории Эйринга о вязкости [8], величина $\Delta S^\ddagger$ тем больше, чем сильнее структурирована жидкость, и таким образом, описанный характер изменения

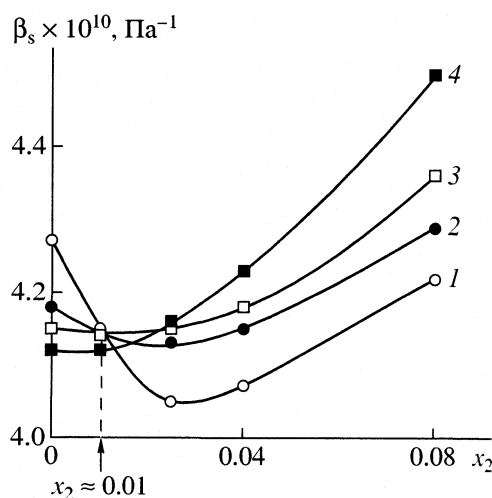


Рис. 1. Изотермы адиабатической сжимаемости (β_s) для системы вода–изопропанол–метилэтилкетон как функции концентрации изопропанола (x_2) при $x_3 = 0.03$ и различных температурах: 1 – 20, 2 – 25, 3 – 30, 4 – 35°C.

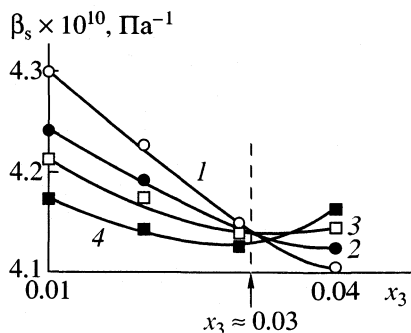


Рис. 2. Изотермы адиабатической сжимаемости (β_s) для системы вода–изопропанол–метилэтилкетон как функции концентрации метилэтилкетона (x_3) при малой доле изопропанола $x_2 = 0.01$; 1–4 см. рис. 1.

$\Delta S^\ddagger$ согласуется с гипотезой об образовании клатратоподобных структур.

Естественно возникает вопрос: наблюдаются ли подобные особенности (наличие точки инверсии, максимум на концентрационной зависимости $\Delta S^\ddagger$) в разбавленных водных растворах, содержащих два неэлектролита? В работе [1] была предложена аддитивность клатратообразования в тройных системах вода–неэлектролит А–неэлектролит Б: если каждый из неэлектролитов формирует в бинарных водных растворах клатратоподобную структуру, то в тройной системе при малых концентрациях неводных компонентов аддитивно образуются и сосуществуют две разные клатратоподобные структуры. В случае аддитивного клатратообразования в тройной системе должно наблюдаться множество точек инверсии, а состав растворов, соответствующих этим точкам, должен удовлетворять соотношению

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = [(1 - x_{\text{inv}}^{\text{A}})/x_{\text{inv}}^{\text{A}}]x_{\text{A}} + [(1 - x_{\text{inv}}^{\text{B}})/x_{\text{inv}}^{\text{B}}]x_{\text{B}}, \quad (1)$$

которое описывает баланс воды в тройной системе ($x_{\text{H}_2\text{O}}$, x_{A} , x_{B} – мольные доли компонентов в точке инверсии тройной системы, $x_{\text{inv}}^{\text{A}}$ и $x_{\text{inv}}^{\text{B}}$ – мольные доли неэлектролитов А и Б в точках инверсии бинарных систем).

Для проверки этого предположения были исследованы системы вода–втор–бутанол–ацетон [4] и вода–изопропанол–ацетон [5], а также вода–изопропанол–метилэтилкетон (настоящая работа). Отметим, что все неэлектролиты, входящие в состав указанных тройных систем, формируют в разбавленных бинарных водных растворах клатратоподобные структуры при x_{inv} (мол. доли) = 0.06 [6], 0.04, 0.04 [2] и 0.025 [4] для ацетона, метилэтилкетона, изопропанола и втор–бутанола соответственно.

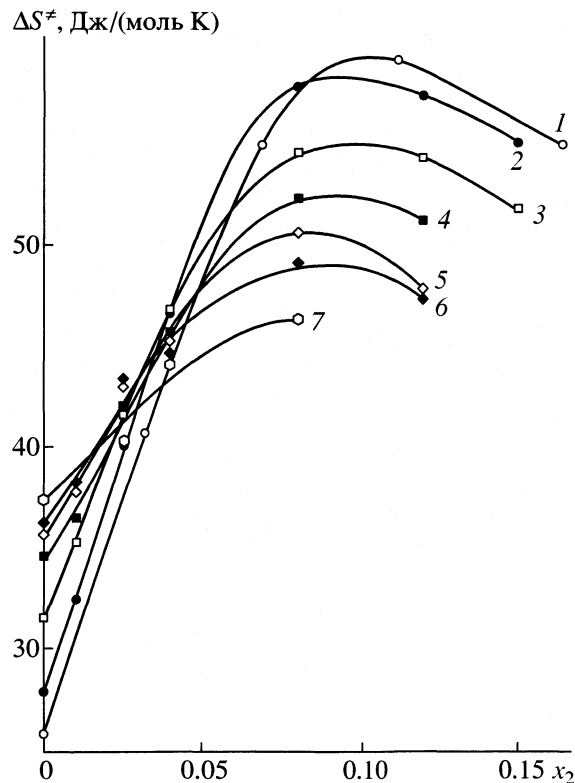


Рис. 3. Зависимости энтропии активации вязкого течения ($\Delta S^\ddagger$), рассчитанной в интервале температур 20–25°C для системы вода–изопропанол–метилэтилкетон, от концентрации изопропанола (x_2) при различных значениях мольной доли метилэтилкетона x_3 : 1 – 0 [9], 2 – 0.01, 3 – 0.02, 4 – 0.03, 5 – 0.04, 6 – 0.05, 7 – 0.06.

В работах [4, 5] нами выполнен анализ концентрационных зависимостей адиабатической сжимаемости в тройных системах при фиксированном содержании кетона и обнаружено, что если оно не превышает некоторого значения, то зависимости β_s , полученные при температурах 20–35 или 20–30°C, пересекаются в одной точке. Иными словами, действительно наблюдается множество точек инверсии, причем состав растворов в них удовлетворяет соотношению (1) в пределах погрешности эксперимента. В настоящей работе, анализируя концентрационные зависимости β_s , мы обнаружили, что указанная особенность наблюдается не только при фиксированном содержании кетона (рис. 1), но и при фиксированном содержании изопропанола (рис. 2). Мы проверили, что это “равноправие” неводных компонентов характерно и для ранее исследованных систем. Данное наблюдение подтверждает предположение о том, что в области малых концентраций неводных компонентов в тройной системе образуются и сосуществуют две разные клатратоподоб-

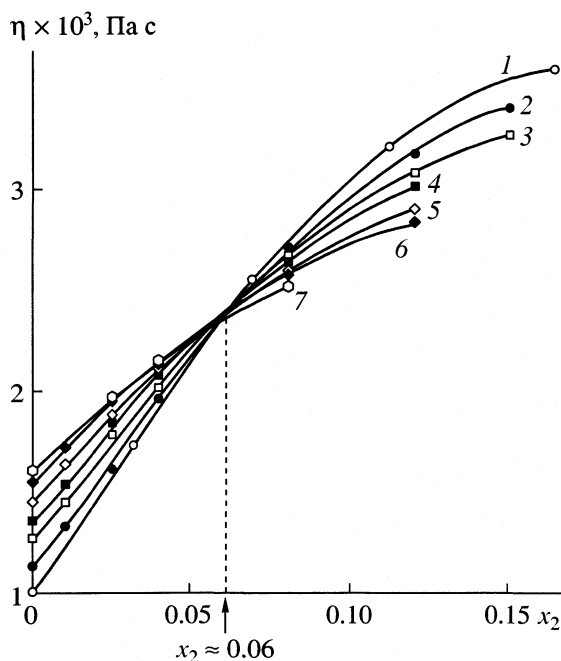


Рис. 4. Зависимости динамической вязкости (η) в системе вода–изопропанол–метилэтилкетон от концентрации изопропанола (x_2) при 20°C и разных значениях x_3 (см. рис. 3).

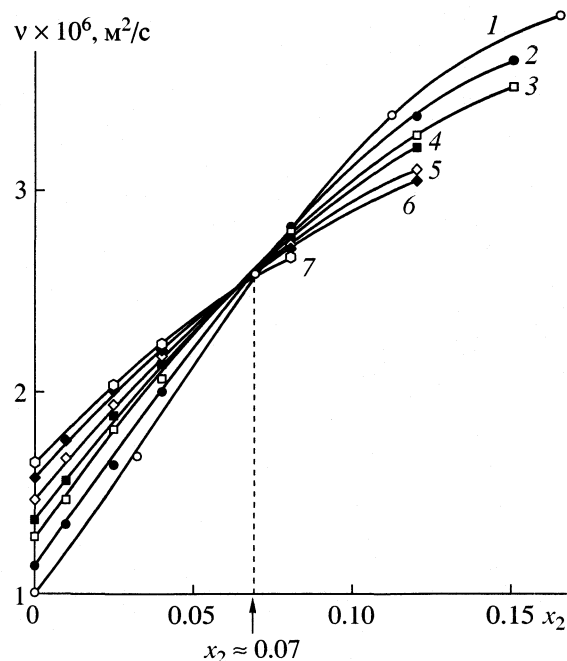


Рис. 5. Зависимости кинематической вязкости (ν) в системе вода–изопропанол–метилэтилкетон от концентрации изопропанола (x_2) при 20°C и различных значениях x_3 (см. рис. 3).

ные структуры, характерные для бинарных водных растворов, и вплоть до точки инверсии молекулы неэлектролитов не взаимодействуют между собой.

В то же время характер изменения энтропии активации вязкого течения при изменении концентрации растворов зависит от того, содержание какого из неэлектролитов мы зафиксируем. При фиксированной мольной доле метилэтилкетона зависимости $\Delta S^\ddagger(x_2)$ проходят через максимум (рис. 3), положение которого немного зависит от мольной доли кетона и несколько смещено относительно точки инверсии тройной системы в сторону больших значений x_2 . Кроме того, кривые $\Delta S^\ddagger(x_2)$ при $x_3 < 0.06$ с удовлетворительной точностью пересекаются в одной точке. При фиксированной мольной доле изопропанола величина $\Delta S^\ddagger$ монотонно изменяется при увеличении x_3 в рассмотренном диапазоне концентраций (в зависимости от x_2 значение $\Delta S^\ddagger$ возрастает при увеличении x_3 , остается примерно постоянным или убывает); кривые $\Delta S^\ddagger(x_3)$ не пересекаются.

Концентрационные зависимости вязкости (и кинематической (ν), и динамической (η)) для ряда бинарных водных растворов неэлектролитов имеют максимум при содержании неводного компонента ~15–35 мол. %, т.е. при концентрациях заметно превосходящих x_{inv} . Однако при анализе концентрационных зависимостей вязкости в тройной системе вода–изопропанол–ацетон [5] были отмече-

ны особенности в области малого содержания неэлектролитов, которые оказались характерны и для исследований в настоящей работе системы вода–изопропанол–метилэтилкетон. Вязкость растворов при некоторой (слабо зависящей от температуры) мольной доле изопропанола остается постоянной при увеличении мольной доли кетона от нуля до ~0.05, иными словами кривые $\eta(x_3)$ и $\nu(x_3)$ с очень хорошей точностью пересекаются в одной точке (рис. 4, 5). Эти особенности концентрационных зависимостей вязкости аналогичны описанным выше особенностям $\Delta S^\ddagger(x_3)$ и $\Delta S^\ddagger(x_2)$, но значения x_2^η и x_2^ν несколько выше, чем $x_2^{\Delta S^\ddagger}$. Примечательно, что величины x_2^η и x_2^ν примерно одинаковы в обеих тройных системах (~6–7 мол. %), т.е. больше x_{inv} в системе вода–изопропанол и приблизительно равны концентрации изопропанола в бинарной системе, при которой наблюдается минимум адиабатической сжимаемости (x_2^β).

Совокупность полученных результатов позволяет предложить следующую схему изменения структуры тройных водных растворов неэлектролитов при увеличении концентрации неводных компонентов в области их малого содержания. При изменении концентрации изопропанола в бинарной и тройных системах от нуля до x_{inv} формируется клатратоподобная структура, каркас кото-

рой образован только молекулами воды. Максимальное количество молекул неэлектролитов, которое может быть включено в эту структуру, определяется концентрацией x_{inv} . При дальнейшем увеличении концентрации спирта молекулы изопропанола встраиваются в водный каркас, и максимальной прочности данная структура достигает при x_2^β . Эта новая структура содержит полости, позволяющие разместиться значительному количеству молекул кетона. При больших концентрациях спирта происходит разрушение клатратоподобной структуры и образуются водно-спиртовые ассоциаты различного строения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32084а и № 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дакар Г.М., Хакимов П.А., Корицова М.Л. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 200.
2. Дакар Г.М., Хакимов П.А. // Там же. 1994. Т. 68. № 6. С. 996.
3. Дакар Г.М., Кораблева Е.Ю. // Там же. 1998. Т. 72. № 4. С. 662.
4. Дакар Г.М. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 656.
5. Дакар Г.М., Гринева О.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 862.
6. Endo H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1973. V. 46. № 4. P. 1106.
7. Endo H. // Ibid. 1973. V. 46. № 6. P. 1586.
8. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
9. Hirata M., Kanai T. // J. Chem. Eng. (Japan). 1958. V. 22. № 3. P. 155.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

537.226.1/541.123.22

СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
И ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЖИДКОСТЕЙ С ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

© 2002 г. А. К. Лященко*, Т. А. Новскова**

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

**Институт радиотехники и электроники, Фрязино

Рассмотрены молекулярно-кинетические и структурные свойства жидкостей с диполь-дипольным взаимодействием (ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид и др.). Предложена модель, в рамках которой процесс ориентационной релаксации связан с поворотом молекул на фиксированные малые или большие углы для случая двух в различной степени упорядоченных подсистем. Для описания спектров поглощения и комплексной диэлектрической проницаемости жидкостей в широком частотном диапазоне ($0\text{--}200\text{ см}^{-1}$) введена схема ограниченных ротаторов/ограниченных ротаторов₂. Показано хорошее согласие экспериментальных и расчетных спектров указанных жидкостей, которые охарактеризованы и сравниваются по их элементарным структурно-кинетическим параметрам.

Рассматриваемые жидкости (диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонитрил (АН), ацетон (АЦ) и фторметан (CH_3F)) удобны для исследования закономерностей вращательного движения и ориентационной структуры жидкости. Это связано с тем, что взаимодействия в них осуществляются главным образом за счет диполь-дипольных сил и в значительно меньшей степени выражены специфические направленные взаимодействия (Н-связь и др.).

Описание динамики и структуры жидкости в течение разных временных интервалов представляет одну проблему общей молекулярно-кинетической теории. В плотном газе и жидкости суммарный объем молекул сопоставим с общим объемом, что приводит к тому, что расстояния свободного пробега становятся сравнимыми с амплитудами колебаний молекул. Кроме того, из-за близости расположения молекул необходимо учитывать эффекты экранирования частиц друг другом [1]. Движение молекул в плотном окружении одних и тех же соседей представляет предельный случай такой экранировки. В этом случае можно принять, что угол 2β отвечает сектору качания, определяющему изменение положения дипольного момента молекулы в жидкости. Рассматриваемое движение соответствует свободному движению между соударениями со стенками прямоугольной потенциальной ямы, задающейся соседними частицами. Если при упругом соударении меняется на противоположное направление и остается постоянной скорость движения частицы, то такое движение молекулы соответствует модели ограниченного ротатора [2], существующего в течение некоторого времени τ_1 между “силь-

ными” соударениями [2, 3]. Это время можно соотнести с временем экранирования частицы в окружении постоянных соседей. Соответственно, их смена происходит через время τ_1 . В результате изменяется как направление движения, так и скорость рассматриваемой частицы $\tau_1 = \tau m$, где τ – среднее время одного пробега частицы между стенками потенциальной ямы в секторе качаний 2β , m – количество таких пересечений сектора за время τ_1 . Среднее суммарное угловое расстояние, пройденное частицей за это время, $\theta = 2\beta m$ зависит от величины угловой скорости. Оно определяется соотношением [3]:

$$\theta = \frac{\tau_1}{\eta} \int_0^\infty p \exp(-p^2) dp^2 / \int_0^\infty \exp(-p^2) dp^2 = \frac{\pi^{1/2} \tau_1}{2 \eta}, \quad (1)$$

где p – нормированная угловая скорость молекулы, $\eta = (I/2k_B T)^{1/2}$, I – момент инерции молекулы. В модели органических ротаторов рассматривается движение линейных молекул. Молекулы рассматриваемых нами жидкостей имеют другую форму. Это симметричные (CH_3F и АН) и несимметричные (АЦ и ДМСО) волчки (относительно направления электрического дипольного момента молекулы μ_0 , поэтому мы используем эффективный момент инерции молекулы $I = 2I_{\perp 1} I_{\perp 2} / (I_{\perp 1} + I_{\perp 2})$, где $I_{\perp 1}$, $I_{\perp 2}$ – моменты инерции относительно осей, перпендикулярных оси симметрии молекулы. В среднем диполь совершает $m = \theta/2\beta$ “либраций”. В случае, когда $m \gg 1$, частица колеблется в потенциальной яме. При $m \leq 1$ ее “время жизни” в этом состоянии меньше, чем время, требующееся для одного пробега между стенками ямы. В общем случае и те, и другие состояния могут суще-

ствовать в жидкостях при разных степенях экранировки и различных температурах.

Выше приведенные соотношения приближенно определяют возможность перехода к геометрическому описанию структуры жидкости, связанному с усреднением центров колебаний частиц (либрационных колебаний в случае ориентационной структуры). Колебательно-усредненная (V) структура ранее рассматривалась в исходной квазикристаллической (или, более точно, псевдокристаллической) трактовке [4, 5], включающей “скачки” и “времена жизни” во временных положениях равновесия. Взамен кристаллоподобного подхода здесь она определяется усреднением позиций частиц в некотором локальном объеме за время экранирования τ_1 , обеспечивающее неизменный характер колебательного движения и постоянство позиции центра колебаний. В терминах единой W -структуры жидкости [6–8] можно разделить V - и V' -структурно-динамические подсистемы:

1) Локальная V структура задается V -частицами, у которых центр колебаний усредняется движениями молекулы в постоянном окружении одинаковых и одних и тех же соседей. За время τ_1 , которое должно быть в несколько раз больше времени τ в сфере радиуса R_1 , вокруг центральной частицы по позициям центров колебаний может быть выделен геометрический полиэдр (или, по крайней мере, центральная V -точка, если R_1 мало). Так или иначе V -позиция геометрически локализована по отношению к остальной системе, поэтому $\beta_1 \approx \text{const}$.

2) В сфере радиуса $R_2 > R_1$ вокруг V -центра реализуется более размытая V' -подсистема, где за время $\tau_2 \leq \tau_1$ экранирование не может быть реализовано столь же полно, как в V -структуре. Эта подсистема характеризуется двумя иногда трудно различимыми типами частиц:

а) I' -частицы находятся вне временных положений равновесия в трансляционном или (и) вращательном диффузионном движении. Такие частицы могут присутствовать в сфере радиуса R_2 . В то же время их нет в сфере радиуса R_1 . Это определяет различие R_1 и R_2 сфер окружения, которые по другим параметрам могут быть частично перекрыты. В таком рассмотрении фактически отсутствуют переходный слой и граница раздела различных подсистем.

б) V' -частицы – это те молекулы, у которых процесс усреднения центров колебаний не всегда может быть реализован в полной мере, колебательные движения оказываются размытыми из-за влияния движения окружающих частиц, разного рода дефектов. В этом случае $\beta_2 > \beta_1$ и может быть $\tau > \tau_2$. Если время экранирования τ_2 ($\tau_2 \leq \tau_1$) становится сопоставимым с τ одного колебания, процесс усреднения геометрических позиций цент-

ра колебаний не может быть реализован. Если $m > 1.5$ –2, то можно принять, что при соударениях со стенками ямы частицы хотя бы намечают усреднение геометрических позиций, относящихся к V' -подсистеме. При $m \leq 1$ частицы не успевают усреднить центр колебаний так, чтобы могла быть выделена конкретная геометрическая позиция, аналогичная точкам V -структуры. Возможно, что в этом случае дискретный угол β_2 определяется только частью более быстрых V' -частиц (однако тогда β_2 не является средним для всех V' -частиц). Он может быть задан также соседними конфигурациями V -структурной подсистемы (например, в случае V -конфигураций типа “клетка” или “клешни” для частиц различного вида в соседстве с рассматриваемой молекулой). В результате рассматриваемый ограниченный ротатор с углом колебаний дипольного момента β_2 оказывается геометрически сопряженным с V' -структурой. В предельном варианте можно допустить и некоторое свободное вращение доли частиц V -подсистемы, а не только их поворот на большой угол $\beta_2 > \beta_1$. Это соответствует переходу от модели ограниченных ротаторов к модели обобщенной диффузии [2, 3].

При частичном снятии экранирования в быстропеременном поле дефектов за время $\tau^* > \tau_2$ центр колебаний V' -частиц может смещаться, т.е. появляется его дрейф. Если при этом частица остается в некоторой локальной области сферы радиуса R_2 вокруг центральной V -частицы, то может быть выделена некоторая средняя геометрическая позиция, отвечающая максимальной плотности среди смещающихся центров колебаний V' -частиц. В результате в сферах R_1 и R_2 возможно выделение наиболее вероятного геометрического окружения центральной частицы и за время $\tau^* > \tau_1, \tau_2$ равное времени, в течение которого центральная частица находится во временном положении равновесия ($\tau^* \approx n\tau_1$, где n – число частиц в обмрамлении).

Так как V - и V' -конфигурации в значительной степени “перемешаны” в структуре жидкости и переходят друг в друга за относительно малые времена, то всем состояниям частиц будут соответствовать одни и те же усредненные характеристики плотностно-усредненной D -структуры (такие, как фактор корреляции Кирквуда (g), усредненный дипольный момент молекул в жидкости $\mu = k_\mu \mu_0$, где k_μ – поправочный коэффициент, отражающий изменение μ_0 молекулы, отвечающего газовому состоянию, и др.) В то же время следует отметить, что в отличие от этих характеристик параметры $2\beta_{1,2}$, о которых говорилось выше, относятся не к усредненным геометрическим характеристикам, суммирующим самые разные геометрические наборы состояний частиц, а к конкретным геометрическим конфигурациям структурных подсистем, отвечающим локальным

минимумам энергии на поверхности потенциальной энергии системы и существующим определенное время τ_1, τ_2 .

Именно эти параметры входят в теоретические молекулярные модели линейного диэлектрического отклика в рамках схем ОР [2], ограниченных ротаторов/обобщенной диффузии (ОР/ОД) [2, 3] или гибридной модели (ГМ) [9, 10], применяемых для описания спектров поглощения (α) и комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) жидкостей и растворов в широкой полосе частот, включающей микроволновый и далекий ИК-диапазоны. Они ранее использовались для расчета спектров жидких CH_3F [10, 11], DMCO [11–13], AC [11] и AN [11]. Для AC и AN использовались и другие модели диэлектрического отклика [14–17].

Отвечающие моделям ОР, ОР/ОД и ГМ теоретические соотношения, связывающие параметры элементарных молекулярно-кинетических движений и характеристик спектров, приведены в [2, 3, 9, 10]. В настоящей работе частотные зависимости ϵ^* и α рассмотрены в предлагаемой схеме OP_1/OP_2 , через параметры τ_1, β_1 и τ_2, β_2 , описывающей движение частиц в рамках рассмотренной выше структурной модели V - и V' -подсистем. Используемые теоретические соотношения являются производными от тех, которые ранее использовались в схемах ОР или ОР/ОД. Относительно малая доля V' -частиц может здесь не рассматриваться. При необходимости возможно также и ее введение в общее описание (например, в рамках схемы $\text{OP}_1/\text{OP}_2/\text{ОД}$). В схеме OP_1/OP_2 для обеих подсистем 1 и 2 используются спектральные функции L_L от разных аргументов z_1 и z_2 :

$$z_1 = x + iy_1, \quad z_2 = x + iy_2;$$

где $x = \eta\omega$, $y_{1,2} = \eta/\tau_{1,2}$;

$$L_L = \sum_{n=1}^{\infty} s_n L_n(z_n), \quad (2)$$

где

$$L_n(z) = 1 + z^2 \exp(-z^2) E_1(-z^2),$$

$$z_n = zf/n, \quad f = 2\beta/\pi,$$

$$s_n = \frac{8f^2}{\pi^2} \left[\sin\left(\frac{\pi}{2}(n-f)\right) / (n^2 - f^2) \right]^2,$$

$$E_1(z) = \int_z^{\infty} t^{-1} e^{-t} \frac{dt}{t}.$$

Здесь коэффициенты s_n характеризуют фурье-гармоники (n – номер фурье-гармоники) периодических либраций диполя в секторе качаний 2β , ω – круговая частота электромагнитного излучения, t – постоянная интегрирования.

Модель OP_1/OP_2 характеризует взаимодействие с полем излучения $E(\omega)$ лишь регулярного (периодического) движения диполя, причем период колебаний зависит от энергии диполя. При этом диэлектрический отклик представляет собой суммарный отклик по всем энергиям всех частиц ансамбля, что и выражается через вышеуказанную комплексную функцию $E_1(z)$. Этот отклик на регулярное движение сам по себе не может объяснить появление сравнительно низкочастотного релаксационного (дебаевского) спектра диэлектрических потерь. Для описания дебаевского спектра необходимо допустить, что наряду с регулярным вращательным движением существует еще и стохастическое движение (броуновские переориентации), рассмотренное впервые Дебаем. В подходе [2, 3] стохастические переориентации учитываются в неявном виде через вводимое индуцированное полем распределение диполей F , описывающее изменение равновесного распределения диполей по ориентациям и угловым скоростям под воздействием электромагнитного излучения. Рассмотрение регулярного движения, например, в моделях ОР и ОД одновременно с упрощенным представлением стохастического движения через индуцированное распределение F позволяет разработать молекулярную модель, способную описать весь спектр ориентационной релаксации.

Для ансамбля полярных молекул, состоящего из двух подансамблей 1 и 2, диэлектрическая восприимчивость имеет вид [3, 4]:

$$\chi^* = gG \frac{r_1 z_1 L_1(z_1) + r_2 z_2 L_2(z_2)}{gx + ir_1 y_1 \xi_1 L_1(z_1) + ir_2 y_2 \xi_2 L_2(z_2)}, \quad (3)$$

где $\xi = 1 + gz_m x$, $G = \mu^2 N / 3k_B T$, $\mu = k_\mu \mu_0 (n_\infty^2 + 2)/3$, $r_{1,2} = N_{1,2} / (N_1 + N_2)$, $N_1 + N_2 = N$ – количество частиц в 1 см^3 .

Фактор Кирквуда позволяет учесть кросс-корреляцию соседних диполей

$$g = (\epsilon_s - n_\infty^2)(2\epsilon_s + n_\infty^2) / 12\pi\epsilon_s G, \quad (4)$$

где ϵ_s – статистическая диэлектрическая проницаемость, n_∞ – показатель преломления в оптической области.

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$

$$(\epsilon^* - n_\infty^2)(2\epsilon^* + n_\infty^2) = 12\pi\epsilon^* \chi^*. \quad (5)$$

Поглощение

$$\alpha(\nu) = 4\pi\nu \text{Im}\{\epsilon^{*1/2}(\nu)\}, \quad (6)$$

где $\omega = 2\pi\nu$. При расчете время диэлектрической релаксации τ_D определялось по частоте ω_D , соответствующей максимуму на кривой частотной зависимости диэлектрических потерь ϵ'' : $\tau_D = 1/\omega_D$.

Таблица 1. Параметры, использованные при расчете спектральных свойств жидкостей, $T = 293$ К

Жидкость	μ_0, D	M	n_∞^2	ϵ_s	$\rho, \text{г/см}^3$	$V_M, \text{см}^3$	$\nu_L, \text{см}^{-1}$	$\alpha_{\max}, \text{см}^{-1}$	$I_A \times 10^{-40}, \text{г см}^2$	$I_B \times 10^{-40}, \text{г см}^2$	$I_C \times 10^{-40}, \text{г см}^2$	$\tau_D, \text{пс}$
Фторметан	1.81(B)	34	1.43	9.0	0.57	59.7	53	400	5.5	33.1	33.0	0.47
Ацетонитрил	3.53(A)	41	1.81	37.5	0.783	52.4	87	645	5.0	87.0	87.0	3.62
Ацетон	2.9(B)	58	1.85	21.1	0.793	73.1	61.3	210.3	79.0	84.0	169.0	3.22
ДМСО	3.96(A)	78	2.183	48	1.101	70.9	68		105.0	123.0	210.0	23.4

Обозначения: $I_{A,B,C}$ – момент инерции относительно соответствующей оси симметрии молекулы, ν_L и $\alpha_{\max}$ – частота и величина максимального поглощения жидкости, M – молекулярная масса, V_M – мольный объем.

Таблица 2. Структурно-кинетические параметры жидкостей, рассчитанные по схеме OP_1/OP_2 , $T = 293$ К (β_i и θ_i в град)

Жидкость	$I \times 10^{-40}, \text{г см}^2$	k_μ	μ, D	$r_1, \%$	$r_2, \%$	β_1	β_2	θ_1	θ_2	m_1	m_2	$\tau_1, \text{пс}$	$\tau_2, \text{пс}$	g	G
Фторметан	33.0	1.39	2.88	71.0	29.0	33	62	18.85	18.85	0.29	0.15	0.075	0.075	0.629	0.69
Ацетонитрил	87.0	1.35	6.05	82.5	17.5	18.0	68.0	263.2	30.96	7.11	0.23	1.70	0.20	0.558	3.48
Ацетон	103.4	1.2	3.787	75.0	25.0	20.6	85.0	137.7	52.5	3.34	0.31	0.97	0.37	0.781	1.38
ДМСО	150.0	1.2	6.68	92.0	8.0	19.0	55.0	259.4	112.0	6.80	1.01	2.20	0.95	0.795	3.13

Таблица 3. Варианты структурно-кинетических параметров ацетонитрила при расчете по различным теоретическим схемам, $T = 293$ К (β_i и θ_i в град)

Схема	Вариант	k_μ	μ, D	$r_1, \%$	$r_2, \%$	β_1	β_2	θ_1	θ_2	m_1	m_2	$\tau_1, \text{пс}$	$\tau_2, \text{пс}$	g	G
ГМ	$\tau_1 = \tau_2$	1.22	5.38	94.2	5.8	19.2	–	75.36	229.2	1.9	–	0.36	0.36	0.706	2.74
ОР/ОД	$\tau_1 = \tau_2$	1.31	5.87	94.5	5.5	19.1	–	95.5	95.5	2.5	–	0.38	0.38	0.59	3.27
OP_1/OP_2	$\tau_1 = \tau_2$	1.34	6.00	89.0	11.0	18.4	60.0	52.6	52.6	1.48	0.41	0.34	0.34	0.566	3.423
OP_1/OP_2^*	$\tau_1 \neq \tau_2$	1.35	6.0	82.5	17.5	18.0	60.0	236.2	31.0	7.11	0.23	1.7	0.2	0.558	3.48

Примечание. В схеме OP_1/OP_2^* величина $\tau_1 \neq \tau_2$, в остальных случаях $\tau_1 = \tau_2$.

Как следует из экспериментальных данных [14–19], анализируемые жидкости достаточно сильно отличаются как по своим молекулярным параметрам, так и по своим спектральным (α) и высокочастотным диэлектрическим (ϵ^*) характеристикам (табл. 1). Их частотные зависимости ϵ^* и α хорошо описываются с использованием расчетной схемы OP_1/OP_2 при подобранных параметрах $\tau_{1,2}$, $\beta_{1,2}$ и др., приведенных в табл. 2. На рис. 1 и 2 сопоставлены теоретические и экспериментальные зависимости коэффициентов поглощения жидких АН, АЦ, ДМСО и CH_3F в интервале частот от 0 до 200 см^{-1} . С использованием схемы OP_1/OP_2 удастся описать как их характерные проявления (и, в частности, положение полосы и величину поглощения), отличающиеся у разных жидкостей, так и достаточно тонкие детали спектров, связанные с асимметрией спектральных полос. К сожалению, отсутствие более детальных экспериментальных данных (в первую очередь для ДМСО) не позволяет проанализировать спектральные зависимости более полно.

На рис. 3–5 приведены теоретические и экспериментальные спектры комплексной диэлектрической проницаемости и поляризуемости $A(\nu) = (\epsilon^* - 1)/(\epsilon^* + 2)$ [20]. Они сопоставлены с результатами расчета по модели Дебая. Из рисунков видно, что последняя модель не описывает высокочастотную часть спектра, в то время как модель OP_1/OP_2 описывает всю область ориентационной поляризации. Таким образом, элементарные структурно-кинетические параметры в табл. 2 непосредственно выделяют наличие, доли (r_1 и r_2) и особенности размывания V- и V'-конфигураций. Как видно из табл. 2, V- и V'-подсистемы достаточно сильно отличаются между собой. Во всех рассматриваемых системах $\beta_2 > \beta_1$ и, по-видимому, $\tau_1 > \tau_2$, хотя также возможен удовлетворительный расчет и при $\tau_1 \approx \tau_2$ (см. пример АН в табл. 3).

Два эти случая исходной структурной модели отличаются тем, насколько каждое изменение элементарных движений в сфере радиуса R_2 отражается в изменении этих же движений в сфере ра-

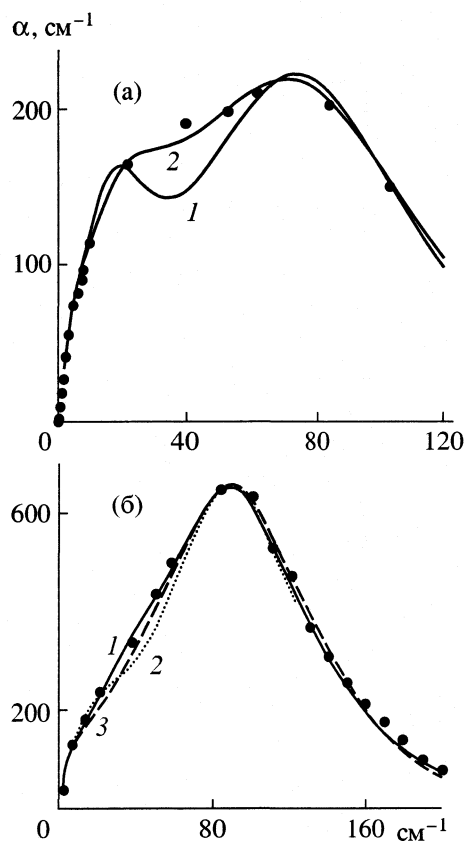


Рис. 1. Частотные зависимости коэффициента поглощения ацетона (а) и ацетонитрила (б) при 293 К: а) – расчет по моделям ОР/ОД (1) и ОР₁/ОР₂ (2), б) – по моделям ОР₁/ОР₂ при $\tau_1 = \tau_2$ (1), $\tau_1 \neq \tau_2$ (3) и ОР/ОД (2). Точки – экспериментальные данные [15, 16].

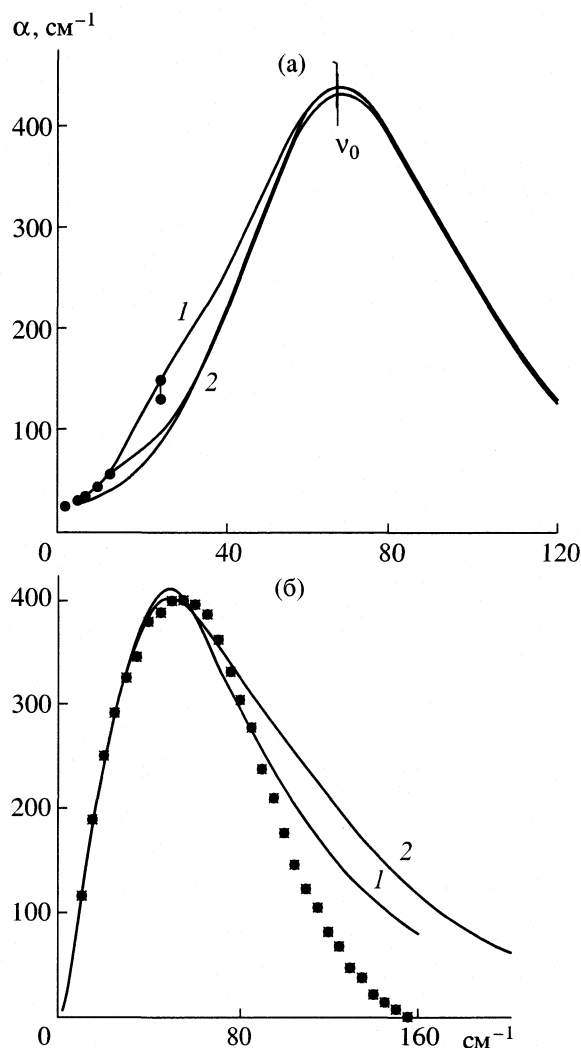


Рис. 2. Частотные зависимости коэффициентов поглощения ДМСО (а) и CH_3F (б) при 293 К: (а) точки – эксперимент [18], ν_0 – [20], линии – расчет по моделям ОР₁/ОР₂ (1), ОР (2) и ОР/ОД (3); (б) точки – эксперимент [17], линии – расчет по модели ОР₁/ОР₂ (1) и ОР/ОД (2).

диуса R_1 вокруг рассматриваемой частицы (т.е. связаны ли эти движения между собой или нет). По-видимому, в общем случае могут рассматриваться как те, так и другие варианты. Следует отметить, однако, что при $\tau_1 \approx \tau_2$ значение τ_1 становится значительно меньше, чем в первом случае. Соответственно уменьшается и параметр m , который характеризует отношение времени вращательных колебаний в данной позиции ко времени одного колебания. В то же время в случае V-подсистемы во всех вариантах расчета для АН, АЦ и ДМСО величина $m \geq 1.5$ (при $\tau_2 < \tau_1$ в несколько раз больше единицы), т.е. частицы, относящиеся к V-структуре, действительно усредняют геометрические позиции. Этого нельзя сказать о CH_3F , для которого при рассматриваемых температурах V-структурная подсистема, по-видимому, отсутствует (в варианте расчета $\tau_1 \approx \tau_2$).

Параметры ОР₂ можно соотнести с элементарными динамическими параметрами V'-подсистемы (табл. 2–3). В этом случае потенциальная яма, где находится частица, существует в конфигурациях ближнего порядка в течение времени τ_2 , которое меньше одной пикосекунды (0.1–0.9 пс для

разных жидкостей). Так как $m < 1$, то частица за это время не успевает усреднить сектор движений 2β и выделить центр колебаний. Соответственно угол β_2 должен быть определен в структурной модели вне характеристик процесса усреднения, связанного с r_2 -долей частиц, которые относятся к V'-подсистеме. С другой стороны, величина β_2 , которая получена при расчете спектров α и ϵ^* , так же как и β_1 , задает дискретный характер спектров поглощения, и величина ϵ^* и не может сильно варьироваться (например, из-за того, что реальная доля r_2' , определяющая β_2 , меньше r_2). В то же время при другом β_2 максимум поглощения на частотной зависимости α будет сдвигаться, т.е. экспериментальный спектр не может быть опи-

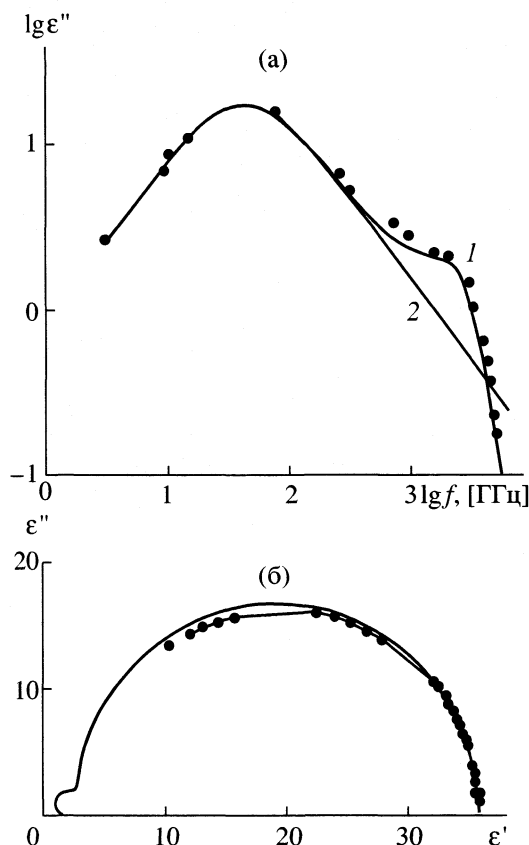


Рис. 3. Спектр диэлектрических потерь (а) и зависимость ϵ'' (ϵ') (б) для ацетонитрила: (а) – расчет по модели OP_1/OR_2 (1) и Дебая (2) при 293 К, точки – эксперимент [16]; (б) точки – эксперимент [17], линия – расчет по модели OP_1/OR_2 при 298 К.

сан. Тем самым, находит некоторое подтверждение высказанный выше тезис о том, что β_2 задается V -конфигурациями, и возможен сопряженный характер элементарных движений молекул V' -подсистемы с молекулами V -подсистемы.

Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных спектров (рис. 1–5) при указанных в табл. 1, 2 моментах инерции молекул указывает на раздельный характер вращательных и трансляционных движений рассматриваемых молекул в структуре жидкости. При совместном движении вокруг других осей “решетки” моменты инерции частиц должны были бы отличаться, что, в свою очередь, привело бы к изменению вида спектров. Соответствие расчета и эксперимента подтверждает также отсутствие значительной доли частиц в состоянии I' -дефектов с самостоятельными вкладами в спектральные характеристики в рассматриваемом частотном диапазоне.

Таким образом, модель OP_1/OR_2 хорошо описывает экспериментальный материал по спектрам поглощения и комплексной диэлектрической проницаемости дипольных жидкостей в широком интервале частот, охватывающем миллиметро-

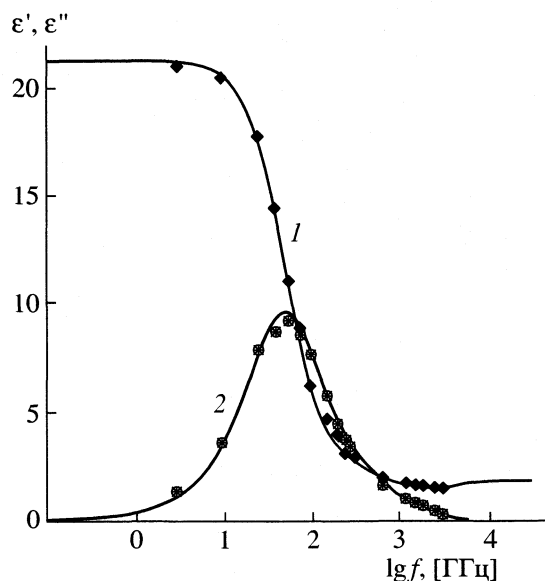


Рис. 4. Частотная зависимость компонент комплексной диэлектрической проницаемости ацетона ϵ' (1) и ϵ'' (2) при 293 К; точки – эксперимент [15], линия – расчет по модели OP_1/OR_2 .

вый и дальний ИК-диапазоны. Следует отметить также, что приближенное описание рассматриваемых спектров возможно не только в модели OP_1/OR_2 , но и в модели OP/OD или гибридной модели, которые нами ранее использовались [8–10] для тех же жидкостей. Модель OP/OD фактически описывает предельный случай структурной модели, которая используется в схеме OP_1/OR_2 . Поворот на большие углы $2\beta_2$ (иногда единичный поворот) заменяется свободным вращением частиц (при этом отсутствует отражение от стенки за время τ_2). Динамика частиц в этой модели фактически аппроксимируется только псевдокристаллическим V -состоянием молекул (реализующимся в течение времени τ) и их дефектными состояниями, в которых возможно свободное вращение молекул (в течение времени τ_2 не меняется направление и скорость частицы). В расчете для либраторов используется спектральная функция L_L (1). Для свободных ротаторов (ОД) берется другая спектральная функция $L_R = L_L(z_R)$ [3, 4].

Сопоставление расчетных параметров для разных теоретических схем на примере ацетонитрила дано в табл. 3. В обозначениях для схем OP/OD и ГМ значение r_2 соответствует доле свободно вращающихся частиц, θ_2 – средний угол поворота за время τ_2 (указан вариант расчетов для случая $\tau_1 \approx \tau_2$). Формула для расчета θ_2 в ГМ приведена в [3]. Доля “вращающихся” частиц в расчете модели OP/OD составляет от 5 до 15%, т.е. оказывается достаточно велика (что, по-видимому, не фиксируется другими методами). Тем самым этот вариант расчета может рассматриваться только в

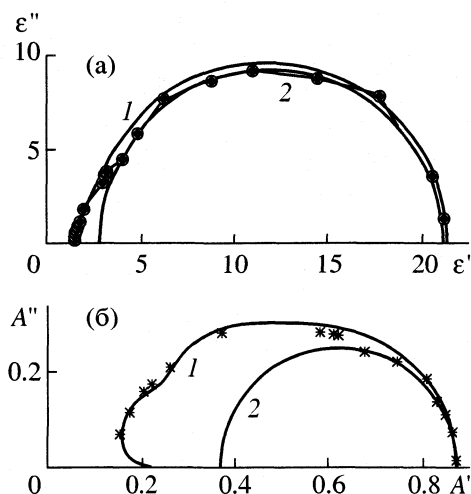


Рис. 5. Диаграммы комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' (ϵ') (а) и поляризуемости A'' (A') (б) для ацетона при 293 К; расчет по модели OR_1/OR_2 (1) и Дебая (2); точки – эксперимент [15].

качестве первого предельного приближения. В то же время предлагаемая модель OR_1/OR_2 лучше описывает детали спектров поглощения (рис 1, 2). Так или иначе, наличие OR_1 -составляющей, связанной с V-структурами, является необходимым для описания спектров диэлектрической проницаемости и спектров поглощения.

Как видно из табл. 1, 2 элементарные микроскопические параметры разных жидкостей, характеризующие ориентационную упорядоченность и подвижность их молекул, закономерно изменяются при увеличении диполь-дипольного взаимодействия (величина μ_0) и увеличении роли стерических факторов (объем, форма молекул и др.), также влияющих на ориентационную подвижность. Например, CH_3F и АН представляют собой “линейные” молекулы с разными значениями μ_0 , направленного по оси симметрии молекулы, АЦ и ДМСО также имеют близкие форму и размеры и различные μ_0 . Указанным отличиям молекул соответствует закономерное изменение структурно-кинетических характеристик $\beta_{1,2}$, $\tau_{1,2}$ и, соответственно, доли $r_{1,2}$ и упорядоченности V- и V'-структур. Оно соответствует изменениям экспериментальных α и ϵ^* спектров разных жидкостей в интервале частот от 0 до 200 см^{-1} . Таким образом, рассматриваемые элементарные параметры простейшей модели оказываются достаточными для исследования спектральных зависимостей различных жидкостей в широком интервале частот, связанных с процессом ориентационной поляризации.

Следует отметить также, что в данном описании ориентационной структуры и подвижности молекул в диполь-дипольных жидкостях отсутствует представление о существовании в них ассоциатов или комплексов, выделяемых как “долгоживу-

щие” единицы. Различия двух групп молекул, вводимых в модели, связаны с характеристиками, которые определяют не специфические взаимодействия, а общие свойства молекул жидкости. При этом усредненная пространственная геометрическая структура (W-структура), описывающая закономерности ближнего порядка жидкостей, появляется как следствие определенных масштабов элементарных эффектов, связанных с временами и расстояниями пробегов молекул, обусловленных столкновениями частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32041).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Струминский В.В. Препринт сектора механики неоднородных сред АН СССР. 1987. № 19. М. С. 30.
2. Gaiduk V.I. and Kulkykov Yu.P. // J. Mol. Liquids. 1987. V. 34. P. 1.
3. Gaiduk V.I. and Tseitlin B.M. // Adv. Chem. Phys. 1994. V. 87. P. 125.
4. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М: ГИФМЛ, 1961.
5. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л: Гидрометеониздат, 1975.
6. Lyasychenko A.K. // Advances in Chem. Phys. Ser. 1994. V. 87. Ch. 4. P. 379.
7. Лященко А.К. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 281.
8. Lyasychenko A.K., Lileev A.S., Novskova T.A., Khar-kin V.S. // J. Mol. Liquids. 2001. V. 93. P. 29.
9. Gaiduk V.I. Dielectric Relaxation and Dynamics of Polar Molecules. Singapore: World Scientific, 1999.
10. Гайдук В.И., Новскова Т.А., Цейтлин Б.М. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 5. С. 50.
11. Новскова Т.А., Лященко А.К. Миллиметровые волны в медицине и биологии // Докл. 12 Рос. Симп. с межд. уч. М.: ИРЭ РАН, 2000. С. 130.
12. Новскова Т.А., Лященко А.К., Гайдук В.И. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 3. С. 36.
13. Lyashchenko A.K., Novskova T.A., Gaiduk V.I. // J. Mol. Liquids. 2001. V. 94. P. 1.
14. Evans M.W., Evans G.J., Coffey W.T., Grigolini // Molecular Dynamics Theory of Broad Band Spectroscopy. P. 309.
15. Vij J.K., Grochylski T., Kocot A., Hufnagel F. // Mol. Phys. 1991. V. 72. № 2. P. 352.
16. Vij J.K., Hufnagel J.K. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 150. P. 211.
17. Gerschel A., Dimicji T., Jaffre J., Roit A. // Mol. Phys. 1976. V. 32. № 3. P. 679.
18. Новскова Т.А., Гайдук В.И., Кудряшова В.А., Хур-гин Ю.И. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 1. С. 969.
19. Barthel J., Kleebauer M., Buchner R. // J. Solut. Chem. 1995. V. 24. № 1. P. 1.
20. Scaife B.K.P. Principles of Dielectrics. Oxford: Clarendon Press, 1989.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 532.538.226.1

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ПЛАНАРНО ОРИЕНТИРОВАННОМ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

© 2002 г. А. В. Ковальчук*, Л. А. Кутуля**, А. П. Федоряко**, Е. В. Попова**

Национальная академия наук

**Институт физики, Киев*

***Институт монокристаллов, Харьков*

В широком температурном и частотном диапазоне исследованы диэлектрические свойства сегнетоэлектрического жидкого кристалла, полученного путем введения 7.6 мас. % хиральной добавки [гептилоксипроизводного 1R,4R-2-(4-фенилбензилиден)-*n*-ментан-3-она] в эвтектическую смесь сложных эфиров (4-гексилокси-4'-октилокси- и 4-гексилокси-4'-децилоксибензоатов, 1 : 1). На частотных зависимостях компонент комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' выявлены две области дисперсии – низкочастотная (время релаксации порядка секунды) и высокочастотная (время релаксации сотни микросекунд). Низкочастотная дисперсия, наблюдаемая во всех фазах исследованного жидкого кристалла, обусловлена локальным изменением ориентации молекул в приэлектродной области толщиной 0.17–0.18 мкм; высокочастотная область, наблюдаемая только в смектических фазах, обусловлена гоулдстоуновской модой.

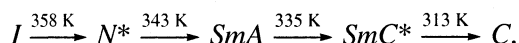
Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических жидких кристаллов (СЭЖК) исследовались во многих работах [1–5]. Но измерения проводились преимущественно в узком температурном диапазоне (диапазоне существования смектических фаз) и в узком частотном диапазоне (диапазоне, где проявляются специфические для СЭЖК релаксационные процессы). В результате этого практически не анализировалось, насколько могут быть связаны между собой релаксационные процессы, характерные для всех фаз ЖК со специфическими релаксационными процессами в сегнетоэлектрической фазе.

Как было показано в [6–8], характерной для планарно ориентированных нематических ЖК является низкочастотная дисперсия ϵ' и ϵ'' , обусловленная локальным изменением ориентации молекул в приэлектродной области.

Цель данной работы состояла в том, чтобы определить, будет ли проявляться такой тип дисперсии, и как в смектических фазах СЭЖК, и насколько параметры, характеризующие такую релаксацию, отличаются от параметров специфических релаксационных процессов в СЭЖК. Такие исследования важны как для оптимизации электрооптических параметров СЭЖК, так и для выяснения условий максимальной добротности при генерации механических колебаний на основе резонансного электрострикционного эффекта [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовался СЭЖК, представляющий собой эвтектическую смесь сложных эфиров (4-гексилокси-4'-октилокси- и 4-гексилокси-4'-децилоксибензоатов, 1 : 1). Хиральной примесью был 1R,4R-2-[4'-гептилокси-(4-фенилбензилиден)]-*n*-ментан-3-она (70ФБМ [11]). Концентрация примеси 7.6 мас. %. Исследуемая смесь имеет следующие фазовые переходы



Электроды были проводящие и прозрачные слои индий–таллий-оксида (ИТО). Для создания планарной ориентации молекул на электроды наносился тонкий слой поливинилпирролидона. Конструкция измерительных ячеек и метод их заполнения исследуемым веществом были такими же, как в [6]. Толщина СЭЖК составляла 12.5 мкм. Измерение емкости C и сопротивления R в области частот 10^{-3} – 10^6 Гц проводилось с помощью осциллокопического метода [6, 12]. При анализе полученных осциллограмм принималось, что эквивалентной схемой образца являются параллельно соединенные C и R . Релаксационные процессы исследовались на основе анализа частотных зависимостей значений ϵ' и ϵ'' вычисляемых по данным о C и R . Измерения проводились в диапазоне температур 315–375 К с помощью специально разработанного для таких исследований термостата с низким уровнем электромагнитных помех. Погрешность стабилизации температуры не превышала 0.2 К.

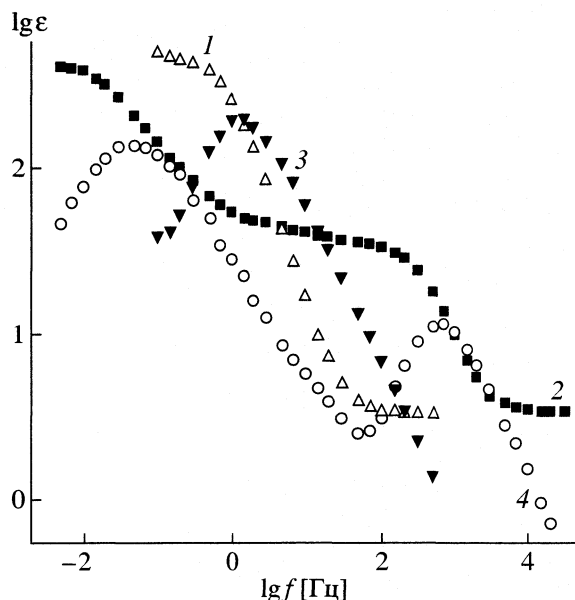


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ' (1, 2) и ϵ'' (3, 4) при 363.8 (1, 3) и 327.5 К (2, 4) планарно ориентированного СЭЖК.

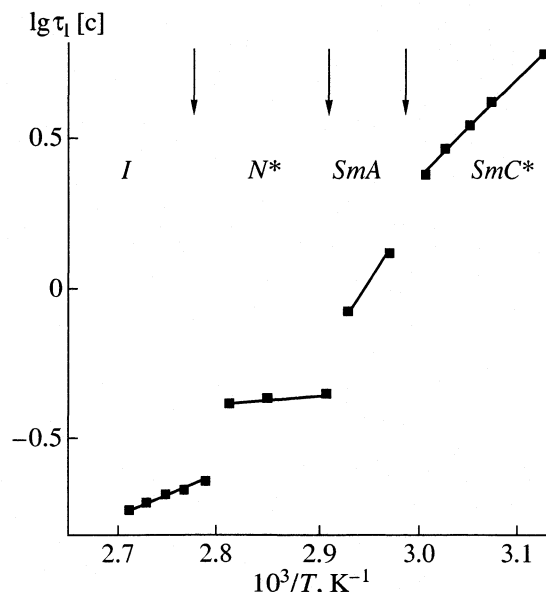


Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации τ_1 , характеризующего низкочастотную область релаксации в планарно ориентированном СЭЖК. Стрелками отмечены температуры фазовых переходов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены частотные зависимости ϵ' и ϵ'' , полученные при 327.5 и 363.8 К. Видно, что для SmC^* -фазы (327.5 К) наблюдаются две области дисперсии, тогда как в I -фазе (363.8 К) – только одна. Рассмотрим свойства каждой области дисперсии отдельно.

Низкочастотная область дисперсии. Как показал анализ частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' , низкочастотная область дисперсии наблюдается во всех фазах СЭЖК. Из диаграмм Коула–Коула следует, что в SmA^* - и SmC^* -фазах низкочастотную дисперсию можно описать уравнением Коула–Коула с симметричным распределением времен релаксации τ_1 [15]

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

где ϵ^* – комплексная диэлектрическая проницаемость, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, ϵ_s и ϵ_∞ – значения диэлектрической проницаемости соответственно для частот $f = 0$ и ∞ , α – параметр Коула–Коула. При этом значение α было равно 0.2 и не зависело от T .

Для I - и индуцированной холестерической (N^*) фаз СЭЖК низкочастотная дисперсия описывается уравнением Дебая с одним временем релаксации τ_1 (выражением (1) при $\alpha = 0$). Температурная зависимость τ_1 показана на рис. 2. Видно, что для каждой из фаз она соответствует аррениусовскому закону. Наибольшая энергия активации соответствует SmA^* -фазе, а наименьшая – N^* -фазе.

Значения τ_1 в SmC^* -фазе составляют единицы секунд и по величине сравнимы с полученными для наблюдаемых в нематиках низкочастотных релаксационных процессов, обусловленных локальным изменением ориентации молекул.

Из рис. 1 следует, что в области частот, где наблюдается низкочастотная дисперсия, значения ϵ' и ϵ'' достаточно велики ($\geq 10^2$). Такие большие значения ϵ' и ϵ'' наблюдались и в [13]. Однако причины, вызывающие такие изменения, подробно не анализировались. В случае СЭЖК это имеет принципиальное значение, так как не исключено влияние спонтанной поляризации (если не во всем объеме, то, например, в приэлектродной области). Как показано в [14], при спонтанной поляризации вследствие нелинейных электрических свойств ток, проходящий через образец, должен иметь гармоники. Максимальную амплитуду имеет гармоника на удвоенной частоте. Анализ полученных осциллограмм показал, что если такие гармоники и есть, то их амплитуда меньше погрешности измерений. Поэтому можно принять, что, как и в нематиках, причиной больших значений ϵ' и ϵ'' является неравномерное распределение поля при низких частотах [7, 8].

Величина ϵ_s в соотношении (1) пропорциональна емкости той области, где преимущественно происходят процессы, вызывающие низкочастотную дисперсию ϵ' и ϵ'' . Поэтому по ее значению можно определить толщину этой области W . Как и в [6], сделаем следующие предположения. В образцах с одинаковыми электродами парамет-

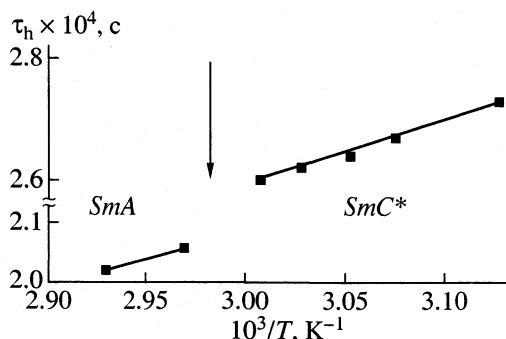


Рис. 3. Температурная зависимость времени релаксации τ_h , характеризующего высокочастотную область релаксации в планарно ориентированном СЭЖК. Стрелками отмечены температуры фазовых переходов.

ры каждой из приэлектродных областей одинаковы; величина ϵ' в приэлектродном слое равна значению ϵ' в объеме образца. Тогда

$$W = 2d\epsilon_\infty/\epsilon_s. \quad (2)$$

Температурные зависимости показывают, что в отличие от τ , значение W слабо зависит от T . Так, например, если для I -фазы $W = 0.17$ мкм, то для SmC^* -фазы $W = 0.18$ мкм. При этом важно отметить, что само значение W практически совпадает с полученным для нематических ЖК [6–8].

Из приведенных выше сравнений можно сделать вывод, что низкочастотная область дисперсии в СЭЖК обусловлена локальным изменением ориентации молекул в приэлектродном слое (поверхностный динамический эффект Фредерикса). Непонятным (если базироваться на представлениях, развитых для нематиков) является то, что в случае SmA^* - и SmC^* -фаз низкочастотный релаксационный процесс характеризуется статистически распределенным временем релаксации.

Как было показано в [8], динамику локального изменения ориентации молекул можно описать на основе равенства моментов упругих и вязких сил

$$K_{22}d^2\theta/dz^2 = \gamma d\theta/dt, \quad (3)$$

где K_{22} – модуль упругости Франка, θ – угол отклонения директора от поверхности подложки, γ – вязкость. При локальных изменениях ориентации молекул изменение θ мало. Поэтому уравнение (3) имеет аналитическое решение, состоящее из ряда гармоник с постоянными времени

$$\tau_n = \gamma d^2/\pi^2 K_{22}(2n+1)^2, \quad (4)$$

где n – порядок гармоники.

Смектические фазы в отличие от нематиков характеризуются наличием двумерной упорядоченности. Поэтому кроме поворота молекул СЭЖК в направлении действия поля необходимо учиты-

вать деформацию смектических слоев. В силу этого, даже при малых изменениях θ получается нелинейное уравнение со статистически распределенным временем релаксации.

Высокочастотная область дисперсии. Анализ зависимости $\epsilon''(\epsilon')$ для высокочастотной области показывает, что ее можно описать уравнением Дебая. При этом время релаксации τ_h составляет ~ 0.2 мс. На рис. 3 представлена температурная зависимость τ_h . Видно, что, как и в случае τ_l , наблюдается аррениусовская зависимость, однако, само изменение τ_h значительно меньше, чем τ_l .

Исходя из значения τ_h , слабой зависимости τ_h от температуры, а также на основе сравнения полученных данных с результатами других работ можно сделать вывод, что высокочастотная область дисперсии обусловлена гоулдстоуновской модой, т.е. вращением молекул вокруг оси геликоида. Для гоулдстоуновской моды время релаксации равно [16]

$$\tau_h = \gamma_h/K_h q_0^2, \quad (5)$$

где γ_h – вращательная вязкость, K_h – модуль упругости, q_0 – длина равновесного шага спирали. Для исследованного нами СЭЖК $\gamma_h = 0.2$ П, $K_h = 10^{-10}$ Н, $q_0 = 10^6$ м $^{-1}$. Оцененная из (5) частота гоулдстоуновской моды равна 2×10^{-4} с $^{-1}$, что по порядку величины совпадает с полученной экспериментально.

Наблюдавшийся в [9, 10] резонансный электроклинный эффект как по частоте, так и по механизму проявления тесно связан с обнаруженной в данной работе высокочастотной дисперсией ϵ' и ϵ'' . Поэтому исследования такой дисперсии могут позволить создать условия, при которых превращение электрических колебаний в механические и наоборот будет проходить с наибольшей эффективностью. На основе полученных в этой работе данных уже можно сделать определенные выводы. Из рис. 1 следует, что в смектических фазах есть две области дисперсии. Для одной области релаксационные процессы обусловлены малыми отклонениями молекул в приэлектродной области, для другой – вращением вокруг оси геликоида. Согласно [6–8], значение τ_l обратно пропорционально проводимости σ , а частота гоулдстоуновской моды от σ не зависит. Поэтому в плохо очищенных от примесей СЭЖК возможно частичное перекрытие областей, характеризующих низко- и высокочастотную дисперсии ϵ' и ϵ'' .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu H., Vij J.K., Rappaport A., Clark N.A. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 2. P. 249.
2. Havriliak S., Vu J.K., Ni Ming // Liquid Cryst. 1999. V. 26. № 3. P. 465.
3. Biradar A.M., Vrobel S., Haase W. // Phys. Rev. E. 1989. V. 39. № 5. P. 2693.

4. Papanin Yu.P., Kalmykov Yu.P., MacLaghada S.T. *et al.* // Ibid. 1994. V. 50. № 6. P. 4763.
5. Hiller S., Biradar A.M., Vrobel S., Haase W. // Ibid. 1996. V. 53. № 1. P. 641.
6. Ковальчук О.В. // Укр. физ. журн. 1996. Т. 41. № 10. С. 991.
7. Ковальчук А.В. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 13. С. 41.
8. Ковальчук А.В. // Там же. 2001. Т. 27. № 5. С. 61.
9. Pivnenko M.N., Fedoryako A.P., Kutulya L.A., Seminozhenko V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 328. P. 111.
10. Федоряко А.П., Пивненко М.Н., Попова Е.В., Семиноженко В.П. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 7. С. 80.
11. Ващенко В.В., Кутуля Л.А. Способ получения 2-арил-иден-п-ментан-3-онов. Патент Украины № 99031775, приоритет 30.03.1999, выдан 15.02.2001. Бюл. № 1.
12. Twarowski F.J., Albrecht A.C. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 5. P. 2255.
13. Jin M.Y., Kim J.-J. // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 4435.
14. Юдин С.Г., Блинов Л.М., Петухова Н.Н., Палто С.П. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70. № 9–10. С. 625.
15. Cole K.S., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1941. V. 29. № 4. P. 341.
16. Блинов Л.М., Береснев Л.А. // УФН. 1984. Т. 134. № 3. С. 392.

**МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

УДК 532.783:537.226.4

**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ,
СОДЕРЖАЩИЕ ХИРАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
1R,4R-*n*-МЕНТАН-3-ОНА СО СЛОЖНОЭФИРНЫМ
МОЛЕКУЛЯРНЫМ ФРАГМЕНТОМ**

© 2002 г. Е. В. Попова, Т. Г. Друшляк, В. В. Ващенко, А. П. Федоряко, Л. А. Кутуля

Национальная академия наук Украины, Институт монокристаллов, Харьков

E-mail: popova@isc.kharkov.com.

Исследован комплекс сегнетоэлектрических параметров (спонтанная поляризация, вращательная вязкость, угол наклона молекул в смектических слоях) для жидкокристаллических сегнетоэлектрических систем, основанных на ахиральной эвтектической смеси производных фенилбензоата $C_mH_{2m+1}OC_6O_4COOC_6H_4OC_nH_{2n+1}$, $n = 6; m = 8, 10$ и содержащих хиральные добавки (ХД). В качестве ХД исследованы производные 1R,4R-2(4-фенилбензилиден)-*n*-ментан-3-онов, включающие изомерные сложноэфирные мостиковые группы (ОСО и СОО) между бензольными кольцами и различное число бензольных колец в арилиденом фрагменте. На основе концентрационных зависимостей спонтанной поляризации и угла наклона молекул в смектических слоях определены значения поляризационной мощности ХД. Проанализировано влияние структуры жесткого молекулярного остова ХД на сегнетоэлектрические свойства изученных систем с привлечением результатов молекулярного моделирования полумпирическим методом РМЗ.

Введение хиральной добавки (ХД), обладающей поперечным дипольным моментом, в ахиральный жидкий кристалл (ЖК) типа смектик *C* приводит к созданию материала с сегнетоэлектрическими свойствами. ХД принято разделять на две категории [1]. В молекулах первого типа поперечный дипольный момент и хиральный центр расположены на гибкой терминальной цепочке и могут относительно легко вращаться относительно “жесткого” остова. В молекулах второго типа они располагаются на “жестком” остове молекулы. Хиральные добавки первого типа исследованы достаточно полно. Показано, что важнейшими факторами, влияющими на спонтанную поляризацию (P_s), являются расстояние между полярной группировкой и хиральным центром и подвижность хирального фрагмента [2]. Величина P_s , индуцированная молекулами первого типа, определяется главным образом взаимодействием между диполем и квадруполем ХД и усредненной поляризуемостью соседних молекул ЖК-матрицы. В основном в композициях с ХД этого типа результирующая поляризация P_s практически не зависит от природы матрицы, так как усредненная поляризуемость не чувствительна к деталям молекулярной структуры [1]. Однако в работе [3] рассмотрен случай, когда природа матрицы оказывает сильное влияние на результирующую величину P_s и в системах, содержащих ХД этого типа.

Добавки второго типа начали изучать сравнительно недавно [4]. Определено, что поляризация P_s , индуцированная ХД этого типа, чувствительна к упорядочению “жестких” остовов и поэтому сильно зависит от взаимодействия между молекулами ахиральной ЖК-матрицы и ХД [1].

Ранее мы показали, что длина терминального алкильного заместителя в молекулах добавок второго типа существенно влияет на сегнетоэлектрические свойства системы [5]. Описано несколько ХД второго типа с различной структурой жестких остовов, однако, они резко отличаются друг от друга по химическому строению, что не позволило выделить основные структурные факторы “жесткого” остова, влияющие на сегнетоэлектрические свойства систем [6].

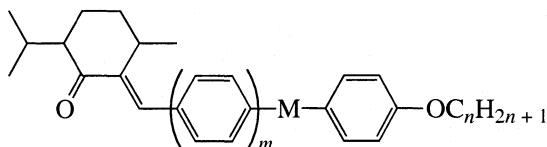
В настоящей работе представлены результаты исследования влияния структуры “жесткого” остова ХД на основные сегнетоэлектрические параметры (P_s , γ_ϕ – вращательную вязкость, θ – угол наклона в смектических слоях) путем поэтапного изменения протяженности “жесткого” остова молекулы на примере 2-арилиденпроизводных 1R,4R-*n*-ментан-3-она (1–3), включающих изомерные сложноэфирные мостиковые группы между бензольными кольцами и различное число этих колец в арилиденом фрагменте. Для сравнения приведены полученные ранее [5, 7] данные

Таблица 1. Сегнетоэлектрические параметры композиций с различными ХД

ХД	<i>n</i>	<i>c</i> , мол. %	$P_s \times 10^5$, Кл/м ²	γ_ϕ , Н с/м ²	θ , град	$\Delta\tau$, мкс (при $E = 10^7$ В/м)	$d\theta/dc$, град/мол. %
1a	5	7.85	7.4 ± 0.2	2.5 ± 0.3	23 ± 1	59	
1a	5	9.44	10.8 ± 0.2	4.0 ± 0.3	22 ± 1	65	-0.37 ± 0.04
1б	6	7.47	8.1 ± 0.5	2.6 ± 0.8	23 ± 1	56	
1б	6	9.41	10.0 ± 0.2	3.0 ± 0.1	22 ± 1	53	-0.42 ± 0.06
2a	6	7.43	-9.1 ± 0.1	3.6 ± 0.1	25 ± 0.5	70	
2a	6	9.86	-13 ± 0.1	4.9 ± 0.1	25 ± 0.5	66	-0.01 ± 0.01
3a	6	7.75	-9.2 ± 0.2	3.0 ± 0.2	25 ± 0.5	57	
3a	6	10.4	-15.0 ± 0.4	2.6 ± 0.2	25 ± 0.5	30	0.03 ± 0.02
3б	7	7.26	9.3 ± 0.2	3.5 ± 0.2	25 ± 0.5	66	
3б	7	9.78	13.0 ± 0.5	3.0 ± 0.4	25 ± 0.5	41	0.01 ± 0.01
4a	5	7.84	10.5 ± 0.9	2.7 ± 0.8	29 ± 2	45	—
4б	6	7.60	9.5 ± 0.4	1.5 ± 0.7	35 ± 1	28	—
4б	6	9.98	10.9 ± 0.1	2.0 ± 0.3	36 ± 1	32	
4в	7	7.57	9.0 ± 0.9	2.0 ± 0.5	23 ± 2	33	-0.40 ± 0.05

Примечание. Для композиций с ХД **1**, **3б** и **4** знак спонтанной поляризации не определялся.

для некоторых ХД (**4**), не содержащих мостиковой группы:



$M = \text{OCO}$, $m = 1$, $n = 5$ (**1a**), 6 (**1б**); $M = \text{COO}$, $m = 1$, $n = 6$ (**2a**); $M = \text{OCO}$, $m = 2$, $n = 6$ (**3a**); 7 (**3б**);

$M = \text{—}$, $m = 1$, $n = 5$ (**4a**), 6 (**4б**), 7 (**4в**).

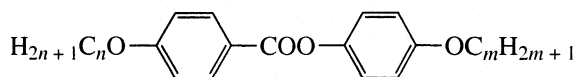
Эти соединения являются типичными ХД второго типа по классификации [1].

ветствующей смектику А, до температуры, отвечающей области существования смектика С. Угол θ измерялся электрооптическим методом [8]. Для измерения P_s применялся метод исследования переполаризации при воздействии на образец напряжения треугольной формы [9]. Время переполаризации определялось как ширина пика переполаризации на полувысоте при использовании импульсного метода исследования процесса переполаризации [9]. Вращательная вязкость вычислялась из измеренных величин времени переполаризации и спонтанной поляризации по формуле

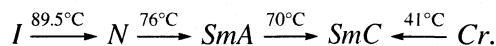
$$\gamma_\phi = \Delta\tau P_s E / 1760.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ахиральной смектической С ЖК матрицы использовалась эвтектическая 50%-ная смесь производных фенилбензоата



($n = 8$, $m = 6$; $n = 10$, $m = 6$), имеющая следующую последовательность фазовых переходов:



Исследуемые ЖК-композиции помещались в заклеенные стеклянные ячейки с прозрачными электродами из SnO_2 . Толщина ячеек составляла 5–10 мкм. В ячейке создавались планарные граничные условия. Для получения моодоменного образца ячейка медленно охлаждалась во внешнем электрическом поле от температуры, соот-

Знак спонтанной поляризации определялся оптическим методом по направлению вращения директора в плоскости образца [10]. Значения P_s и γ_ϕ измерялись при $T_{\text{изм}} = T(SmA \rightarrow SmC^*) - 20$, так как при этой температуре они выходят на насыщение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сегнетоэлектрические характеристики исследованных ЖК-композиций представлены в табл. 1. Как видно, все добавки 1–3 индуцируют в ахиральной SmC -матрице достаточно высокую спонтанную поляризацию при относительно низких концентрациях ХД. Получаемые ЖК-композиции обладают относительно невысокой вращательной вязкостью и значениями $\theta = 22\text{--}25^\circ$, близкими к оптимальному (22.5° [2]).

Таблица 2. Параметры dP_s/dc Кл/(м² мол. %) и δ (Кл/м²) для ХД 1–4

ХД	dP_s/dc	δ
1a	1.14 ± 0.06	3.38 ± 0.24
1b	1.05 ± 0.03	3.25 ± 0.16
2a	1.10 ± 0.12	2.43 ± 0.2
3a	1.57 ± 0.22	3.96 ± 0.21
3b	1.63 ± 0.07	3.78 ± 0.17
4b	1.12 ± 0.07	1.85 ± 0.19
4в	0.87 ± 0.03	2.34 ± 0.2

Характерно, что введение сложноэфирной мостиковой группы в молекулы ХД 4 (ХД 1) понижает угол наклона молекул в смектических слоях по сравнению с системами, содержащими добавки 4. Однако изменение сложноэфирной мостиковой группы на изомерную ей (ХД 2), либо введение дополнительного бензольного кольца (ХД 3) несколько повышает θ , а также подавляет его концентрационную зависимость (параметр $d\theta/dc$).

В индуцированной SmC^* -фазе величины P_s и θ зависят от концентрации ХД и связаны соотношением [11]:

$$P_s(c) = P_0(c) \sin \theta(c). \quad (1)$$

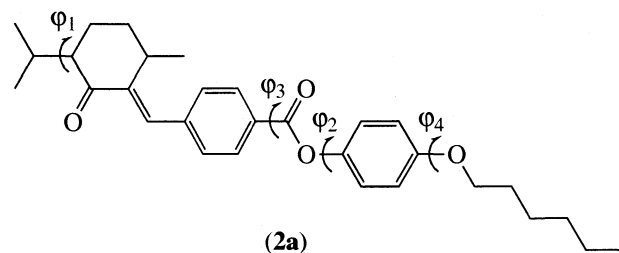
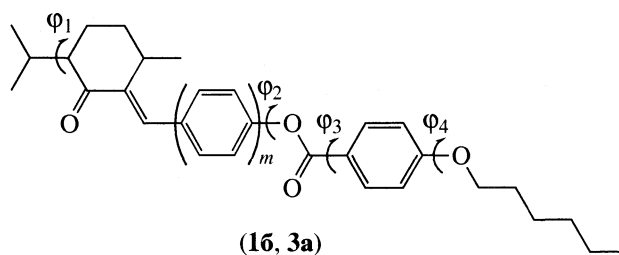
Здесь P_0 отражает свойства ХД и не зависит от угла наклона молекул в используемой ахиральной матрице. Тангенс угла наклона зависимости $P_0(c)$ представляет собой поляризующую мощность ХД (δ), которая может рассматриваться как наиболее корректный параметр для сравнения поляризующих свойств различных ХД.

Характеристики концентрационной зависимости спонтанной поляризации для изученных систем (параметр dP_s/dc) и δ представлены в табл. 2. Видно, что введение сложноэфирной мостиковой группы СОО в молекулы ХД 4 несколько увеличивает поляризационную мощность (на ~20% для ХД 2a); вместе с тем параметр δ для изомерных ХД 1b и 2a значительно различается. Максимальные значения поляризационной мощности получены для соединений 3 с трехкольчатой 2-ариленовой группировкой.

Мы попытались найти объяснение различного сегнетоэлектрического поведения ХД, используя результаты конформационного анализа и полученные из них данные о дипольных моментах и их составляющих, предполагая, что ориентация директора молекул ХД **n** совпадает с направлением их главной оси инерции.

Конформационный анализ молекул ХД и расчет проекций их дипольного момента на оси инерции проведен методом РМЗ. Рассматривались конформации, различающиеся ориентацией полярных

фрагментов (карбонильной группы циклогексанового кольца и сложноэфирного фрагмента), а также с различным положением осей инерции молекулы (различная ориентация терминального оксильного заместителя). Во всех случаях для циклогексанового кольца рассматривались только энергетически наиболее выгодные (согласно экспериментальным данным и результатам моделирования [12, 13]) кресловидные конформации с аксиальной метильной и экваториальной изопропильными группами. Из трех возможных ротамеров изопропила относительно циклогексанового кольца в расчет принимался наиболее выгодный *gauche*-конформер (межпротонный торсионный угол $\varphi_1 \approx 67^\circ$).



Фенилоксибензоатный фрагмент в своей наиболее предпочтительной *s-cis*-конформации [14] не планарен: сложноэфирная группа примерно ортогональна фенольному бензольному кольцу (торсионный угол $\varphi_2 = \pm 83-88^\circ$) и ориентирована под углом $\varphi_3 \approx \pm 20-30^\circ$ по отношению к бензоатному. Это обуславливает сосуществование практически в равных количествах двух типов конформеров в случае соединений 1b и 3a и четырех – для ХД 2a, различающихся взаимной ориентацией циклогексановой и сложноэфирной карбонильных групп. В каждом случае ротамерное состояние алкильного заместителя было промоделировано двумя конформациями (торсионный угол $\varphi_4 \approx 0^\circ$ или 180°).

Конформационная заселенность для молекул каждой ХД определялась на основе расчетных теплот образования при 338 К согласно распределению Больцмана. Предполагалось, что для каждого из конформеров в ЖК-растворе оси инерции ориентированы одинаковым образом, и, следовательно, соответствующие проекции дипольного момента сонаправлены. В рамках этого допущения были получены средневзвешенные значения проекций дипольного момента на продольную (μ_x) и поперечную (μ_y) молекулярные оси, а так-

же суммарный дипольный момент молекул ХД (табл. 3).

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что соединения **1**, **3** обладают заметно большим суммарным дипольным моментом, чем ХД **2** и **4**. Следует отметить, что в случае соединения **2** дипольный момент ориентирован приблизительно ортогонально длинной молекулярной оси (малое значение μ_x , рис. 1). Для всех остальных молекул ХД (**1**, **3**, **4**) диполь ориентирован под заметным углом (сравнимые величины μ_x и μ_{yz} , см. также рис. 1). При этом значения поперечной составляющей дипольного момента μ_{yz} достаточно близки для всех типов ХД (табл. 3).

Принято считать, что эффективность индуцирования спонтанной поляризации коррелирует с величиной именно поперечной составляющей дипольного момента молекулы ХД (в нашем случае с параметром μ_{yz}) [1, 2]. Однако сравнение расчетных (μ_{yz} , табл. 3) и экспериментальных данных (параметр δ , табл. 2) не обнаруживает такой закономерности. Так, наиболее эффективные ХД **3** (максимальные значения δ и dP_s/dc), обладают наименьшей поперечной составляющей дипольного момента μ_{yz} . Для исследованных ХД наблюдается несколько лучшее соответствие параметра δ с их общим дипольным моментом. Очевидно, увеличение μ в случае ХД **1**, **3** может приводить к дополнительному торможению свободного вращения молекул ХД за счет увеличения диполь-дипольного вклада в межмолекулярное взаимодействие. Кроме того, в случае ХД **3** удлинение молекул путем введения дополнительного бензольного ядра, по-видимому, способствует усилению их межмолекулярного взаимодействия со сложноэфирной матрицей, некоторому дополнительному торможению вращения полярных молекул ХД вокруг длинной молекулярной оси, что в конечном итоге влечет за собой дальнейшее повышение спонтанной поляризации и поляризационной мощности ХД по сравнению с ХД других типов. Характерно, что для систем, содержащих ХД **4**, видна и тенденция к понижению вращательной вязкости (табл. 1).

Время переключения электрооптических устройств связано с параметрами СЭЖК материала следующим соотношением [2]:

$$\Delta\tau = \gamma_\phi / P_s E, \quad (2)$$

где E – напряженность внешнего электрического поля. Концентрационные зависимости отношения γ_ϕ / P_s , являющегося характеристикой быстродействия устройств на основе СЭЖК-материалов, для рассматриваемых систем представлены на рис. 2. Для всех композиций, содержащих сложноэфирные ХД **1–3**, на этих зависимостях наблюдается широкий минимум, сдвигающийся к более высоким концентрациям в случаях ХД **3а**, **б** с наи-

Таблица 3. Средневзвешенные значения проекций дипольного момента на продольную (μ_x) и поперечную (μ_{yz}) молекулярные оси, суммарный дипольный момент (μ) молекул ХД, D

Соединение	μ_x	μ_{yz}	μ
16	3.32	2.30	4.21
2а	0.23	2.53	2.54
3а	3.56	2.08	4.12
4б	1.86	2.53	3.14

более протяженными молекулами. Эти же системы обладают наиболее низкими значениями γ_ϕ / P_s в ряду систем, содержащих ХД **1–3** со сложноэфирной мостиковой группой. Для ХД **4б** видна тенденция к более низкому значению γ_ϕ / P_s в нечетко выраженном минимуме, однако, ограниченная растворимость ХД **4** в использованной ЖК-матрице снижает практическую значимость этих систем. Системы с изомерными ХД (**16** и **2а**) существенно различаются минимальными значениями γ_ϕ / P_s , которые заметно выше для ХД **2а** (с мостиковой группой COO), чем для ОСО-аналога (ХД **16**).

Таким образом, введение между бензольными кольцами “жесткого” остова хиральных добавок се-

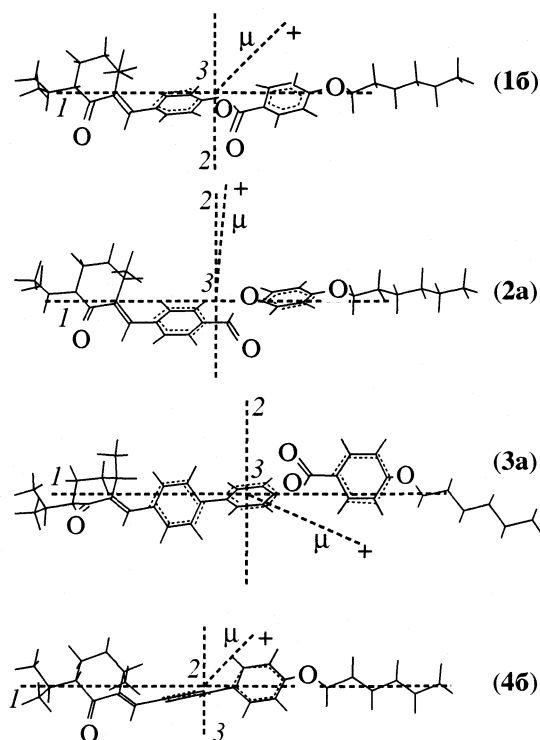


Рис. 1. Типичные конформеры соединений **16**, **2а**, **3а** и **4б** (по данным моделирования методом РМЗ), ориентация главных осей инерции молекул (1, 2, 3) и общего дипольного момента μ .

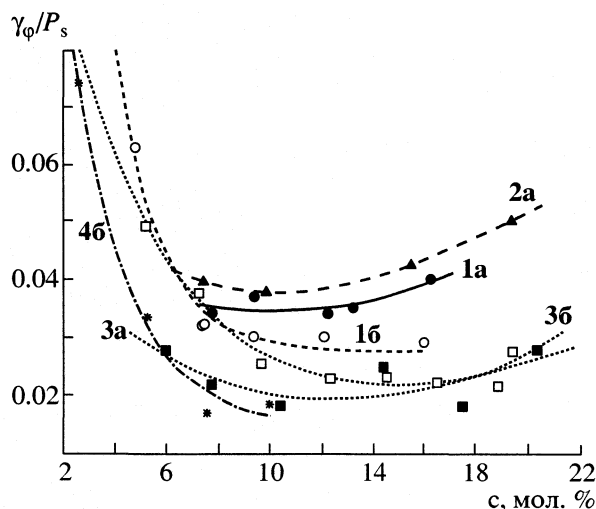


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметра γ_{ϕ}/P_s для систем с различными хиральными добавками. Номера кривых соответствуют нумерации соединений.

рии 1R,4R-2(4-фенилбензилиден)-*n*-ментан-3-онов сложноэфирной мостиковой группы ОСО, в отличие от изомерных соединений с группой СОО, значительно увеличивает поляризационную мощность, дополнительно возрастающую с дальнейшим увеличением “жесткого” молекулярного остова (введение третьего бензольного кольца).

Хиральные добавки с мостиковой группой СОО и с удлиненной молекулой (мостиковая группа ОСО) подавляют концентрационную зависимость угла наклона в смектических слоях. Корреляция поляризационной мощности сложноэфирных хи-

ральных добавок с поперечной составляющей дипольного момента молекул, (полученным полуэмпирическим методом РМЗ), отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Osipov M.A., Stegemeyer H., Sprick A. // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. № 6. P. 6587.
2. Лосева М.В., Пожидаев Е.П. и др. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Физическая химия. 1990. Т. 3. С. 190.
3. Rutkowska J., Perkowski P., Raszewski et al. // Ferroelectrics. 1998. V. 212. P. 365.
4. Stegemeyer H., Meister R., Altenbach H.-J., Szweczyk D. // Liq. Cryst. 1993. V. 14. P. 1007.
5. Попова Е.В., Федоряко А.П., Ващенко В.В., Кутуля Л.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 1967.
6. Stegemeyer H., Meister R., Hoffmann U. et al. // J. Mater Chem. 1995. V. 5. P. 2183.
7. Kutulya L.A., Vashchenko V.V., Doroshenko A.O. et al. // Proc. SPIE. 2001. V. 4418. P. 89.
8. Pelzl C. // Cryst. Res. Technol. 1988. V. 23. № 6. P. 763.
9. Skarp K. // Ferroelectrics. 1988. V. 84. P. 119.
10. Terashima K., Ichihashi M., Kikuchi M. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 141. P. 237.
11. Siemensmeyer K., Stegemeyer H. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 148. P. 409.
12. Кулишов В.И., Кутуля Л.А., Кузьмин В.Е. и др. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. С. 155.
13. Кутуля Л.А. Хиральные α,β -ненасыщенные карбонильные соединения в жидкокристаллических системах с индуцированной спиральной структурой: Дис. ... д-ра хим. наук. Харьков, 1992. 461 с.
14. Kutulya L.A., Semenova G.P., Shkolnikova N.I. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 357. P. 43.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.572.5

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ САМАРИЯ
С МЕЗОГЕННЫМИ ЦИАНОФЕНИЛАМИ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СОКОНДЕНСАТАХ

© 2002 г. А. В. Власов, Т. И. Шабатина, Г. Б. Сергеев

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

Низкотемпературные соконденсаты самария с мезогенными соединениями – 4-пентил-4'-цианобифенилом (L), 4-октил-4'-цианобифенилом (L'), 4-пентил-4'-цианофенилпиридином (L'') – изучены методами ИК- и УФ-спектроскопии в температурном интервале 80–300 К. Для системы Sm–L показано существование стабильных при низких температурах комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2. Установлен переход второго комплекса в первый в твердой фазе цианофенильной матрицы при температурах 170–210 К, показана полихронность кинетики превращения.

Взаимодействие переходных металлов с мезогенными соединениями представляет фундаментальный и практический интерес. К настоящему времени синтезирован ряд металлomezогенных соединений [1] и рассмотрены возможности использования таких самоорганизующихся супрамолекулярных металлосодержащих систем в молекулярной электронике и катализе [2]. В последнее время опубликованы работы по синтезу комплексов лантаноидов, обладающих жидкокристаллическими свойствами [3, 4].

Мезогенные соединения нуль-валентных лантаноидов неизвестны. Криохимически получены только стабильные и лабильные комплексы лантаноидов с N₂ [5], CO [6], CO₂, C₂H₄ [7, 8], и 1,3,5-три-(*трет*-бутил)-бензолом [9]. Дальнейшее исследование механизмов реакций при низких температурах в различных мезогенных матрицах, содержащих металл, позволит развить направленный криохимический синтез металлomezогенных соединений. В настоящей работе изучены соконденсаты ряда цианофенилов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получали совместной конденсацией паров реагентов в вакууме (10^{–4} мм рт. ст.) на стекло из CaF₂ в специальном криостате [10]. Использование CaF₂ позволяло регистрировать ИК- и УФ-спектры. Конденсацию проводили в режиме молекулярных пучков, исключая реакцию в газовой фазе и обеспечивая взаимодействие молекул реагентов на холодной поверхности. Скорость конденсации составляла 8 × 10^{–10} моль/с для лигандов и (8–16) × 10^{–11} моль/с для самария, время конденсации 1 ч. Реагенты испаряли из внешних резистивных нагревателей. Температура испарения для Sm составляла 900–950 К, для 4-пентил-4'-цианобифенила (L) – 380–390 К, для 4-октил-4'-

цианобифенила (L') – 470–480 К, а для 4-пентил-4'-цианофенилпиридина (L'') – 430–440 К. Температура подложки при соконденсации 80–95 К. Образцы исследовали методами ИК- и УФ-спектроскопии в интервале 95–300 К при мольном соотношении реагентов Sm/L = 1/5–1/10. Скорость нагрева 0.3 К/с. Спектры в ИК-области регистрировали на приборе Specord M80 в диапазоне 2300–1900 см^{–1}, а в УФ- и видимой области – на приборе Specord M40 в диапазоне 300–900 нм. Спектры анализировали на компьютерах типа IBM PC с использованием стандартного пакета программ. Самарий количественно определяли спектрофотометрически с индикатором арсенazo III [11]. Точность определения составляла 10% при содержании самария в образце 5 × 10^{–7} моль.

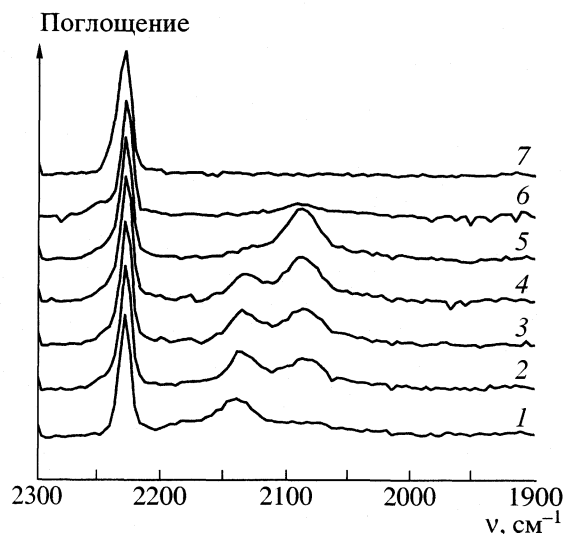


Рис. 1. ИК-спектры соконденсата Sm/L (1/10 моль/моль) при разных температурах: 1 – 95, 2 – 183, 3 – 193, 4 – 203, 5 – 213, 6 – 223; 7 – L при 95 К.

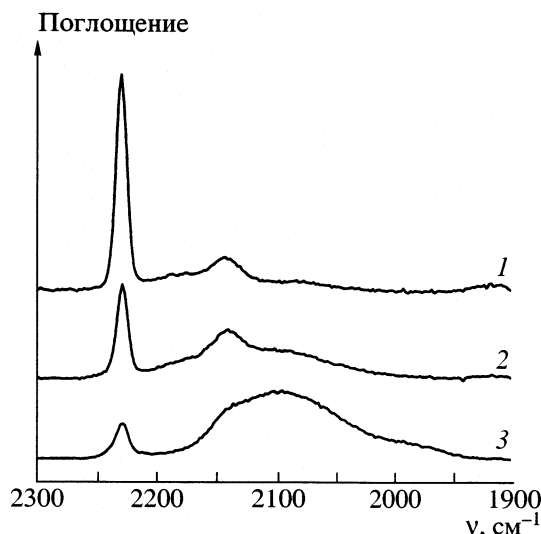


Рис. 2. ИК-спектры соконденсатов Sm/L с различным мольным соотношением компонентов (1 – 1/30, 2 – 1/10, 3 – 1/1) при 95 К в области валентных колебаний CN-группы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектры соконденсатов Sm/L регистрировали при 95–273 К в области валентных колебаний CN-группы индивидуального L (2230 см^{-1}). Из рис. 1 видно, что по сравнению со спектром пленки L обнаружены две новые полосы с максимумами при $\nu_1 = 2135\text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 2085\text{ см}^{-1}$. Сдвиг этих полос составляет 95 и 145 см^{-1} соответственно в область низких частот относительно валентного CN-колебания индивидуального L. Такое смещение характерно для π -комплексов металлов с кратными связями [12]. При нагревании образца от 95 до 213 К поглощение при ν_2 растет, в то время как поглощение при ν_1 синхронно уменьшается. Соотношение полос зависит также от соотношения металл/лиганд при 95 К (рис. 2). По нашему мнению, совокупность этих данных может указывать на существование двух разных по составу π -комплексов – высшего (комплекс I, $\nu_1 = 2135\text{ см}^{-1}$) и низшего (комплекс II, $\nu_2 = 2085\text{ см}^{-1}$), причем в интервале 180–210 К высший комплекс превращается в низший. На основании определения, проведенного в работе [13], высший комплекс имеет состав 1 : 2, а низший – 1 : 1. Сходное поведение низкотемпературных комплексов самария с 1,3,5-три-(*мет*-бутил)-бензолом описано в работе [14]. Ее авторы также отмечают наличие двух комплексов с разной термической стабильностью, устойчивых до 200 К.

Дополнительное подтверждение комплексообразования в системе Sm/L получено при изучении электронных спектров. В электронных спектрах пленочных соконденсатов Sm/L (рис. 3) наблюдали две новые перекрывающиеся полосы с максимумами при $\lambda_1 = 390$ и $\lambda_2 = 420\text{ нм}$. Поглощение в

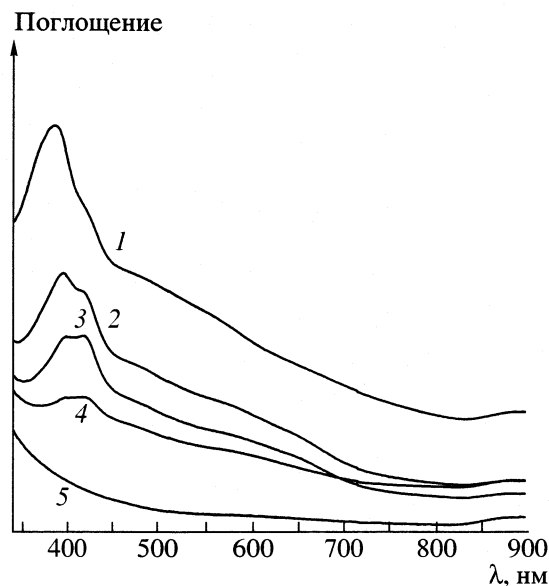


Рис. 3. Электронные спектры соконденсата Sm/L (1/10 моль/моль) при разных температурах: 1 – 95, 2 – 183, 3 – 203, 4 – 223, 5 – 273 К.

данном спектральном интервале характерно для комплексов с переносом заряда переходных металлов с ненасыщенными органическими молекулами [9]. Ранее криохимическим методом были синтезированы сэндвичевые π -комплексы ряда лантаноидов с ароматическими лигандами, имеющими стерически экранированные реакционные центры, а для комплекса гадолиния определена кристаллическая структура [9]. Электронные спектры таких комплексов, как и спектры соконденсатов Sm/L (рис. 3), имеют полосы поглощения в видимой области.

Таким образом, полученные данные могут свидетельствовать об образовании сэндвичевых π -комплексов самария, стабилизированных в матрице L при низких температурах. Кроме того, УФ-спектры содержат слабую широкую полосу с максимумом в области 600 нм. Согласно [5], она была нами отнесена к поглощению малых кластеров самария и их комплексов, также стабилизированных в матрице L при низких температурах. Из рис. 3 видно, что интенсивность поглощения полос зависит от температуры. При нагревании до комнатной температуры поглощение при λ_1 и λ_2 исчезает. Сопоставление результатов ИК- и УФ-спектроскопических исследований позволяет отнести полосу 390 нм к комплексу I, а 420 нм – к (II).

Известно, что мезогенные алкилцианобифенилы обладают полиморфизмом в твердом и жидкокристаллическом состояниях, причем склонность к образованию мезофаз со смектической (слоевой) упорядоченностью растет с увеличением длины алкильного заместителя [15]. Так, L' наряду с нематической мезофазой (305.5–313 К) в опреде-

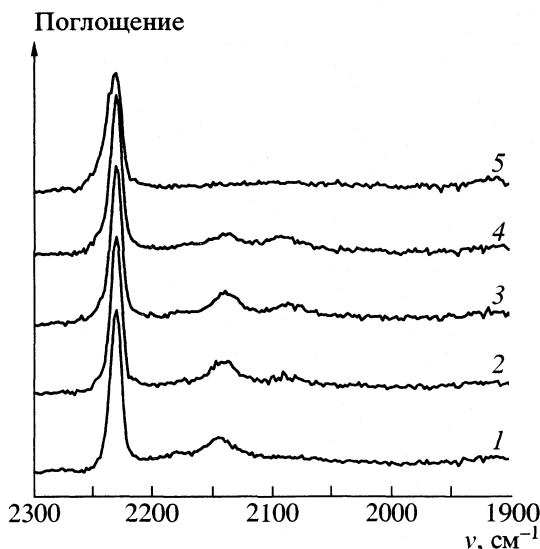


Рис. 4. ИК-спектры соконденсата Sm/L' (1/10) при разных температурах: 1 – 80, 2 – 163, 3 – 183, 4 – 203, 5 – 223 К.

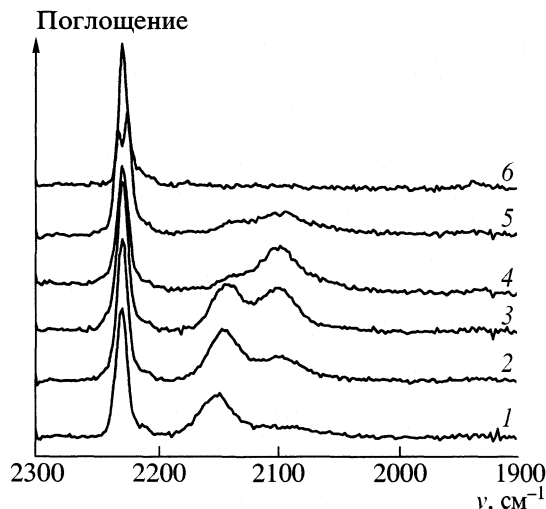


Рис. 5. ИК-спектры соконденсата Sm/L'' (1/10) при разных температурах: 1 – 80, 2 – 183, 3 – 203, 4 – 223, 5 – 243, 6 – 273 К.

ленном интервале температур (294–305.5 К) образует и смектическую мезофазу. Локальная молекулярная организация жидкокристаллических мезофаз может проявляться и в твердофазных состояниях этих соединений при более низких температурах. Поэтому в целях изучения влияния возможных типов мезогенности лиганда на комплексообразование мы получили ИК-спектры совместных соконденсатов Sm/L в тех же условиях, что и для пленочных образцов Sm/L. Из рис. 4 видно, что вид спектра и характер изменения поглощения с ростом температуры для образцов Sm/L' аналогичны наблюдаемому для соконденсатов Sm/L. Превращение одного комплекса в другой происходит в интервале 180–210 К. Таким образом, влияние типа мезогенности лиганда на устойчивость комплексов в нашем случае не обнаружено. По нашему мнению, это может быть связано с тем, что получаемые при соконденсации образцы Sm/L и Sm/L' находятся в неравновесном метастабильном состоянии со сходной надмолекулярной организацией. Переход образцов L и L' в стабильную кристаллическую фазу наблюдали при $T > 230$ К [16], т.е. выше температуры разложения обоих комплексов.

С целью изучения влияния строения молекулы лиганда на стабильность комплексов самария соконденсировали совместно с L''. В ИК-спектрах соконденсатов (рис. 5) наблюдали две новые полосы с максимумами при 2150 и 2100 см⁻¹. По аналогии с системой Sm/L они были нами отнесены к двум комплексам – высшему и низшему. Частоты новых полос выше, чем для комплексов в системе Sm/L на 15 см⁻¹. Превращение высшего комплекса в низший происходит в интервале 180–223 К.

Температура их разложения выше, чем в случае с L и L' на 20 К. Этот факт свидетельствует о некотором повышении устойчивости комплексов самарий–лиганд при переходе от цианобифенилов к азотсодержащим гетероароматическим аналогам.

Кинетические кривые поглощения комплексов Sm–L и Sm–L'' при 193 К приведены на рис. 6 и 7. Одновременное увеличение поглощения при 2085 см⁻¹ и уменьшение поглощения при 2135 см⁻¹ в системе Sm/L подтверждает превращение комплекса 1 : 2 в комплекс 1 : 1 (рис. 6). При замене лиганда L на L'' кинетические кривые высшего комплекса, как видно из рис. 7, проходят через максимум. Рост поглощения на начальном участке ($t < 1000$ с) связан, по нашему мнению, с дополнительным образованием в твердой фазе комплекса I из свободных атомов или кластеров самария, стабилизированных в матрице. Их присутствие может быть связано с тем, что температура плавления L'' (306 К) выше, чем для L (295 К), и поэтому матрица L'' более жесткая. Уменьшение поглощения при времени $t > 1000$ с, как и в случае с L, связано с переходом комплекса Sm · 2L'' в комплекс Sm · L''.

Поглощение комплексов Sm · 2L'' в зависимости от времени не описывается кинетическими уравнениями реакций первого и второго порядков. При достижении определенной степени превращения поглощение остается практически постоянным. Такая кинетическая зависимость получила название ступенчатой или полихронной [17]. Для описания ряда других твердофазных реакций (например, окисление органических радикалов) в этих случаях используют модель распределения реагирующих молекул по константам скорости [18, 19]. Модель полихронной кинетики применили и для описания превращения Sm · 2L в Sm · L.

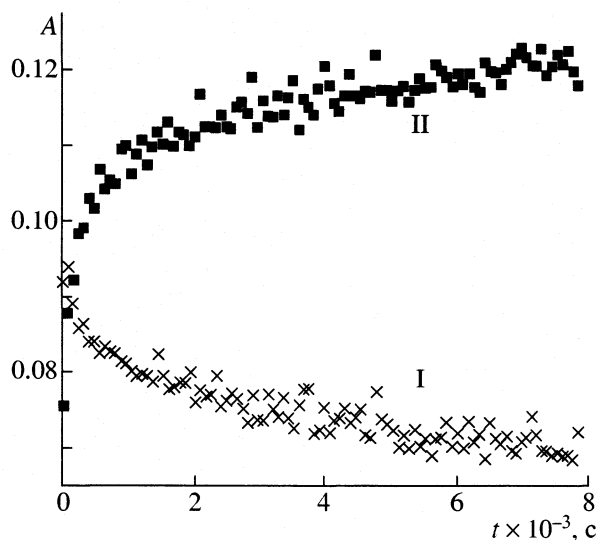


Рис. 6. Кинетические кривые поглощения комплексов в системе Sm/L (1/5); I – 1 : 2 (2135 см^{-1}), II – 1 : 1 (2085 см^{-1}) при 193 К.

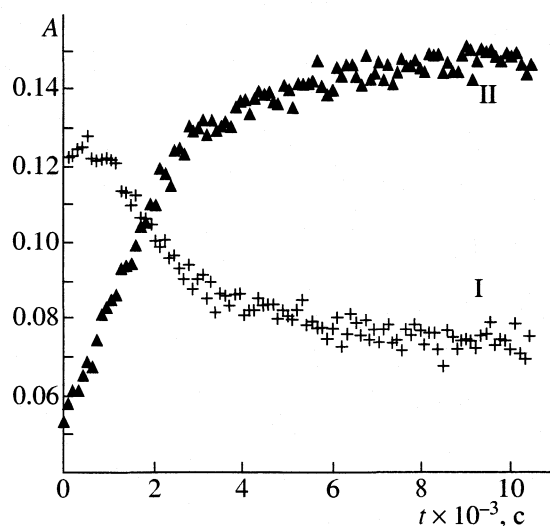


Рис. 7. Кинетические кривые поглощения комплексов в системе Sm/L'' (1/5); I – 1 : 2 (2150 см^{-1}), II – 1 : 1 (2100 см^{-1}) при 193 К.

Согласно этой модели, молекулы, находящиеся в твердом образце, реагируют с различной скоростью. Функцию распределения молекул по энергии активации Гиббса $\phi(\Delta G^*)$ можно получить из кинетической зависимости $dA/d(\ln t)$ [19]:

$$(1/c_0)dc/d(\ln t) = (1/A_0)dA/d(\ln t) = -RT\phi(\Delta G^*). \quad (1)$$

Здесь c и c_0 – текущая и начальная концентрации комплекса I, а A и A_0 – текущее и начальное его поглощение соответственно, t – время, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Кинетические данные для превращения комплекса I в комплекс II могут быть описаны линейной зависимостью поглощения комплекса I от $\ln t$ [20]. Это, вероятно, свидетельствует о прямоугольной функции распределения частиц по энергии активации Гиббса. Экспериментальные данные обрабатывали по формуле [18]

$$c/c_0 = A/A_0 = -\ln k_{\min}/\Delta \ln k - [1/\Delta \ln k] \ln t, \quad (2)$$

где $\Delta \ln k = \ln k_{\max} - \ln k_{\min}$, $k_{\min}$ и $k_{\max}$ – минимальная и максимальная константы скорости соответственно. Рассчитанные значения $k_{\min}$ и $k_{\max}$ для разложения комплекса I при 193 К составляют 2.0×10^{-9} и $9.0 \times 10^{-3}\text{ с}^{-1}$ соответственно. Разность между максимальным и минимальным значениями ΔG^* , найденная в соответствии с уравнением (1), составляет $\Delta(\Delta G^*) = 25\text{ кДж/моль}$.

Аналогичный подход для нахождения максимальных и минимальных констант скорости разложения комплекса I использовали и для системы Sm/L''. В этом случае обрабатывали нисходящий участок кинетических кривых, предполагая, что на этом участке реакция образования комплекса

I уже прошла, и идет лишь реакция его распада. Полученные константы $k_{\min}$ и $k_{\max}$ при 193 К составляют 2.6×10^{-7} и $8.9 \times 10^{-3}\text{ с}^{-1}$ соответственно, $\Delta(\Delta G^*) = 17\text{ кДж/моль}$. Таким образом, максимальные константы скорости разложения комплекса I для систем Sm/L и Sm/L'' близки. Однако минимальные константы скорости для комплекса Sm · 2L'' больше вследствие узкого распределения реагирующих молекул по ΔG^* .

Значения минимальной энергии активации, оцененные из начальных участков кинетических кривых, составляют $30 \pm 7\text{ кДж/моль}$ для системы Sm/L и $40 \pm 9\text{ кДж/моль}$ для Sm/L'', что соответствует трансляционным и вращательным движениям в твердой фазе [18].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32944) и Межвузовской НТП "Университеты России".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полищук А.П., Тимофеева Т.В. // Успехи химии. 1992. Т. 62. № 4. С. 319.
2. Лен Ж.М. // Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука, 1998.
3. Туранов А.Н., Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 4. С. 694.
4. Галяметдинов Ю.Г., Иванова Г.И., Овчинников И.В. и др. // Там же. 1999. № 2. С. 387.
5. Klotzbuecher W.B., Petrkhina M.A., Sergeev G.B. // Mendeleev Commun. 1994. P. 5.
6. Slater J.L., De Vore T.C., Calder V. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 8. P. 1808.

7. *Andrews M.P., Wayda A.L.* // *Organometallics*. 1987. V. 7. № 3. P. 743.
8. *Sergeev G.B., Shabatina T.I., Solov'ev V.N., Nemukhin A.V.* // *Spectrochim. Acta. A*. 2000. V. 56. P. 2527.
9. *Cloke F.G.N.* // *Chem. Soc. Rev.* 1993. P. 17.
10. *Vovk E.V., Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B.* // *Supramolecular Sci.* 1997. V. 4. P. 509.
11. *Budesinsky B.* // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 1963. V. 28. P. 2902.
12. *Storhoff B.N., Lewis H.C.* // *Coord. Chem. Rev.* 1977. V. 23. P. 1.
13. *Shabatina T.I., Vlasov A.V., Vovk E.V. et al.* // *Spectrochim. Acta*. 2000. V. 56. P. 2539.
14. *Боченков В.Е., Загорский В.В., Сергеев Г.Б.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 2000. Т. 41. № 5. С. 327.
15. *Зоркий П.М., Тимофеева Т.В., Полищук А.П.* // *Успехи химии*. 1989. Т. 58. № 12. С. 1971.
16. *Морозов Ю.Н.* // *Дис. ... канд. хим. наук*. М.: МГУ, 1991.
17. *Лебедев Я.С.* // *Кинетика и катализ*. 1978. Т. 19. № 6. С. 1367.
18. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* *Химическая физика разрушения и стабилизации полимеров*. М.: Наука, 1988.
19. *Tolkatchev V.A.* // *Reactivity of Molecular Solids*. 1999. P. 175.
20. *Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. V. 356. P. 149.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 535.376:678.7

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ МОНОСЛОЕВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ ЛЮМИНОФОР

© 2002 г. К. Б. Водолажский, Н. И. Воронкина, А. В. Толмачев

Национальная академия наук Украины, Институт монокристаллов, Харьков
niv@isc.kharkov.com.

Изучены концентрационные зависимости фазовых состояний смешанных монослоев полиметилметакрилат – низкомолекулярные производные оксадиазола различной степени амфифильности: 2-фенил-5-(*n*-амилбифенил)-1,3,4-оксадиазол (I) и 2-гептадецил-5-(*n*-бифенил)-оксадиазол-1,3,4 (II). Исследовано влияние химической структуры компонентов на фазообразование и флуоресцентные свойства конденсированных пленок Ленгмюра–Блоджетт. В исследуемых монослоях в случае II обнаружено существование четырех типов жидко-растянутого и четырех типов жидко-конденсированного фазовых состояний. Построена фазовая диаграмма второй системы в координатах соотношение компонентов – поверхностное давление, позволяющая получать функциональные пленки с заданным диапазоном флуоресценции.

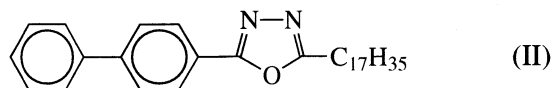
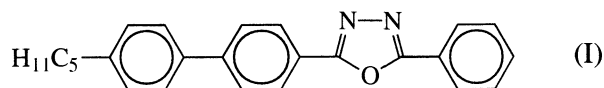
Термодинамическая устойчивость монослоя, динамика процессов фазообразования и структурирования во многом определяются балансом сил, действующих в монослое на поверхности жидкой субфазы [1, 2]. Бинарные монослои состава полимер/низкомолекулярное амфифильное соединение являются очень сложными системами, при образовании которых существенное значение имеют следующие факторы: притяжение полярных групп молекул и макромолекул с субфазой; выталкивание углеводородных радикалов низкомолекулярного вещества и основных цепей полимера из воды; притяжение между длинными углеводородными радикалами низкомолекулярного соединения, когезия между полимерными цепями, а также взаимодействие между полярными частями молекул и элементарными звеньями полимера, (притяжение, или отталкивание, в зависимости от природы соединений). Преобладание тех или иных сил в смешанном монослое при постоянной температуре во многом зависит от соотношения компонентов и приложенного внешнего давления. Вероятно, варьируя такие параметры монослоя, как поверхностное давление и соотношение между компонентами, можно целенаправленно задавать фазовый состав и направленность процессов структурирования, а следовательно, и функциональные свойства сформированных из таких монослоев мультимолекулярных пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ-пленок).

Цель данной работы – экспериментальное исследование концентрационных зависимостей фазовых состояний смешанных монослоев полимер – низкомолекулярный люминофор и влияния химической структуры компонентов на фазообразова-

ние и функциональные свойства конденсированных ЛБ-пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельных соединений были выбраны полимеры (полиметилметакрилат и поли-N-винилкарбазол) и низкомолекулярные люминофоры (производные оксадиазола, степень амфифильности которых определялась длиной гидрофобного алкильного радикала: (2-фенил-5-(*n*-амилбифенил)-1,3,4-оксадиазол (I) и 2-гептадецил-5-(*n*-бифенил)-оксадиазол-1,3,4 (II)), структурные формулы которых приведены ниже:



Монослой формировали из очищенных многократным переосаждением полимеров, растворенных в толуоле (5×10^{-4} моль/л), и толуольных растворов люминофоров такой же концентрации. Растворы полимера и люминофора смешивали в необходимом соотношении и наносили на поверхность бидистиллированной воды с pH 6.5. Монослой формировали с помощью двухванновой установки НИОРИК с автоматическим регулированием поверхностного давления. Измерения поверхностного давления производили с помощью пластинки Вильгельми. Пленки Ленгмюра–Блоджетт формировали на кварцевых пластинках переносом монослоев методом вертикального лифта. Спект-

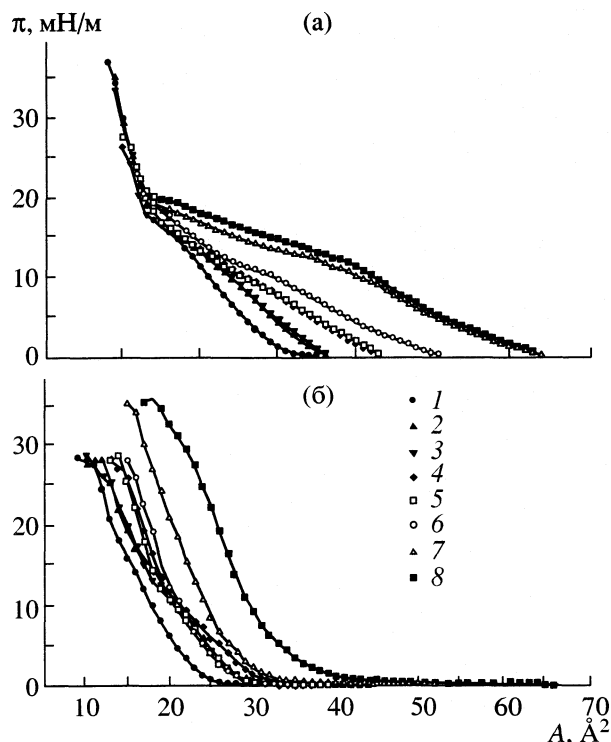


Рис. 1. Поверхностные π - A -изотермы монослоев систем I (а) и II (б), содержащих 0 (1), 5 (2), 10 (3), 25 (4), 35 (5), 50 (6), 75 (7) и 100 мол. % (8) люминофора.

ры люминесценции и возбуждения ЛБ-пленок регистрировали на установке СДЛ-2 ЛОМО.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены π - A -изотермы исследуемых монослоев. Как видно, динамика фазообразований в монослоях полиметилметакрилата с I и II (системы I и II соответственно) существенно различается. Концентрационное поведение системы I при низком давлении (5 мН/м) соответствует монослоям с несмешивающимися компонентами. На это указывают положительные отклонения во всем диапазоне концентраций от аддитивности зависимости площади структурного элемента смешанного монослоя от концентрации I [3] (рис. 2). Тем не менее, при повышении приложенного внешнего давления в интервале концентраций люминофора 10–70 мол. % наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности, что указывает на увеличение устойчивости монослоя. Энергии Гиббса смешения при $\pi = 15$ мН/м для каждой концентрации были рассчитаны по формуле [3]

$$\Delta G_m = \int_0^\pi (A_{12} - N_1 A_1 - N_2 A_2) d\pi,$$

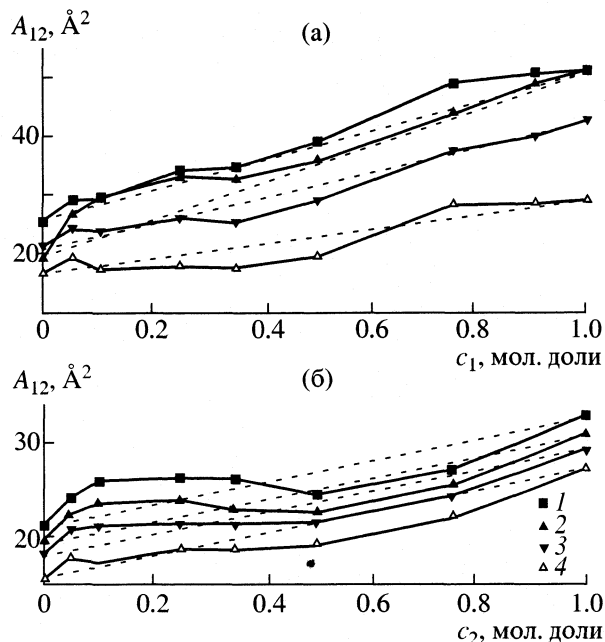


Рис. 2. Зависимости средней площади структурной единицы смешанного монослоя A_{12} в системах I (а) и II (б) от концентрации люминофора при различных поверхностных давлениях: 1 – 5, 2 – 7.5, 3 – 10, 4 – 15 мН/м.

где N_1 и N_2 – мольные доли полимера и люминофоров I (II) соответственно, A_1 – площадь на элементарное звено полимера, A_2 – площадь на молекулу I (II) в монослоях единичных компонентов, A_{12} – средняя площадь на структурный элемент смешанного монослоя при данном значении поверхностного давления.

Как видно из табл. 1, величины ΔG_m бинарного монослоя достигают минимума при эквимолекулярном соотношении компонентов. При более высоких концентрациях люминофора (c) устойчивость монослоя нарушается, что проявляется в увеличении значений ΔG_m , положительных отклонениях A_{12} от аддитивности и наличии двуступенчатого коллапса на π - A -изотерме [3] (рис. 1а).

На основании приведенных результатов и данных, полученных при изучении люминесцентных

Таблица 1. Значения энергии Гиббса смешения монослоев систем I и II, Дж/моль

c , мол. %	I	II
5	73.96	230.22
10	51.26	160.46
25	-137.84	43.12
35	-173.08	-172.13
50	-211.98	-338.78
75	-177.85	-237.41

Таблица 2. Положения полос (нм) в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции люминофоров I и II в различных фазовых состояниях

Состояние	I			II		
	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{люм}}$	Центр	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{люм}}$	Центр
T1	308	364	М	286	336	М
T2	308	392	Э	286	350	Э
ПП	308	367	М	334	366	К
ПП	360	425	К			
П(5)	330	390	А	330	376	А
П(25)	368	405	А	330	376	А
ЛБ(5)	308	367	М	286	336	М
				286	350	Э
ЛБ(25)	308	367	М	286	350	Э
				288	383	А
ЛБ(35)	308	367	М	286	350	Э
	308	392	Э	288	383	А
ЛБ(50)	308	367	М	286	350	Э
	340	392	Э	288	383	А
ЛБ(75)	308	392	Э	286	350	Э
	340	425	К	288	383	А
ЛБ(100)				288	385	А

Обозначения: T1 и T2 – раствор в толуоле с концентрацией 10^{-5} и 10^{-2} моль/л соответственно; ПП, П и ЛБ – поликристаллическая, поливная пленка и ЛБ-пленка, в скобках указана концентрация люминофора, мол. %.

Типы центров: М – мономеры, Э – эксимеры, К – кристаллиты, А – агрегаты.

свойств сформированных из 60 монослоев ЛБ-пленок [4, 5], мы предположили, что при малых концентрациях в конденсированном монослое молекулы I распределены между цепями полимера достаточно равномерно, но уже при $c = 20$ мол. % образуют фазу, состоящую из димеров типа сэндвич. При $c > 60$ мол. % происходит выдавливание люминофора из плоскости монослоя с образованием 3D-агрегатов, что проявляется в спектрах люминесценции (табл. 2).

Фазовое поведение бинарных монослоев системы II носит более сложный характер вследствие способности молекул люминофора к агрегации не только за счет дисперсионного взаимодействия между оксадиазольными фрагментами, но и за счет существенного вклада когезионных сил длинных алкильных радикалов $-C_{17}H_{35}$. Это проявляется в том, что изменения параметров монослоя от концентрации люминофора в области низких (до 7 мН/м) и высоких (до π -коллапса) давлений различны. В области низких давлений наблюдается последовательное расширение (в областях концентраций 5–25 и 75–100 мол. %) и сжатие (в интервале 35–75 мол. % II) монослоев. Это связано, вероятно, с различными механизмами формирования монослоя.

На всех π -А-изотермах системы II (рис. 16), начиная с 10 мол. %, наблюдается одна общая точка фазового перехода при 7.5 мН/м, которая отсутствует на π -А-изотермах индивидуальных монослоев компонентов. Из анализа π -А-изотермы монослоя II мы определили, что энергия когезионного взаимодействия между алкильными радикалами, приводящего к переориентации молекул на поверхности воды, соответствует давлению 0.5 мН/м. Вероятно, избыток энергии, необходимый для разрыва когезионной связи с макромолекулой полимера и образования новой фазы, составляет ~7 мН/м. Для подтверждения этого положения мы исследовали π -А-изотермы монослоев поли-N-винилкарбазола, в которых наличие карбазольных групп экранирует углеводородную цепь и препятствует когезионному взаимодействию с радикалами II. В данном случае такой общей точки не обнаружили. Отсутствует она также и в π -А-изотермах системы I.

Наблюдаемое в монослое полиметилметакрилата плато при 14.8–16 мН/м соответствует конформационной перестройке макроцепей (Т-состояние) [6]. Отсутствие плато в монослоях, содержащих 5 мол. % II объясняется когезионным взаимодействием алкильных заместителей II с углеводородными цепями полимера при равномерном

горизонтальном распределении их в плоскости монослоя, что препятствует конформационной подвижности макромолекул. При малых давлениях (~5 мН/м) силы отталкивания хромофоров молекул II и полимерных цепей превышают силы когезии между алкильными заместителями II и основными цепями полимера, что приводит к положительным отклонениям A_{12} от аддитивного значения [3] (рис. 26). Монослой в таком случае представляет собой равномерную сетку, в узлах которой полимерные цепи скреплены силами когезии, а в ячейках расположены молекулы II (фаза LE_1). Равномерное распределение молекул II в монослое подтверждается также концентрационным изменением π_{coll} (рис. 3), что характерно для монослоя со смешивающимися компонентами, согласно двумерному правилу фаз Криспа [7]. Вклад сил отталкивания между химически несовместимыми хромофорами молекул I и примыкающими к ним участками полимерных цепей приводит к снижению устойчивости монослоя, проявляющемуся в положительных значениях Δg_m (фаза LE_1) и Δg_m (фаза LC_1) (табл. 1, 3, 4). Избыток полной свободной энергии Гиббса монослоя Δg_m определяется из соотношения [8, 9]:

$$-\pi = (\partial g / \partial A)_{T, p, n_i}.$$

Дальнейшее увеличение количества молекул II в монослой ведет к заполнению части ячеек не одной, а двумя молекулами люминофора, которые за счет сильной когезии длинных алкильных заместителей меняют ориентацию от горизонтальной к вертикальной (фазы LE_2 и LC_2). При такой ориентации молекулы II формируют димеры типа сэндвич, что приводит к появлению полосы эксимерной флуоресценции [4, 5]. Образование димеров, сопровождаемое положительным тепловым эффектом, приводит к некоторой стабилизации монослоя, что видно в изменении знака Δg_m на отрицательный. С увеличением концентрации II выше 25 мол. % молекулы II не могут более встраиваться в полимерную сетку, не разрушая ее. Это ведет к образованию новой фазы, которая представляет собой упорядоченные n -меры с сэндвичевым расположением хромофорных фрагментов (фазы LE_3 и LC_3). Проявление в спектрах флуоресценции батохромного сдвига при отсутствии изменений в полосе возбуждения позволяет нам отнести данные агрегаты к I -типу [4, 5, 10]. Образованию агрегатов такого типа способствует ориентирующее действие полимерных цепей.

Такое распределение компонентов способствует наиболее плотной упаковке в монослой, так как значение A_{12} минимально, значение π_{coll} и термодинамическая устойчивость монослоя при этом повышаются. При концентрациях выше 35 мол. % одномерность образования агрегатов II нарушается. Появляется новая фаза, состоящая из упорядоченных 2D-агрегатов и неупорядоченных молекул,

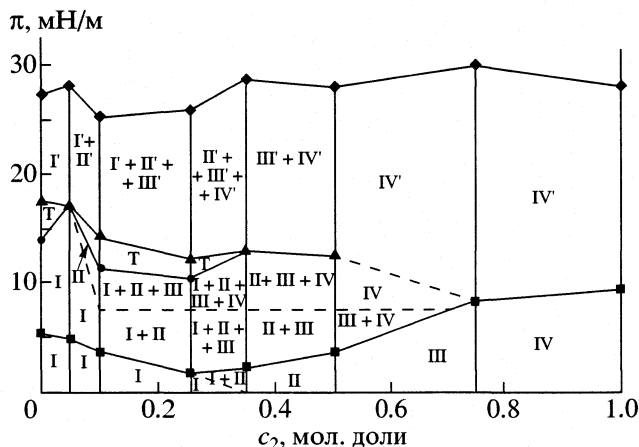


Рис. 3. Фазовая диаграмма состояния смешанных монослоев системы II.

взаимодействующих за счет сил когезии алкильных заместителей. При концентрации выше 75 мол. % монослой представляет собой островки агрегатов, армированные полимерными цепями (фазы LE_4 и LC_4). Для данного фазового состояния характерно минимальное значение Δg_m . Для большинства смешанных монослоев наибольшая термодинамическая устойчивость наблюдается при эквимольном соотношении компонентов [11–14]. В исследованных нами монослоях особенности концентрационного поведения Δg_m , вероятно, связаны с тем, что такая структура наиболее термодинамически выгодна вследствие уменьшения свободной площади, не занятой монослоем, которая неизбежно присутствует между взаимно неупорядоченными агрегатами в монослой II. Этим можно объяснить большую термодинамическую устойчивость смешанного монослоя по сравнению с монослоем индивидуального люминофора II.

Таблица 3. Полная энергия Гиббса конденсированных смешанных монослоев системы II, кДж/моль

c , мол. %	g	g_{add}	Δg_m
0	1.275		
5	1.481	1.322	0.159
10	1.557	1.369	0.188
25	1.244	1.511	–0.267
35	1.129	1.606	–0.477
50	0.912	1.718	–0.806
75	1.085	1.985	–0.900
85	1.553	2.079	–0.526
95	2.012	2.126	–0.114
100	2.221		

Таблица 4. Фазовые составы смешанных монослоев

<i>c</i> , мол. %	Область низких давлений		Область высоких давлений	
0–5	I	LE_1	I'	LC_1
5–10	II	$LE_1 + LE_2$	II'	$LC_1 + LC_2$
10–25	III	$LE_1 + LE_2 + LE_3$	III'	$LC_1 + LC_2 + LC_3$
25–35	IV	$LE_1 + LE_2 + LE_3 + LE_4$	IV'	$LC_2 + LC_3 + LC_4$
35–50	V	$LE_2 + LE_3 + LE_4$	V'	$LC_3 + LC_4$
50–75	VI	$LE_3 + LE_4$	VI'	LC_4
75–100	VII	LE_4	VII'	LC_4

Обозначения: LE_i – растянуто-жидкие состояния, LC_i – жидко-конденсированные состояния, содержащие мономер (i = 1), димеры (i = 2), I-агрегаты (i = 3) и 2D-агрегаты (i = 4).

Немонотонный характер зависимости π_{coll} от концентрации II связан с различным количеством сосуществующих одновременно фазовых состояний, определяющих термодинамическую устойчивость монослоев. Минимум π_{coll} наблюдается при концентрациях (10–25 мол. % II), при которых в квазистабильном равновесии сосуществуют пять фаз, и максимум при $c = 75$ мол. % с тремя сосуществующими фазами.

Таким образом, по критическим точкам на π -A-изотермах исследованных смешанных монослоев системы II определены концентрационные интервалы существования фаз. Обнаружено существование четырех типов жидко-растянутого и четырех типов жидко-конденсированного фазовых состояний (табл. 4). Построена фазовая диаграмма системы II в координатах соотношение компонентов – поверхностное давление, позволяющая получать функциональные пленки с заданным фазовым составом, а, следовательно, заданным диапазоном флуоресценции (рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. 568 с.
2. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. Вып. 1. С. 3–43.
3. Wu S., Huntsberger J.R. // J. Colloid Interface Sci. 1969. V. 29. P. 138.
4. Voronkina N.I., Vodolazhskii K.B., Tolmachov O.V. // Proc. Third International Conf. on Excitonic processes in Condensed Matter. 1998. V. 98–24. P. 164–169.
5. Voronkina N.I., Vodolazhskii K.B., Tolmachev A.V., et al. // Functional Materials. 1999. V. 6. P. 121.
6. Labauff A., Zack J.R. // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 35. P. 569.
7. Crysp D.J. // Surface Phenomena in Chemistry and Biology. L.: Pergamon Press, 1958.
8. Gabrielli G., Puggelli M., Ferroni E. // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 33. P. 133.
9. Gabrielli G., Puggelli M., Faccioli R. // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 37. P. 213.
10. Dutta A.K. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 569.
11. Goodrich F.C. // Proc. 2nd. Intern. Congr. Surface Activity L. 1957. V. 1. P. 85.
12. Gaines G.L. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. P. 315.
13. Gaines G.L., Tweet A.G., Belgamy W.D. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 2193.
14. Fowkes F.M. // Ibid. 1963. V. 67. P. 1982.

**МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ**

УДК 514.64:539.199

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕОБРАТИМОЙ АГРЕГАЦИИ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ МОЛЕКУЛ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ**

© 2002 г. Ю. Н. Коваленко, Д. А. Мологин, П. Г. Халатур

Тверской государственный университет

E-mail: a000444@tversu.ru

Представлены результаты компьютерного моделирования с использованием модели Идена процессов необратимой агрегации разветвленных молекул различного строения. Рассмотрены трехмерные решеточные системы. Проанализированы основные структурные (морфологические) характеристики полученных агрегатов, а также их скейлинговые (фрактальные) свойства.

В работе [1] нами были изучены процессы необратимой агрегации цепных молекул с различным числом ассоциирующихся групп. В данной работе исследованы процессы необратимой агрегации, протекающие в системах разветвленных молекул различного строения, содержащих группы (или фрагменты), склонные к ассоциации.

Самоорганизация молекулярных систем – весьма распространенный процесс, связанный с образованием агрегатов или кластеров различной формы. Подобное поведение систем наблюдается при коагуляции аэрозолей, ассоциации молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), химической полимеризации. Подбирая химическое строение синтезируемых молекул, природу и распределение ассоциирующихся групп, можно управлять процессом молекулярной сборки, добиваясь получения сложных супрамолекулярных структур с уникальными свойствами. При подходящих концентрациях и температурах этот процесс протекает самопроизвольно, а сформировавшаяся структура термодинамически стабильна вследствие возникновения сильных ассоциативных связей.

Необратимость процессов агрегации обуславливает чрезвычайно большое разнообразие типов формируемых структур, особенности которых можно объяснить на основе представлений о процессах случайного необратимого роста [2]. Однако необратимость процесса затрудняет теоретические исследования таких систем методами равновесной статистической механики, что обуславливает необходимость применения методов компьютерного моделирования для изучения процессов агрегации.

Известны две базовые модели случайного необратимого роста кластеров: модель диффузионно-ограниченной агрегации Уайтена–Сандера [3–5] (DLA, diffusion-limited aggregation) и модель кине-

тически-контролируемой агрегации Идена [6] (RLA, reaction-limited aggregation). В процессе непрерывного роста кластеров можно выделить два характерных времени: диффузионное τ_d и реакционное τ_r . Время τ_d затрачивается на то, чтобы пара диффундирующих частиц сблизились на расстояние непосредственного контакта. Время τ_r связано с вероятностью единичного акта связывания $P_0 \sim 1/\tau_r$.

Если оба масштаба времени сильно отличаются, то возможны следующие предельные случаи: 1) $\tau_d \gg \tau_r$, 2) $\tau_r \gg \tau_d$. При $\tau_d \gg \tau_r$ процесс контролируется диффузией, и можно считать, что при каждом столкновении частиц связь между ними образуется мгновенно и не разрушается в ходе последующей эволюции. Соответствующие условия реализуются для массивных частиц, диффундирующих в среде с высокой вязкостью. Такой процесс в наибольшей мере отвечает DLA-модели. Типичный пример – броуновская коагуляция дисперсных частиц. С другой стороны, при $\tau_r \gg \tau_d$ мы имеем дело с RLA-моделью, которая предполагает малую вероятность слипания частиц, но их интенсивную диффузию. Необходимые условия реализуются, например, для растворов сравнительно небольших молекул с ассоциирующимися группами в непрерывных реакторах идеального перемешивания (где медленные диффузионные процессы исключаются вследствие интенсивного перемешивания), в реакциях полимеризации, приводящих к образованию полимерного геля в низкомолекулярных растворителях (где $P_0 \sim 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ [7]) и т.д. В RLA-модели рост кластеров также считается необратимым, т.е. предполагается отсутствие диссоциации и дробления формирующихся агрегатов. Кроме того, обе модели не допускают перераспределения материала внутри кластера.

Обычно DLA- и RLA-модели используются для компьютерной имитации агрегирования про-

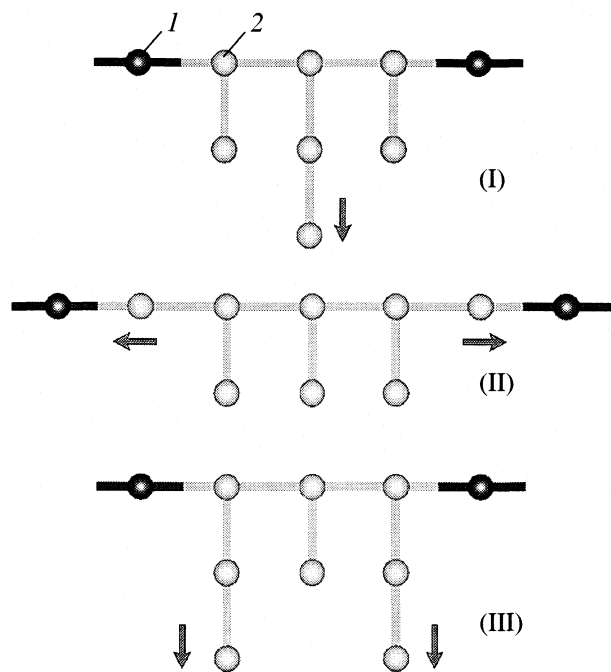


Рис. 1. Структурные формулы исходных мономеров; 1 – ассоциирующие группы, 2 – нейтральные группы; стрелками показаны направления роста цепей мономеров.

стейших частиц, не обладающих внутренней структурой [2]. На этой основе удастся объяснить весьма широкий круг явлений (формирование рыхлых пористых материалов и грубых поверхностей, рост дендритов, электролитическое осаждение, пробой диэлектриков, процессы вытеснения одной жидкостью другой). Выполненные расчеты [2] свидетельствуют о возникновении автомодельных масштабно-инвариантных структур с той или иной фрактальной размерностью, геометрическими и топологическими свойствами. С гораздо более сложной ситуацией приходится сталкиваться тогда, когда сами агрегирующиеся частицы обладают внутренней организацией и тем или иным распределением активных центров (ассоциирующих групп). Один из примеров – дифильные молекулы ПАВ или ионные полимеры, способные образовывать в растворе различного рода устойчивые агрегаты за счет сильного притяжения ионных групп [8–11]. Показано [12], что для ионных полимеров (иономеров) при определенных условиях характерен так называемый режим “сверхсильной сегрегации”, в котором процесс агрегирования можно считать практически необратимым. В настоящей работе для данного режима проводится компьютерное моделирование процессов необратимой агрегации конформационно подвижных разветвленных молекул различной топологии. Наша главная цель – описать морфологические особенности формируемых кластеров в

зависимости от размеров исходных молекул и их индивидуальной структуры. Расчеты проводятся на основе RLA-модели Идена, которая явилась прототипом для разработанной нами более детализированной модели, пригодной для изучения агрегации цепных молекул.

Первая попытка применения модели Идена для компьютерной имитации процессов агрегирования цепных молекул была сделана в работе [13]. Авторы этой работы изучали цепи с числом ассоциирующихся групп $n_s = 1$ и 2. Использовалась двумерная (квадратная) решетка и стандартный алгоритм Вердье–Штокмайера [14] для моделирования методом Монте-Карло конформационных перестроек цепей. В этой связи следует заметить, что алгоритм [14] мало пригоден в случае плотных систем, что неоднократно обсуждалось в литературе (см., например [15–17]). В модели Идена “точки роста” на поверхности кластера выбираются случайным образом, а новая частица помещается равновероятно в один из соседних незанятых вакантных узлов и включается в кластер. Следовательно, в отличие от DLA-модели, здесь вероятности присоединения частиц распределены по “точкам роста” в принципе равномерно. Это отвечает “протекаемому” кластеру, к каждой части которого может быть доставлен новый строительный материал.

Для моделирования конформационных перестроек агрегирующих мономеров нами использована модель, прототипом которой явилась так называемая “цепь с флуктуирующими связями” [18]. Детали этой модели обсуждались в [1]. Имеются два основных параметра: n – число мономерных звеньев в исходной молекуле и M – суммарное число мономерных единиц в формируемом агрегате. Все рассматриваемые структуры содержали две ($n_s = 2$) ассоциирующие группы (“точки роста”). Был изучен ряд разветвленных структур. Типичные примеры систем приведены на рис. 1. Выбор структур был обусловлен тем, что большое число мономеров, вступающих в реакции полимеризации и поликонденсации, обладает разветвлениями. Все наблюдаемые характеристики агрегатов определялись как средние по достаточно большому числу независимых реализаций ($\sim 10^3$) для каждой суммарной массы агрегата M .

Морфология кластеров. Некоторые общие характеристики структуры формируемых кластеров удастся выявить при визуальном анализе “моментальных фотографий”, полученных в ходе компьютерного эксперимента. На рис. 2 показан один из характерных примеров “моментальной фотографии”. Для всех разветвленных структур, содержащих две ассоциирующие группы, удалось наблюдать структурные мотивы, сходные с полученными для линейных цепочек с числом $n_s \geq 2$ [1].



Рис. 2. “Мгновенная фотография” кластера, сформированного разветвленными мономерами типа I. Число частиц в исходной молекуле $n = 12$, совокупное число частиц в агрегате $M = 30000$. Ассоциирующиеся группы показаны более темным тоном.

Ассоциирующиеся группы здесь не образуют древовидного каркаса, а формируют множество обособленных “микрочластеров”, которые, объединяясь, формируют единую сетку. В данных системах также можно обнаружить несвязанные ассоциирующиеся группы.

Фрактальное поведение агрегатов. В качестве главной характеристики агрегата как целого рассматривается среднеквадратичный радиус инерции, определяемый по формуле

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)^2,$$

где $\mathbf{r}_i$ – радиус-вектор i -й частицы, $\mathbf{r}_0$ – радиус-вектор центра масс агрегата. В данной работе анализируется, каким образом размер и форма исходного мономера оказывают влияние на размер формируемых агрегатов.

На рис. 3 показана зависимость R_g^2 от M при различных n . В принципе, можно ожидать, что для разветвленных агрегирующих молекул размер кластера R_g^2 будет уменьшаться с увеличением размера исходных мономеров. Это становится понятным, если исходить из того, что чем больше будет размер разветвленного мономера, тем компактнее будет образующийся агрегат. Однако из рис. 3 видно, что с увеличением массы исходной молекулы, размер формируемых агрегатов увеличивается, т.е. они становятся более рыхлыми. Тот же эффект удалось наблюдать и для линейных цепей с различным числом ассоциирующихся групп [1]. Это позволяет предположить, что увеличение размеров агрегата, наблюдаемое по мере увеличения массы индивидуальных молекул и при сохранении неизменной массы агрегата, вызвано увеличением размеров внутренних полых областей, не занятых частицами кластера.

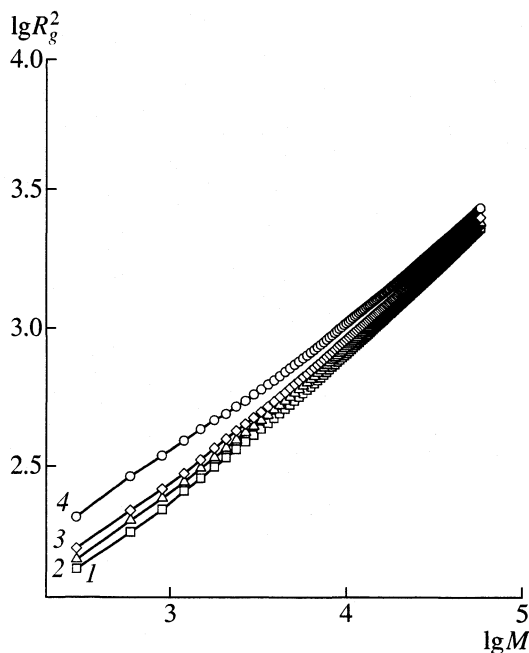


Рис. 3. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции R_g^2 от числа частиц M для агрегатов с различными n : 1 – 9, 2 – 16, 3 – 18, 4 – 20.

На рис. 4 представлены зависимости среднеквадратичного радиуса инерции кластера от числа содержащихся в нем частиц для трех различных структур, показанных на рис. 1. Как видно из рис. 4а, несмотря на видимое различие структур исходных молекул типов I и II, среднеквадратичные радиусы инерции образующихся кластеров имеют близкие значения. Незначительное расхождение при одинаковом числе молекул в кластере заметно при достаточно небольших размерах агрегатов и постепенно нивелируется с ростом массы сформированного кластера, причем данная тенденция сохраняется при увеличении числа мономеров в исходных молекулах. Однако можно найти структуры, для которых величины R_g^2 существенно различаются при равном числе мономеров в агрегатах. Так, на рис. 4б показана зависимость среднеквадратичного радиуса инерции формируемых агрегатов от числа входящих в них исходных мономеров, отвечающих структурам II и III на рис. 1. Очевидно, что агрегаты, сформированные мономерами типа II с различным числом частиц n , являются более рыхлыми, причем их компактность уменьшается с ростом n . Выращивание достаточно крупных агрегатов из разветвленных мономеров II и III с $n \geq 20$ не приводит к формированию сходных по размерам структур. В целом наблюдаемые зависимости средних размеров агрегатов от их массы могут быть представлены в степенном виде: $R_g \sim M^\alpha$.

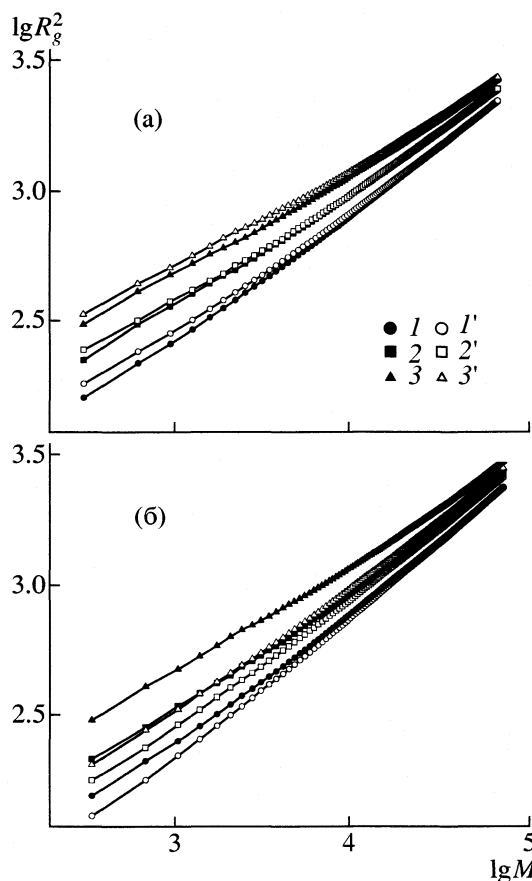


Рис. 4. Зависимости R_g^2 от M для агрегатов, сформированных молекулами I и II (а), II и III (б) при различных значениях n : 1, 1' – 8, 2, 2' – 14, 3, 3' – 20; 1–3 – структура 1 (а) и 2 (б), 1'–3' – 2 (а) и 3 (б).

Это свидетельствует о том, что возникающие структуры обладают фрактальными свойствами. На основании имеющихся данных можно получить лишь оценочные значения критического индекса α , лежащие в интервале от 0.25 до 0.31.

Следовательно, на размеры и структурные характеристики формирующихся агрегатов существенным образом влияют как размеры исходных разветвленных мономеров, так и их структура. Отметим, что вследствие сложной структуры агрегирующих молекул мы представили лишь некоторые качественные оценки фрактального поведения образующихся агрегатов. Для более глубокого анализа результатов требуется проведение дополнительных расчетов.

Таким образом, классическая модель необратимой агрегации, лимитируемой кинетикой, распространена нами на случай разветвленных необратимо агрегирующих полимеров различного строения. Модель воспроизводит на качественном уровне основные структурные (морфологические) характеристики, которые были получе-

ны для систем линейных молекул с различным числом ассоциирующихся групп. Разветвленные мономеры с двумя концевыми ассоциирующимися группами в основной цепи формируют агрегаты, структуры которых соответствуют пространственной сетке. Увеличение числа мономерных единиц в исходных молекулах приводит к образованию более крупных (рыхлых) агрегатов, что вызвано увеличением размеров внутренних полых областей, не занятых частицами агрегата. Структурные характеристики образующихся систем в существенной мере зависят от структуры исходных молекул, однако, в ряде случаев происходит формирование сходных по размерам агрегатов, несмотря на различия в их исходной топологии. Все формируемые агрегаты обладают фрактальными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко Ю.Н., Мологин Д.А., Халатур П.Г. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 6. С. 797.
2. Fractals in Physics / Ed. by L. Pietronero, E. Tosatti. Amsterdam: North-Holland, 1986.
3. Witten T.A., Sander L.M. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. № 12. P. 1400.
4. Witten T.A., Sander L.M. // Phys. Rev. 1983. V. 27. № 2. P. 586.
5. Kinetics of Aggregation and Gelation / Ed. by F. Family, D.P. Landau. N.Y.; Amsterdam: North-Holland, 1984.
6. Eden M. // Proc. Fourth Berkley Symposium on Mathematical Statistics and Probability / Ed. by F. Neyman. Berkley: University of California, 1961. V. 4. P. 223.
7. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. N.Y.; Ithaca: Cornell University Press, 1953.
8. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. / Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. 598 с.
9. Holliday L. Ionic Polymers. N. Y.: Halstead, 1975.
10. Eisenberg A., King M. Ion Containing Polymers. N.Y.: Academic Press, 1977.
11. Goethals E.J. Telechelic Polymers: Synthesis and Applications. Boca Raton: CRC Press, 1989.
12. Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 9. P. 3601.
13. Chakarabarti A., Toral R. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5687.
14. Verdier P.H., Stockmayer W.H. // Ibid. 1962. V. 36. P. 227.
15. Hilhorst H.J., Deutch J.M. // Ibid. 1975. V. 63. P. 5153.
16. Baumgartner A. Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics / Ed. by K. Binder. Berlin: Springer Verlag, 1984. P. 145.
17. Khalatur P.G., Pletneva S.G., Marchenko G.N. // Russ. Chem. Rev. 1986. V. 55. № 4. P. 357.
18. Carmesin I., Kremer K. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 2819.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 514.64:539.199

ПОВЕДЕНИЕ АГРЕГИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОГО ПОТОКА КУЭТТА: КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2002 г. Д. А. Мологин, Ю. Н. Коваленко, Б. Н. Ключник, П. Г. Халатур

Тверской государственный университет

E-mail: d000368@tversu.ru

Представлены результаты компьютерного моделирования методом неравновесной молекулярной динамики поведения молекулярных цепей с ассоциирующимися группами в стационарном плоском течении Куэтта. Отмечено влияние потока на конформационные свойства молекул, степень их ориентации и морфологию системы в целом. Установлено, что для линейной плотности ассоциирующихся групп и энергии их взаимодействия существуют области оптимальных значений, обеспечивающие максимальную степень ориентации цепей в потоке.

В последнее время значительный интерес вызывают самоорганизующиеся системы, состоящие из молекулярных агрегирующих цепей с ярко выраженными дифильными свойствами. Способность таких молекул формировать термодинамически стабильные супрамолекулярные структуры объясняется конкуренцией различных взаимодействий между участками одной и той же молекулы. Варьируя химическое строение молекул, природу и распределение ассоциирующихся групп, можно управлять процессом молекулярной агрегации.

Теоретические исследования процессов самоорганизации молекул касаются в основном систем, находящихся в равновесных условиях. При наличии стационарного внешнего воздействия микроскопическая структура системы, формирующаяся за счет ассоциативных связей между молекулами, способна претерпевать заметные изменения, что существенным образом сказывается на динамических свойствах систем.

Большое число теоретических работ посвящено изучению процессов самоорганизации в неравновесных системах. Благодаря классическим работам Пригожина, Эйгена и др. [1–3], разработана термодинамика неравновесных процессов, которая активно применяется при описании явлений самоупорядочения в разнообразных системах. Однако, как и любое термодинамическое описание, неравновесная термодинамика оперирует феноменологическими понятиями, которые по своей сути не способны трактовать процессы и явления самоорганизации на микроскопическом уровне. Микроскопический подход требует развития соответствующей статистической теории. Существенный прогресс в этой области, может быть достигнут с привлечением специальных методов компьютерного моделирования. В [4–12]

развиты практические методики и дано теоретическое обоснование компьютерного моделирования методами неравновесной молекулярной динамики.

В настоящее время метод неравновесной молекулярной динамики (НМД) получил широкое распространение. В [13, 14] метод НМД применен для изучения поведения коротких модельных цепей; рассматривается влияние потока на конформационные характеристики отдельных цепей. В [15] методом НМД изучены реологические свойства жидкого *n*-бутана. Наряду с расчетами конформационных свойств и неньютоновской вязкости, предпринималась попытка оценить статическую вязкость при экстраполяции на нулевую скорость потока. В [16] методом НМД исследованы системы разветвленных углеводов в сдвиговом потоке. Токсваерд [17] рассмотрел поведение отдельной цепи, окруженной нейтральным низкомолекулярным растворителем. Нами проведено исследование процессов самоорганизации в системах, образованных молекулами с концевыми ассоциирующимися группами в условиях стационарного потока с синусоидальным профилем скоростей.

Методом НМД изучено влияние потока на конформационные характеристики отдельных цепей, структуру и топологию формируемой ими ассоциативной сетки [18]. В [19] описаны реологические свойства таких систем.

Данная работа является продолжением начатых ранее исследований [6, 7]. Методом НМД изучено поведение молекулярных цепей с различным числом ассоциирующихся групп в потоке Куэтта.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Отдельная молекула моделируется свободно-сочлененной цепью, состоящей из N идентичных сферических групп (мономеров), последовательно связанных друг с другом. Молекулы растворителя рассматриваются как сферические частицы. Мономеры цепей и частицы растворителя имеют единичную массу ($m = 1$). Взаимодействие двух любых валентно не связанных частиц описывается отталкивательной ветвью потенциала Леннарда-Джонса (ЛД):

$$u_{cc}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 + 1/4], & r < \sigma 2^{1/6} \\ 0, & r > \sigma 2^{1/6}, \end{cases} \quad (1)$$

где r – расстояние, ε и σ – параметры ($\varepsilon = 1$, $\sigma = 1$). Далее используются стандартные единицы измерения: длины выражаются в единицах σ , энергия – в единицах ε , температура T – в единицах ε/k_B (k_B – постоянная Больцмана), время t – в единицах $\tau = \sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$. Взаимодействие связанных в цепь мономеров описывается следующим комбинированным потенциалом:

$$u_b(r_{ij}) = \begin{cases} \varepsilon_b^-(b/r_{ij})^{12} - 2(b/r_{ij})^6 + 1, & r_{ij} < b \\ \varepsilon_b^+[\exp\{(r_{ij}/b)^2 - 1\} - (r_{ij}/b)^2], & r_{ij} \geq b, \end{cases} \quad (2)$$

где b – заданная длина связи между соседними в цепи мономерами i и j , ε_b^- и ε_b^+ – энергетические параметры (в представленных здесь расчетах $\varepsilon_b^- = 4$, $\varepsilon_b^+ = 80$ и $b = 0.7$).

Между ассоциирующимися группами дополнительно действуют силы притяжения, которые отвечают экранированному диполь – дипольному потенциалу:

$$u_{ss}(r) = \begin{cases} -(\varepsilon\sigma^6/r^6)[1 - (r/r_c)^2]^2, & r < r_c \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (3)$$

где ε – энергетический параметр, и $r_c = 2$. Число ассоциирующихся групп в цепи n_s варьировалось таким образом, что их линейная плотность $\delta = n_s/N$ изменялась в интервале от 0 до 0.28. Все ассоциирующиеся группы были равномерно распределены вдоль по цепи.

Моделировались системы из n_1 взаимодействующих молекулярных цепей и n_2 частиц растворителя, помещенных в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями с длиной ребра $L = 22.45$. Во всех расчетах принято $n_1 N = n_2$. Среднечисленная плотность частиц в ячейке определена как $\rho = (n_1 N + n_2)/L^3$; плотность постоянная ($\rho = 0.707$); длина цепи N принята равной $N = 25$; общее число частиц в ячейке – 8000.

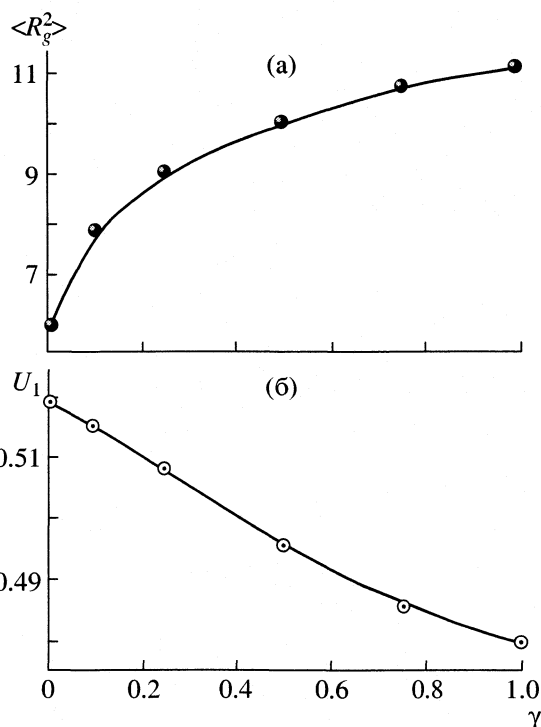


Рис. 1. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции молекулы $\langle R_g^2 \rangle$ (а) и удельной потенциальной энергии U_1 (б) от γ при $\varepsilon = 0$.

В ходе моделирования воспроизведено плоское течение Куэтта, т.е. течение между двумя движущимися бесконечными параллельными пластинами. При встречном движении пластин устанавливается линейный профиль скорости для низкомолекулярной жидкости и для растворенных молекул при условии малых значений сдвигового напряжения. Тензор скоростей деформации имеет только одну ненулевую компоненту $\gamma = \partial v_x / \partial y$, где v_x – скорость потока в направлении оси x лабораторной системы координат. Течение Куэтта с моделировано посредством алгоритма SLLOD [20, 21]. Расчеты проведены с использованием изотермического варианта молекулярной динамики [22, 23]. Температура фиксировалась ($T = 1.0$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние потока на неагрегированные цепи. Прежде всего, рассмотрим поведение молекулярных цепей, которые состоят из инертных звеньев, т.е. в отсутствие силы притяжения между ассоциирующимися группами ($\varepsilon = 0$). На рис. 1а показано, каким образом влияет интенсивность сдвигового напряжения γ на среднеквадратичный радиус инерции молекулы $\langle R_g^2 \rangle$. Поток вызывает растяжение цепей. Ниже будет показано, что наряду с растяжением цепей наблюдается также увеличе-

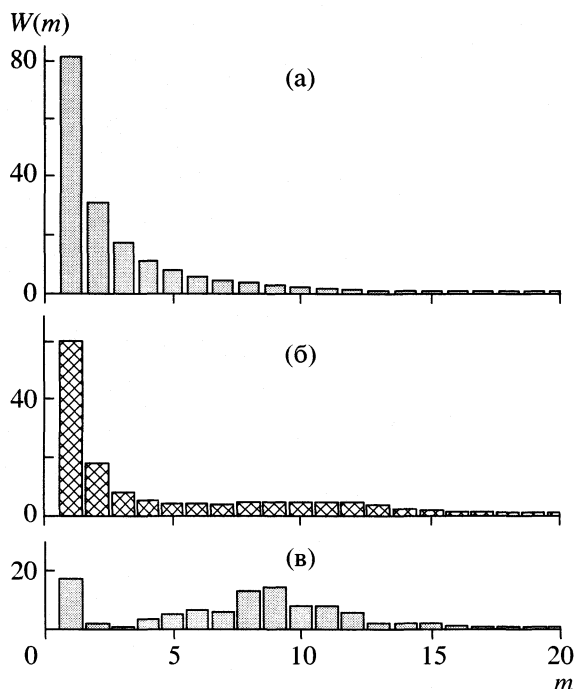


Рис. 2. Функции распределения по агрегационным числам $W(m)$ при $\epsilon = 6$ (а), 8 (б) и 10 (в) для $\delta = 0.2$ и $\gamma = 0$.

ние степени молекулярной ориентации вдоль направления действия сил сдвигового напряжения. На рис. 1б показана зависимость от γ средней потенциальной энергии, отнесенной на одну частицу $U_1 = \langle U \rangle / (n_1 N + n_2)$; величина U_1 уменьшается по мере увеличения γ .

Ассоциативное равновесие. При достаточно сильном притяжении ассоциирующихся групп происходит агрегация цепей. Прежде чем перейти к обсуждению результатов расчета, необходимо уточнить понятие “агрегат” (или “кластер”).

Для этого предварительно договоримся называть частицы i и j контактирующими, если расстояние r_{ij} между этими частицами меньше радиуса действия потенциала r_c (3). Совокупность из m частиц называется агрегатом, если отрезки, соединяющие контактирующие частицы, образуют связанный граф.

При описании ассоциативного равновесия рассматривается функция распределения по агрегационным числам:

$$W(m) = \langle N(m) \rangle / \sum_m \langle N(m) \rangle, \quad (4)$$

где m – мгновенное агрегационное число (т.е. число функциональных групп, принадлежащих к данному агрегату (мицелле) в момент времени t), а $\langle N(m) \rangle$ – усредненное по времени число агрега-

тов с агрегационным числом m . Выражение для среднего агрегационного числа имеет вид:

$$\langle m \rangle = \sum_m m W(m). \quad (5)$$

Прежде всего, рассмотрим вопрос о механизме образования мицелл при ассоциативном равновесии. В литературе описаны две альтернативные модели, раскрывающие механизм мицеллообразования [24, 25]. Одна из них отвечает так называемому “закрытому” механизму ассоциации [24], а вторая – “открытому” механизму [25]. В случае “закрытого” механизма, система существует либо в виде гомогенного раствора с молекулярной степенью дисперсности ($m = 1$), либо в виде раствора мицелл “оптимального” размера с некоторым агрегационным числом m^* . Согласно этой модели, переход от раствора отдельных неассоциированных молекул к мицеллярному раствору осуществляется в критической точке мицеллообразования (ϵ^* , ρ^*), в которой функция распределения $W(m)$ бимодальна (с максимумами при $m = 1$ и $m = m^*$). Ассоциация по “открытому” механизму подразумевает, что при $\epsilon < \epsilon^*$ и $\epsilon > \epsilon^*$ одновременно сосуществуют агрегаты с различными агрегационными числами. При этом функция $W(m)$ в районе критической точки не имеет бимодального характера, а сама критическая точка мицеллообразования проявляется как точка перегиба функции $W(m)$ [26].

Ранее было показано [27], что процессы агрегирования в системах молекулярных цепей с двумя концевыми ассоциирующимися группами протекают по “открытому” механизму ассоциации. В данной работе рассчитаны функции $W(m)$ для различных значений параметров (ϵ , δ). Установлено, что для всех рассматриваемых систем с $n_s < 7$ ассоциация протекает по “открытому” механизму. На рис. 2 показаны функции $W(m)$, найденные при различных значениях ϵ при $\delta = 0.2$. При низкой энергии ϵ функция $W(m)$ монотонно уменьшается с ростом m . В районе $\epsilon \approx 8$ поведение $W(m)$ меняется: $W(m)$ имеет протяженное плато и точку перегиба. При больших значениях появляется второй максимум (рис. 2в) в области больших мицеллярных агрегатов.

На рис. 3 показано изменение потенциальной энергии U_1 , а также соответствующей производной $dU_1/d\epsilon$ для системы с $\delta = 0.2$. Производная $dU_1/d\epsilon$ имеет минимум при $\epsilon \approx 8$, который совпадает с точкой перегиба функции $W(m)$. Минимуму производной соответствует значение энергии ϵ^* , которое характеризует равновесие между золь-фракцией (т.е. системой, содержащей только малые кластеры) и гель-фракцией (т.е. ассоциативной сеткой).

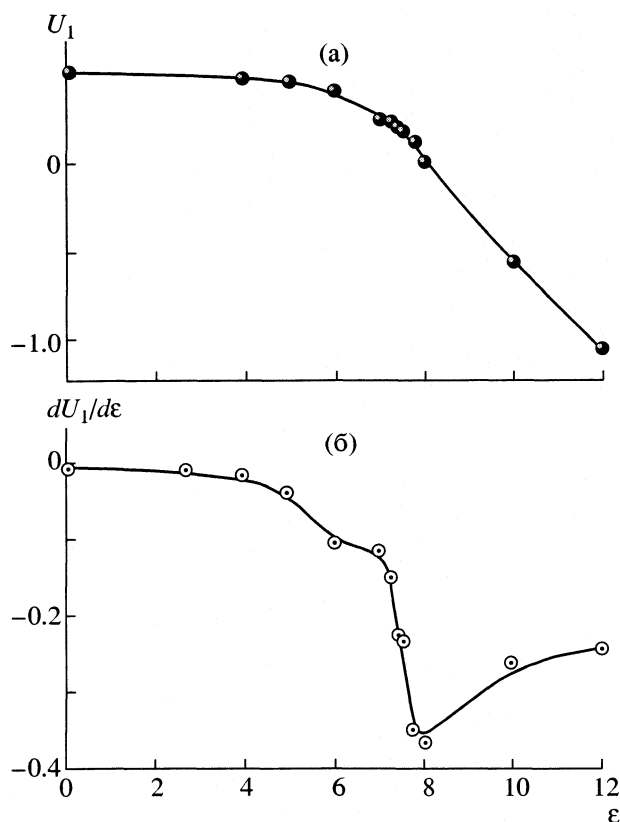


Рис. 3. Зависимости потенциальной энергии U_1 (а) и ее производной $dU_1/d\epsilon$ (б) от ϵ при $\delta = 0.2$ и $\gamma = 0$.

Как показал компьютерный эксперимент, при $\epsilon < \epsilon^*$ увеличение ϵ вызывает слабый рост $\langle m \rangle$, однако при $\epsilon > \epsilon^*$ рост $\langle m \rangle$ становится значительным. В области $\epsilon > \epsilon^*$ величина $\langle m \rangle$ тем больше, чем больше γ . Таким образом, поток при $\epsilon > \epsilon^*$ вызывает дополнительное агрегирование, т.е. доля более крупных кластеров в системе возрастает. Отметим, что подобный эффект наблюдался экспериментально [28, 29] и при компьютерном моделировании молекул с двумя концевыми ассоциирующимися группами [18].

Рассмотрим теперь влияние линейной плотности ассоциирующихся групп δ . На рис. 4а показана зависимость $\langle m \rangle$ от δ для различных значений γ . Видно, что рост $\langle m \rangle$ становится более интенсивным с увеличением как δ , так и γ . Однако, при $\gamma > 0.6$ и $\epsilon > \epsilon^*$ эффект дополнительного агрегирования становится все менее и менее выраженным по мере дальнейшего увеличения γ . Более того, в случае $\delta = 0.28$ наблюдается падение $\langle m \rangle$ в области $\gamma > 0.8$ (кривая 3 на рис. 4б). Таким образом, для цепей с $\delta = 0.28$ можно говорить о двух режимах поведения. Первый режим соответствует умеренным значениям $\gamma \leq 0.8$ и характеризуется дрейфом $\langle m \rangle$ в сторону увеличения. При $\gamma > 0.8$ средние размеры агрегатов начинают падать.

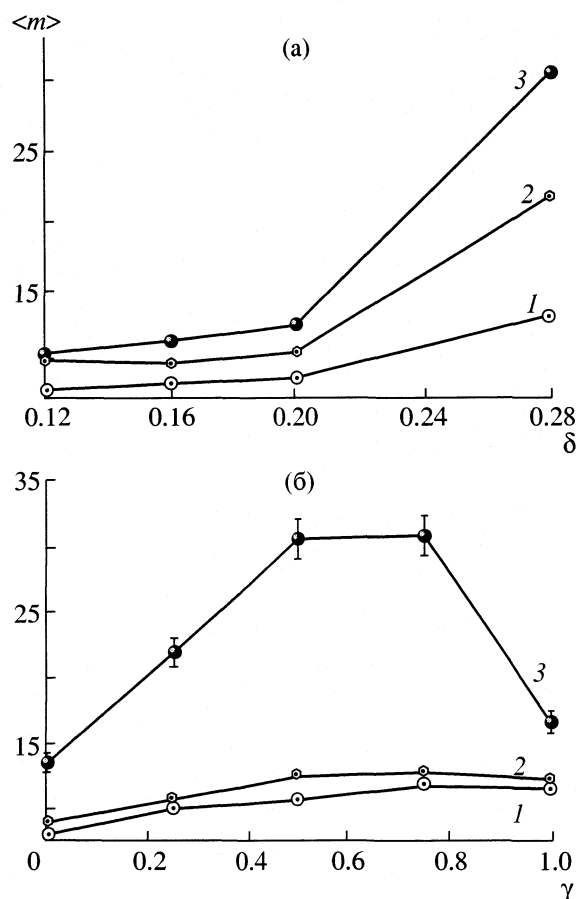


Рис. 4. Зависимости $\langle m \rangle$ от δ (а) при $\epsilon = 16$ для значений $\gamma = 0$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3) и $\langle m \rangle$ от γ (б) при $\epsilon = 16$ для значений $\delta = 0.12$ (1), 0.2 (2), 0.28 (3). Вертикальные отрезки указывают статистические погрешности вычислений.

Влияние потока на конформационные характеристики. На рис. 5а представлена зависимость среднеквадратичного расстояния между концами цепи $\langle R^2 \rangle$ от γ при $\epsilon = 16$ и различных значениях δ . Из рис. 5 следует, что поток вызывает растяжение цепей, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными [30]. В системах агрегированных цепей при $\delta < 0.2$ растяжение молекул в потоке выражено значительно сильнее, чем для неагрегированных молекул. В области малых $\gamma \leq 0.3$ цепи с двумя концевыми ассоциирующимися группами ($\delta = 0.08$) способны растягиваться в наибольшей степени. Однако при последующем увеличении δ (при $\delta > 0.2$) влияние потока может быть даже менее выраженным, чем для неагрегированных молекул.

На рис. 5б показана зависимость $\langle R^2 \rangle$ от δ . Видно, что существует некоторая область значений δ , обеспечивающая наибольшее растяжение цепей в потоке. При $\delta = 0.08$ ($n_s = 2$) с ростом γ первоначально наблюдается рост $\langle R^2 \rangle$, а затем резкое его падение. В [18] отмечено, что такое поведение це-

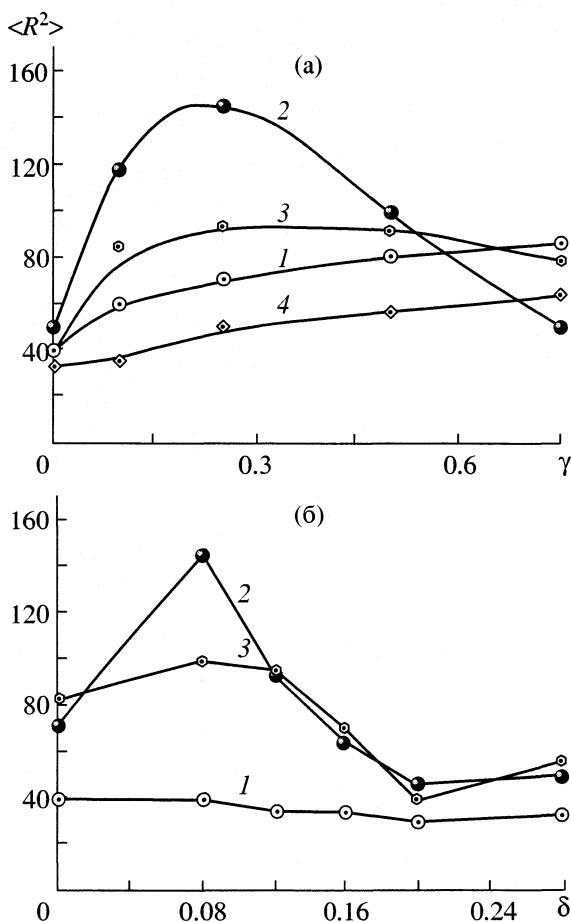


Рис. 5. Зависимости $\langle R^2 \rangle$ от γ (а) при $\epsilon = 16$ для значений $\delta = 0$ (1) 0.08 (2), 0.12 (3), 0.28 (4) и $\langle R^2 \rangle$ от δ (б) при $\epsilon = 16$ для значений $\gamma = 0$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3).

пей с двумя концевыми ассоциирующимися группами связано с резким увеличением доли петлеобразных конформаций цепей. В том случае, когда молекулы содержат большее число ассоциирующихся групп, столь существенного влияния потока на конформацию цепи не наблюдается. Причина состоит в том, что при достижении критического значения ϵ^* в системе формируется ассоциативная сетка, в которой ассоциирующиеся группы, входящие в состав агрегатов, выполняют роль сеточных узлов. Заметим, что ассоциирующиеся звенья одной и той же цепи могут входить в состав различных мицеллярных агрегатов, что не позволяет агрегатам сильно удалиться друг от друга и предотвращает разрушение ассоциативной сетки. С ростом значений δ должно возрастать число мицеллярных агрегатов, в состав которых входят ассоциирующиеся звенья одной и той же цепи. Другими словами, рост δ ведет к увеличению числа “молекулярных сшивок” в пересчете на одну молекулу, и расстояние между агрегатами сокра-

щается. Хотя ассоциативная сетка является динамической системой, названные факторы приводят к тому, что молекулы с большими значениями δ являются менее подвижными и слабее реагируют на внешние воздействия.

Молекулярная ориентация. Чтобы охарактеризовать ориентацию молекулярных цепей в потоке рассчитан параметр порядка. С этой целью симметрическая матрица:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & \lambda_{xz} \\ \lambda_{yx} & \lambda_{yy} & \lambda_{yz} \\ \lambda_{zx} & \lambda_{zy} & \lambda_{zz} \end{pmatrix} \quad (6)$$

с элементами:

$$\lambda_{\alpha\beta} = \frac{1}{2n_b} \sum_{i=1}^{n_b} \left[3 \frac{b_i^\alpha b_i^\beta}{b_i^2} - \delta_{\alpha\beta} \right], \quad (7)$$

(где $\alpha, \beta = x, y, z$, b_i^α – вектор скелетной связи, $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера, n_b – число связей в системе) приводится к диагональному виду:

$$\Lambda \rightarrow \text{diag} \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Максимальное собственное значение диагонализированной матрицы (6) рассматривается в качестве мгновенного параметра порядка. Усреднение этой величины по времени дало искомый параметр порядка s .

На рис. 6а представлена зависимость s от γ для различных значений δ . Степень молекулярной ориентации агрегированных цепей выше, чем для неагрегированных молекул, однако рост линейной плотности ассоциирующихся групп приводит к снижению ориентации.

На рис. 6б показана зависимость s от δ . Параметр порядка s изменяется немонотонно при изменении δ , а максимальные значения молекулярной ориентации наблюдаются в интервале δ от 0.06 до 0.1. Таким образом, компьютерный эксперимент предсказывает существование области оптимальных значений δ , обеспечивающих максимальную степень молекулярной ориентации. Обнаруженная немонотонность поведения s коррелирует с наблюдаемыми конформационными изменениями цепей в потоке (рис. 6).

Морфология системы. Одним из интересных реологических эффектов, обнаруженных ранее [31], является формирование в условиях потока высокоупорядоченной микротекстуры, называемой “струйной фазой”. Как показывают эксперименты [32], для “струйной фазы” характерно возникновение при достаточно больших γ изоли-

рованных нитевидных “пучков”, образованных макромолекулами, ориентированными вдоль направления сдвигового напряжения. В ходе компьютерного эксперимента мы наблюдали, как изначально изотропная система агрегированных цепей под действием интенсивного потока формирует высокоупорядоченную “нематическую” структуру, состоящую из изолированных протяженных слоев агрегированных цепей. На рис. 7 показаны “моментальные фотографии” системы при $\varepsilon = 16$ и $\delta = 0.2$. В отсутствие потока формирующиеся агрегаты включены в ассоциативную сетку, занимающую весь объем системы, но уже малые значения сдвигового напряжения (рис. 7а, б) начинают сказываться на морфологии ассоциативной сетки. Топология сетки существенно нарушается и возникают большие разрывы в сеточной структуре. Рост значений γ приводит к образованию “струйной фазы”. Однако, как видно из рис. 7в, г, если γ превышает некоторое критическое значение γ_c , ассоциативная сетка может распадаться на фрагменты.

Цепи образуют плотные слои, которые ориентируются вдоль потока. Как было показано выше, поток, с одной стороны, вызывает существенный рост ориентации цепей, с другой стороны, он вызывает дополнительное агрегирование цепей. Оба этих фактора, наряду с силами отталкивания неассоциирующихся участков цепей, приводят к формированию ориентированных изолированных слоев. По мере роста γ ассоциативное равновесие начинает медленно смещаться влево (т.е. в сторону уменьшения $\langle m \rangle$), что вызывает уменьшение числа молекулярных цепей в слоях. Как видно из рис. 7д, е, дальнейший рост γ приводит к тому, что число цепей в “пучке” и расстояния между изолированными слоями уменьшаются. Следует заметить, что главным фактором, обуславливающим формирование “струйной фазы”, является эффект увеличения молекулярной ориентации. Особенности строения отдельных слоев или “струй” зависят от природы агрегирующихся молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом неравновесной молекулярной динамики выполнен анализ влияния потока на конформационные характеристики и ориентацию молекулярных цепей с ассоциирующимися группами. Рассмотрено ассоциативное равновесие и морфология системы. Обнаружено, что параметр ориентационного порядка ведет себя немонотонным образом при изменении содержания ассоциирующихся групп в цепи. Показано, что существует область оптимальных значений линейной плотности ассоциирующихся групп и энергии их взаимодействия, приводящих к максимально возможной степени ориентации молекул в потоке. В ходе компьютерного эксперимента показано,

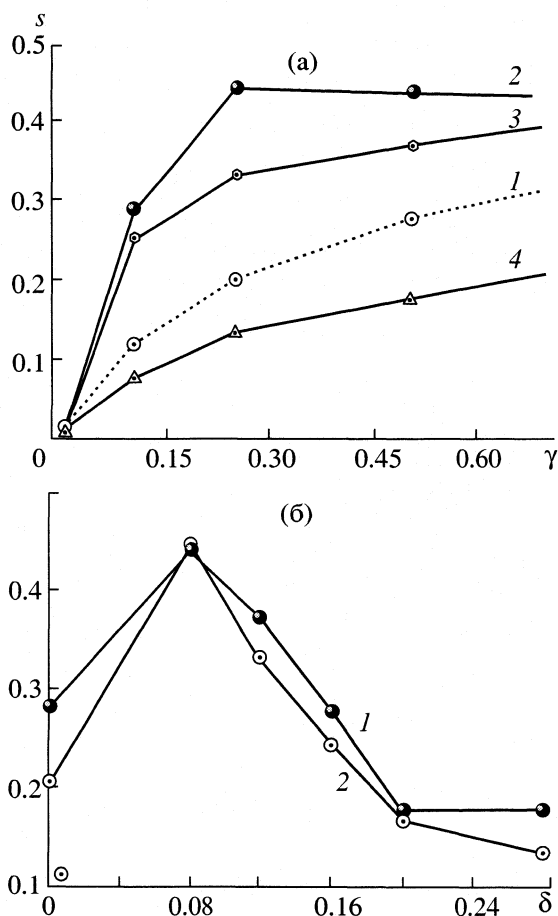


Рис. 6. Параметр порядка s как функция γ (а) для системы цепей с $\delta = 0$ (1), 0.08 (2), 0.12 (3), 0.28 (4) и в зависимости от δ (б) при $\gamma = 0.25$ (1) и 0.5 (2).

что в системе агрегирующихся молекул под действием достаточно интенсивного потока может формироваться высокоупорядоченная нематическая структура, имеющая морфологию так называемой “струйной фазы”.

Следует отметить, что полученные в данной работе результаты могут иметь непосредственное практическое приложение. В последнее время обсуждаются технологические проекты получения волокон и пленок специального назначения на основе различных полимеров с ассоциирующимися группами, например, гидрофобно модифицированного поливинилового спирта, сополимеров полиакрилонитрила с акриловой кислотой и т.д. Выполненные расчеты показывают, что число (линейная плотность) ассоциирующихся групп может играть ключевую роль в процессах ориентирования макромолекул в потоке. Понимание этого факта может быть полезным при химическом синтезе соответствующих сополимеров и разработке технологических схем на ранней стадии формирования волокон.

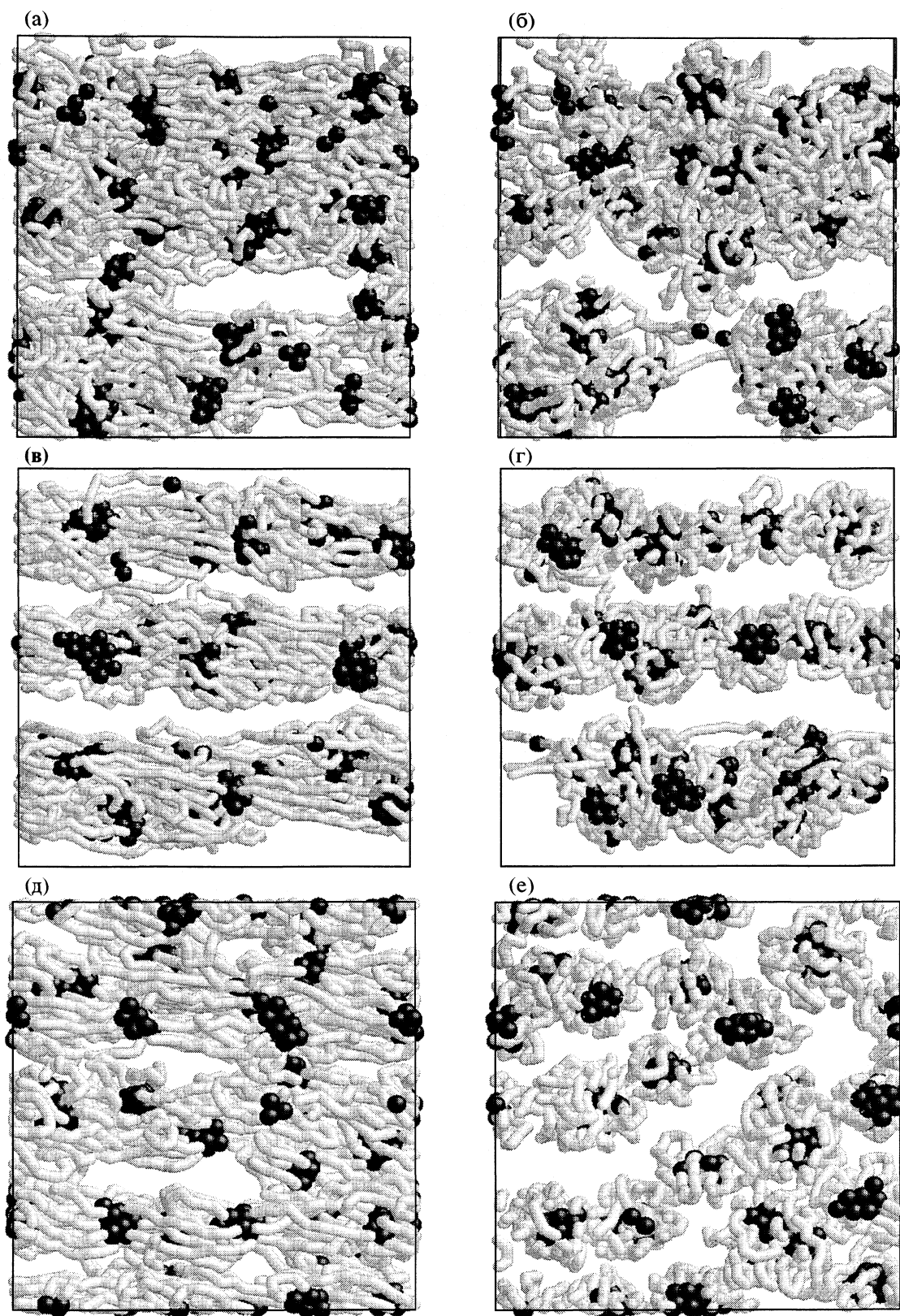


Рис. 7. “Моментальные фотографии” фрагментов системы агрегирующихся молекул при $\varepsilon = 16$ и $\delta = 0.08$ и величинах сдвигового напряжения $\gamma = 0.1$ (а, б), 0.5 (в, г) и 1.0 (д, е). Представлены проекции системы в направлении потока (а, в, д) и в перпендикулярном направлении (б, г, е). Ассоциирующиеся группы показаны более темным тоном, чем внутренние группы цепей. Молекулы растворителя не представлены.

Авторы выражают благодарность А.Р. Хохлову за обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32152) и проекта "NATO for Peace" (SpF-973925).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 127.
2. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. С. 512.
3. Эйген М. Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул. М.: Мир, 1973. С. 216.
4. Hoover W.G., Ashurt W. T. Nonequilibrium molecular dynamics. In Theoretical chemistry: Advances and perspectives / Ed. by H. Eyring, D. Henderson. N.Y.: Acad. Press, 1975. V. 1. P. 1–51.
5. Ciccoti G., Jacucci G., McDonald I.R. // Phys. Rev. A. 1975. V. 13. № 1. P. 426.
6. Ciccoti G., Jacucci G., McDonald I.R. // J. Stat. Phys. 1979. V. 21. № 1. P. 1–22.
7. Evans D.J. Mol. Phys. 1979. V. 37. № 8. P. 1745.
8. Evans D.J. // Phys. Lett. A. 1979. V. 74. № 3. P. 229.
9. Hoover W.G., Evans D. J., Hickman R.B. // Phys. Rev. A. 1980. V. 22. № 4. P. 1690.
10. Brown D., Clarke J.H.R. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 98. № 5. P. 579.
11. Evans D.J., Morris G.P. // Comput. Phys. Rep. 1984. V. 1. № 3. P. 297.
12. Evans D.J., Morris G.P. // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. № 4. P. 1528.
13. Brown D., Clarke J.H.R. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 98. № 6. P. 579.
14. Clarke J.H.R., Brown D. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 4. P. 1542.
15. Edberg R., Morriss G.P., Evans D.J. // Ibid. 1987. V. 86. № 8. P. 4555.
16. Khare R., de Pablo J., Yethiraj A. // Ibid. 1997. V. 107. № 9. P. 6956.
17. Padilla P., Toxvaerd S. // Ibid. 1994. V. 100. № 3. P. 1657.
18. Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Mologin D.A. // Ibid. 1998. V. 109. № 21. P. 9602.
19. Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Mologin D.A. // Ibid. 1998. V. 109. № 21. P. 9614.
20. Ladd A.J. // Mol. Phys. 1984. V. 53. № 2. P. 459.
21. Evans D.J., Morris G.P. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids. L.: Acad. Press, 1990.
22. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon. Press, 1987.
23. Evans D.J. // Physica A. 1981. V. 118. № 1. P. 51.
24. Elias H.G. // J. Macrol. Sci. Chem. 1973. V. A7. № 3. P. 601.
25. Tuzar Z., Kratochvil P. // Surface and Colloid Science. / Ed. by E. Matijevic, N.Y.: Plenum Press, 1993. V. 15.
26. Shusharina N.P., Saphonov M.V., Nyrkova I.A., et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 6. P. 857.
27. Мологин Д.А., Халатур П.Г. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 696.
28. Lundberg R.D., Makowski H.S. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1980. V. 18. № 1. P. 182.
29. Lundberg R.D., Phillips R.R. // J. Polym. Sci. 1982. V. 20. № 5. P. 1143.
30. Frank F.C., Keller A., Mackley M.R. // Polymer. 1971. V. 12. № 3. P. 467.
31. Bower D.I. // J. Polym. Sci. 1981. V. 19. № 1. P. 93.
32. Kume T., Hashimoto T. // Flow-induced structure in polymers. / Ed. by A.I. Nakatani, M.D. Dudman, Washington: ACS Symposium Series 597, 1995. P. 35.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 539.199; 541.61

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ДЕНДРИМЕРА НА МЕХАНИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ

© 2002 г. В. В. Бессонов*, Н. К. Балабаев*, М. А. Мазо**

Российская академия наук

**Институт математических проблем биологии, Пущино*

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

Для получения диаграммы сжатия отдельных дендримерных молекул плоскими пластинами использован метод молекулярной динамики. Проведены расчеты для трех различных макромолекул в разных температурных режимах. Отмечено, что при уменьшении расстояния h между пластинами на диаграмме сжатия в интервале $d > h > (0.5-0.6) d$ наблюдается линейный участок, где d – диаметр дендримеров. Показано, что коэффициент упругости на этом участке зависит от условий проведения численного эксперимента и молекулярной структуры макромолекул и находится в диапазоне от 1.0 до 3.0 Н/м.

Одно из замечательных достижений химии конца 20-го века – контролируемый синтез регулярных свехразветвленных полимеров (дендримеров), позволил получать практически одинаковые макромолекулы заданного химического строения, что открыло принципиально новые возможности для создания нанокомпозитов, супрамолекулярных структур и приборов с уникальными свойствами [1–4]. В настоящее время синтезированы сотни дендримеров самой различной химической структуры, которые уже нашли применение в различных областях химии, медицины и биологии.

В структуре дендримеров обычно выделяют начальный центр ветвления (ядро молекулы), межузловые фрагменты (спейсоры), располагающиеся послойно вокруг ядра, и концевые фрагменты. Топология дендримеров характеризуется функциональностями ядра и центров ветвления, а также количеством слоев мономера, окружающих ядро (числом или номером генерации g). Начиная с некоторого номера генерации, обычно для $g > 3$, дендримеры с гибкими межузловыми фрагментами образуют относительно плотные сферические структуры размером от 1 до 50 нм. Характерной особенностью этих макромолекул является то, что независимо от их химической структуры существует предельный номер генерации g^* , т.е. невозможно синтезировать дендример сколь угодно большого размера без химических дефектов [5].

В последние годы для исследования этих экзотических полимеров, своей структурой напоминающих и сетчатые микрогели, и коллоидные частицы, и белковые глобулы, стали активно использовать атомно-силовую микроскопию. Этот метод позволяет получать изображение отдельных молекул дендримеров или небольших класте-

ров из них, а также получить информацию о структуре поверхности дендримерных пленок [6–9]. Однако для правильной интерпретации получаемых данных необходимо иметь представление о форме адсорбированных макромолекул и их жесткости, которые зависят от химической структуры дендримеров.

Ранее нами использовалось молекулярно-динамическое (МД) моделирование карбосилановых дендримеров для изучения влияния разветвленности, размера макромолекулы и качества растворителя на ее пространственную структуру и внутримолекулярную динамику [10–12], а также на механические свойства дендримеров при взаимодействии с непроницаемой упругой стенкой [13]. В данной работе МД-эксперименты используются для исследования упругих и релаксационных свойств карбосилановых дендримеров, находящихся между двумя пластинами. Проведенные расчеты в некоторой степени моделируют процессы, происходящие в атомно-силовом микроскопе: две параллельные плоскости имитируют поверхности подложки и кантилевера силового микроскопа.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ И МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчеты проводили для трех карбосилановых дендримеров, у которых центрами ветвления были атомы кремния, а межузловыми фрагментами – цепочки из трех метиленовых групп. Один из них (в дальнейшем будем обозначать его А4) – четвертая генерация наиболее разветвленного дендримера этого класса. Функциональность ядра и центров ветвления у него равна 4, а концевыми фрагментами являются метильные группы. Ранее

численное моделирование показало, что для этих дендримеров $g^* \leq 4$ [10, 11]. Это согласуется и с экспериментальными данными, так как не удалось синтезировать такие дендримеры с $g > 3$.

Второй (B5) и третий (B7) дендримеры – соответственно пятая и седьмая генерации дендримера с трехфункциональным ядром и центрами ветвления, при этом атом кремния в ядре связан с бензольным кольцом, а одна валентность центров ветвления занята метильной группой. Концевые группы в этом случае состоят из углеводородных цепочек $-(CH_2)_3-CH_3$. Оценка предельного номера генерации дендримеров такой структуры дает величину $g^* \approx 11$ [10], т.е. размеры B5 и B7 еще далеки от предельного. Основные структурно-массовые характеристики рассмотренных макромолекул приведены в табл. 1.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с помощью модифицированной программы ПУМА [14] с шагом интегрирования 0.0005 пс. Подробное описание потенциалов взаимодействия, методики проведения МД расчетов и получения исходной равновесной конфигурации молекул дендримера приведено в [11].

Сжимающие пластины задавались в виде неподвижной ($z_1 = 0$) и подвижной ($z_2 > 0$) плоскостей, взаимодействующих с атомами макромолекул с потенциалами $U_1(z_i)$ и $U_2(z_i)$:

$$U_1(z_i) = \begin{cases} U(z_i - z_1) - U(Z_{\text{int}}), & z_i - z_1 \leq Z_{\text{int}} \\ 0, & z_i - z_1 > Z_{\text{int}}, \end{cases}$$

$$U_2(z_i) = \begin{cases} U(z_2 - z_i) - U(Z_{\text{int}}), & z_2 - z_i \leq Z_{\text{int}} \\ 0, & z_2 - z_i > Z_{\text{int}}, \end{cases}$$

$$U(z) = C_S[(R_S/z)^9 - 3(R_S/z)^3],$$

где z_i – z -координата i -го атома дендримера, $R_S = 0.15$ нм – радиус сорбции, $C_S = 1.0$ – энергия взаимодействия со стенкой и $Z_{\text{int}} = 0.45$ нм – радиус взаимодействия со стенкой.

В исходном состоянии молекула дендримера находится в равновесном состоянии на неподвижной поверхности, при этом вторая поверхность удалена на такое расстояние, чтобы не взаимодействовать с макромолекулой. Подвижная стенка перемещается с постоянной скоростью v , сжимая дендример, а затем с той же скоростью двигается в обратном направлении.

Проведено два типа расчетов: с термостатированием макромолекулы, что соответствует быстрому теплообмену дендримера со стенками и окружающей средой, и без термостатирования. При этом температура дендримера определяется обычным образом как средняя кинетическая энергия всех его атомов, приходящаяся на степень свободы. В тех случаях, когда поддерживается постоянная тем-

Таблица 1. Структурно-массовые характеристики рассматриваемых молекул

Дендример	g	$N_{\text{Si, end}}$	N_{Si}	N_{at}^*	m , а.е.	R_G , нм
A4	4	108	161	965	16088	1.40
B5	5	48	94	856	13482	1.39
B7	7	192	382	3448	54378	2.18

Обозначения: g – число генераций молекулы дендримера, $N_{\text{Si, end}}$ – число концевых атомов кремния, N_{Si} – общее число атомов кремния, N_{at}^* – общее число атомов без водородов, R_G – радиус инерции невозмущенных макромолекул при 300 К, m – масса макромолекулы.

пература, использовали метод Берендсена [15]. Во время численного эксперимента вычисляли силы, действующие на стенки со стороны дендримера, структурные характеристики макромолекулы и ее температуру.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Радиальное распределение плотности (РРП) около центра масс рассматриваемых дендримеров в невозмущенном состоянии показано на рис. 1. Видно, что средняя плотность макромолекул во внутренних областях примерно одинакова и находится между 1.0 и 1.1 г/см³. Размеры дендримеров A4 и B5 близки, как и их радиусы инерции (табл. 1), однако спад РРП около поверхности макромолекул у A4 существенно круче.

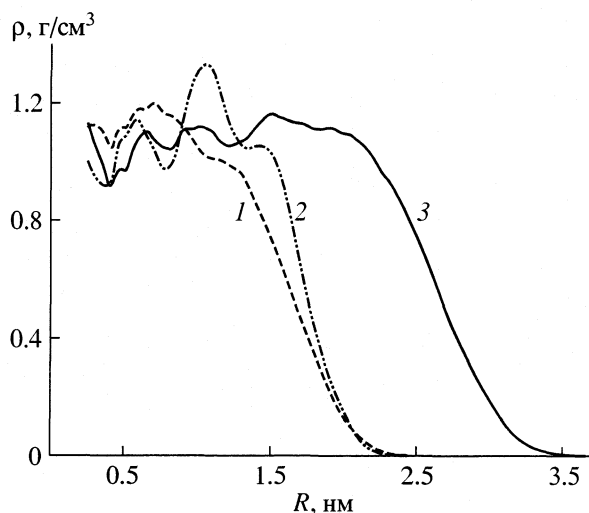


Рис. 1. Радиальное распределение плотности около центра масс для молекул дендримеров в невозмущенном состоянии при: B5 (1), A4 (2), B7 (3), 300 К.

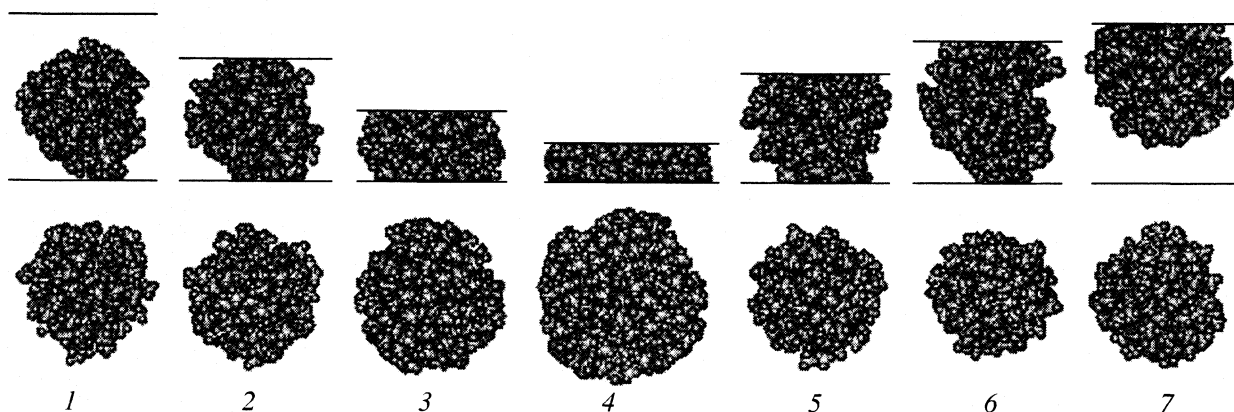


Рис. 2. Изображение макромолекулы дендримера в последовательные моменты времени в процессе наложения нагрузки и ее снятия; вид сбоку (верхний ряд) и вид сверху (нижний ряд): 1 – исходное состояние; 2, 3, 4 – различные моменты сжатия молекулы; 5, 6, 7 – снятие нагрузки; 6 – положение дендримера перед отрывом; 7 – рассматриваемая система через несколько пикосекунд после отрыва.

То, как изменяется структура молекулы дендримера в процессе численного эксперимента, можно увидеть на рис. 2, а соответствующая диаграмма сжатия приведена на рис. 3. В исходном состоянии молекула дендримера лежит на неподвижной поверхности (1, рис. 2). Так как энергия взаимодействия макромолекулы с поверхностью по сравнению с внутримолекулярными силами мала, изменения формы глобулы на поверхности незначительны.

При приближении второй плоскости возникает сила притяжения между ней и макромолекулой, и в течение короткого времени дендример растягивается, а давление на стенки становится отрица-

тельным. При дальнейшем сближении плоскостей дендример начинает заметно деформироваться, растет и площадь его соприкосновения со стенками, и сила давления на стенки (2–4, рис. 2).

При движении стенки в обратном направлении, благодаря образовавшейся большой площади взаимодействия макромолекулы с подвижной поверхностью, дендример “прилипает” к ней, при этом он несколько вытягивается (6, рис. 2). Так как в нашем случае обе стенки эквивалентны, то после отрыва макромолекула с равной вероятностью может оказаться около любой из них (7, рис. 2).

Интересно отметить, что эффект “прилипания” характерен только для дендримеров в жидкоподобном состоянии, когда их температура T достаточно велика (ранее было показано, что для рассматриваемой модели дендримеров жидкоподобное состояние наблюдается при $T \geq 300$ К [11,12]). В этом случае после отрыва от плоскости они восстанавливают свою форму в течение несколько пс. Если же дендримеры находятся в стеклообразном состоянии ($T < 300$ К) и их деформация незначительна, то “прилипание” не наблюдается, и глобула остается в деформированном состоянии и после отрыва.

Во всех проведенных расчетах, когда предельная деформация h^* достаточно велика ($h^* < 0.4d$, где d – диаметр молекулы дендримера), диаграммы сжатия имеют такой же вид, что и на рис. 3. Эти диаграммы характеризуются отрицательными областями для больших значений h , протяженным линейным участком при сжатии и значительным гистерезисом. Гистерезисная петля уменьшается с уменьшением скорости перемещения и с увеличением температуры, когда дендример переходит в жидкоподобное состояние. Надо отметить, что ван-дер-ваальсов объем дендримера даже при наибольшей рассматриваемой деформации

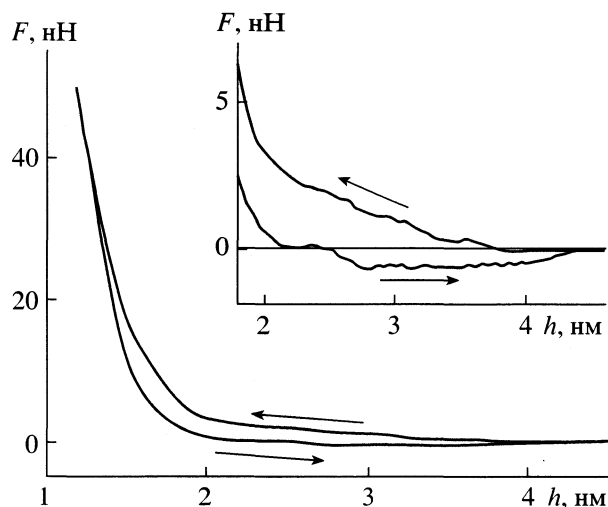


Рис. 3. Диаграмма сжатия дендримера A4 при скорости смещения движущейся пластины $v = 20$ м/с; h – расстояния между стенками; F – средняя сила, действующая на пластины, со стороны макромолекулы. Начальная температура дендримера равна 400 К, термостатирование не проводилось.

ции практически не меняется, т.е. в этих расчетах не происходит заметной деформации валентных связей и углов.

Аналогичная диаграмма сжатия получена с помощью атомно-силовой микроскопии (метод Multi Data Mode) в реальном эксперименте для дендримера B7, при этом полученные значения сил по порядку величины совпали с данными МД-моделирования [16]. Протяженность линейного участка диаграммы сжатия возрастала с ростом температуры и обычно составляла от 40 до 50 % от диаметра молекул дендримера. Это позволяет для оценки жесткости макромолекул в этой области диаграммы сжатия использовать коэффициент упругости k .

В табл. 2 приведены значения k для рассмотренных дендримеров при различных скоростях сжатия (v). Упругость макромолекул практически не зависит от v при $v \leq 2$ м/с и увеличивается вдвое при $v = 20$ м/с. При $v = 200$ м/с скорость сжатия соизмерима со скоростью распространения возмущения в дендримере, в результате чего средняя сила его взаимодействия с подвижной стенкой заметно отличается от силы взаимодействия с неподвижной стенкой. Как и ожидалось, дендример предельной генерации A4 наиболее жесткий, и жесткость возрастает с увеличением номера генерации от B5 к B7.

Если не проводить термостатирования молекулы дендримера, его температура при сжатии повышается: на линейном участке на 60–90 К, при дальнейшем сжатии – на 200–350 К. В этом случае при движении стенки в обратном направлении температура сохраняется высокой. Это говорит о том, что в реальном эксперименте, когда частота взаимодействия кантиливера с макромолекулой велика, возможен заметный нагрев последней во время измерения и даже переход ее в жидкоподобное состояние, если до этого она находилась в стеклообразном состоянии.

При проведении численных экспериментов в термостатированных условиях коэффициент упругости зависит от состояния макромолекулы. Например, для A4 в жидкоподобном состоянии коэффициент упругости равен 1.7 Н/м при $v = 20$ м/с, в то время как в стеклообразном состоянии ($T < 300$ К) – 2.4 Н/м.

Таким образом, молекулярно-динамическое моделирование сжатия дендримеров параллельными плоскостями показало, что при такой деформации существует протяженная область линейной упругости этих макромолекул. Даже дендримеры предельной генерации можно рассматривать как глобулы с относительно мягкой внешней оболочкой и жесткой внутренней областью. Более разветвленные дендримеры и(или) дендримеры с большим номером генерации имеют больший коэффициент упругости, который для рассматриваемых

Таблица 2. Коэффициенты упругости (k) дендримеров, начальная температура которых 300 К (термостатирование не проводилось); v – скорость сжатия

Дендример	v , м/с	k , Н/м
A4	0.2	1.1
A4	2	1.2
A4	20	2.4
A4	200.0	2.8
B5	20	1.0
B7	20	2.0

макромолекул находится в диапазоне от 1.0 до 3.0 Н/м. При этом упругие свойства дендримеров зависят от температуры и, в частности, от того, в каком состоянии (жидкоподобном или стеклообразном) они находятся.

Конечно, подвижная плоскость – это очень грубая модель кантиливера атомно-силового микроскопа. Однако она позволяет не только получить общее представление о молекулярных процессах, возникающих при деформации молекул дендримера, но и количественно оценить жесткость этих макромолекулярных глобул.

Работа выполнена при финансовой поддержке NWO (проект № 99005725) и INTAS (проект № 00-00712).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard III W.A. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1990. V. 29. P. 138.
2. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vogtle F. // *Dendritic Macromolecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*. Weinheim, Germany: VCH, 1996. P. 250.
3. Hecht S., Frechet J.M.J. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2001. V. 40. P. 74.
4. Dendrimers III: Design, Dimension, Function. // *Top. Curr. Chem.* Berlin: Springer-Verlag, 2001. V. 212.
5. de Gennes P.G., Hervet H. // *J. Phys. Lett. Fr.* 1983. V. 44. P. L351.
6. Zhang H., Grim P.C.M., Foubert P. et al. // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 9009.
7. Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P., Maganov S.N. // *Ibid.* 2000. V. 16. P. 5487.
8. Sheiko S.S. // *Adv. Polym. Sci.* 2000. V. 151. P. 61.

9. *Betley T.A., Holl M.M.B., Orr B.G. et al.* // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 2768.
10. *Мазо М.А., Шейко С.С., Перов Н.С. и др.* // *Изв. АН. Сер. физ.* 1997. Т. 61. С. 1728.
11. *Мазо М.А., Шейко С.С., Лемак А.С., Балабаев Н.К.* // *Свойства веществ и строение молекул*. Тверь: Изд-во ТГУ, 1998. С. 90.
12. *Mazo M.A., Zhilin P.A., Gusarova E.B. et al.* // *J. Molecular Liquids*. 1999. V. 82. P. 105.
13. *Бессонов В.В., Мазо М.А., Балабаев Н.К.* // *Структура и динамика молекулярных систем*. Йошкар-Ола: МарГТУ, 1998. Ч. 1. С. 193.
14. *Balabaev N.K., Lemak A.S.* // *Proc. SPIE*. 1993. V. 192. P. 375.
15. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684.
16. *Молчанов С.П., Чернова И.А., Чалых А.Е. и др.* // *2-ой Всеросс. Каргинский Симпозиум 29–31 мая*. Черноголовка. 2000. С. 3.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 539.192

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
КОНФОРМАЦИЙ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ЦИС- И ТРАНС-ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ ЦЕПЕЙ

© 2002 г. М. М. Соловьев, М. Е. Соловьев

Ярославский государственный технический университет
e.mail:solovyov@polytech.yaroslavl.ru

Исследовано поведение низкомолекулярных *цис*- и *транс*-полибутадиеновых цепей с различным числом мономерных звеньев. Проведен анализ влияния температуры на конформации молекул, выявлены наиболее характерные конформации цепей и причины различной жесткости исследованных макромолекул. Установлено, что *транс*-полибутадиен при меньшей величине энергетических барьеров внутреннего вращения кинетически ведет себя как более жесткоцепной.

Конформационный анализ ненасыщенных углеводородных цепей неоднократно привлекал внимание исследователей. Результаты первых расчетов, выполненных методом поворотной изомерии, обобщены в монографии Флори [1]. Позднее Дашевским и Рабиновичем было проведено изучение конформаций полибутадиена и полиизопрена методом Монте-Карло [2–4]. Анализ исследований влияния микроструктуры на характеристическое отношение $C_n = \langle r_0^2 \rangle / nl^2$ при $n \rightarrow \infty$ ($\langle r_0^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между концами невозмущенной цепи, l^2 – квадрат длины звена, n – число звеньев) виниловых макромолекул приведен в монографии Дашевского [5].

Вывод, сделанный Флори и согласующийся с экспериментальными данными, состоял в том, что полибутадиен в 1,4-*транс*-конфигурации в пределе больших значений степени полимеризации n имеет более высокое значение C_n , чем в 1,4-*цис*-конфигурации. Данное заключение кажется достаточно очевидным, если принять во внимание большую длину звена в 1,4-*транс*-полибутадиене. Однако увеличение C_n происходит не в такой степени, как следовало ожидать только на этом основании разницы в длинах звеньев.

Расчеты методом Монте-Карло приводят к следующим выводам [4]. Оказывается, в зависимости от того, что понимать под равновесной гибкостью макромолекулы: характеристическое отношение C_∞ или же параметр $\sigma = (\langle r_0^2 \rangle / \langle r_{св}^2 \rangle)^{1/2}$ (где $\langle r_{св}^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между концами цепи со свободным внутренним вращением и фиксированными валентными углами), влияние микроструктуры цепи на ее равновесную гибкость оказывается прямо противоположным.

Экспериментальные данные о равновесной гибкости коротких цепей полибутадиенов различной микроструктуры практически отсутствуют, хотя низкомолекулярные полибутадиены являются промышленно применяемыми жидкими каучуками [6]. В монографии [1] собраны экспериментальные данные о равновесной гибкости лишь высокомолекулярных цепей. Прямую информацию о кинетической гибкости могут дать релаксационные ЯМР-эксперименты в спектроскопии. Так, методом релаксометрии ЯМР ^{13}C была изучена локальная подвижность фрагментов звеньев различной микроструктуры линейных и сшитых полибутадиеновых цепей [7–9]. Установлено, что фрагменты звеньев разной конфигурации не только имеют различную подвижность при комнатной температуре, но и обладают разной чувствительностью к изменению температуры, сшиванию и добавлению низкомолекулярного растворителя. Некоторые выводы о влиянии микроструктуры на кинетическую гибкость цепей можно сделать также из сравнения температур стеклования промышленных марок полибутадиенов, синтезированных на различных катализаторах [10].

Цель настоящей работы – исследование гибкости полибутадиеновых цепей методом молекулярной динамики. Этот метод позволяет изучать не только равновесное распределение конформаций цепей, т. е. термодинамическую гибкость, но и времена достижения конформационного равновесия цепей различной микроструктуры. Поскольку и равновесные, и неравновесные статистические характеристики цепей в пределе больших длин хорошо поддаются изучению теоретическими методами статистической физики [11–14], основное внимание было уделено коротким цепям, так как именно в этом случае микроструктура цепи определяет механизм локальных движений.

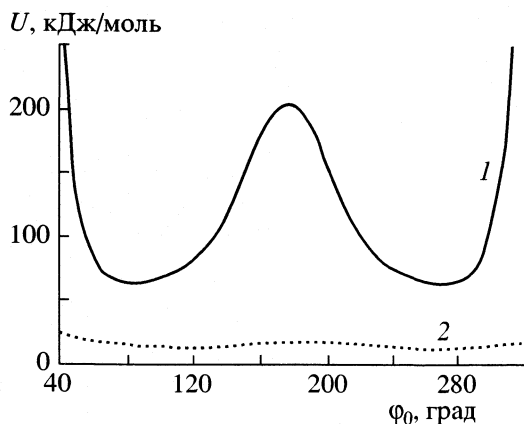


Рис. 1. Зависимости потенциальной энергии молекул из двух звеньев бутадиена от двугранного угла ϕ_0 , образуемого атомами углерода C2–C3–C4–C5 для *цис*- (1) и *транс*-конфигурации (2).

В качестве объектов исследования были взяты низкомолекулярные аналоги полибутадиенов с 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-конфигурацией. Число звеньев варьировалось от 1 до 16.

Использован алгоритм Бимена интегрирования уравнений движения атомов цепи с периодической перенормировкой скоростей [15]. Применявшиеся функции силового поля атом-атомной схемы вычисления потенциальной энергии молекулы в основном соответствовали функциям, принятым в параметризации MM2 молекулярной механики [16] с некоторыми дополнениями. В частности, для валентных взаимодействий с целью более точного учета ангармоничности колебаний атомов, в отличие от традиционно используемого квадратичного потенциала для энергии деформации межатомных связей применялось разложение в ряд до членов четвертого порядка. Потенциалы внутреннего вращения описывались функциями, включающими три члена разложения энергии в ряд Фурье по углам. Для ван-дер-ваальсовых взаимодействий использовались потенциалы типа 6-*exp*.

Интегрирование уравнений движения проводили, начиная с $T = 0$ К, постепенно повышая температуру путем периодической перенормировки скоростей атомов до достижения заданной температуры, которую затем поддерживали постоянной в течение времени, необходимого для установления конформационного равновесия в системе. Время интегрирования уравнений движения при постоянной температуре составляло 200–300 пс. При 300 К для цепей с длиной до 16 мономерных звеньев этого времени достаточно для того, чтобы получить представительную выборку конформаций. В качестве оценок параметров распределения по выборкам вычислялись средние значения, дисперсии и автокорреляционные функции.

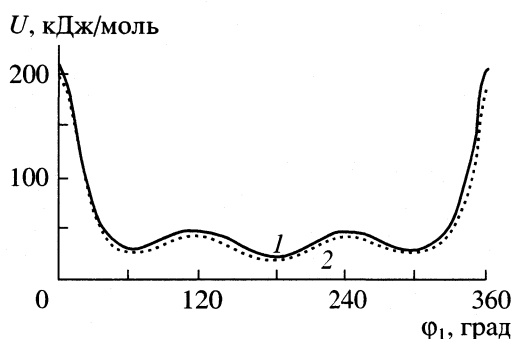


Рис. 2. Зависимости потенциальной энергии молекул из двух звеньев бутадиена от двугранного угла ϕ_1 , образуемого атомами углерода C3–C4–C5–C6; 1 и 2 – см. рис. 1.

При статистической обработке результатов вычислений строились гистограммы распределения расстояний между концами цепей по выборкам, полученным в результате интегрирования уравнения движения. Интервал между отдельными измерениями расстояний составлял 0.01 пс, так что общий объем выборки составлял в среднем 22000 измерений. Измерения начинались с момента времени, когда энергия системы выходила на стационарный уровень (для исследованных молекул это время составляло ~4 пс).

Прежде чем анализировать результаты молекулярно-динамического эксперимента, целесообразно провести анализ зависимости потенциальной энергии от углов внутреннего вращения молекул димеров *цис*- и *транс*-конфигураций. В качестве этих углов были выбраны: двугранный угол ϕ_0 , примыкающий к двойной связи (угол, образуемый атомами углерода C2–C3–C4–C5) и угол ϕ_1 между атомами углерода, соединяющими два мономерных звена (угол, образуемый атомами углерода C3–C4–C5–C6). Обычно эти углы используются в конформационном анализе полимеров в рамках поворотно-изомерного приближения [1].

На рис. 1 и 2 приведены зависимости потенциальной энергии от углов ϕ_0 и ϕ_1 . Как видно из рис. 1, для димера бутадиена в *транс*-конфигурации, энергия практически не зависит от угла внутреннего вращения ϕ_0 , тогда как для *цис*-димера имеется запрещенная конформация, соответствующая $\phi_0 = \pm 40^\circ$, а также наблюдается максимум энергии $\phi_0 = 180^\circ$. Зависимости энергии от угла ϕ_1 для обоих димеров аналогичны с тем небольшим различием, что для *транс*-димера энергия несколько ниже.

Таким образом, исходя из конформационного анализа следовало бы ожидать, что полибутадиены 1,4-*транс*-конфигурации должны обладать более высокой гибкостью цепей, нежели 1,4-*цис*-изомеры, поскольку в них внутреннее вращение вокруг угла, примыкающего к двугранному углу

между мономерными звеньями, осуществляется без энергетического барьера, а вращение вокруг угла между звеньями характеризуется несколько меньшими барьерами.

В результате молекулярно-динамического эксперимента были получены распределения расстояний между концами молекул *цис*- и *транс*-2-бутиенов, представляющих собой аналоги одного мономерного звена цепи. Установлено, что и в том, и в другом случаях распределение описывается гауссовской функцией. При этом в случае *транс*-звена среднее расстояние между концами выше, что объясняется более вытянутой формой конфигурации. При переходе к большему числу звеньев появляется возможность внутреннего вращения отдельных звеньев друг относительно друга, и распределение величин расстояний между концами всех последующих исследованных цепей не удовлетворяет гауссовскому закону (см. рис. 3 и 4).

На рис. 5 приведены зависимости среднего расстояния между концами молекул от числа мономерных звеньев. Как видно, зависимость для 1,4-*цис*-полибутадиена монотонна и качественно аналогична полученной в рамках поворотно-изомерного приближения [1]. Что касается 1,4-*транс*-полибутадиена, то для него зависимость имеет более сложный характер, в частности, наблюдается максимум, соответствующий $n = 4$ и 5, после которого зависимость приближается к кривой для *цис*-полимеров.

Исследование конформаций молекул в ходе молекулярно-динамического эксперимента показало, что короткие (длиной 4 и 5 звеньев) цепи *цис*- и *транс*-изомеров полибутадиена имеют совершенно различный характер движения. Если в случае *цис*-полимера наиболее вероятна конформация статистического клубка, то в случае *транс*-полимера молекула сохраняет в течение всего периода интегрирования полностью вытянутую конформацию. С увеличением числа звеньев в цепи для молекул в *цис*-конфигурации наиболее вероятной остается форма статистического клубка, в то время как *транс*-молекулы перестают быть вытянутыми, но не образуют клубок, а складываются пополам в случае $n = 7$ и 8 или в несколько раз – для более длинных цепей. Эти результаты не укладываются в рамки традиционных представлений о механизме гибкости полимерных цепей. В частности, 1,4-*транс*-полибутадиен, цепи которого, согласно конформационному анализу, должны быть более гибкими по сравнению с *цис*-изомером, на самом деле ведет себя в случае $n = 5$ –6 звеньев практически как жесткоцепной, а для более длинных цепей имеет совершенно иной механизм гибкости по сравнению с *цис*-полимерами (складывание цепи вместо статистического клубка).

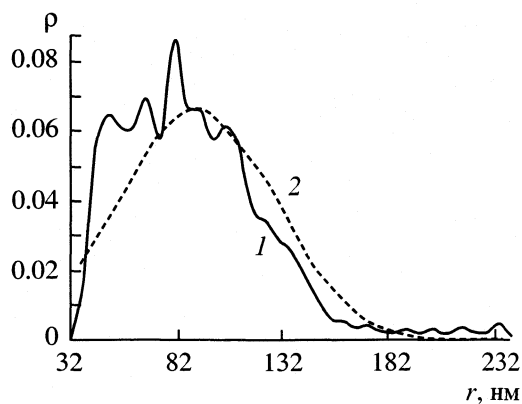


Рис. 3. Плотность распределения (ρ) расстояний между концами цепи молекулы из шести звеньев *цис*-полибутадиена; 1 – выборка, 2 – нормальное распределение.

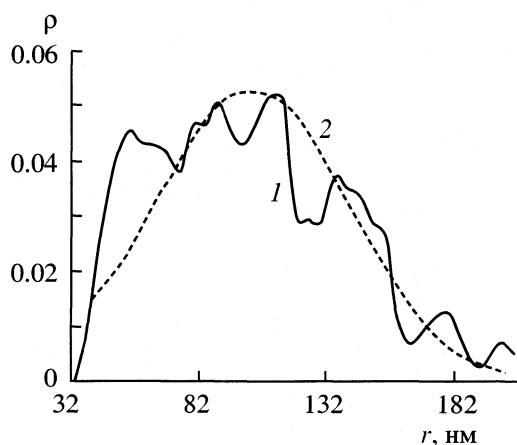


Рис. 4. Распределение расстояний между концами цепи молекулы из шести звеньев *транс*-полибутадиена, обозначения см. рис. 3.

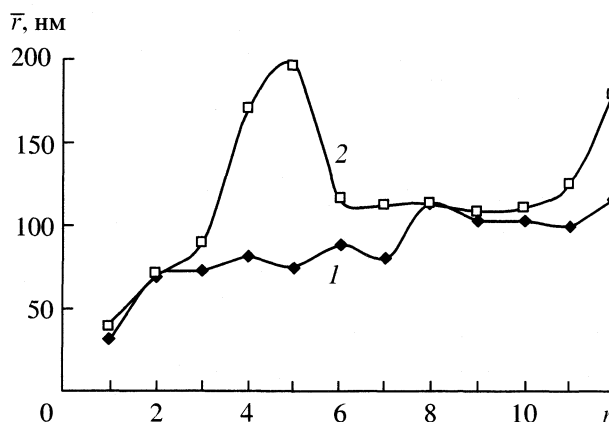


Рис. 5. Зависимость среднего расстояния между концами молекулы от числа звеньев в цепи для *цис*- (1) и *транс*-конформации (2) полибутадиена.

Указанные явления можно объяснить следующим образом. Хотя 1,4-*транс*-полибутадиен и имеет более низкие энергетические барьеры внутреннего вращения по сравнению с 1,4-*цис*-изомером, изменение его конформации за счет поворотов звеньев вокруг соответствующих связей не приводит к существенному изменению расстояния между концами молекулы. Поэтому 1,4-*транс*-полибутадиен динамически более устойчив и ведет себя по сравнению с *цис*-изомером как более жесткоцепной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
2. Дашевский В.Г., Рабинович А.Л. // Высокомолекул. соединений. 1983. Т. 25А. № 3. С. 544.
3. Рабинович А.Л., Дашевский В.Г. // Там же. 1984. Т. 26А. № 9. С. 1908.
4. Рабинович А.Л., Дашевский В.Г., Рипатти П.О. // Там же. 1986. Т. 28А. № 8. С. 1697.
5. Дашевский В.Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. 288 с.
6. Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.П., Ус-тавицков Б.Ф. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983. 200 с.
7. Басаев А.Р., Буданов Н.А., Соловьев М.Е., Шапи-ро Ю.Е. Высокомолекул. соедин. 1988. Т. 30А. № 8. С. 569.
8. Соловьев М.Е., Буданов Н.А., Басаев А.Р., Прива-лов А.Н., Шапиро Ю.Е. // Там же. 1989. Т. 31. № 7. С. 777.
9. Буданов Н.А., Басаев А.Р., Соловьев М.Е., Шапи-ро Ю.Е. // 1989. Т. 31. № 7. С. 510.
10. Бабицкий Б.Д., Кроль В.А. Синтетический кау-чук. // Под ред. И.В. Гармонова. Л.: Химия, 1983. С. 154–180.
11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. С. 368.
12. Готтлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Фи-зическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. 272 с.
13. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физи-ка макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
14. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полиме-ров. М.: Мир, 1998. 440 с.
15. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимен-та в теоретической физике. М.: Наука, 1990. – 176 с.
16. Эллингджер Н.Л. // Молекулярные структуры: Пре-цизионные методы исследования. / Под ред. А. До-меникано, И. Харгиттаи. М.: Мир, 1997. С. 395–417.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.64:539.199

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2002 г. А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти

Российская академия наук, Карельский научный центр, Институт биологии, Петрозаводск
e-mail: rabinov@krc.karelia.ru

Методом Монте-Карло вычислен ряд равновесных свойств линейных углеводородных олигомеров в невозмущенном состоянии. Исследовано более 200 олигомеров вида $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_a-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_d-(\text{CH}_2)_b-\text{CH}_3$ с длиной цепи $N = 14-22$ атома углерода как без двойных связей ($d = 0$), так и с двойными *цис*-связями ($d = 1-6$). Компьютерное моделирование проведено при 278 и 298 К, конформации цепей генерированы непрерывным изменением каждого из торсионных углов простых связей C–C в диапазоне от 0 до 360° .

Вычислены средние значения квадратов радиусов инерции молекул и их отношения, максимальные проекции углеродных остовов цепей на главные оси инерции, отношения проекций, другие характеристики размеров и формы молекул, а также температурные коэффициенты всех характеристик. Построены зависимости этих величин от расположения в цепи “центра” X двойных связей в группах цепей с одинаковым их количеством d и различными длинами цепи N , от длины цепи N в группах цепей с одинаковым числом двойных связей d при различных вариантах их расположения (Δ) в цепи и от количества двойных связей d в группах цепей с одинаковым количеством атомов углерода N при всех возможных вариантах расположения в них двойных связей. Сделан вывод о возможности прогнозировать свойства тех цепей, экспериментальные данные для которых отсутствуют, на основе связи химической структуры изученных молекул с их физическими свойствами и температурной зависимости этих свойств.

Изучение связи между химической структурой и физическими свойствами цепных молекул представляет собой одну из важнейших задач физической химии, молекулярной физики, физики полимеров. Аналогичная задача актуальна и для молекулярной биофизики. Например, в состав молекул природных липидов биологических мембран входят различные углеводородные олигомеры, различающиеся длиной цепи, количеством и местоположением в них двойных связей. Следует отметить, что биомембраны существенно гетерогенны по липидному составу, ненасыщенные и полиненасыщенные жирнокислотные цепи липидов играют важнейшую роль в их функционировании, в процессах температурной адаптации биомембран [1]. Вместе с тем экспериментальные данные о физико-химических свойствах таких цепочек и о влиянии на них температуры весьма ограничены. Огромную роль в получении подобных данных, в их прогнозировании играет компьютерное моделирование. Метод статистических испытаний (Монте-Карло, МК) – один из основных методов компьютерного моделирования. Идея применения метода МК в расчетах средних характеристик молекулярной системы состоит в замене точных интегралов в формулах статистического усреднения математическим ожиданием подынтегральной функции, причем для его приближенной оценки используется усреднение по достаточно большой

выборке значений функции [2, 3]. В данной работе обсуждаются результаты имитационного моделирования методом МК в Θ -условиях [4] в интервале температур 278–298 К более 200 линейных углеводородных цепей $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_a-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_d-(\text{CH}_2)_b-\text{CH}_3$, содержащих N ($N = 14-22$) атомов углерода и d ($d = 0-6$) двойных *цис*-связей (несколько олигомерных цепей указанного строения представлено на рис. 1).

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Общая схема имитации конформационного поведения цепной молекулы методом МК изложена в работах [5, 6]. Конформационная энергия каждой цепочки была представлена в виде суммы энергий структурных единиц (молекулярных фрагментов), содержащих по два угла внутреннего вращения, изменения которых взаимозависимы – аналогично процедуре, использованной при исследовании полимеров [7]. Это фрагменты $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCHCH}_2$ (*цис*-), $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHCH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ (*цис*-), $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHCH}-\text{CH}_2\text{CH}$ (*цис*-), $\text{CHCH}_2-\text{CHCH}-\text{CH}_2\text{CH}$ (*цис*-), $\text{CH}_2\text{CHCH}-\text{CH}_2-\text{CHCHCH}_2$ (*цис*-). В приведенных схемах выделены связи, вращения вокруг которых взаимозависимы. Расчет энергий фрагментов проведен методом атом-атомных потенциальных функций, при этом учтена энергия невалентных

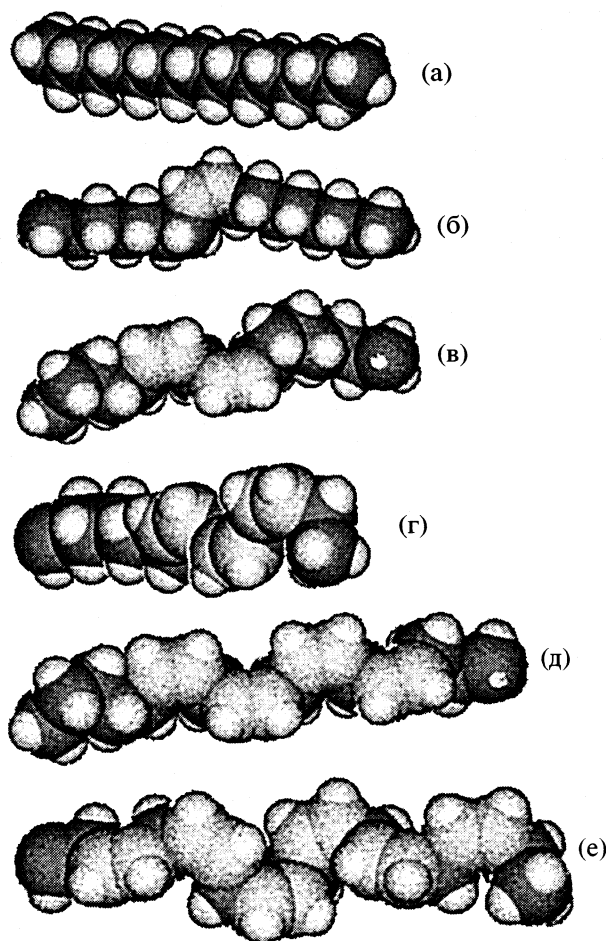


Рис. 1. Примеры конформаций нескольких олигомерных цепей. Молекулы содержат 0 (а), 1 (б), 2 (в), 3 (г), 4 (д) и 6 двойных *цис*-связей (е).

взаимодействий, торсионный и электростатический члены [5–7]. При компьютерной имитации все торсионные углы, определяющие конформацию олигомерной цепи, изменялись непрерывно в диапазоне 0–360° (в отличие от поворотно-изомерного приближения). Такой подход позволяет более естественно учесть специфику внутренних вращений в ненасыщенных цепях (как известно [6, 7], минимумы потенциальной энергии большинства молекулярных фрагментов асимметричны и пологи, а барьеры между ними невелики). Генерировали по 100000–160000 конформаций каждой из молекул в невозмущенном состоянии [4]. Координаты атомов каждой конформации молекулы вычисляли в системе с началом в центре масс, затем рассчитывали компоненты ее тензора инерции и его диагонализацией определяли положение главных осей инерции данной конформации. Соответствующим поворотом совмещали с этими осями исходные оси координат, переходя в итоге в молекулярную систему $\xi_1\xi_2\xi_3$.

Нумерация осей была строго одинаковой для всех конформаций всех олигомеров: ось максимальной протяженности конформации (ось, отвечающая минимальному собственному значению тензора инерции) в каждой из них обозначали всегда как ось ξ_3 , минимальной – ось ξ_1 . В системе $\xi_1\xi_2\xi_3$ вычислены средние значения квадратов радиусов инерции $\langle S^2 \rangle$ цепей, их компонентов $\langle S_1^2 \rangle$, $\langle S_2^2 \rangle$, $\langle S_3^2 \rangle$, отношения компонентов, максимальные проекции $\langle g_1 \rangle$, $\langle g_2 \rangle$, $\langle g_3 \rangle$ углеродных остовов цепей на главные оси инерции, отношения проекций, площади поперечных “сечений” $\langle g_1g_2 \rangle$ углеродных остовов, температурные коэффициенты всех характеристик ($d\ln\langle S^2 \rangle/dT$, $d\ln\langle S_i^2 \rangle/dT$, $d\ln\langle g_i \rangle/dT$ ($i = 1, 2, 3$), $d\ln\langle g_1g_2 \rangle/dT$), в интервале 278–298 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В итоге компьютерных экспериментов были построены зависимости перечисленных выше величин: от расположения в цепи “центра” X двойных связей (таблица) в группах цепей с одинаковым их количеством d и различными длинами цепи N , от длины цепи N в группах цепей с одинаковым числом двойных связей d при различных вариантах их расположения (Δ) в цепи и от количества двойных связей d в группах цепей с одинаковым количеством атомов углерода N при всех возможных вариантах расположения Δ в них двойных связей. В частности, на рис. 2–4 представлены результаты расчетов для $\langle g_1g_2 \rangle$ и $d\ln\langle g_1g_2 \rangle/dT$ всех цепей. Анализ большого числа данных, полученных для молекул разного строения, выявил ряд закономерностей в изменении свойств с изменением структуры цепи.

1. С увеличением количества двойных связей d в цепи от 1 до 6 при $N = \text{const}$, $\Delta = \text{const}$ величины $\langle S^2 \rangle$, $\langle S_3^2 \rangle$, $\langle g_3 \rangle$ молекул монотонно уменьшаются; температурные коэффициенты компонентов $\langle g_i \rangle$, $\langle S_i^2 \rangle$ ($i = 1, 3$) и $\langle g_1g_2 \rangle$ олигомеров уменьшаются по модулю, т.е. “термочувствительность” этих величин с переходом от насыщенных цепей к полиненасыщенным при прочих равных условиях падает. Температурные коэффициенты могут отличаться и по знаку, а при их сравнении для конкретных олигомеров большую роль играют и длины цепей N последних, и количество d , и расположение в них (X или Δ) двойных связей.

2. При смещении одной или группы двойных связей от краев к центру цепи олигомера (при изменении X) при $d = \text{const}$, $N = \text{const}$: величины $\langle S^2 \rangle$, $\langle S_3^2 \rangle$, $\langle g_3 \rangle$ молекул монотонно уменьшаются, а $\langle g_1g_2 \rangle$ растет; температурные коэффициенты компонентов $\langle g_i \rangle$, $\langle S_i^2 \rangle$ ($i = 1, 3$) и $\langle S^2 \rangle$ уменьшаются по

модулю. Таким образом, чем ближе двойные связи к концу цепи (при прочих равных условиях), тем более чувствительны величины $\langle g_i \rangle$, $\langle S_i^2 \rangle$ ($i = 1, 3$) и $\langle S^2 \rangle$ олигомеров к изменению температуры.

3. С увеличением длины цепи N при $d = \text{const}$, $\Delta = \text{const}$, величины $\langle S^2 \rangle$, $\langle S_i^2 \rangle$, $\langle g_i \rangle$ ($i = 1, 2, 3$), $\langle g_1 g_2 \rangle$ цепей монотонно растут; температурные коэффициенты компонентов $\langle g_i \rangle$, $\langle S_i^2 \rangle$ ($i = 1, 3$) и $\langle S^2 \rangle$ молекул увеличиваются по модулю. Таким образом, чем больше длина цепи N олигомера данного типа (моноена ($d = 1$), диена ($d = 2$), триена ($d = 3$) и т.д.) с одним и тем же положением двойных связей от конца, тем больше (по модулю) указанные температурные коэффициенты, но чем большее количество d двойных связей содержится в цепи, тем более слабой становится отмеченная зависимость температурных коэффициентов от длины цепи (уменьшается их модуль).

4. Температурные коэффициенты $d \ln \langle g_3 \rangle / dT$, $d \ln \langle S_3^2 \rangle / dT$ – вдоль осей ξ_3 (наибольшего протяжения молекул), а также коэффициенты $d \ln \langle S^2 \rangle / dT$

Соответствие значений параметра X положению двойных связей в исследуемых углеводных цепях (Δ_i)

Δ_i	X	Δ_i	X	Δ_i	X
2	2.5	4, 7	6	7, 10, 13	10.5
3	3.5	5, 8	7	...	
4	4.5	6, 9	8	2, 5, 8, 11	7
5	5.5	7, 10	9	3, 6, 9, 12	8
6	6.5	8, 11	10	4, 7, 10, 13	9
7	7.5	9, 12	11	5, 8, 11, 14	10
8	8.5	10, 13	12	...	
9	9.5	11, 14	13	2, 5, 8, 11, 14	8.5
10	10.5	12, 15	14	3, 6, 9, 12, 15	9.5
11	11.5	13, 16	15	4, 7, 10, 13, 16	10.5
12	12.5	14, 17	16	5, 8, 11, 14, 17	11.5
13	13.5	...		6, 9, 12, 15, 18	12.5
14	14.5	2, 5, 8	5.5	...	
15	15.5	3, 6, 9	6.5	2, 5, 8, 11, 14, 17	10
...		4, 7, 10	7.5	3, 6, 9, 12, 15, 18	11
2, 5	4	5, 8, 11	8.5	4, 7, 10, 13, 16, 19	12
3, 6	5	6, 9, 12	9.5	...	

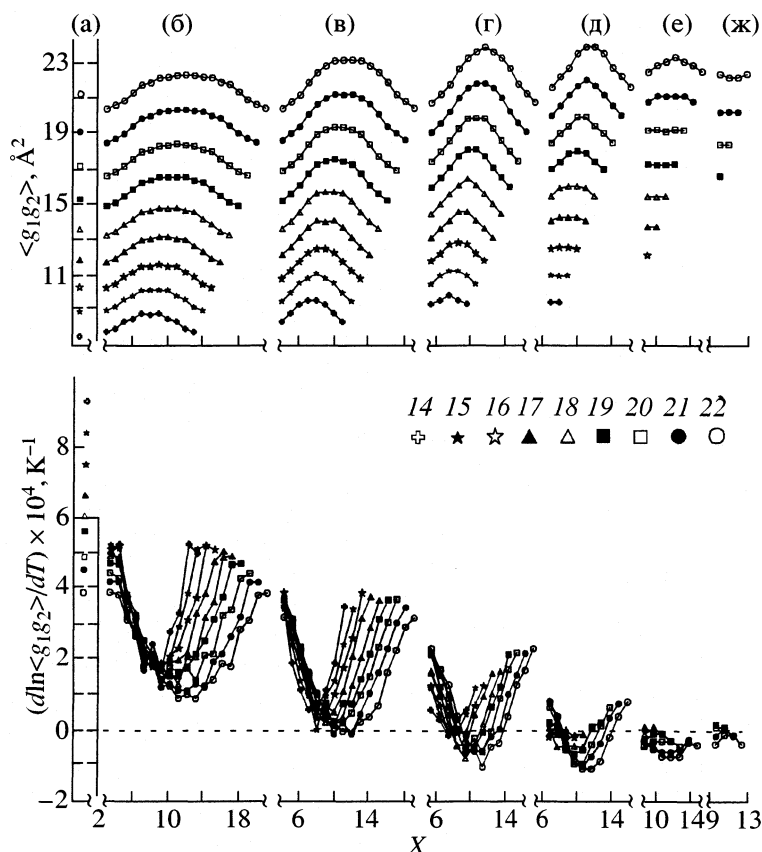


Рис. 2. Средние значения произведений $\langle g_1 g_2 \rangle$ (где g_1, g_2 – максимальные проекции углеводного скелета цепи, рассчитанные по координатам центров атомов С, на ее главные оси инерции ξ_1, ξ_2) при 298 К; X – среднее арифметическое номеров атомов углерода цепи, участвующих в образовании всех ее двойных связей d (таблица); $d = 0$ (а), 1 (б), 2 (в), 3 (г), 4 (д), 5 (е) и 6 (ж). Количество атомов углерода N приведено рядом с символами.

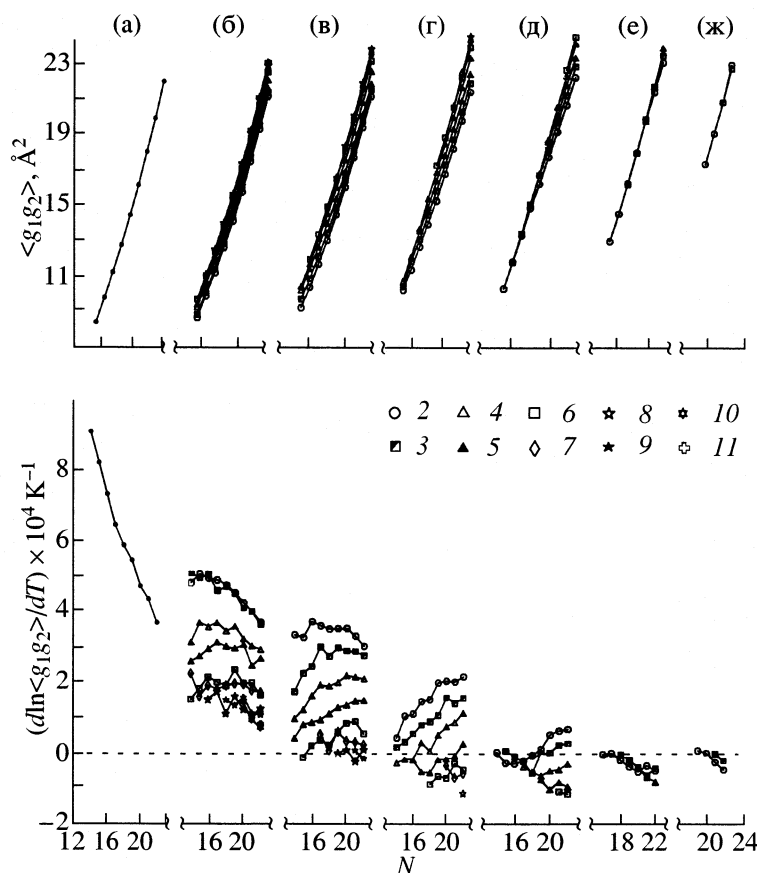


Рис. 3. Средние значения произведений $\langle g_1 g_2 \rangle$ при 298 К и их температурных коэффициентов при 278–298 К в зависимости от количества N ее углеродных атомов. Положение (Δ) первой двойной связи в цепи приведено рядом с символами; а–ж – см. рис. 2.

для всех изученных молекул отрицательны, т.е. с ростом температуры продольные размеры “минимальных параллелепипедов” и квадраты радиусов инерции всех таких цепочек уменьшаются. Полученный результат коррелирует с данными расчета температурных коэффициентов квадратов расстояний между концевыми атомами углерода таких олигомеров (в том же диапазоне температур) [6, 8–10].

5. Коэффициенты $d \ln \langle g_1 \rangle / dT$, $d \ln \langle S_1^2 \rangle / dT$ положительны; т.е. наименьшие поперечные размеры цепочек с ростом температуры увеличиваются.

6. Коэффициенты $d \ln \langle g_2 \rangle / dT$, $d \ln \langle S_2^2 \rangle / dT$ могут быть как положительными, так и отрицательными, в зависимости от тонких деталей строения и длины цепи. Например, смена знака этих коэффициентов с плюса на минус для насыщенных цепочек при их удлинении происходит при $N = 21$. Для ненасыщенных олигомеров картина более сложна – результат зависит не только от длины цепи, но и от количества и локализации в ней двойных связей. Для большинства вычисленных характеристик их компоненты вдоль оси ξ_2 про-

являют немонотонное поведение с изменением структуры цепи. С этим связаны и неоднозначные изменения “площади” $\langle g_1 g_2 \rangle$ (рис. 2–4). Например, для цепей фиксированной длины ($N = \text{const}$) и одинакового местоположения ($\Delta = \text{const}$) двойных связей существует количество двойных связей (d_1), при котором величина $\langle g_1 g_2 \rangle$ молекул достигает максимального значения, а также некоторое число d_2 , при котором $\langle g_1 g_2 \rangle$ имеет минимум (рис. 4). Иными словами, увеличение двойных связей в цепи не всегда ведет к росту ее “площади” $\langle g_1 g_2 \rangle$: с определенного значения d эффект меняется на обратный, а “переходное” число d зависит также и от величин N и Δ .

В итоге проведенной серии компьютерных экспериментов установлен ряд общих теоретических результатов:

1) форма области пространства, которую занимает олигомерная (полимерная) цепь в невозмущенном состоянии, асимметрична; она может быть аппроксимирована простым объемным телом – трехосным эллипсоидом, параллелепипедом;

2) все изученные характеристики олигомерных цепей при $T = \text{const}$ (компоненты квадрата ра-

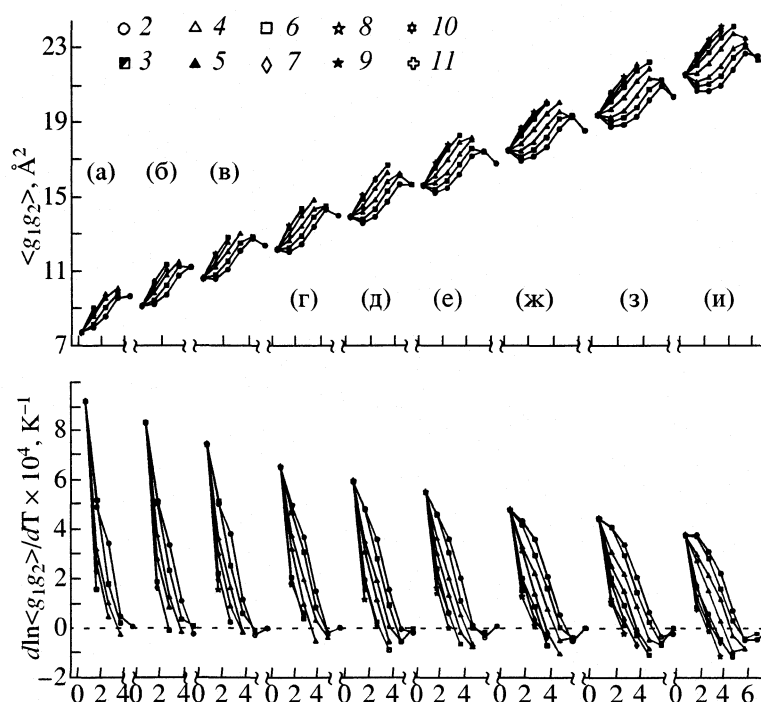


Рис. 4. Средние значения произведений $\langle g_1 g_2 \rangle$ при 298 К и их температурных коэффициентов при 278–298 К, в зависимости от количества d двойных связей в цепи. Положение (Δ) первой двойной связи в цепи приведено рядом с символами при различном количестве атомов углерода N : а – 14, б – 15, в – 16, г – 17, д – 18, е – 19, ж – 20, з – 21, и – 22.

диуса инерции, максимальные проекции углеродного скелета цепи на ее главные оси инерции, площадь поперечного сечения, расстояния между концами) существенно зависят от микроструктуры молекул: для углеводородных олигомеров это количество звеньев и число, местоположение и конфигурация двойных связей;

3) изменения характеристик олигомеров с изменением температуры неізотропны;

4) пространственная анизотропия воздействия температурного фактора на свойства олигомерной цепи зависит от структурных особенностей этой цепи столь же существенно, как и ее свойства.

Совокупность всех данных, полученных в компьютерных экспериментах, позволяет представить общую (и достаточно сложную) картину взаимосвязи химической структуры молекул изученного строения и их свойств, а также зависимости этих свойств от температуры, позволяет прогнозировать свойства большого числа олигомеров, экспериментальные данные для которых отсутствуют.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-33181 и № 01-04-48050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович А.Л., Рипатти П.О. // Успехи соврем. биологии. 1994. Т. 114. С. 581.
2. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. San Diego etc.: Acad. Press, 1996. 443 p.
3. Sadus R.J. Molecular Simulations of Fluids. Theory, Algorithms and Object-Orientation. Amsterdam etc.: Elsevier, 1999. 523 p.
4. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
5. Рабинович А.Л., Рипатти П.О. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 681.
6. Rabinovich A.L., Ripatti P.O. // Proc. SPIE. 2001. V. 4348. P. 225.
7. Rabinovich A.L. // Makromol. Chem. 1991. V. 192. № 2. P. 359.
8. Рабинович А.Л., Рипатти П.О., Дашевский В.Г. // Биофизика. 1985. Т. 30. № 5. С. 802.
9. Рабинович А.Л., Дашевский В.Г., Рипатти П.О. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28 А. № 8. С. 1697.
10. Rabinovich A.L., Ripatti P.O. // Biochim. Biophys. Acta. 1991. V. 1085. № 1. P. 53.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.64:539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ЛИПИДНЫХ МОНОСЛОЕВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2002 г. В. В. Корнилов*, А. Л. Рабинович**, Н. К. Балабаев*

Российская академия наук

*Институт математических проблем биологии, Пущино

**Карельский научный центр, Институт биологии, Петрозаводск

e-mail: rabinov@krc.karelia.ru

Приведены результаты компьютерных экспериментов по молекулярно-динамическому моделированию пяти монослоев, состоящих из молекул диацилглицеролипидов, имеющих 1, 2, 3, 4 или 6 двойных *цис*-связей С=С в одной из углеводородных цепочек С₁₈, С₂₀, С₂₂ липидной молекулы, а также монослоя, содержащего молекулы лишь с насыщенными цепями С₁₈. Монослои моделированы в жидкокристаллическом состоянии при постоянных значениях температуры, площади на молекулу и давления вдоль нормали к поверхности монослоя. Для каждого из шести монослоев построены траектории длиной 1000 пс. Исследованы распределения плотностей масс для групп атомов разных типов вдоль нормалей, вычислены параметры порядка связей С–С и С–Н углеводородных цепей липидных молекул относительно нормалей, ориентационные функции распределения этих связей, ряд других характеристик. Проанализированы закономерности их изменения в зависимости от количества двойных связей в молекулах липидов, проведено сравнение результатов с экспериментальными, а также с литературными данными по компьютерному моделированию липидных монослоев.

Многочисленные данные свидетельствуют о том, что липидные слои не только являются структурной основой биологических мембран, но играют также важнейшую роль в обеспечении их нормального функционирования и поддержании их физических свойств [1–3]. В этих процессах большое значение имеют широко распространенные в мембранах высших растений и животных ненасыщенные липиды. К сожалению, известные экспериментальные методы исследования молекулярных систем не способны дать исчерпывающие ответы на вопросы о специфических свойствах таких молекул. С другой стороны, использование численных методов статистической физики и, в частности, метода молекулярной динамики (МД) [4], позволяет в значительной степени восполнить пробелы в данных о структуре таких систем, об их равновесных и кинетических свойствах [5–7].

В данной работе приведены результаты моделирования методом МД пяти гомогенных монослоев молекул – аналогов природных фосфолипидов, содержащих в положении sn-1 остаток стеариновой кислоты (18 : 0), а в положении sn-2 остатки различных жирных кислот, имеющих от 18 до 22 атомов углерода с 1, 2, 3, 4 или 6 двойными связями С=С: олеиновой (18 : 1ω9*cis*), линолевой (18 : 2ω6*cis*), линоленовой (18 : 3ω3*cis*), арахидоновой (20 : 4ω6*cis*) и докозагексаеновой (22 : 6ω3*cis*), а также монослоя, содержащего молекулы лишь с насыщенными цепями С₁₈.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Полярные головные группы липидных молекул были представлены объединенным атомом, химическое строение остальной части молекул воспроизведено строго, как и в работах [5–7]. Расчет энергии липидного монослоя (рис. 1) осуществлен аналогично проведенному в [7]: потенциальная энергия системы определена как сумма энергий отдельных молекул, энергии межмолекулярных взаимодействий и энергии взаимодействия липидных молекул с эффективной поверхностью, в которой учтены “гидрофильное” взаимодействие атомов объединенных головных групп и “гидрофобное” всех остальных атомов липидных молекул. Энергия отдельной молекулы U_{mol} рассматривалась как сумма энергий валентных связей U_b , валентных и торсионных углов (соответственно U_a и U_{tors}), невалентных взаимодействий атомов, разделенных тремя и более валентными связями U_{nb} , а также неплоских отклонений атомов U_{oop} , примыкающих к двойным связям С=С и С=О:

$$U_{\text{mol}} = \sum U_b + \sum U_a + \\ + \sum \sum U_{\text{nb}} + \sum U_{\text{tors}} + \sum U_{\text{oop}},$$

$$U_b = \sum K_l(l - l_0)^2, \quad U_a = \sum K_\theta(\theta - \theta_0)^2,$$

$$U_{\text{tors}} = K_\phi[1 + \delta \cos(n_0\phi)], \quad U_{\text{oop}} = K_\phi[1 - \cos 2\phi],$$

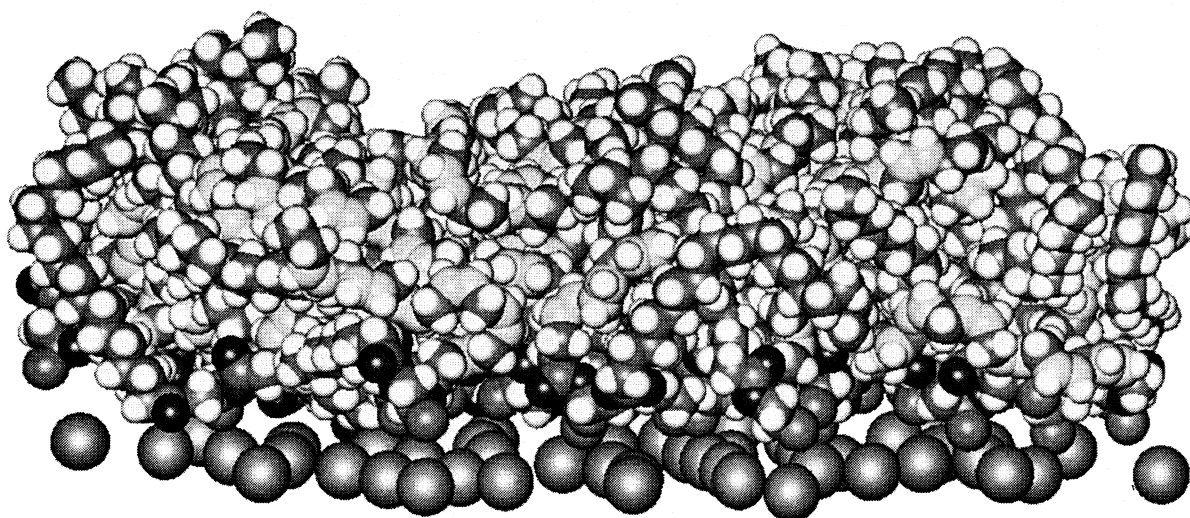


Рис. 1. Типичная конформация липидного монослоя 18 : 0/22 : 6ω3cis диацилглицеролипидов (48 молекул в расчетной ячейке) в процессе построения МД-траектории.

$$U_{nb} = U_L(r_{ij})W_{nb}(r_{ij}),$$

где l – расстояние между атомами, образующими валентную связь, l_0 – равновесная длина связи, зависящая от типов участвующих в ней атомов, θ – валентный угол, θ_0 – его равновесное значение, ϕ – торсионный угол, ϕ – угол неплоских отклонений, K_l , K_θ , K_ϕ , K_ϕ – соответствующие силовые константы, $U_L = 4\epsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6]$ – потенциал Леннарда-Джонса, r_{ij} – расстояние между атомами i и j , разделенными тремя или более валентными связями, а $W_{nb}(r_{ij})$ – функция сглаживания с параметрами $R_{on} = 9 \text{ \AA}$ и $R_{off} = 10.5 \text{ \AA}$:

$$W_{nb}(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r_{ij} \leq R_{on}, \\ \frac{(R_{off}^2 - r_{ij}^2)^2 (R_{off}^2 - 3R_{on}^2 + 2r_{ij}^2)}{(R_{off}^2 - R_{on}^2)^3} & R_{on} < r_{ij} < R_{off}, \\ 0 & r_{ij} \geq R_{off}. \end{cases}$$

Если номер атома i и/или j соответствовал головному “атому” молекулы, то для вычисления энергии невалентных взаимодействий атомов использовали отталкивающий потенциал:

$$U_{nb} = (U_L(r_{ij}) + \epsilon_{ij}) \text{ при } r_{ij} \leq R_{min},$$

$$U_{nb} = 0 \text{ при } r_{ij} > R_{min}, \text{ где } R_{min} = 2^{1/6}\sigma_{ij}.$$

При вычислении всех потенциальных функций, кроме U_{nb} , был использован тот же набор параметров, что и в [7]. Для выбора параметров ϵ_{ij} и σ_{ij} функций U_{nb} были рассчитаны специальные тестовые траектории по 200 пс для монослоя диацилглицеролипидов 18 : 0/18 : 1ω9cis с использованием нескольких наборов параметров нева-

лентных взаимодействий. Оказалось, что набор [8] (таблица; данные для атома R введены дополнительно) обеспечил наилучшее совпадение расчетного профиля параметра порядка связей C–H цепи 18 : 1ω9cis в модельном монослое с экспериментальным профилем цепи 18 : 1ω9cis в бислоях 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-фосфатидилхолинов [9]. “Перекрестные” параметры ϵ_{ij} и σ_{ij} рассчитаны с помощью комбинационных правил $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$ и $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$.

Расчетная ячейка каждого из моделируемых монослоев содержала 48 одинаковых молекул определенного типа. Периодические граничные условия были наложены в латеральных направлениях X и Y. Исходными конфигурациями монослоев перед этапом релаксации настоящего расчета сложили конечные (жидкокристаллические) состояния этих же монослоев, достигнутые в предыдущих МД-экспериментах [7]. Этап релаксации (200 пс) и построение расчетных траекторий движения (1000 пс для каждого монослоя с шагом численного интегрирования уравнений движения

Параметры потенциалов невалентных взаимодействий (ϵ_{ij} , ккал/моль; σ_{ij} , Å)

Атом	ϵ_{ii}	σ_{ii}	Атом	ϵ_{ii}	σ_{ii}
CT	0.055	3.875	H	0.022	2.352
C	0.070	3.564	C1	0.100	3.920
O	0.120	3.029	R	0.500	7.127
OS	0.152	3.154			

Обозначения: CT – тетраэдрический углерод, C – углерод при двойной связи, C1 – объединенный атом (CH₂-группа, соответствующая атому C3 глицерина), OS – атом кислорода эфирной группы, O – атом кислорода карбонила, H – водород, R – объединенный атом головной группы липидной молекулы.

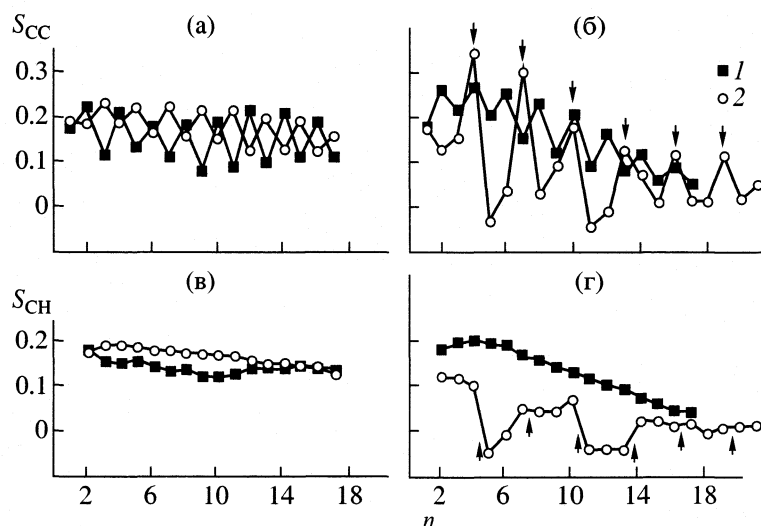


Рис. 2. Профили параметров порядка S_{CC} (а, б) и S_{CH} (в, г) углеводородных цепей липидов монослоев 18 : 0/18 : 0 (а, в) и 18 : 0/22 : 6 ω 3cis (б, г). Стрелки указывают положение двойных связей; n – номер связи C–C в цепи (а, б), $n = 1$ для связи с группой C=O; n – номер атома C в цепи (в, г), $n = 1$ соответствует атому углерода группы C=O углеводородной цепи; а, в: 1 – 18 : 0(sn-1), 2 – 18 : 0(sn-2), б, г: 1 – 18 : 0, 2 – 22 : 6.

0.001 пс) проводили с установленными значениями параметров среды, обеспечивающими жидкокристаллическое состояние каждого монослоя: температура T термостата Берендсена [10] была равна $T = 326$ К для монослоя 18 : 0/18 : 0 и 303 К для монослоев ненасыщенных липидов, а величины площадей, приходящихся на одну молекулу, поддерживались постоянными, и были равны 65.4, 66.6, 67.3, 66.6, 70.6 и 71.6 Å² для монослоев 18 : 0/18 : 0, 18 : 0/18 : 1 ω 9cis, 18 : 0/18 : 2 ω 6cis, 18 : 0/18 : 3 ω 3cis, 18 : 0/20 : 4 ω 6cis и 18 : 0/22 : 6 ω 3cis соответственно. По условиям моделирования и набору параметров [8] настоящая работа отличается от [7]. Кроме того, было проведено исследование монослоев 18 : 0/18 : 1 ω 9cis и 18 : 0/22 : 6 ω 3cis при 283 К с указанными выше значениями площадей на молекулу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех исследованных монослоев были вычислены параметры порядка S_{CC} и S_{CH} связей C–C и C–H углеводородных цепей молекул: $S = (1/2)(3(\cos^2\beta) - 1)$, где β – угол между соответствующей связью и нормалью к поверхности монослоя. Для расчетных профилей параметров порядка S_{CH} насыщенных цепей отмечается участок стабильных значений, прилегающий к “головной” части молекул, и постепенное уменьшение к свободному концу цепи; для ненасыщенных цепей наблюдаются характерные провалы на участках двойных связей. Это соответствует эксперименту [9], согласуется с результатами компьютерного моделирования [5–7, 11] и расчетами профиля S_{CH} мононенасыщенной цепи методом

самосогласованного поля [12]; для двух монослоев профили S_{CH} представлены на рис. 2. Профили параметров порядка S_{CC} связей C–C (рис. 2) имеют характерный зигзагообразный вид: значения S_{CC} двойных связей существенно более высоки по сравнению с параметрами S_{CC} простых связей, расположенных между ними, что согласуется с расчетами [5–7].

Наиболее детальную информацию об упорядочении связей дают ориентационные функции распределения этих связей относительно нормали к поверхности монослоя. Такие функции были вычислены для всех связей C–H и C–C. Для каждой из них были рассчитаны угловое положение максимума и ширина на половине высоты. Сравнение значений ширины $\delta\beta_{CH}$ (на половине высоты) функций распределения разных связей C–H (рис. 3) показало, что угловые флуктуации связей C–H групп CH₂, примыкающих к двойным связям, значительно выше, чем таковые у связей C–H групп C=C; этот эффект обнаружен ранее [5–7]. По-видимому, подтверждение этого результата в других условиях моделирования имеет большое значение, поскольку такие угловые флуктуации иллюстрируют физический механизм реализации в липидных слоях высокой равновесной гибкости полиненасыщенных цепей, обнаруженной ранее для изолированного состояния [3]. С другой стороны, эти флуктуации указывают на механизм перехода мембраны в жидкообразное состояние с увеличением степени ненасыщенности липидов.

На рис. 4 приведены профили плотности различных групп атомов вдоль нормалей к поверхности монослоев. Профили суммарной плотности всех атомов для различных монослоев качествен-

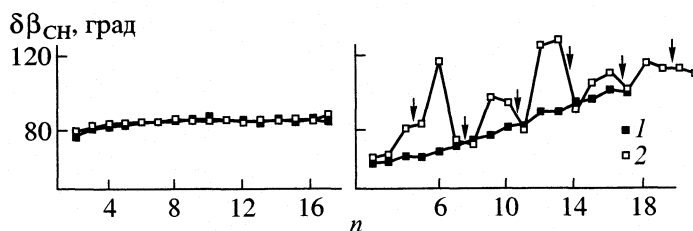


Рис. 3. Ширины $\delta\beta_{CH}$ (на половине высоты) ориентационных функций распределения $\rho(\beta_{CH})$ C–H-связей, β_{CH} – угол между связью и нормалью к поверхности монослоя. Стрелки указывают положение двойных связей; слева – монослой 18 : 0/18 : 0, 1 – 18 : 0 (sn-1), 2 – 18 : 0 (sn-2); справа – монослой 18 : 0/22 : 6 $\omega 3 cis$, 1 – 18 : 0 (sn-1), 2 – 22 : 6 (sn-2).

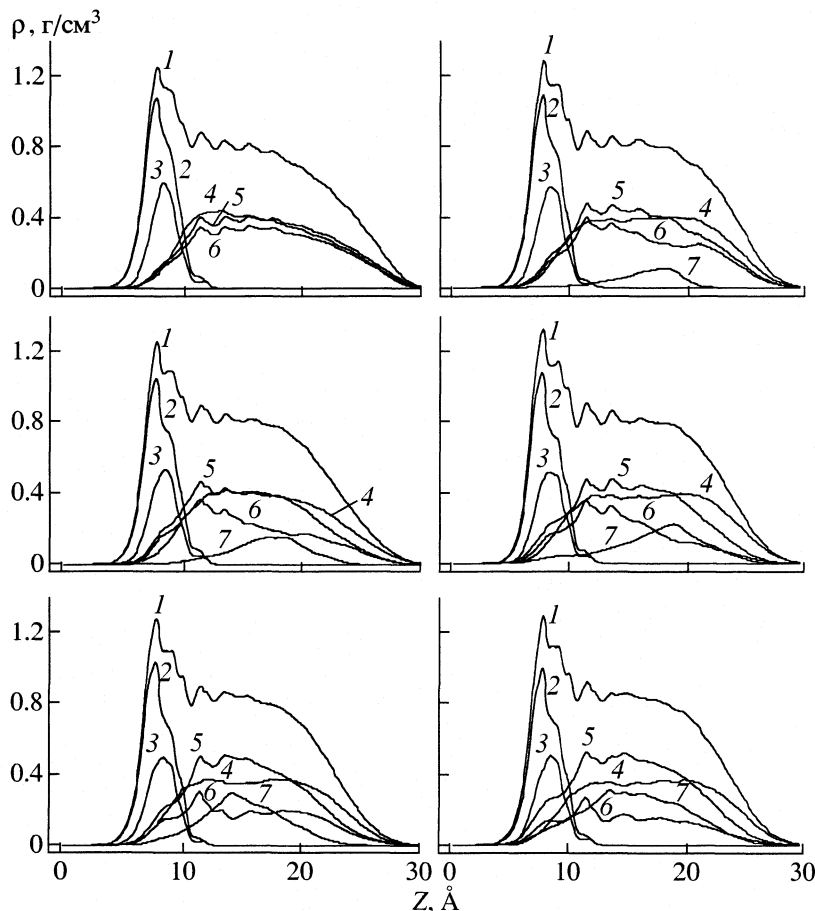


Рис. 4. Профили суммарной плотности вдоль нормали к поверхности монослоя: 1 – всех атомов, 2 – атомов C, H, O головной группы, 3 – атомов кислорода, 4 – атомов sn-1 цепи, 5 – атомов sn-2 цепи, 6 – атомов углерода CH_2 - и CH_3 -групп sn-2 цепи, 7 – атомов углерода групп C=C.

но подобны: максимальные значения соответствуют таким расстояниям от поверхности монослоя ($z \sim 7-8$ Å), при которых располагаются атомы глициринового остатка, далее следуют участок ($z = 11-17$ Å) стабильных значений (~ 0.8 г/см³) и плавный спад до нулевых значений плотности при $z \sim 30$ Å. Аналогичные графики плотностей известны из эксперимента [13–15], а также из работ по компьютерному моделированию моно- и бислоев (см., например, [11, 16]). Анализ расположения минимума плотностей для различных моно-

слоев позволяет сделать вывод, что монослои ненасыщенных липидов имеют меньшую толщину. Подобный результат получен и в реальном эксперименте [15]. Были построены графики плотностей всех атомов углерода вдоль цепей молекул диацилглицеролипидов различных монослоев. Ближайшие к головной группе атомы углерода характеризуются резкими распределениями (причем бимодальными для атомов 1 и 2), профили плотностей концевых атомов углерода размыты, особенно для полиненасыщенных цепей, что сви-

детельствует о существенно большей подвижности концевых фрагментов таких цепей.

Для профилей плотностей атомов цепи sn-1 монослоев характерно примерно постоянное значение ρ в интервале z от 10–12 до ~20–22 Å и резкий спад при $z \sim 30$ Å, в то же время профили плотности sn-2 цепей имеют несколько пиков при $z = 10$ –17 Å, отвечающих положению атомов C1–C8 (первый из этих пиков при $z = 11$ Å отвечает положению атома углерода C=O группы, наименее подвижного среди атомов углеводородных цепей), и сравнительно плавный спад, начиная от 15–17 Å. Подобный “волнообразный” профиль плотности атомов (в средней части) приведен и в [17]. Сравнение же профилей плотностей для насыщенных и ненасыщенных цепей молекул липидов позволяет предположить, что цепи sn-1 в среднем имеют достаточно вытянутые конформации, образующие сравнительно небольшие углы к нормали к поверхности слоя, тогда как ненасыщенные и, особенно, полиненасыщенные цепи имеют значительно больший набор конформаций за счет большей подвижности сегментов цепи.

Для профилей плотностей атомов углерода C=C групп можно отметить сдвиг максимумов от $z = 18$ –19 Å для цепей 18 : 1–18 : 3 к 13–14 Å для цепей 20 : 4 и 22 : 6, что отвечает изменению химического строения молекул – двойные связи занимают все большую часть цепи и смещаются к головной части молекулы. Профили плотности атомов глицириновой группы имеют весьма сходный характер для всех исследованных монослоев с максимумом на расстоянии 7.5 Å от поверхности монослоев. При этом для монослоев 18 : 0/18 : 0 и 18 : 0/18 : 1 максимум достигает более высоких значений, чем для монослоев полиненасыщенных липидов. Подобный результат получен и для профилей плотностей атомов кислорода, при этом максимум наблюдается на расстоянии 8–8.5 Å.

Для двух монослоев (18 : 0/18 : 1 и 18 : 0/22 : 6), МД-моделирование которых проведено при разных температурах, рассчитаны температурные коэффициенты расстояний $\langle H \rangle$ между концевыми атомами углерода цепей, $d\ln\langle H \rangle/dT$. Коэффициенты оказались равными –0.00332 и –0.00010 для насыщенных цепей монослоев 18 : 0/18 : 1 и 18 : 0/22 : 6 соответственно, –0.00196 для цепи 18 : 1 монослоя 18 : 0/18 : 1 и 0.00067 для цепи 22 : 6 монослоя 18 : 0/22 : 6. Таким образом, температурный коэффициент цепи 22 : 6 в монослое 18 : 0/22 : 6 оказался в 3 раза меньше по абсолютной величине, чем у цепи 18 : 1 в монослое 18 : 0/18 : 1. Подчеркнем, что этот результат зафиксирован для цепей, входящих в состав липидных молекул монослоя, и он согласуется с выводом, сделанным ранее [3, 18] для изолированных невозмущенных углеводородных цепей: чем больше степень ненасыщен-

ности цепи (с метиленпрерывающимися двойными *цис*-связями), тем менее чувствительны ее характеристики к изменению температуры. Важно также отметить, что приведенные выше расчетные данные свидетельствуют и о том, что с ростом степени ненасыщенности цепи sn-2 липидной молекулы (от 18 : 1 до 22 : 6) уменьшается абсолютное значение температурного коэффициента насыщенной цепи sn-1 этой молекулы. Указанный эффект, возникающий в результате взаимного влияния цепей молекул липидов в монослое, наблюдается и в реальном эксперименте для бислоев [19].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-33404 и № 00-03-33181) и INTAS (грант 99-1114).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krenc E.M.* Липиды клеточных мембран. Л.: Наука, 1981. 339 с.
2. *Kagawa Ясуо.* Биомембраны. М.: Высш. школа, 1985. 303 с.
3. *Рабинович А.Л., Punammi П.О.* // Успехи соврем. биологии. 1994. Т. 114. № 5. С. 581.
4. Метод молекулярной динамики в физической химии. М.: Наука, 1996. 334 с.
5. *Балабаев Н.К., Рабинович А.Л., Punammi П.О., Корнилов В.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 686.
6. *Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev, N.K.* // Proc. SPIE. 1999. V. 3687. P. 175.
7. *Рабинович А.Л., Punammi П.О., Балабаев Н.К.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1990.
8. *Schlenkerich M., Brickmann J., MacKerell A.D., (Jr.), Karplus M.* // Biological Membranes. /Ed. by K. Merz, (Jr.), B. Roux. Boston: Birkhauser, 1996. P. 31.
9. *Seelig J., Waespe-Sarcevic N.* // Biochemistry. 1978. V. 17. № 16. P. 3310.
10. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
11. *Feller S.E., Yin D., Pastor R.W., MacKerell A.D. (Jr.)* // Biophys. J. 1997. V. 73. P. 2269.
12. *Fattal D.R., Ben-Shaul A.* // Ibid. 1994. V. 67. P. 983.
13. *Wiener M.C., White S.H.* // Ibid. 1992. V. 61. P. 434.
14. *Nagle J.F., Zhang R., Tristram-Nagle S. et al.* // Ibid. 1996. V. 70. P. 1419.
15. *Rawicz W., Olbrich K.C., McIntosh T. et al.* // Ibid. 2000. V. 79. P. 328.
16. *Chiu S.W., Jakobsson E., Subramaniam S., Scott H.L.* // Ibid. 1999. V. 77. P. 2462.
17. *Huang P., Perez J.J., Loew G.H.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 1994. V. 11. P. 927.
18. *Рабинович А.Л., Punammi П.О., Дашевский В.Г.* // Биофизика. 1985. Т. 30. № 5. С. 802.
19. *Holte L.L., Peter S.A., Sinnwell T.M., Gawrisch K.* // Biophys. J. 1995. V. 68. № 6. P. 2396.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.64 : 539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ЛИПИДНЫХ БИСЛОЕВ: ФЛУКТУАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЦЕПЕЙ

© 2002 г. А. Л. Рабинович*, П. О. Рипатти*, Н. К. Балабаев**

Российская академия наук

** Карельский научный центр, Институт биологии, Петрозаводск*

e-mail: rabinov@krc.karelia.ru

*** Институт математических проблем биологии, Пуццоно*

Методом молекулярной динамики моделировали поведение шести гомогенных бислоев диацилглицеролипидов (ДГ) с различной степенью ненасыщенности углеводородных цепей ацилов. Получены данные о флуктуационных свойствах молекул ДГ разной степени ненасыщенности в бислоях – вычислены среднеквадратичные пространственные флуктуации атомов углерода обеих цепей молекул, угловые флуктуации связей С–Н. Изучены свойства упорядочения связей углеводородных цепей всех бислоев относительно нормали к их поверхности.

Биологические мембраны гетерогенны как по составу головных полярных групп липидных молекул (основы мембран), так и цепей ацилов. При этом, по крайней мере, в половине липидных цепей природных мембран содержатся двойные *цис*-связи. Для понимания структуры и организации мембранных систем на молекулярном уровне и особенностей слоев с ненасыщенными цепями молекул липидов требуется знание множества характеристик. Однако именно для ненасыщенных и полиненасыщенных липидных систем экспериментальные данные ограничены. Ряд характеристик таких систем может быть получен методами компьютерного моделирования. В настоящей работе методом молекулярной динамики (МД) исследованы свойства шести бислоев, состоящих из молекул диацилглицеролипидов (ДГ) разной степени ненасыщенности – с углеводородными цепями 18 : 0/18 : 0, 18 : 0/18 : 1ω9*cis*, 18 : 0/18 : 2ω6*cis*, 18 : 0/18 : 3ω3*cis*, 18 : 0/20 : 4ω6*cis* и 18 : 0/22 : 6ω3*cis*.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Стереохимическое строение углеводородных цепей и глицероловых остовов молекул ДГ в модели строго соответствовало их реальному строению, были учтены явно атомы водорода, лишь полярная головная группа липидных молекул аппроксимирована эффективным атомом. Бислои образованы из отрелаксированных монослоев ДГ, состояния которых были достигнуты после МД-построения 1500 пс-траекторий (результаты их изучения представлены в [1, 2]). Исходные расчетные ячейки монослоев содержали 48 молекул. Затем из каждого монослоя был получен второй: поворотом первого на 180° вокруг нормали к его поверхности (оси Z), проходящей через центр

ячейки, последующим его смещением вдоль нормали на определенное расстояние *d* и заключительным поворотом на 180° вокруг оси X. Итоговая расчетная ячейка бислоя содержала два монослоя и состояла из 96 молекул ДГ, обе поверхности бислоя плоские. Использованы периодические граничные условия по осям X, Y (в латеральных направлениях). После релаксации каждого из полученных бислоев в течение ~200 пс были построены расчетные 1500 пс-траектории; типичные конформации бислоев представлены на рис. 1.

Потенциальная энергия бислоя представлена в виде суммы энергий отдельных молекул, межмолекулярной энергии и энергии взаимодействия атомов липидных молекул с обеими поверхностями бислоя. В точном соответствии с [1, 2], энергию отдельной липидной молекулы представляли суммой энергий ее валентных связей, валентных и торсионных углов, невалентных взаимодействий (вычисленных с использованием потенциалов Леннард-Джонса) и энергии неплоских отклонений атомов при двойных связях и группах С=О. Межмолекулярная энергия вычислена как сумма энергий невалентных взаимодействий по всем парам атомов разных липидных молекул. В энергии взаимодействия молекул с поверхностями бислоя выделяли 2 составляющих: энергию “гидрофильного” взаимодействия эффективных атомов, аппроксимирующих головные группы молекул, и энергию “гидрофобного” взаимодействия всех остальных атомов липидных молекул [1, 2].

В настоящей работе использованы параметры потенциальных функций работ [1, 2] (при выборе которых были использованы данные [3–5]), за исключением параметров потенциалов Леннард-Джонса, – положения минимума энергии и “глуби-

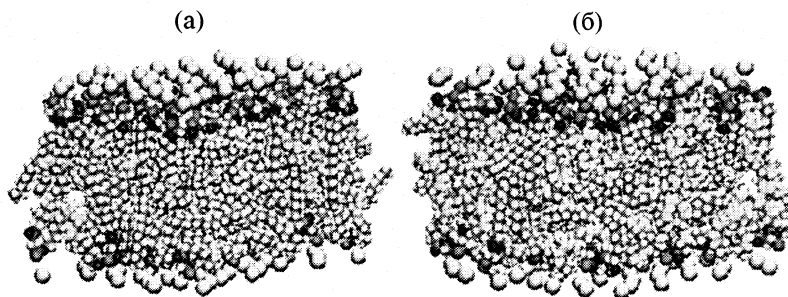


Рис. 1. Типичные конформации бислоев, состоящих из молекул диацилглицеролипидов ($48 \times 2 = 96$ в расчетной ячейке), в процессе построения траекторий: а – 18 : 0/18 : 2ω6cis, б – 18 : 0/22 : 6ω3cis.

ны” ямы. Последние были избраны после дополнительного исследования. Перед построением расчетных траекторий настоящей работы было построено несколько участков траектории для одного из бислоев и проведено тестирование параметров Леннард-Джонса из работ [3, 4, 6, 7] и [1, 2]. В качестве ключевого теста использован известный экспериментальный профиль параметра порядка (S_{CH}) цепи 18 : 1ω9cis (в бислоях фосфатидилхолинов 16 : 0/18 : 1ω9cis при 300 К [8]). Для модельного бислоя 18 : 0/18 : 1ω9cis ДГ были рассчитаны 100 пс-траектории (при 303 К и постоянной площади ($66.6 \text{ \AA}^2$) на молекулу) с использованием каждого из перечисленных наборов параметров Леннард-Джонса при прочих равных условиях. Оказалось, что наилучшее совпадение расчетного профиля параметра порядка S_{CH} цепи 18 : 1ω9cis в модельном бислое с экспериментальным [8] достигается для набора параметров Леннард-Джонса из [6]. Именно эти параметры использованы в дальнейшем для построения расчетных 1500 пс-траекторий всех бислоев. Шаг интегрирования уравнений движения 0.001 пс (как и в [1, 2]), температура термостата Берендсена [9] 303 К для пяти бислоев, состоящих из ненасыщенных молекул ДГ, и 330 К для бислоя 18 : 0/18 : 0 ДГ. Давление вдоль нормали к поверхности бислоев (баростата [9]) было постоянным, а площади на одну молекулу ($\text{\AA}^2$) были зафиксированы при построении всех траекторий: 65.2 для бислоя 18 : 0/18 : 0 ДГ, 66.6 для 18 : 0/18 : 1 ДГ, 67.3 для 18 : 0/18 : 2 ДГ, 66.6 для 18 : 0/18 : 3 ДГ, 70.6 для 18 : 0/20 : 4 ДГ и 71.6 для бислоя 18 : 0/22 : 6 ДГ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для каждого из шести бислоев вычислены среднеквадратичные флуктуации атомов углерода обеих цепей относительно средних положений, профили параметра порядка связей, а также ориентационные функции распределения всех связей цепей относительно нормали к поверхности бислоя. Для каждой функции распределения вычислена ширина на половине ее высоты, характери-

зующая величину угловых флуктуаций соответствующей связи относительно нормали.

На рис. 2 представлены результаты расчета зависимостей среднеквадратичных флуктуаций атомов углерода цепей бислоев, усредненные по обеим половинам каждого бислоя, от номера углеродного атома вдоль по цепи: флуктуаций вдоль нормали (Z), в плоскости бислоя (XY) и суммарных (XYZ). На рис. 3 приведены среднеквадратичные флуктуации вдоль нормали Z каждого монослоя этих бислоев в зависимости от средних значений Z -координат атомов углерода каждой цепи. Оказалось, что пространственные флуктуации атомов C , образующих двойные связи, всегда больше по величине, чем у соседних атомов C групп CH_2 и у соответствующих атомов углерода цепи 18 : 0 (рис. 2). Подобный результат был установлен методом МД в работе [10] для бислоя фосфатидилхолинов 16 : 0/18 : 1ω9cis и получил название “ $C=C$ -эффект” [10]. С другой стороны, расчеты флуктуаций для такого же бислоя методом самосогласованного поля [11] дали обратный результат. В работе [12] методом МД были вычислены флуктуации атомов углерода вдоль нормали для бислоя фосфатидилхолинов 16 : 0/18 : 2ω6cis. Обнаруженный нами $C=C$ -эффект для цепи 18 : 1ω9cis согласуется с данными [10] – он проявился также во всех бислоях ДГ с ненасыщенными цепями.

Оказалось (рис. 3), что толщина углеводородной области в исследованных бислоях в указанных условиях моделирования определяется, в основном, sn -1-цепью 18 : 0. Действительно, Z -координаты средних положений атомов углерода групп CH_3 в насыщенных цепях обоих монослоев близки (а в некоторых случаях концевые атомы одного монослоя могут проникать в другой). При этом в ненасыщенных цепях ситуация иная: средние Z -положения концевых атомов C противоположных монослоев существенно отделены друг от друга. Можно, однако, представить и ситуацию, в которой концевые атомы ненасыщенной sn -2-цепи одного монослоя по Z -координате сближаются с концевыми атомами насыщенной sn -1-цепи второго мо-

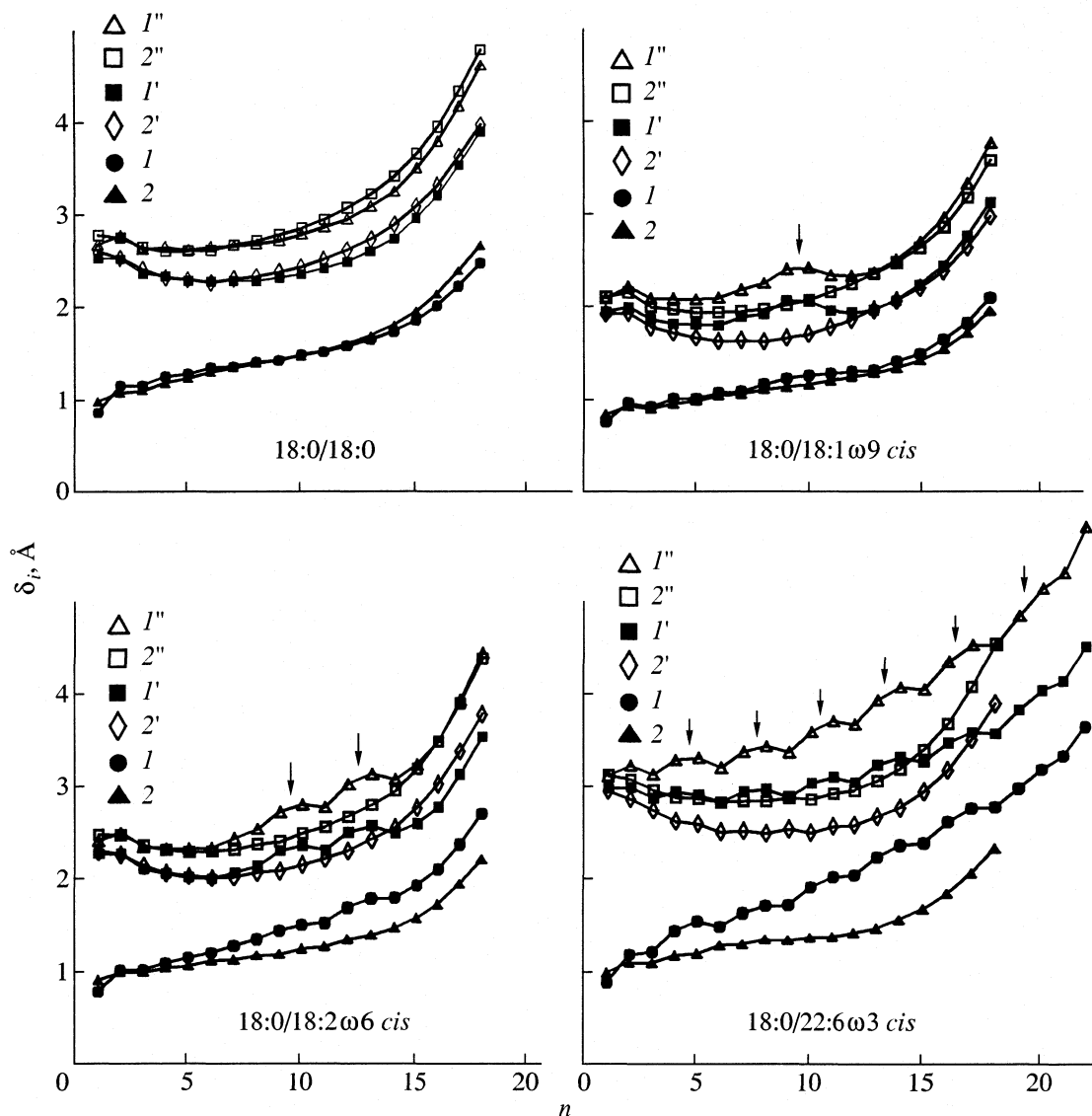


Рис. 2. Среднеквадратичные флуктуации (δr) атомов углерода цепей бислоев диацилглицеролипидов относительно средних положений: I , 2 – вдоль нормали (Z), I' , $2'$ – в плоскости бислоя (XY), I'' , $2''$ – суммарные (XYZ), в зависимости от номера углеродного атома вдоль по цепи (значение $n = 1$ отвечает атому C группы $C=O$). Значения флуктуаций для каждого атома усреднены по обоим монослоям бислоя. Расчет методом МД, стрелками обозначены положения двойных связей в цепях.

носля (например, для бислоя $18 : 0/18 : 3\omega 3 cis$, на рис. 3 не представлено).

На рис. 4 представлены результаты расчета угловых флуктуаций $\delta\beta_{CH}$ связей $C-H$ всех цепей относительно своих наиболее вероятных угловых положений (более точно, $\delta\beta_{CH}$ – это ширина на половине высоты ориентационной функции распределения $\rho_{CH}(\beta_{CH})$ связи $C-H$ относительно нормали к поверхности бислоя). Оказалось, что величины $\delta\beta_{CH}$ связей $C-H$ у CH_2 -групп, расположенных между двойными связями, существенно больше, чем у связей $C-H$ групп $C=C$. Подчеркнем, что типичное строение ненасыщенных цепей природных липидов таково, что двойные связи череду-

ются с двумя простыми, т.е. с одной CH_2 -группой; именно такое строение имеют и все ненасыщенные цепи рассмотренных бислоев ДГ. Указанный эффект увеличения угловых флуктуаций связей в CH_2 -группах (“эффект уширения” ориентационной функции распределения) ранее был установлен для олигомерных цепей в свободном состоянии [13–15], а также в монослоях ДГ [16]. Совершенно очевидно, что $C=C$ -эффект и эффект уширения коррелируют друг с другом.

Таким образом, результаты анализа данных, полученных в МД-экспериментах с липидными бислоями, позволяют сделать ряд выводов. В бислоях, образованных молекулами ненасыщенных диацил-

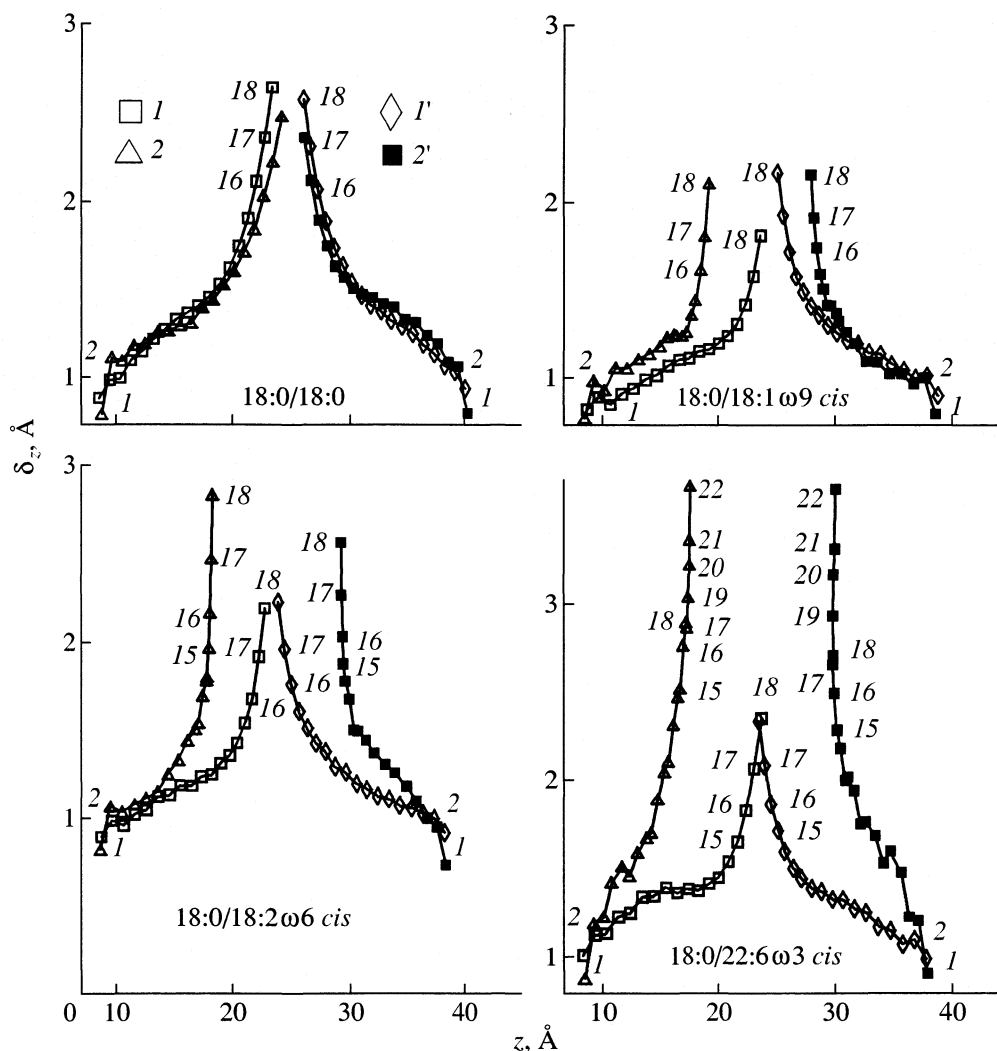


Рис. 3. Среднеквадратичные флуктуации (δ_z) атомов углерода в цепях липидов первого (1, 1') и второго (2, 2') компонентов первого (1, 2) и второго (1', 2') монослоев бислоев диацилглицеролипидов вдоль нормали (Z) в зависимости от средних значений их Z-координат. Расчет методом МД; числа на кривых – номер атома углерода.

глицеролипидов, среднеквадратичные флуктуации атомов углерода всех двойных связей $C=C$ в цепях больше по величине, чем у атомов углерода примыкающих к ним CH_2 -групп и у соответствующих по номеру атомов углерода насыщенных цепей ($C=C$ -эффект). Величина среднеквадратичных флуктуаций атомов в цепях липидов вдоль нормали к поверхности и в плоскости поверхности бислоя возрастает (при прочих равных условиях) от групп $C=O$ к свободным концам цепей. В полиненасыщенных цепях липидных молекул бислоя среднее Z-положение вдоль нормали к поверхности у нескольких (~6) атомов углерода, ближайших к концевой CH_3 -группе, остается почти постоянным, хотя величина Z-флуктуаций увеличивается при смещении к концу цепи. В центральной части профиля среднеквадратичных флуктуаций атомов углерода насыщенной sn-1-цепи бислоя (зависимости флуктуаций от номера атома

вдоль по цепи) имеется плато, размер которого растет с увеличением степени ненасыщенности sn-2-цепи.

Угловые флуктуации относительно нормали к поверхности бислоев у $C-H$ -связей CH_2 -групп, примыкающих к двойным *цис*-связям $C=C$ в липидных цепях, больше, чем у $C-H$ -связей при двойных связях $C=C$ (эффект уширения). Такие угловые флуктуации и $C=C$ -эффект иллюстрируют физический механизм реализации высокой равновесной гибкости полиненасыщенных цепей в липидных слоях. Толщина углеводородной области бислоя диацилглицеролипидов при фиксированной площади на молекулу и постоянном давлении вдоль нормали определяется главным образом насыщенными sn-1-цепями.

МД-моделирование би- и монослоев позволяет воспроизвести основные характеристики упорядочения связей в липидных цепях, наблюдающиеся

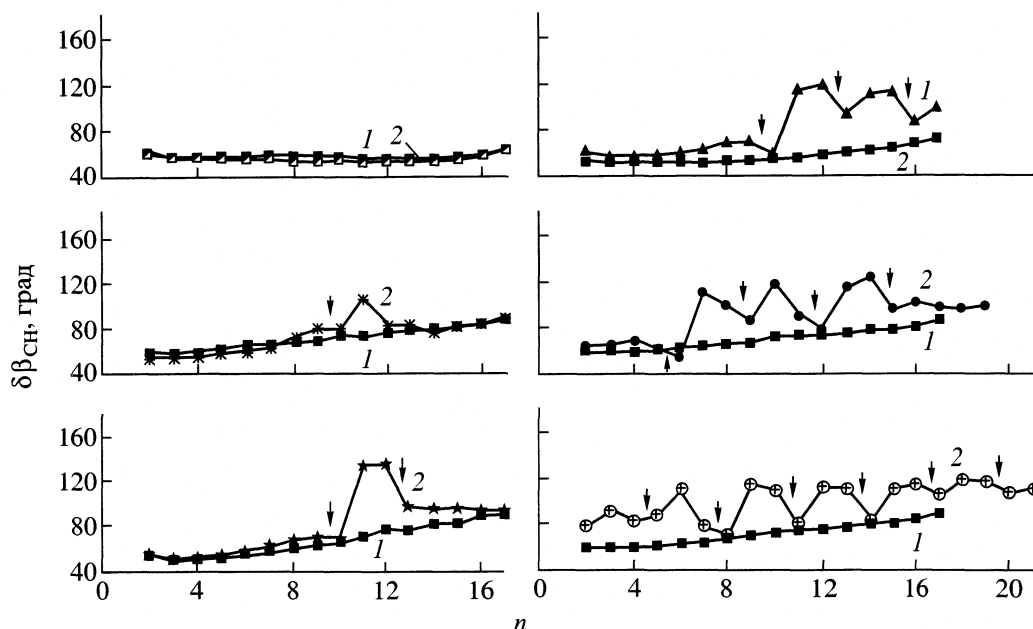


Рис. 4. Зависимости от номера атома углерода (n) ширины $\delta\beta_{CH}$ на половине высоты ориентационных функций распределения связей C–H углеводородных цепей шести бислоев ДГ относительно нормалей к бислоям (расчет методом МД); 1 – первый компонент, 2 – второй. Стрелками обозначены положения двойных связей.

в реальном эксперименте. В области, удаленной от поверхности бислоя или монослоя, эти характеристики подобны характеристикам внутримолекулярного упорядочения связей аналогичных свободных олигомерных цепей в невозмущенном состоянии, полученным методом Монте-Карло. Отмеченное качественное сходство свойств свидетельствует о том, что упорядочение связей углеводородной цепи в удаленной от поверхности области липидных слоев определяется главным образом энергией ближних взаимодействий данной цепи (поскольку свойства свободных невозмущенных олигомерных цепей определяются лишь энергией ближних взаимодействий). Дальние взаимодействия атомов липидной цепи, а также их взаимодействия с поверхностью слоя и атомами соседних цепей в указанной области можно рассматривать как возмущение: они способствуют ориентации липидных молекул вдоль нормали к поверхности слоев.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-33181 и № 01-04-48050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович А.Л., Рипатти П.О., Балабаев Н.К. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1990.
2. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K. // Proc. SPIE. 2000. V. 4064. P. 144.
3. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 19. P. 5179.
4. Stouch T.R., Ward K.B., Altieri A., Hagler A.T. // J. Comput. Chem. 1991. V. 12. № 8. P. 1033.
5. Kim E.-G., Mattice W.L. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 7. P. 6242.
6. Schlenkrich M., Brickmann J., MacKerell A.D. (Jr.), Karplus M. // Biological Membranes / Ed. by K. Merz (Jr.), B. Roux. Boston: Birkhauser, 1996. P. 31.
7. Weiner S.J., Kollman P.A., Nguyen D.T., Case D.A. // J. Comput. Chem. 1986. V. 7. № 2. P. 230.
8. Seelig J., Waespe-Sarcevic N. // Biochemistry. 1978. V. 17. P. 3310.
9. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
10. Heller H., Schaefer M., Schulten K. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 31. P. 8343.
11. Fattal D.R., Ben-Shaul A. // Biophys. J. 1994. V. 67. P. 983.
12. Hyvonen M.T., Rantala T.T., Ala-Korpela M. // Ibid. 1997. V. 73. P. 2907.
13. Рабинович А.Л., Рипатти П.О. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 681.
14. Рабинович А.Л., Рипатти П.О. // Докл. АН. 1999. Т. 364. № 2. С. 264.
15. Рабинович А.Л., Рипатти П.О. // Биол. мембраны. 1999. Т. 16. № 5. С. 563.
16. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K. // J. Biol. Phys. 1999. V. 25. № 2. P. 245.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.8

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕПТИДОВ В СИСТЕМЕ ОКТАНОЛ–ВОДА ПО КОРРЕЛЯЦИОННОМУ СООТНОШЕНИЮ СТРУКТУРА–СВОЙСТВО

© 2002 г. И. Г. Цыганкова

Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики, г. Пущино
Московской области

Предложено простое корреляционное соотношение структура–свойство для расчета логарифма коэффициента распределения в системе октанол–вода ($\lg P$) для N-ацетилпроизводных амидов карбоновых кислот и пептидов с нейтральными боковыми радикалами. В рассмотрение включены олигомеры длиной до 4 аминокислотных остатков. В качестве структурных характеристик выбраны молекулярный объем и число полярных групп, способных образовывать водородные связи. Показано, что при небольшом числе параметров, требующих подгонки, полученное корреляционное соотношение с удовлетворительной точностью передает экспериментальные значения $\lg P$.

Пептиды и их аналоги являются важным классом соединений в биологии, фармакологии, медицине. Для разработки новых лекарств и исследования механизма их действия, для моделирования токсичности, абсорбции, проницаемости через биомембраны необходимо оценивать такие физико-химические свойства пептидов как липофильность, гидрофобность, растворимость в воде и т.п. Количественной мерой этих свойств служит логарифм коэффициента распределения веществ между органической фазой (обычно октанолом) и водой ($\lg P$). Экспериментальное измерение $\lg P$ – задача непростая, особенно для плохо растворимых веществ. Описано много способов расчета $\lg P$ для различных классов органических соединений [1–6], но их применение для пептидов дает неудовлетворительные по точности результаты. Недавно успешно примененный для оценок физико-химических свойств различных углеводородов подход [7, 8] был применен для расчета $\lg P$ пептидов [9]. В этой работе значения $\lg P$ пептидов оценены с хорошей точностью. Однако существенным моментом в описанном подходе является использование экспериментальных значений $\lg P$ монопептидов или более мелких фрагментов, составляющих исследуемые молекулы. В настоящей работе для расчета $\lg P$ пептидов предлагается использовать корреляционное соотношение структура–свойство, в котором структурными характеристиками являются ван-дер-ваальсов объем молекулы растворенного вещества и число полярных групп в ней, способных образовывать водородные связи.

Предсказательная сила корреляционного соотношения зависит от того, насколько полно оно

учитывает важные для данного свойства взаимодействия молекул. Термодинамическое рассмотрение факторов, влияющих на распределение молекул между двумя фазами [5], позволяет выбрать молекулярный объем в качестве основной структурной характеристики. Большой вклад в энергетику процесса распределения молекул между двумя фазами вносят перестройка сетки водородных связей растворителя и возможность включения в нее молекул растворенного вещества. Для отражения этого обстоятельства включаются слагаемые, зависящие от числа групп, способных образовывать водородные связи. Таким образом, для оценок коэффициента распределения между октанолом и водной фазой для молекул олигопептидов предлагается корреляционное соотношение общего вида:

$$\lg P = k_1 V + k_2 N_2 + k_3 N_3 + \dots \quad (1)$$

Здесь V – ван-дер-ваальсов объем молекулы, рассчитанный как сумма объемов атомов и групп атомов, из которых состоит молекула [10]; $N_2, N_3, \dots$ – число полярных групп разного типа, входящих в состав молекулы; $k_1, k_2, k_3, \dots$ – параметры уравнения, определяемые по известным экспериментальным значениям $\lg P$ пептидов длиной до четырех аминокислотных остатков с нейтральными боковыми радикалами. Экспериментальные данные взяты из работ [11–14].

Рассмотрены “блокированные” пептиды–N-ацетиламиды карбоновых кислот (рисунок а) и так называемые “свободные” пептиды (рисунок б), для которых включается слагаемое, учитывающее взаимодействие концевых групп с растворителем. Молекулы пептидов обладают конформационной гибкостью и способны образовывать внутри-

молекулярные водородные связи. Однако короткие олигомеры (до четырех боковых радикалов) не могут образовать свернутые структуры. Поэтому вероятность образования внутримолекулярных водородных связей мала, и ею можно пренебречь. Кроме того, было допущено, что взаимодействие концевых групп с растворителем не сильно отличается в разных пептидах. Итак, выражение для свойства “блокированных” пептидов принимает следующую форму:

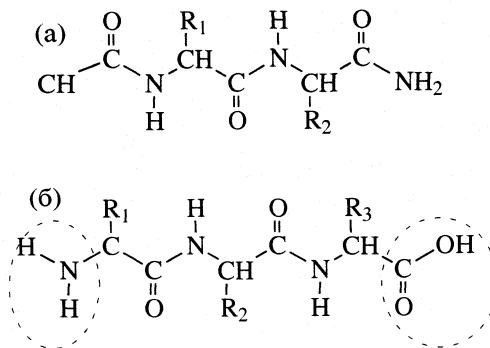
$$\lg P = k_1 V + k_2 N_{\text{CNO}} + k_3 N_{\text{Nar}} + k_4 N_{\text{OH}} \quad (2)$$

Для “свободных” пептидов это выражение имеет вид:

$$\lg P = k_1 V + k_2 N_{\text{CNO}} + k_3 N_{\text{Nar}} + k_4 N_{\text{OH}} + k_5 \quad (3)$$

В соотношениях (2) и (3) N_{CNO} – общее число пептидных групп в остоле пептидной молекулы и боковых радикалах, N_{Nar} – число триптофанов с атомом азота в ароматической группе; N_{OH} – число боковых радикалов с гидроксильной группой, k_5 – поправка, учитывающая взаимодействие с водой концевых групп NH_2 и COOH . В рамках такого подхода удастся с хорошей точностью передать экспериментальные значения $\lg P$ моно-, ди-, три- и тетрапептидов тестового набора.

Вычисления показали, что коэффициент вклада, соответствующего числу триптофановых боковых радикалов, мал, и этот вклад был исключен из рассмотрения. В табл. 1 приведены полученные значения коэффициентов корреляционного соотношения и погрешность их определения, а также коэффициент корреляции и среднеквадратичные отклонения в тестовых наборах “блокированных” и “свободных” пептидов. Анализ наибольших отклонений вычисленных значений $\lg P$ от экспериментальных позволил заметить, что среди пептидов с такими отклонениями чаще всего встречаются пептиды, содержащие боковые радикалы с разветвлением уже на C_β -атоме (валин, изолейцин), а также фенилаланин. Можно предположить, что в таких молекулах вследствие тесного расположения атомов вычисление молекулярного объема простым суммированием групповых объемов дает большую ошибку, и необходимо вычислять объем более точным способом. Более низкий коэффициент корреляции для “свобод-



Пептиды – линейные системы, построенные из повторяющихся фрагментов: а – “блокированный” N-ацетиламид дипептида, R_i – боковые радикалы, б – “свободный” трипептид; штриховой линией выделены концевые группы.

ных” пептидов по сравнению с “блокированными”, по-видимому, может быть объяснен тем, что предположение об одинаковом взаимодействии концевых групп с растворителем в разных пептидах является слишком грубым. Требуется дальнейшее изучение того, как окружение, т.е. соседние боковые радикалы, влияют на это взаимодействие.

Из массива пептидов с экспериментально измеренными значениями $\lg P$ произвольным образом были выбраны 15 “блокированных” и 19 “свободных” пептидов. Для них были вычислены $\lg P$ по корреляционным соотношениям (2) и (3) с найденными значениями параметров (имитация предсказания). Результаты расчетов приведены в табл. 2. Полученные оценки значений $\lg P$ по точности не хуже вычисленных для тестового набора.

Таким образом, описанное корреляционное соотношение структура–свойство может быть использовано для оценок логарифма коэффициента распределения пептидов и пептидоподобных соединений в системе октанол–вода. Следует отметить, что этот способ оценки $\lg P$ не различает молекулы с одинаковым набором, но разным порядком боковых радикалов. Среди экспериментальных данных можно найти такие пептиды, их значения $\lg P$ заметно отличаются. Например, для пептидов фенилаланин–пролин и пролин–фе-

Таблица 1. Значения параметров корреляционного соотношения и статистические характеристики расчетов $\lg P$ для “блокированных” (I) и “свободных” (II) пептидов ($k_3 = 0$)

Пептид	k_1	$-k_2$	$-k_4$	$-k_5$	N	r	sd
I	0.0204 ± 0.0018	1.808 ± 0.152	0.868 ± 0.179	–	51	0.9540	0.295
II	0.0157 ± 0.0021	1.217 ± 0.245	0.599 ± 0.159	4.307 ± 0.332	68	0.9234	0.350

Обозначения: N – число молекул в тестовом наборе, r – коэффициент корреляции, sd – среднеквадратичное отклонение.

Таблица 2. Значения $\lg P$ для ряда пептидов, оцененные при помощи корреляционного соотношения структура–свойство

“Блокированные” пептиды			“Свободные” пептиды		
Молекула	Опыт	(2)	Молекула	Опыт	(3)
TV	–1.2500	–1.2577	FL	–1.1700	–1.2517
TI	–0.8600	–0.9190	FF	–0.8500	–0.9251
NV	–1.8500	–2.0545	LV	–2.0600	–1.8389
NI	–1.4300	–1.7158	AI	–2.6000	–2.3601
NF	–1.1400	–1.2915	LI	–1.6400	–1.5783
QV	–1.8500	–1.7158	VV	–2.8200	–2.0995
QL	–1.3200	–1.3772	WW	–0.2700	–0.1056
QF	–1.1400	–0.9692	WF	–0.4700	–0.5248
MF	0.4200	0.9163	WA	–1.9800	–1.6238
VQ	–1.8200	–1.7158	WL	–0.7300	–0.8419
WAV	0.3600	0.6016	FFF	–0.0200	0.0358
AMV	–0.6300	–0.3286	GFF	–1.3300	–1.3333
IMF	1.2800	1.1116	FVG	–2.3300	–1.9204
LSF	0.2300	–0.2994	FVF	–0.7600	–0.5514
LTL	0.2400	–0.3851	FVA	–2.1900	–1.6598
			FGGF	–1.5100	–1.7414
			VAAF	–1.9100	–1.8073
			AVLL	–1.7400	–1.3520
			LLAF	–1.0000	–0.7648
<i>sd</i>		0.295	<i>sd</i>		0.29
<i>n</i>		0.9540	<i>n</i>		0.9603

Примечание. Для обозначения молекул пептидов использован однобуквенный код аминокислотных остатков: А – аланин, N – аспарагин, Q – глутамин, G – глицин, L – лейцин, M – метионин, F – фенилаланин, S – серин, T – треонин, W – триптофан, V – валин. Экспериментальные значения $\lg P$ взяты из работ [11–13].

нилаланин значения $\lg P = -1.36$ и -2.07 соответственно. Чтобы отразить такое различие, необходимо использовать структурные характеристики, отслеживающие различия в предпочтительных конформациях молекул. Объем молекулы, вычисленный аддитивным способом, этого сделать не может в принципе. Однако в целом описанный метод прост при удовлетворительной точности и легко может быть автоматизирован.

Автор приносит благодарность И.Б. Голованову за полезное обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hansch C., Leo A., Hoekman D.* Exploring QSAR. Washington, DC: Amer. Chem. Soc., 1995.
2. *Rekker R.F.* The Hydrophobic Fragmental Constants. Amsterdam: Elsevier, 1977. P. 378.
3. *Bodour N., Buchwald P.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. № 17. P. 3404.
4. *Tao P., Wang R., Lai L.* // J. Mol. Modelling. 1999. V. 5. P. 189.
5. *Ruelle P.* // Chemosphere. 2000. V. 40. P. 457.
6. *Раевский О.А., Трепалина Е.П., Трепалин С.В.* // Хим.-фарм. журн. 2000. Т. 34. № 1. С. 34.
7. *Голованов И.Б., Цыганкова И.Г.* // Журн. общей химии. 1999. Т. 69. № 8. С. 1275.
8. *Голованов И.Б., Цыганкова И.Г.* // Там же. 2000. Т. 70. № 2. С. 223.
9. *Голованов И.Б., Цыганкова И.Г.* // Там же. 2002. Т. 72. № 1. С. 146.
10. *Edward J.T.* // Can. J. Chem. 1998. V. 76. P. 1294.
11. *Sotomatsu-Niwa T., Ogino A.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1997. V. 392. P. 43.
12. *Akamatsu M., Okotani S., Kazaya N. et al.* // Quant. Struct. Act. Relat. 1990. V. 9. P. 189.
13. *Akamatsu M., Katayama T., Kishimoto D. et al.* // J. Pharm. Sci. 1994. V. 83. № 3. P. 1026.
14. *Fauchere J.L., Pliska V.* // Eur. J. Med. Chem. 1983. V. 18. P. 369.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 537.323.2

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДНК С КРАУНСОДЕРЖАЩИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АКТИНОЦИНА

© 2002 г. Е. Б. Морошкина*, А. В. Дрешинский*, Н. Г. Плеханова**,
Д. В. Овчинников**, Е. Н. Глибин**

*Санкт-Петербургский государственный университет,

**Санкт-Петербургский технический университет

Методами спектрофотометрического и спектрополяризационного титрования, вискозиметрии и динамического двойного лучепреломления исследовано комплексообразование ДНК с производными актиноцина, содержащими краунфрагменты при α - и/или β -карбоксильной группировке. Определены константы связывания, количество мест связывания исследованных соединений на ДНК, а также изменения макромолекулярных параметров ДНК при комплексообразовании в зависимости от положения краун-группировки относительно актиноцинового хромофора в условиях различной ионной силы. На основании полученных результатов определена роль краун-группировки во взаимодействии изученных соединений с ДНК, предложены модели связывания этих соединений с двойной спиралью ДНК.

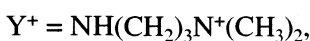
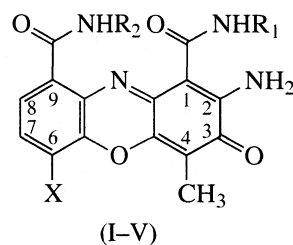
Исследования взаимодействия ДНК с обладающим противоопухолевой активностью хромопептидным антибиотиком актиномицином D и его многочисленными аналогами показали, что хромофор этого соединения способен интеркалировать в двойную спираль ДНК [1–3]. Природа заместителей в положениях 1 и 9 хромофора активно влияет на способ его связывания с ДНК. Ранее нами были изучены комплексы ДНК с рядом амидов актиноцина, содержащих в амидных группах заместители различной природы: полиолы [3], ω -диалкиламиноалкильные группировки, расположенные на различном удалении от хромофора [4, 5], пирролкарбоксамидные фрагменты дистамицина [6], битиазольные фрагменты блеомицина [7]. С помощью спектральных, гидродинамических и оптических методов было показано, что для интеркаляции хромофора важно ионное состояние лиганда [8], а также оптимальное расположение катионоидного центра относительно хромофора [4, 5]. Заместители, способные специфическим образом взаимодействовать с ДНК в составе молекулы лиганда, могут препятствовать интеркаляции хромофора в двойную спираль ДНК [6, 7].

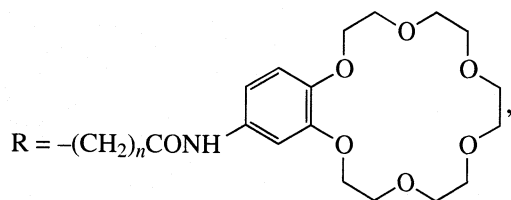
Наличие в положениях 1 и 9 хромофора молекулы актиномицина D пентапептидлактонных группировок определяет специфичность его связывания с ДНК и существенно влияет на структуру комплекса. Ни один из аналогов актиномицина D не обладает в полной мере его биологической активностью, а также при связывании с ДНК не

вызывает изменений в структуре макромолекулы, подобных наблюдаемым в случае ее взаимодействия с актиномицином D [3]. Это подтверждает важную роль в связывании молекулы антибиотика с ДНК пентапептидлактонных колец в положениях 1 и 9 хромофора.

Было установлено, что актиномицин D способен, подобно краун-соединениям, связывать катионы металлов с помощью пептидлактонных группировок [9, 10]. Это явилось предпосылкой нового направления конструирования комплексонов ДНК на основе объединения в одной молекуле фрагментов, ответственных за взаимодействие с ДНК, и краун-соединения.

В настоящей работе с целью определения влияния структуры краун-фрагмента и его расположения в молекуле лиганда на способ связывания последнего с двойной спиралью ДНК методами спектрофотометрии, кругового дихроизма, вискозиметрии и динамического лучепреломления исследуется взаимодействие ДНК с амидами актиноцина, содержащими в положениях 1 и/или 9 фрагменты бензокраун-соединений:





I: $R_1 = R_2 = Y$, $X = CH_3$;

II: $R_1 = R_2 = R$, $X = CH_3$, $n = 1$;

III: $R_1 = R_2 = R$, $X = CH_3$, $n = 2$;

IV: $R_1 = Y^+$, $R_2 = R$, $X = H$, $n = 2$;

V: $R_1 = R$, $R_2 = Y^+$, $X = H$, $n = 2$.

Эти бензокраун-соединения способны связывать ионы Na^+ , содержащиеся в растворах ДНК в качестве противоионов. Исследования проводились с использованием растворителя различной ионной силы ($\mu = 0.1$ и 0.001).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ДНК из тимуса теленка фирмы "Serva" с молекулярной массой $M = 10^7$ Да. Коэффициент экстинкции ДНК $\varepsilon_{259} = 6400\text{--}6700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Были получены комплексы ДНК с диамидами актиноина, содержащими при α - и/или β -карбоксылной группировке радикал (бензо-18-краун-6)-4'-ил, связанный с хромофором через группы различной протяженности. В качестве этих групп использовали фрагменты глицина (II) и β -аланина (соединения III–V). Соединения синтезировали в процессе поиска биологически активных аналогов противоопухолевого антибиотика актиномина D в результате смешанной окислительной конденсации двух различных орто-аминофенолов. Синтез и характеристики бензокраун производных актиноина описаны ранее [11]. Комплексы исследованных соединений с ДНК готовили путем смешивания буферных растворов ДНК и лиганда соответствующих концентраций. Параметры связывания и стехиометрию комплексов определяли на основании данных спектрофотометрического титрования [4]. Спектры поглощения растворов регистрировали с помощью спектрофотометра "Specord UV-VIS".

Таблица 1. Термодинамические параметры связывания лигандов I–V с ДНК

Лиганд	μ	$K_{св} \times 10^{-5}, \text{M}^{-1}$	n
I	0.1	12 ± 1	0.4 ± 0.1
II	0.1	8 ± 1	0.3 ± 0.05
III	0.001	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1
IV	0.1	1.0 ± 0.1	0.15 ± 0.05
V	0.1	0.8 ± 0.1	0.20 ± 0.01

Обозначения: μ – ионная сила, $K_{св}$ – константа связывания, n – количество мест связывания на пару оснований ДНК.

Параллельно со спектрофотометрическим титрованием проводили спектрополяриметрическое титрование тех же растворов. Спектры индуцированного кругового дихроизма регистрировали с помощью дихрографа "Jobin–Yvon Mark-5".

Способ связывания соединений с ДНК устанавливали на основании анализа изменений характеристической вязкости $[\eta]$ и оптической анизотропии ($\alpha_1 - \alpha_2$) макромолекулы при комплексобразовании по методу, описанному ранее [4, 12]. Изменение оптической анизотропии при комплексобразовании определяли методом динамического двойного лучепреломления, используя отношение Петерлина [13] $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$, пропорциональное ($\alpha_1 - \alpha_2$), где Δn – величина двойного лучепреломления, измеряемая с помощью экспериментальной оптической установки со слюдяным полутеневым эллиптическим компенсатором [14], g – градиент скорости потока, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя, определяемые с помощью магнитного ротационного вискозиметра [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектрофотометрическое титрование (СФТ). В присутствии ДНК в длинноволновой полосе поглощения актиноинового хромофора наблюдаются гипохромный и батохромный эффекты. При этом кривые СФТ для II, IV и V при $\mu = 0.1$ и для III при $\mu = 0.001$ имеют изобестическую точку, свидетельствующую об одном типе связывания этих соединений в данных ионных условиях (рис. 1а). Рассчитанные на основании этих кривых по методу [16] термодинамические параметры связывания лигандов с ДНК приведены в табл. 1. В случае соединений II, IV и V при $\mu = 0.001$ изобестическая точка отсутствует. Кривые СФТ имеют характерный вид (рис. 1б), аналогичный полученному ранее для соединения I [4], свидетельствующий о существовании двух способов связывания лигандов с ДНК в виде мономеров и димеров. Димеры образуются в результате присоединения молекулы лиганда к молекуле, связанной ранее мономерным способом [4].

Индукцированный круговой дихроизм (ИКД). Все исследованные соединения оптически не активны. При взаимодействии с ДНК появляется ИКД, сопряженный с длинноволновой полосой поглощения и вызванный взаимодействием хромофоров лиганда с азотистыми основаниями ДНК и/или друг с другом. Взаимодействие изолированного хромофора с азотистыми основаниями ДНК приводит к появлению ИКД в виде одиночной отрицательной полосы, ассоциированной с длинноволновой полосой спектра поглощения актиноинового хромофора. Интенсивность спектра ИКД

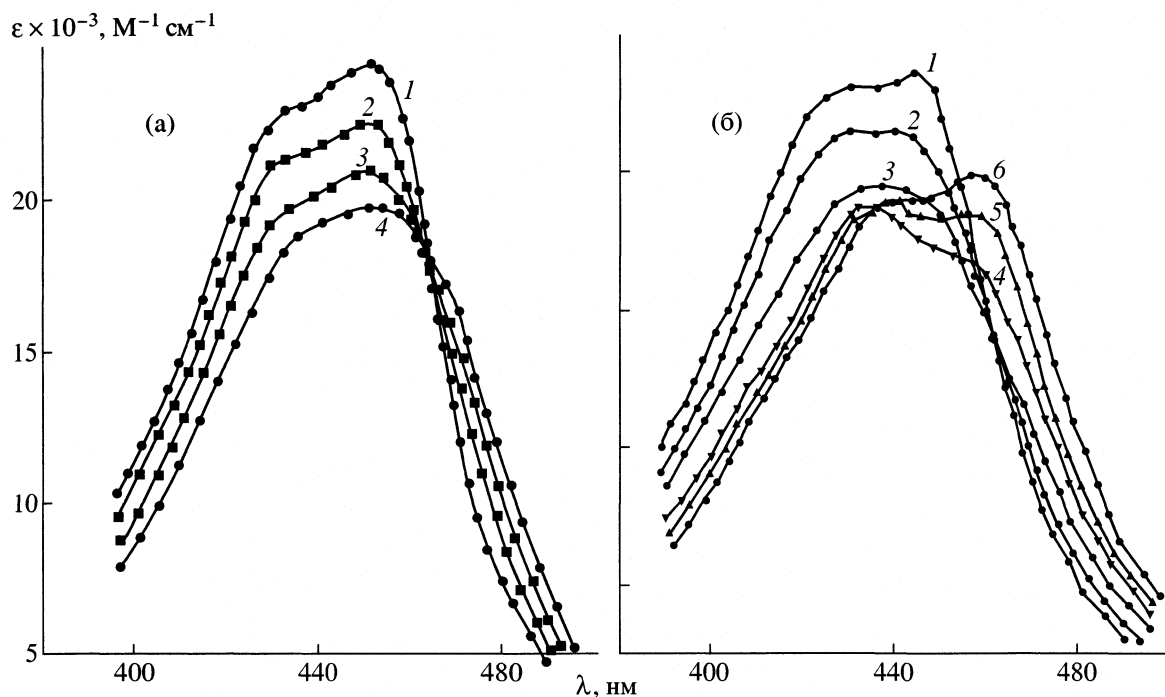


Рис. 1. Спектры поглощения производных актиноцина (а – III, б – II), в отсутствие (1) и в присутствии ДНК при $\mu = 0.001$ и различном соотношении молярных концентраций лиганда и ДНК (а: 2 – 0.13, 3 – 0.064, 4 – 0.013; б: 2 – 1.2, 3 – 0.66, 4 – 0.33, 5 – 0.13, 6 – 0.033–0.066).

в этом случае не зависит от количества лиганда в комплексе. Подобный вид имеет спектр ИКД соединения III при $\mu = 0.001$ и соединения V при $\mu = 0.1$ (рис. 2а).

Взаимодействие хромофоров связанных с ДНК молекул лиганда между собой приводит к возникновению спектра ИКД в виде двойной полосы разных знаков равной интенсивности. При уменьшении количества лиганда в комплексе интенсивность обеих полос уменьшается. Подобный вид имеют спектры ИКД соединения II при $\mu = 0.1$ (рис. 2б).

При взаимодействии с ДНК соединений II, IV и V при $\mu = 0.001$ оба типа спектров ИКД проявляются одновременно. В этом случае наблюдаются асимметричные спектры ИКД, содержащие отрицательную и положительную полосы разной интенсивности (рис. 2в). Сопоставление этих спектров ИКД с соответствующими кривыми СФТ показывает, что в области мономерного связывания спектры ИКД имеют изохроничную точку ($\lambda = 450$ нм). Как было показано ранее [5], изохроничную точку имеют спектры ИКД соединения I, интеркалирующего в двойную спираль ДНК. При интеркаляции актиноцинового хромофора лиганда взаимодействует как с ближайшими парами азотистых оснований ДНК, так и с хромофором, располагающимся на соседнем месте связывания. С уменьшением количества лиганда в комплексе среднее расстояние между связанными хромофо-

рами увеличивается, что приводит к ослаблению их взаимодействия. Составляющая ИКД, вызванная взаимодействием хромофора с ближайшими азотистыми основаниями остается при этом неиз-

Таблица 2. Гидродинамические и оптические параметры комплексов

Соединение	μ	r	$[\eta]$, дл/г	$[\Delta n/g(\eta-\eta_0)] \times 10^8 \pm 1$
ДНК	0.1	–	70 ± 5	24
	0.001	–	230 ± 10	28
I	0.1	0.1	84 ± 5	25
	0.001	0.1	280 ± 10	28
	0.001	0.2	350 ± 10	29
	0.001	0.2	285 ± 10	31
II	0.1	0.06	70 ± 5	26
	0.001	0.12	280 ± 10	28
	0.001	0.2	285 ± 10	31
III	0.001	0.06	230 ± 10	28
IV	0.1	0.06	80 ± 5	24
	0.001	0.1	260 ± 10	30
	0.001	0.2	300 ± 10	35
V	0.1	0.06	70 ± 5	24
	0.001	0.1	310 ± 10	30
	0.001	0.2	350 ± 10	32

Обозначения: r – содержание лиганда в комплексе (на пару оснований ДНК), $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

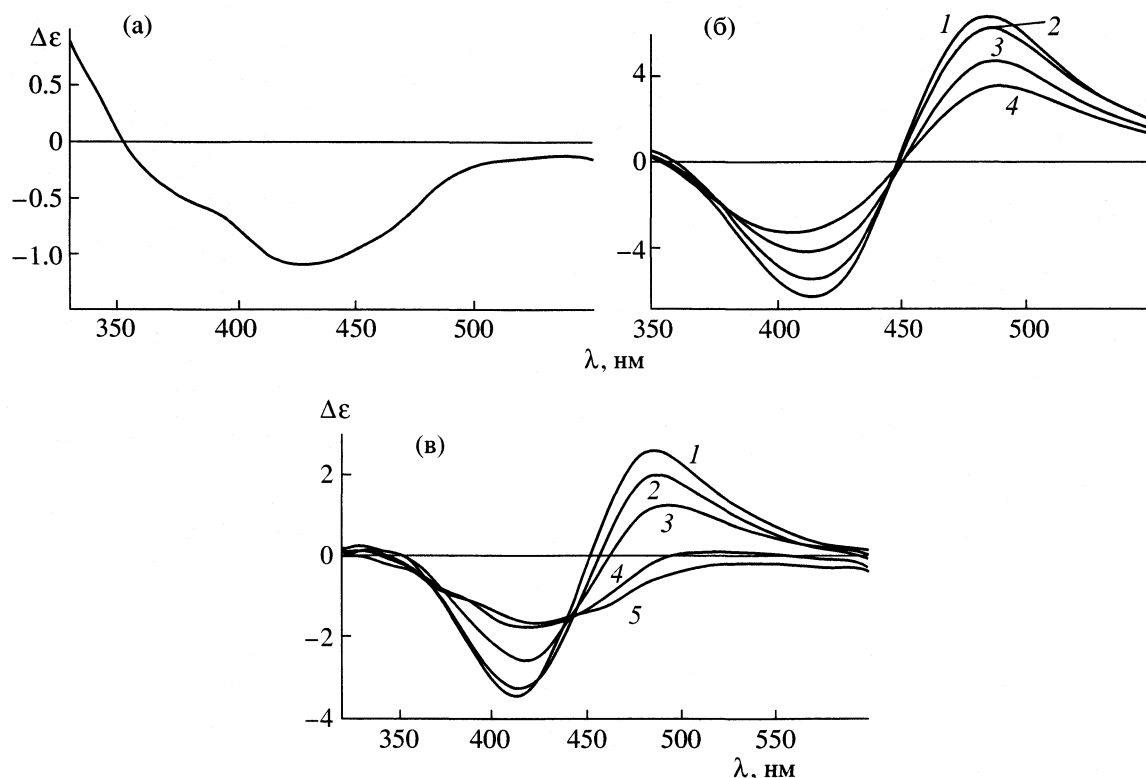


Рис. 2. Спектры индуцированного кругового дихроизма производных актиноцина (а – III, б – II, в – IV), связанных с ДНК, при $\mu = 0.001$ (а, в) и 0.1 (б) и разном количестве (r) связанного лиганда, приходящегося на пару оснований ДНК (а: $0.007\text{--}0.07$; б: $1 - 0.13$, $2 - 0.065$, $3 - 0.033$, $4 - 0.015$; в: $1 - 0.15$, $2 - 0.11$, $3 - 0.076$, $4 - 0.038$, $5 - 0.015$); спектры нормированы на концентрацию связанного лиганда.

менной. Появление димерного связывания приводит к исчезновению изодихроичной точки.

Вискозиметрия и динамическое двойное лучепреломление (ДЛП). Для определения способа связывания с ДНК краун-содержащих производных актиноцина были измерены величины $[\eta]$ и отношения $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ [13] для ДНК и ее комплексов с различным содержанием лиганда. Результаты приведены в табл. 2. Согласно [17], изменение $[\eta]$ происходит в результате изменения таких макромолекулярных параметров, как термодинамическая жесткость и контурная длина. Изменение оптической анизотропии происходит в результате изменения термодинамической жесткости и за счет оптической анизотропии присоединенной молекулы лиганда. Вклад молекулы лиганда в оптическую анизотропию мономерного звена ДНК и изменение контурной длины макромолекулы можно определить, воспользовавшись модельными представлениями для того или иного типа связывания. Критерием правильно выбранной модели связывания служит совпадение результатов определения изменения термодинамической жесткости, полученных этими двумя методами [12].

Анализ полученных гидродинамических и оптических результатов показал, что интеркаляция актиноцинового хромофора в двойную спираль ДНК, при которой увеличивается контурная длина макромолекулы, а термодинамическая жесткость остается практически неизменной, происходит при взаимодействии с ДНК соединения IV независимо от ионной силы среды. Соединение III связывается с ДНК неинтеркаляционным способом. На способ связывания соединений II и V влияет ионная сила среды. При $\mu = 0.001$ хромофор интеркалирует в двойную спираль ДНК, при $\mu = 0.1$ соединения связываются неинтеркаляционным способом (табл. 3).

Влияние ионной силы среды на способ связывания лиганда с ДНК обусловлено наличием катионных заместителей актиноцинового хромофора, способных электростатически взаимодействовать с фосфатными группами ДНК. При $\mu = 0.1$ фосфатные группы экранируются ионами Na^+ растворителя, и электростатическое взаимодействие комплекса с ДНК происходит в основном за счет гидрофобных взаимодействий хромофора с двойной спиралью ДНК. В случае производных актиноцина, содержащих в обеих амидных группах ω -диалкиламиноалкильные группировки (соедине-

Таблица 3. Способы связывания лигандов с ДНК (А – интеркаляция, Б – димеры, В – бороздочное связывание)

Лиганд	μ	r	$\frac{[\eta]_{\text{компл}}}{[\eta]_{\text{ДНК}}}$	$\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)_{\text{компл}}}{(\alpha_1 - \alpha_2)_{\text{ДНК}}}$	Способ связывания
I	0.1	0.1	1.20	1.04	А
	0.001	0.1	1.22	1.0	А
	0.001	0.2	1.52	1.03	А
II	0.1	0.06	1.0	1.08	Б
	0.001	0.12	1.22	1.0	А
	0.001	0.2	1.24	1.11	Б
III	0.001	0.06	1.0	1.0	В
IV	0.1	0.06	1.15	1.0	А
	0.001	0.1	1.13	1.07	А
	0.001	0.2	1.30	1.25	Б
V	0.1	0.06	1.0	1.0	В
	0.001	0.1	1.35	1.07	А
	0.001	0.2	1.52	1.14	А

ние I), имеет место интеркаляционное взаимодействие хромофора с ДНК. При $\mu = 0.001$ роль электростатического взаимодействия существенно увеличивается. Это приводит к возрастанию константы связывания, увеличению количества мест связывания и появлению вторичного внешнего связывания [4].

Соединение II, у которого положительно заряженными заместителями хромофора служат краун-группировки, связавшие Na^+ , при $\mu = 0.001$ ведет себя подобно соединению I. Однако, в отличие от него, увеличение ионной силы до 0.1 приводит к исчезновению интеркаляционного связывания и появлению нового типа внешнего связывания. Взаимодействие соединения II в этих условиях, вероятно, происходит за счет краун-группировок и не является электростатическим. Удаление краун-группировки от хромофора всего лишь на одну CH_2 -группу по сравнению с соединением II приводит к резкому уменьшению константы связывания (соединение III). В этом случае интеркаляции хромофора не происходит ни при каких ионных условиях. Взаимодействие между хромофорами на поверхности ДНК также отсутствует.

Сравнение зависимости способа связывания с ДНК от ионной силы среды соединений IV и V, различающихся расположением на хромофоре краун-группировки и протонированного заместителя, позволяет сделать вывод, что на способ связывания с ДНК производных актиноцина решающее влияние оказывает природа заместителя в положении 1 хиноидной части хромофора. Соединение IV, имеющее в этом положении протониро-

ванную диалкиламиноалкильную группировку, при $\mu = 0.1$ ведет себя подобно интеркалирующему соединению I. Соединение V, у которого в положении 1 хромофора находится краун-содержащий заместитель, аналогичный заместителям соединения III, при увеличении ионной силы не интеркалирует в двойную спираль ДНК. При $\mu = 0.001$ на поведение соединений IV и V оказывают влияние протонированные группы независимо от их положения на хромофоре.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-33044 и № 00-04-49014) и INTAS (грант 97-31753).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muller W., Crothers D.M. // J. Mol. Biol. 1968. V. 35. P. 251.
2. Sobell H.M. // Nucleic acid geometry and dynamics/Eds. by R.H. Sarma. N.Y.: Pergamon Press, 1980. P. 289–323.
3. Кривцова М.А., Морошкина Е.Б., Хамман Х. и др. // Молекуляр. биология. 1981. Т. 15. С. 613.
4. Кривцова М.А., Морошкина Е.Б., Глибин Е.Н., Фрисман Э.В. // Там же. 1982. Т. 16. С. 149.
5. Морошкина Е.Б., Кузьменко Е.В., Кривцова М.А., Глибин Е.Н. // Там же. 1982. Т. 16. С. 448.
6. Кривцова М.А., Морошкина Е.Б., Глибин Е.Н., Фрисман Э.В. // Там же. 1984. Т. 18. С. 950.
7. Кривцова М.А., Морошкина Е.Б., Глибин Е.Н. // Там же. 1995. Т. 29. С. 144.

8. *Морошкина Е.Б., Кривцова М.А., Юдина И.Г., Глибин Е.Н.* // Там же. 1998. Т. 32. С. 545.
9. *Хорти А.Г., Глибин Е.Н., Коршунова З.И., и др.* АН СССР. Сер. хим. 1991. № 10. С. 2265.
10. *Horti A., Glibin E., Nesterov W.* // *Chromatographia*. 1992. V. 34. P. 155.
11. *Глибин Е.Н., Овчинников Д.В., Плеханова Н.Г.* // Журн. орган. химии. 1997. Т. 33. № 10. С. 1573.
12. *Морошкина Е.Б., Шишов А.К., Кривцова М.А. и др.* // Молекуляр. биология. 1975. Т. 9. С. 836.
13. *Peterlin A.* // *J. Polym. Sci.* 1950. V. 12. P. 45.
14. *Фрисман Э.В., Цветков В.Н.* // ЖЭТФ. 1952. Т. 23. С. 690.
15. *Фрисман Э.В., Шагина Л.В., Воробьев В.И.* // Коллоидн. журн. 1965. Т. 27. С. 130.
16. *McChee J.D., von Hippel P.N.* // *J. Mol. Biol.* 1974. V. 86. P. 469.
17. *Fox T., Flory P.* // *J. Polym. Sci.* 1950. V. 6. P. 745.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УЛК 541.64

КОМПЛЕКСЫ ДНК С ПОЛИАЛЛИЛАМИНОМ В РАСТВОРЕ

© 2002 г. Н. А. Касьяненко*, А. М. Копышев*, О. Н. Обухова*, О. В. Назарова**,
Е. Ф. Панарин**

*Санкт-Петербургский государственный университет

**Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

E-mail: kasyan@paloma.spbu.ru

Исследовано взаимодействие высокомолекулярной ДНК с синтетическим поликатионом (полиаллиламином) в растворе. Показано, что при близких значениях концентраций мономерных остатков ДНК и полиаллиламина в растворе малой ионной силы наблюдается образование компактных структур, сопровождаемое значительным изменением спектра кругового дихроизма ДНК; при меньших концентрациях полиаллиламина в растворе оптическая анизотропия и размеры молекулы ДНК практически не изменяются. На основании результатов исследования протонирования ДНК после образования ее комплексов с полиаллиламином сделан вывод, что в компактных структурах азотистые основания макромолекулы защищены от протонирования.

Исследование комплексов ДНК с различными агентами, вызывающими обратимую компактизацию макромолекулы, представляют большой интерес. Такие комплексы, в которых молекула ДНК защищена от действия нуклеаз и других агрессивных факторов, используются при создании генных векторов, способных переносить необходимый генетический материал в клетки-мишени. На практике для создания таких систем используют катионные липосомы [1, 2], инактивированные вирусные частицы [3, 4], полипептиды [5] и синтетические поликатионы [6, 7]. Последние имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с другими агентами, так как не являются биологическими объектами, поэтому при их использовании меньше вероятность иммунологических реакций. Созданные на их основе генные векторы существенно дешевле систем, содержащих липосомы или оболочки вирусов. Наконец, для синтетических полимеров всегда существует возможность модификации путем направленного синтеза новых соединений.

В связи с тем, что биологические структуры отличаются большой сложностью, широкое распространение получило исследование модельных систем – водных растворов ДНК с поликатионами, которые позволяют изучить особенности комплексообразования полимеров в растворе. Содержание воды в живых организмах велико (для взрослого человека ~70%), поэтому подобные исследования достаточно хорошо отражают реальную картину поведения комплексов ДНК–полимер. Приготовление таких систем обычно осуществляется путем смешивания соответствующих растворов. Таким образом, можно считать, что подобные исследования могут дать информацию об особенностях приготовления и физико-хи-

мических свойствах биологически активных ДНК–полимерных комплексов. В нашей работе изучены комплексы ДНК с синтетическим поликатионом полиаллиламином (ПАА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Низкоградиентная вискозиметрия. Относительные вязкости η_r растворов ДНК определяли с помощью низкоградиентного ротационного вискозиметра типа Зимма–Крозерса [8]. Величина характеристической вязкости ДНК $[\eta]$, определяемая путем экстраполяции концентрационной зависимости приведенной вязкости $(\eta_r - 1)/c_{\text{ДНК}}$ к нулевой концентрации ДНК, связана с конформационными параметрами макромолекулы соотношением Флори:

$$[\eta] = \Phi(\epsilon)(LA)^{3/2}\alpha^3/M,$$

где M – молекулярная масса ДНК, L – гидродинамическая длина макромолекулы, A – длина статистического сегмента, $\Phi(\epsilon)$ – параметр Флори, зависящий от природы растворителя и жесткости макромолекул [9, 10], α – коэффициент линейного набухания макромолекулы, равный отношению среднеквадратичных расстояний между концами реальной и идеальной молекулы: $\alpha = (\bar{h}^2)^{1/2}/(\bar{h}_0^2)^{1/2}$. Для статистического клубка справедливо соотношение: $A = 2a$, где a – персистентная длина макромолекулы. Диапазон используемых градиентов скорости составлял $g = 0.5\text{--}2\text{ с}^{-1}$. Измерения производили при 21°C .

Динамическое двойное лучепреломление. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn растворов ДНК от градиента скорости потока g определяли на установке с полутеневым эллип-

тическим компенсатором, принципиальная схема которой описана в [11]. Для растворов ДНК вследствие пренебрежимо малого вклада эффекта формы в измеряемое двойное лучепреломление справедливо [12]:

$$\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{(\eta_r - 1)\eta_0} = \frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2).$$

Здесь η_0 и n_s – вязкость и показатель преломления растворителя, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, $[n]$ – динамооптическая постоянная ДНК, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – оптическая анизотропия статистического сегмента. Мы определяли величину $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}/(\eta_r - 1)\eta_0$, пропорциональную оптической анизотропии статистического сегмента, которая равна

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (2al/l)\Delta\beta,$$

где l – расстояние между парами оснований вдоль оси спирали, $\Delta\beta$ – средняя разность поляризуемостей пары оснований ДНК вдоль оси спирали и в перпендикулярном направлении.

Спектральные исследования. Концентрацию ДНК в растворе определяли по разности оптического поглощения гидролизированных растворов при длинах волн $\lambda = 270$ и 290 нм [13]. Нативность ДНК контролировали по величине гиперхромного эффекта при денатурации макромолекулы. Спектры УФ-поглощения растворов регистрировали с помощью спектрофотометра “Specord UV-VIS”. Параметры связывания этидиума бромида с ДНК определяли на основании данных спектрофотометрического титрования. Спектры кругового дихроизма (КД) регистрировали с помощью дихрографа “Jobin–Yvon Mark 4”.

В работе использовали ДНК фирмы “Serva”, выделенную из тимуса теленка. Молекулярную массу ДНК (6×10^6 г/моль) определяли по значению характеристической вязкости в 0.15 М NaCl. Полиаллиламин синтезировали в Институте высокомолекулярных соединений РАН. Характеристическая вязкость образца в 0.1 М NaCl равна 0.235 см³/г. В работе использовали соль NaCl марки “х.ч.”. Все измерения выполняли при 21°C .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что при образовании интерполимерных комплексов, представляющих биологический интерес, необходимо соблюдение некоторых условий. Во-первых, молекула ДНК должна взаимодействовать с положительно заряженным полимером. Во-вторых, образование комплекса должно быть обратимым, при этом ДНК после освобождения из комплекса должна сохранять свою вторичную структуру ненарушенной. В-третьих, должны образовываться достаточно компактные структуры.

В работе исследовали гидродинамические и спектральные свойства комплексов ДНК с синтетическим полимером полиаллиламином. Оба полимера являются полиионами, причем ДНК обладает чрезвычайно высокой плотностью заряда – каждая фосфатная группа макромолекулы несет отрицательный заряд. Кроме того, спиральная структура обеспечивает большую изгибную жесткость ДНК (в растворе умеренной ионной силы (>0.003 М NaCl) персистентная длина макромолекулы составляет 50 нм [14]). В наших экспериментах мы использовали высокомолекулярную ДНК, которая в растворе приобретает конформацию сильно набухшего статистического клубка. Молекулы полиаллиламина, напротив, относятся к гибким поликатионам; их термодинамическая жесткость на два порядка меньше жесткости ДНК. Характеристическая вязкость, пропорциональная удельному объему используемого образца ПАА, в 0.1 М NaCl составляет 0.235 дл/г, что гораздо меньше величины $[\eta]$ ДНК (41 дл/г). Таким образом, в растворе клубки ДНК имеют существенно больший объем, чем молекулы ПАА. Следует отметить, однако, что при приготовлении комплексов концентрации полимеров, выраженные в молях мономерных остатков, были сопоставимы, соответственно при $c/c_{\text{ДНК}} = 1$ на каждую молекулу ДНК в растворе приходится ~ 30 молекул ПАА (c – концентрация ПАА).

Системы готовили сливанием равных объемов исходных растворов полимеров: раствор одной и той же концентрации ДНК смешивали с раствором заданной концентрации ПАА в 0.005 М NaCl. Такую ионную силу раствора I выбирали вследствие электростатической природы взаимодействия компонентов. Большая концентрация поддерживающего низкомолекулярного электролита (1 М NaCl) приводит к высаживанию комплексов из раствора при значениях x на порядок меньших, чем в случае $I = 0.005$ М NaCl.

Наши исследования показали, что при изменении концентрации компонентов в растворе реализуются различные структуры. На рис. 1а представлены результаты исследования оптической плотности растворов ДНК с ПАА при длине волны $\lambda = 260$ нм, соответствующей максимуму в спектре поглощения ДНК (опыт показал, что ПАА не поглощает в используемой нами области спектра). Концентрация ДНК во всех растворах составляла 0.001% (1.5×10^{-5} М пар оснований), а концентрация полиаллиламина варьировалась в широких пределах (от 10^{-8} до 10^{-3} М). Увеличение концентрации ПАА выше 2.5×10^{-3} М приводило к выпадению ДНК в осадок. Последующее добавление избытка раствора ПАА той же и меньшей концентрации не приводило к переходу нерастворимого комплекса в растворимое состояние. Это не противоречит существующим представлениям

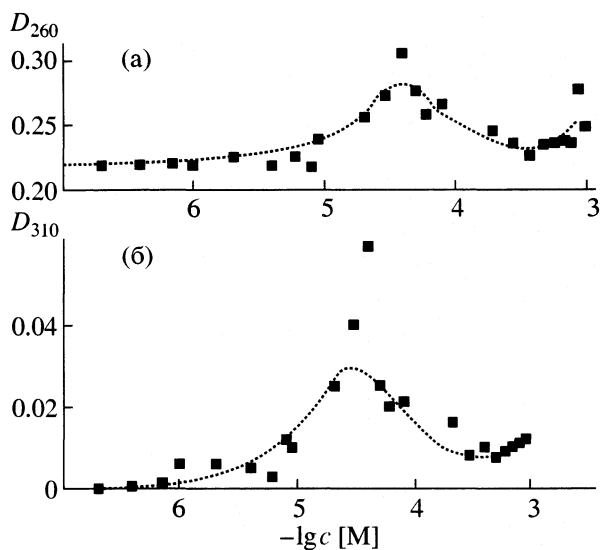


Рис. 1. Зависимости оптической плотности растворов ДНК с полиаллиламином от концентрации ПАА при длине волны $\lambda = 260$ (а) и 310 нм (б).

об интерполимерных комплексах, согласно которым, если один из полимеров имеет существенно большую длину, чем противоположно заряженный компонент, перерастворения комплекса из осадка не происходит при добавлении избытка раствора более короткого полимера в изучаемую систему [15]. При $c < 2.5 \times 10^{-3}$ М раствор визуально прозрачен, но спектральные исследования показали, что существует достаточно большое рассеяние в растворе при $\frac{c}{c_{\text{ДНК}}} \approx 1$. Согласно [15], это

условие соответствует формированию стехиометрического комплекса, для которого характерно образование компактных структур и, возможно, появление агрегатов и увеличение мутности раствора. Действительно, увеличение поглощения при $\lambda = 260$ нм (рис. 1а) связано не с частичным нарушением вторичной структуры ДНК, а с рассеянием вследствие конденсации ДНК. Подтверждением этого служат результаты, представленные на рис. 1б, на котором изображена зависимость оптической плотности раствора при $\lambda = 310$ нм от концентрации ПАА. В этой области длин волн ни ПАА, ни ДНК не поглощают. Следовательно, наблюдаемый максимум связан с рассеянием. Иными словами, при $c/c_{\text{ДНК}} < 1$ раствор оптически прозрачен. При $c/c_{\text{ДНК}} = 1$ мы наблюдаем рассеяние. Таким образом, при этих условиях должны образовываться компактные структуры, в которых заряд ДНК почти скомпенсирован зарядом поликатиона (при полной компенсации мы получили бы осадок).

Результаты исследования относительного измерения специфической вязкости η_{sp} растворов

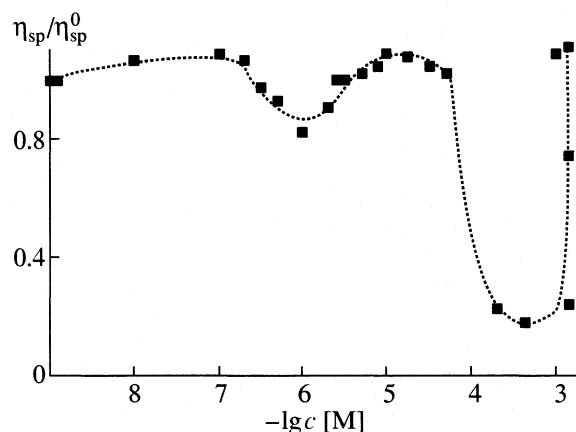


Рис. 2. Зависимость относительного изменения приведенной вязкости растворов ДНК с ПАА от концентрации полиаллиламина в растворе.

ДНК, содержащих ПАА. Зависимость относительного изменения приведенной вязкости растворов (η_{sp}^0 соответствует $c = 0$), представлены на рис. 2 ($c_{\text{ДНК}} = 0.005\%$). Область концентраций ПАА совпадает с используемой и в рассмотренных ранее спектральных исследованиях. Из рис. 2 видно резкое падение приведенной вязкости на $\sim 80\%$ в области $c/c_{\text{ДНК}} \approx 1$, соответствующей максимуму зависимостей на рис. 1 (заметим, что в рассматриваемом эксперименте величина $c_{\text{ДНК}}$ превышала используемую в спектральных исследованиях концентрацию в 5 раз). Хотя при $c/c_{\text{ДНК}} \approx 13$ вязкость возрастает, мы не можем получить устойчивый раствор при больших c , так как комплекс выпадает в осадок. Можно предположить, что при $c/c_{\text{ДНК}} \approx 1$ образуются компактные полиэлектролитные комплексы, которые при $c/c_{\text{ДНК}} = 13$ начинают агрегировать в более крупные. Эта агрегация предшествует дальнейшему выпадению комплексов в осадок.

Рассмотрим область $c/c_{\text{ДНК}} < 1$. Как видно из рис. 1, здесь оптическая плотность растворов ДНК с ПАА практически не меняется. При некоторых концентрациях ($c \approx 10^{-6}$ М) наблюдалось небольшое уменьшение приведенной вязкости, о причинах которого мы не можем судить в настоящее время. Из рис. 2 видно, что в достаточно широкой области $c < 10^{-4}$ М не происходит компактизации ДНК, так как вязкость раствора, хотя и претерпевает некоторое изменение при $c \approx 10^{-6}$ М, уменьшается незначительно.

При исследовании систем методом кругового дихроизма выявлено постепенное увеличение положительного максимума в спектре КД ДНК с ростом концентрации ПАА (рис. 3). При этом рост максимума прекращался при $c/c_{\text{ДНК}} \approx 1$ (рис. 4, кривая 9), что соответствовало комплексу, для которого характерно уменьшение размера (падение

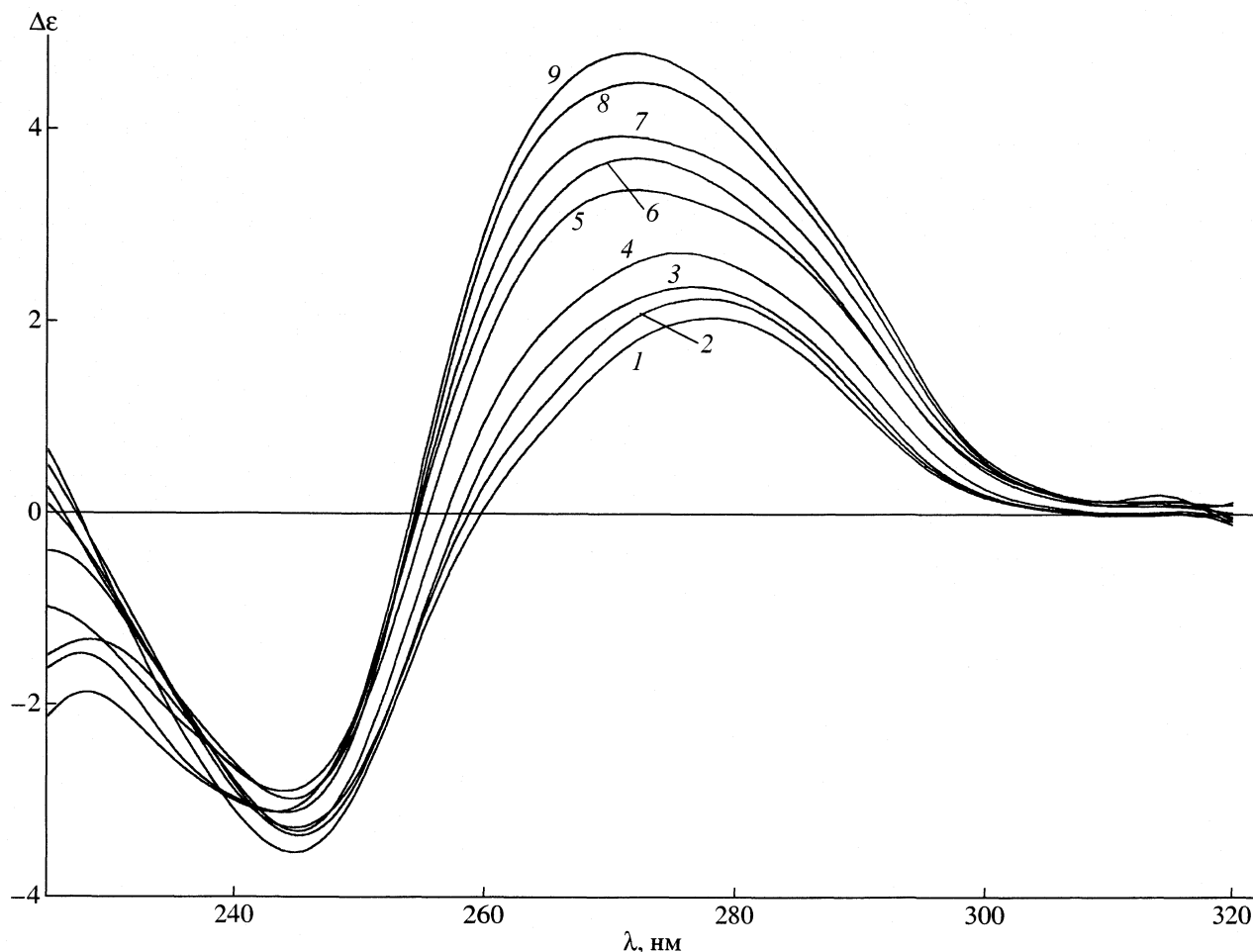


Рис. 3. Спектр кругового дихроизма растворов ДНК (1) и ее комплексов с ПАА (2–9) в 0.005 М NaCl. Концентрация ПАА изменялась от 5×10^{-7} (2) до 1×10^{-4} М (9). Точные значения приведены на рис. 4.

вязкости на 80%). Подобные изменения в спектре КД ДНК обычно связывают с так называемой Ψ^+ -конденсацией ДНК [16]. Отметим, что начало изменения в положительном максимуме спектров КД начинается в области $c/c_{\text{ДНК}}$, в которой наблюдается локальный минимум в зависимости относительного изменения специфической вязкости от концентрации полимера.

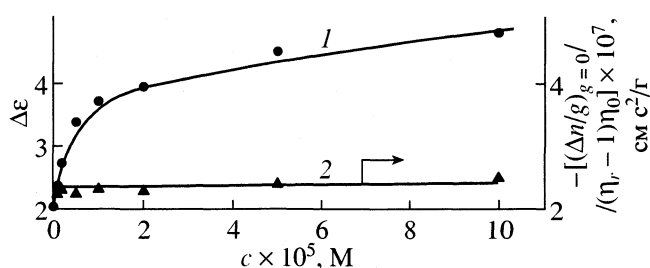


Рис. 4. Зависимость величины положительного максимума спектра кругового дихроизма (1) и оптической анизотропии (2) комплексов ДНК с ПАА от концентрации ПАА в растворе.

Исследования, выполненные методом динамического двойного лучепреломления, показали, что оптическая анизотропия ДНК не меняется в процессе взаимодействия для всех используемых концентраций полимеров (рис. 4, линия 2). Это указывает на неизменность вторичной структуры и персистентной длины ДНК.

Опыт показал, что изменение физико-химических свойств ДНК (спектральных и гидродинамических) наблюдается практически сразу после приготовления комплексов, а затем не меняется. Однако при хранении систем больше 2 суток в ряде случаев наблюдался рост оптической плотности растворов. В наших исследованиях мы осуществляли контроль оптической плотности до и после экспериментов.

Мы исследовали обратимость образования комплексов, для которых наблюдалось максимальное изменение спектров кругового дихроизма ДНК и вязкости изучаемых растворов. Опыт показал, что комплексообразование обратимо. Тем не менее, на основе полученных данных

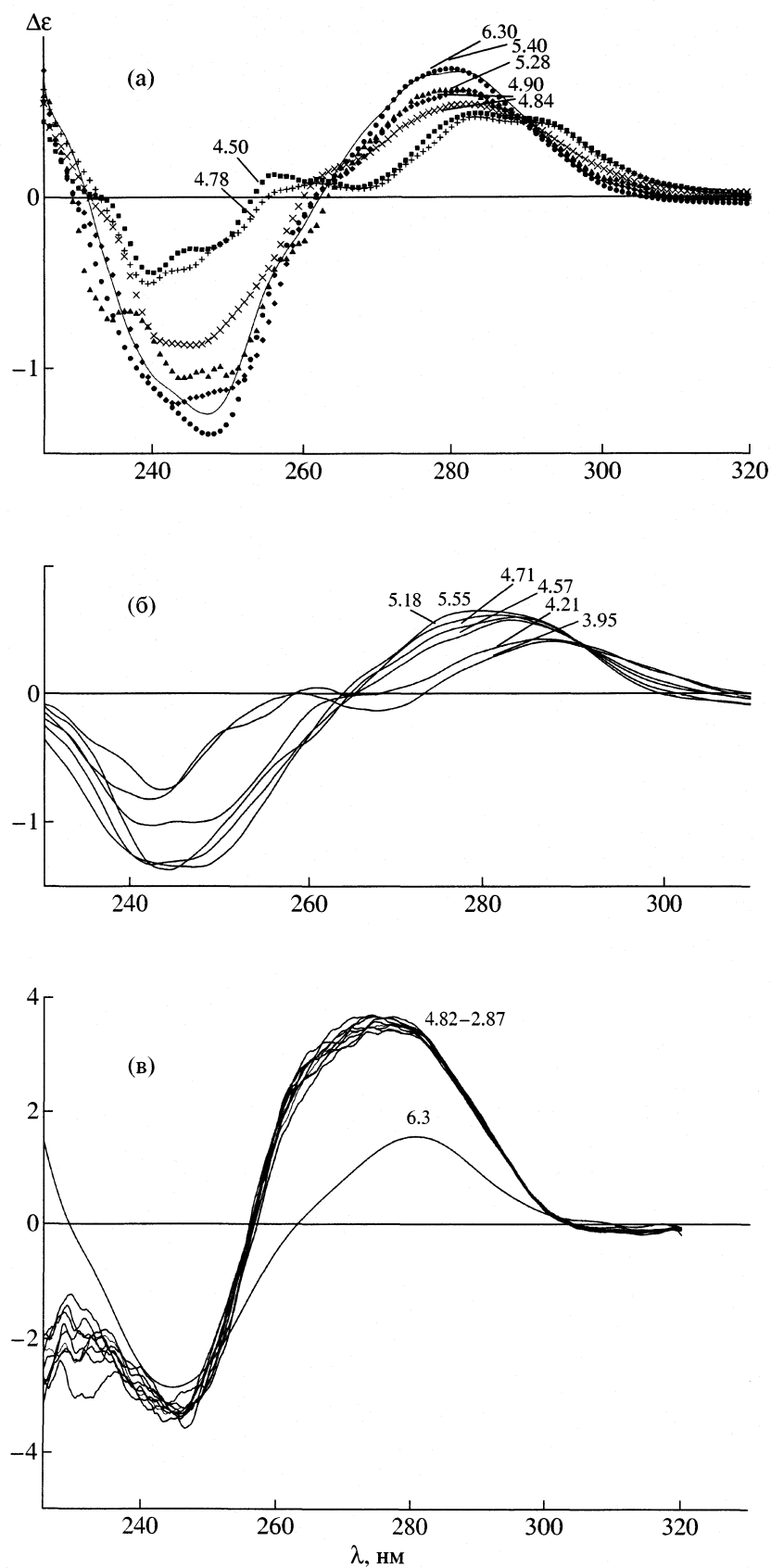


Рис. 5. Спектры кругового дихроизма ДНК (а), ее комплексов с ПАА при изменении pH раствора при $c = 5 \times 10^{-6}$ (б) и 5×10^{-4} М (в); цифры у кривых соответствуют значениям pH растворов.

нельзя делать выводы о полной обратимости комплексообразования при минимальных значениях вязкости (максимуме рассеяния).

Константа связывания этидиума бромида с ДНК в 0.005 М NaCl даже при $c = 5 \times 10^{-5}$ М уменьшается в 2 раза. Таким образом, полимер препятствует интеркаляции красителя.

Результаты исследования протонирования ДНК в комплексе с ПАА представлены на рис. 5. При малых величинах c полимер не влияет на процесс протонирования ДНК (рис. 5б), так как видны спектральные изменения, характерные для протонированной формы двуспиральной молекулы ДНК, причем образовавшийся комплекс не влияет и на значения pH, при которых наблюдается многостадийный процесс протонирования азотистых оснований макромолекулы. При больших же величинах c образуется комплекс, в котором ПАА полностью защищает ДНК от протонирования (рис. 5в). Этот вывод, наряду с фиксируемой обратимостью комплексообразования, указывает на возможность использования ПАА при создании генных векторов, участвующих в направленной передаче генетического материала в клетки-мишени, так как одним из основных требований к таким комплексам является способность поликатионов защищать ДНК от биологически активных и агрессивных агентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Behr J.-P. // *Bioconj. Chem.* 1994. V. 269. P. 647.
2. Rolland A., Felgner P. // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 1998. V. 30. P. 1.
3. Gilboa E., Eglitis M.A., Kantoff P.W. French Anderson W. // *Biotechniques*. 1986. V. 4. P. 504.
4. Smith A.E. // *Annu. Rev. Microbiol.* 1995. V. 49. P. 807.
5. Wolferd M.A., Seymour L.W. // *Gene Ther.* 1996. V. 3. P. 269.
6. Kabanov A.V., Kabanov V.A. // *Bioconj. Chem.* 1995. V. 6. P. 7.
7. Wu G.U., Wu C.H. // *J. Biol. Chem.* 1987. V. 262. P. 4429.
8. Frisman E.V., Schagina L.V., Vorob'ev V.I. // *Biorheology*. 1965. V. 2. P. 189.
9. Птицын О.Б., Эйзнер Ю.Е. // *ЖТФ*. 1959. Т. 29. С. 966.
10. Yamakawa H., Fudjii M. // *Macromolecules*. 1974. V. 7. P. 128.
11. Фрисман Э.В., Цветков В.Н. // *ЖЭТФ*. 1952. Т. 23. С. 690.
12. Фрисман Э.В., Сибилева М.А., Красноперова А.В. // *Высокомолекуляр. соединения*. 1962. Т. 1. С. 597.
13. Спиринов А.С. // *Биохимия*. 1958. Т. 23. С. 656.
14. Шагина Л.В., Рихтер Д., Фрисман Э.В., Воробьев В.И. // *Молекуляр. биология*. 1969. Т. 3. С. 221.
15. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Успехи химии*. 1982. Т. 11. С. 1447.
16. Huey R., Mohr S.C. // *Biopolymers*. 1981. V. 20. P. 2533.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.64

КОМПЛЕКСЫ ДНК С СОЕДИНЕНИЯМИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ
ПЛАТИНЫ В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

© 2002 г. Н. А. Касьяненко*, А. А. Богданов*, Ю. В. Космотынская*, В. Н. Слевак**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет

**Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)

Методами кругового дихроизма, динамического двойного лучепреломления и низкоградиентной вискозиметрии исследовано влияние диметилсульфоксида на взаимодействие молекулы ДНК с координационными соединениями двухвалентной платины в растворе. Показано, что хотя присутствие диметилсульфоксида в растворе может оказывать влияние на спектральные свойства молекулы ДНК, его малые концентрации не влияют на характер связывания ДНК с *цис*- и *транс*-дихлородиаминоплатиной. Установлено, что введение диметилсульфоксида в первую координационную сферу платины не препятствует связыванию таких соединений молекулой ДНК. Отмечено, что соединение $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}(\text{CH}_3\text{SO})\text{Cl}]$ образует координационную связь с ДНК по положению N7 гуанина и конкурирует за место связывания с *цис*-дихлородиаминоплатиной; комплексообразование препятствует протонированию двуспиральной ДНК.

Применение одного из наиболее активных противоопухолевых препаратов *цис*-дихлородиаминоплатины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (*цис*-ДДП) было начато около 30 лет назад после обнаружения биологической активности платиновых соединений при изучении действия электрического поля на культуру клеток с использованием платиновых электродов [1–3]. Еще на стадии ранних клинических испытаний наряду с высокой эффективностью *цис*-ДДП были обнаружены побочные эффекты (токсичность, избирательность действия), ограничивающие ее применение. Для решения этой проблемы проводится поиск активных аналогов *цис*-ДДП среди координационных соединений двух- и четырехвалентной платины. Так как *транс*-дихлородиаминоплатина (*транс*-ДДП) и простейший триамин $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ не проявляют противоопухолевой активности [4], первоначальный поиск осуществлялся среди соединений, имеющих два ацидोलиганда в *цис*-положении и два инертных амин-содержащих лиганда в первой координационной сфере платины. Хорошие результаты были получены, например, при использовании таких соединений, как *цис*-дихлородициклобутиламидоплатина (II) (платин) [5], дикарбоксилатодиаминоплатина (II) (карбоплатин) [6]. К активным препаратам платины относятся и *цис*-этилендиаминдихлорплатина $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2]$ [7]. В дальнейшем было показано, что перспективными являются некоторые соединения платины триаминового типа [8, 9], препараты Pt(II) и Pt(IV) с *транс*-конформацией [10, 11], биядерные соединения платины [12–14].

В настоящее время установлено, что основной мишенью действия *цис*-ДДП в клетке является молекула ДНК [15]. Образование координационной связи платины с азотистыми основаниями ма-

кромолекулы препятствует делению клетки и тормозит развитие опухоли [16]. В связи с этим изучение взаимодействия молекулы ДНК с координационными соединениями платины в растворе, предпринятое и в настоящей работе, является простым и достаточно эффективным способом исследования молекулярного механизма действия хорошо изученных и новых препаратов.

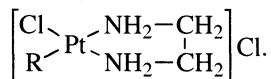
Известно, что *цис*-ДДП после введения в плазму крови встречается с большим количеством соединений, являющихся S-донорами. К их числу относятся, например, все белки, содержащие S-донорные аминокислоты (метионин, цистеин, гистидин). Серосодержащие соединения могут играть большую роль при транспорте препаратов платины в организме. Существует мнение, что взаимодействие *цис*-ДДП с S-донорными соединениями после введения препарата в плазму крови способствует его защите от действия агрессивных факторов по пути следования в ядро клетки. Конечным же продуктом действия *цис*-ДДП является образование координационной связи платины с группой N7 гуанина в составе ДНК. Возможно, на последней стадии происходит замена серосодержащего лиганда первой координационной сфере платины на соответствующую группу азотистого основания макромолекулы. В пользу этого предположения существуют довольно убедительные аргументы [17].

Используемый в настоящей работе диметилсульфоксид (ДМСО) отличается высокой способностью проникать через биологические мембраны и является растворителем для многих лекарственных препаратов (в том числе и препаратов платины). Ранее в нашей лаборатории было ис-

следовано взаимодействие молекулы ДНК с противоопухолевым препаратом *цис*-ДДП и его неактивным *транс*-аналогом в водно-солевом растворе [18, 19]. В предлагаемой работе мы изучаем взаимодействие этих соединений платины с молекулой ДНК в растворе, содержащем ДМСО. Использовали также соединение платины, содержащее молекулу ДМСО в первой координационной сфере комплексобразующего иона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ДНК фирмы Serva (Германия), выделенную из тимуса теленка. Молекулярная масса ДНК была определена по значению характеристической вязкости в 0.15 М NaCl и составила 9×10^6 г/моль. Комплексные соединения платины были синтезированы и изучены в Санкт-Петербургской химико-фармацевтической академии (*цис*- и *транс*-ДДП) и Санкт-Петербургском технологическом институте (техническом университете). Использовали соединение двухвалентной платины, содержащее молекулу ДМСО (R) в первой координационной сфере:



Это соединение представляет собой аналог *цис*-ДДП, но вместо двух молекул аммиака в состав первой координационной (внутренней) сферы вводится этилендиамин в качестве инертного бидентатного лиганда. Согласно литературным данным, при такой замене лигандов полученное соединение должно взаимодействовать с молекулой ДНК аналогично *цис*-ДДП [20]. Кроме того, в отличие от *цис*-ДДП, один атом хлора в рассматриваемом соединении замещен молекулой ДМСО, в результате чего комплекс является электролитным. Для удобства мы будем в дальнейшем обозначать его как Pt(S). В работе использовали соль NaCl (х.ч.). Все измерения выполняли при 21°C. Для изучения комплексов ДНК с соединением платины использовали методы, позволяющие следить за конформацией молекулы ДНК на уровне ее вторичной и третичной структуры.

Низкоградиентная вискозиметрия. Относительные вязкости η_r растворов ДНК определяли с помощью низкоградиентного ротационного вискозиметра типа Зимма–Крозерса [21] при разных градиентах скорости потока g . Величина характеристической вязкости ДНК $[\eta]$ определялась путем экстраполяции концентрационной зависимости приведенной вязкости $(\eta_r - 1)/c$ к нулевой концентрации ДНК:

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{(\eta_r - 1)}{c},$$

диапазон используемых градиентов скорости составил от 0.5 до 2 с⁻¹.

Динамическое двойное лучепреломление. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn растворов ДНК от градиента скорости потока g определяли на установке с полутеневым эллиптическим компенсатором, принципиальная схема которой описана в [22]. В работе определяли величину $\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{(\eta_r - 1)\eta_0}$, пропорциональную оптической анизотропии статистического сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)$. Для растворов ДНК вследствие пренебрежимо малого вклада эффекта формы в измеряемое двойное лучепреломление справедливо [23]:

$$\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{(\eta_r - 1)\eta_0} = \frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2),$$

где η_0 и n_s – вязкость и показатель преломления растворителя, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, $[n]/[\eta]$ – отношение характеристической вязкости и динамооптической постоянной ДНК.

Спектральные исследования. Концентрацию ДНК в растворе определяли по разнице оптического поглощения гидролизированных растворов при длинах волн $\lambda = 270$ и 290 нм [24]. Нативность ДНК контролировали по величине гиперхромного эффекта при денатурации макромолекулы при $\lambda = 260$ нм. Спектры УФ-поглощения растворов регистрировали с помощью спектрофотометра “Specord UV-VIS”. Спектры кругового дихроизма (КД) регистрировались с помощью дихрографа “Jobin-Yvon Mark 5”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ДМСО имеет полосу поглощения в ультрафиолетовой области спектра, которая перекрывается с полосой поглощения ДНК. Исследование УФ-поглощения растворов ДНК при разных концентрациях ДМСО (от 1.4 до 5.7 об. %) свидетельствует о некотором влиянии ДМСО на спектральные свойства макромолекулы. По-видимому, ДМСО может контактировать с азотистыми основаниями ДНК, ответственными за ее спектральные свойства. Отсутствие гиперхромного эффекта свидетельствует о том, что вторичная структура макромолекулы при этом не нарушается. Рассматриваемый эксперимент осуществляли при ионной силе раствора 0.01 М NaCl.

Спектры кругового дихроизма ДНК в 0.01 М NaCl при разных концентрациях ДМСО в растворе представлены на рис. 1. Системы готовили сливанием равных объемов водных растворов ДНК в 0.01 М NaCl и соответствующих концентраций ДМСО той же ионной силы. Опыт показал, что изменения в спектре КД ДНК наблюдаются прак-

тически сразу после приготовления комплексов, хотя более ярко они проявляются при увеличении времени выдержки растворов. При этом не наблюдалось денатурации ДНК. Контроль за состоянием вторичной структуры осуществляли спектрофотометрически по величине гиперхромного эффекта. Аналогичные измерения были проведены и для ДНК в 0.005 М NaCl. В этом случае фиксируемые спектры КД не претерпевали столь существенных изменений, хотя присутствие ДМСО в растворе также оказывало влияние на спектральные характеристики ДНК. Возможно, присутствие NaCl в растворе влияет на взаимодействие ДНК с ДМСО.

Исследования, проведенные с помощью гидродинамических методов, показали, что присутствие ДМСО в указанной области концентраций не оказывает влияния на размеры макромолекулы, о чем свидетельствует неизменность величины характеристической вязкости даже после 9 сут. хранения растворов. Оптическая анизотропия макромолекулы также сохраняет постоянное значение независимо от концентрации ДМСО в растворе. Таким образом, присутствие ДМСО влияет только на спектральные свойства макромолекул. Причем это влияние проявляется при использовании растворов нативной двуспиральной ДНК. Если мы используем предварительно денатурированную ДНК, влияния ДМСО на ее спектральные свойства мы не замечаем ни сразу после приготовления, ни после выдержки растворов. В том случае, когда готовые растворы ДНК с ДМСО нагревали до 100°C с последующим охлаждением до 21°C, наблюдали некоторые изменения в спектре КД ДНК. Возможно, присутствие ДМСО препятствует образованию водородных связей между основаниями при частичной ренатурации ДНК. Несмотря на вывод о влиянии ДМСО на спектральные свойства молекулы ДНК, его присутствие в растворе в используемых обычно концентрациях (0.1–1 М) практически не влияет на связывание ДНК с координационными соединениями платины. Такие эксперименты были проведены для *цис*- и *транс*-ДДП методом КД.

Обратимся к результатам исследования взаимодействия молекулы ДНК с соединением Pt(S), содержащем молекулу ДМСО в первой координационной сфере платины. Эксперименты показали, что это соединение взаимодействует с молекулой ДНК в растворе, вызывая изменение ее параметров. Практически сразу после приготовления комплексов путем сливания растворов ДНК и Pt(S) в 0.005 М NaCl наблюдается изменение спектров КД. Эти изменения еще более ярко проявляются через час при хранении растворов при температуре ~20°C (рис. 2). Заметим, что через сутки спектры КД практически совпадают с наблюдаемыми на рис. 2. Мы можем сделать вывод, что взаимодействие, которое определяет измене-

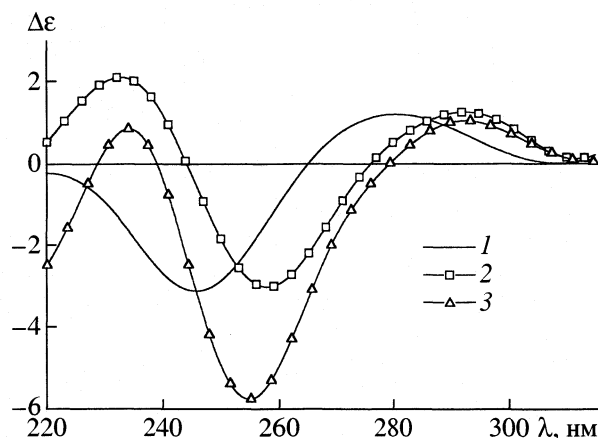


Рис. 1. Спектры кругового дихроизма ДНК в присутствии ДМСО в 0.01 М NaCl. Измерения проведены после выдержки растворов при 10°C в течение 3 сут при $c(\text{ДМСО}) = 0$ (1), 0.2 (2), 0.8 М (3).

ние спектров КД, проявляется сразу после сливания растворов ДНК и ДМСО. В дальнейшем комплекс остается без изменений. Далее все измерения проводили после выдержки растворов в течение суток при 10°C.

Интересно отметить, что изменение спектров КД отличается от наблюдаемого для комплексов ДНК с *цис*-ДДП [18]. Здесь мы не видим увеличения положительного максимума, характерного для малых концентраций *цис*-ДДП. Такие изменения в спектре КД обычно связывают с образованием бидентатного комплекса платины с азотистыми основаниями ДНК [25]. В исследуемых нами системах амплитуда положительного максимума меняется монотонно. Можно предположить, что замена хлора на молекулу ДМСО препятствует образованию второй координационной связи платины с ДНК. Существенное отличие в связывании *цис*-ДДП и Pt(S) с ДНК отмечается и при исследовании оптической анизотропии комплексов (рис. 3, кривая 1). Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации Pt(S) в растворе сначала происходит увеличение оптической анизотропии ДНК, а затем ее падение. Относительная вязкость растворов при этом постепенно снижается. Этот результат скорее ближе к наблюдаемому ранее для комплексов ДНК с *транс*-ДДП [19], для которых характерно образование монодентатного связывания. Можно отметить и некоторую тенденцию к неизменности определяемых параметров при $c_{\text{Pt}} > 7 \times 10^{-5}$ М, что может свидетельствовать о насыщении мест связывания Pt(S) с ДНК. Заметим, что аналогичный вывод мы можем сделать и на основании вида спектров КД. Это происходит при избытке платины в растворе, когда на каждую пару оснований ДНК приходится более четырех молекул Pt(S).

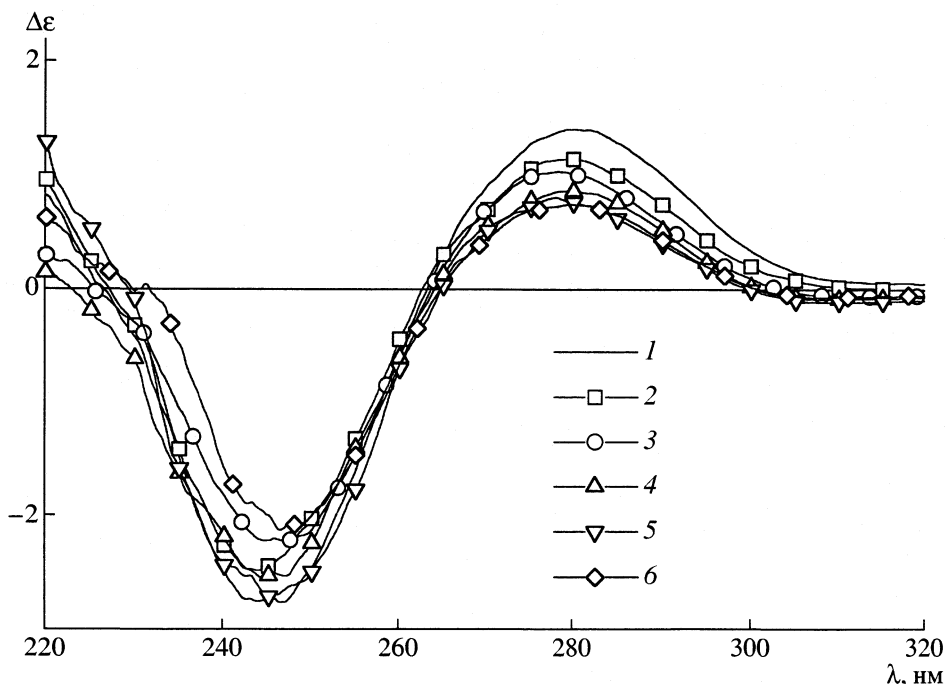


Рис. 2. Спектры кругового дихроизма ДНК и ее комплексов с Pt(S) в 0.005 M NaCl. Измерения проводили после выдержки растворов при 21°C в течение 1 ч. Концентрация Pt(S) в растворе составляла 0 (1), 1×10^{-5} (2), 3×10^{-5} (3), 5×10^{-5} (4), 7×10^{-5} (5), 9×10^{-5} M (6).

Эксперименты с разным разбавлением готового комплекса ДНК + Pt(S), осуществляемые согласно процедуре, описанной в [18], показали, что ход концентрационных зависимостей при определении характеристической вязкости и величины динамооптической постоянной не зависит от концентрации свободной платины в растворе, что свидетельствует об энергетически сильном связывании платины с ДНК. Как и в случае с *цис*-ДДП, образуется координационная связь Pt(S) с ДНК, так как электростатическое взаимодейст-

вие в этом случае может привести только к равновесному связыванию, как это наблюдается при комплексообразовании ДНК с двухвалентными ионами металлов [26].

Результаты по исследованию протонирования ДНК в комплексе с Pt(S) свидетельствуют о том, что связывание платины препятствует протонированию азотистых оснований ДНК (рис. 4). Действительно, процесс протонирования молекулы ДНК изучен достаточно хорошо. Известно, что протонирование двуспиральной ДНК осуществляется по позиции N7 гуанина [27, 28], и это приводит к характерному изменению спектральных свойств ДНК [26]. Так например, характерной особенностью протонированной формы ДНК является появление второго положительного максимума в спектре КД ДНК при уменьшении pH (рис. 4, график б). Наши эксперименты (рис. 4, график а) показывают, что связывание Pt(S) с ДНК блокирует протон-акцепторные центры макромолекулы. Из этого можно заключить, что комплексообразование осуществляется по положению N7 гуанина.

Как уже отмечалось выше, при связывании Pt(S) с ДНК наблюдается монотонное уменьшение амплитуды положительного максимума в спектре КД ДНК, в то время как комплексообразование макромолекулы с *цис*-ДДП может привести к ее увеличению [18]. Это позволяет провести исследование конкуренции Pt(S) с *цис*-ДДП за место связывания на макромолекуле с помощью метода

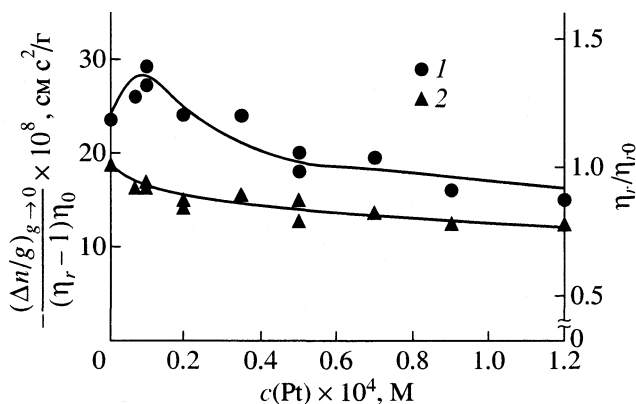


Рис. 3. Зависимость величины $\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{(\eta_r - 1)\eta_0}$ и относительного изменения вязкости (η_r/η_{r0}) от концентрации Pt(S) в 0.005 M NaCl.

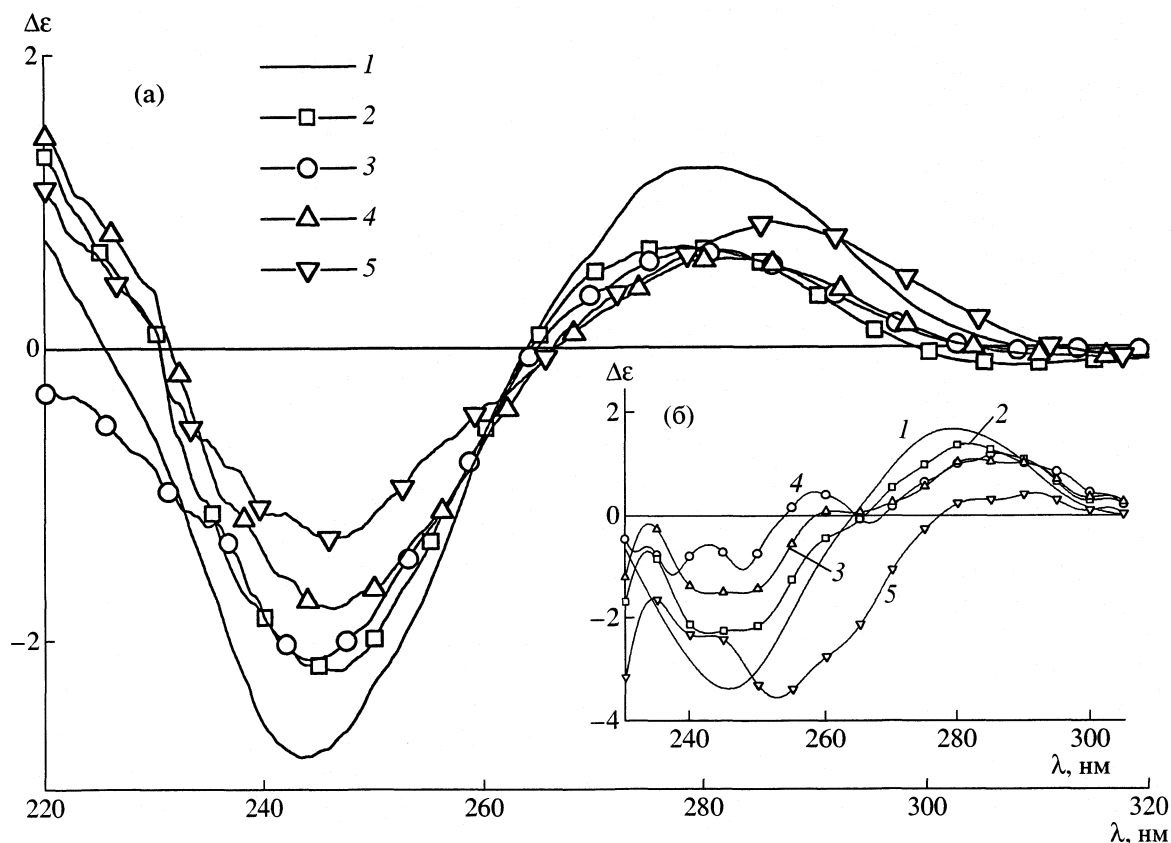


Рис. 4. Спектры кругового дихроизма ДНК (1) и ее комплексов с Pt(S) в 0.005 М NaCl (а) при $c(\text{Pt}) = 5 \times 10^{-5}$ М и pH 6.15 (1), 6.04 (2), 4.92 (3), 4.61 (4), 4.21 (5); б – демонстрирует результаты протонирования ДНК в 0.005 М NaCl в отсутствие платины: pH 6.6 (1), 4.86 (2), 4.45 (3), 4.1 (4), 2.07 (5).

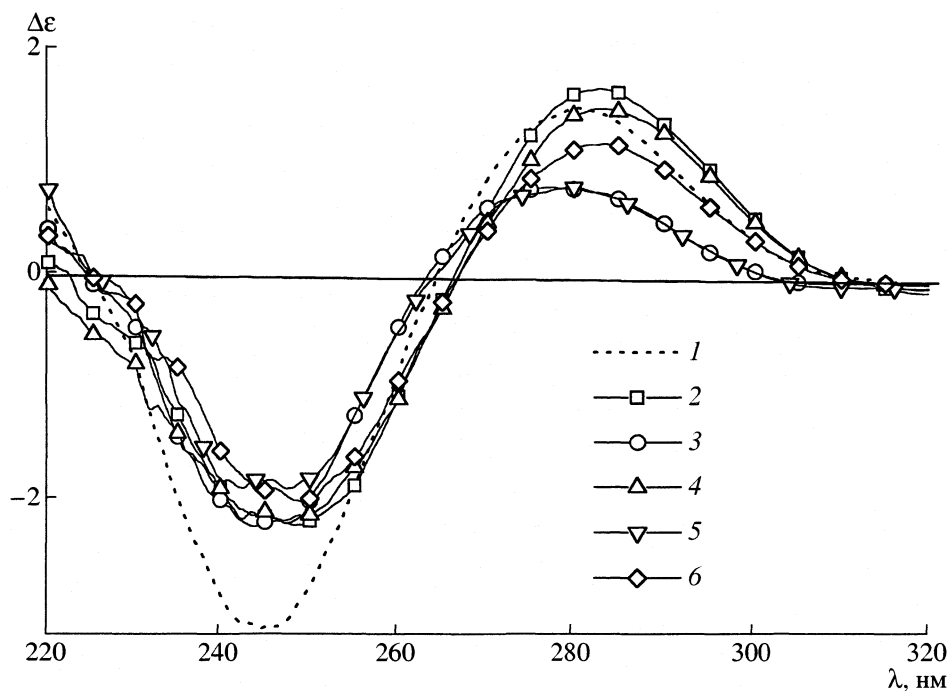


Рис. 5. Спектры кругового дихроизма ДНК (1) и ее комплексов с соединениями платины в 0.005 М NaCl: 2 – ДНК + *cis*-ДДП, 3 – ДНК + Pt(S), 4 – (ДНК + *cis*-ДДП) + Pt(S), 5 – (ДНК + Pt(S)) + *cis*-ДДП, 6 – (ДНК + *cis*-ДДП + Pt(S)); $c(\text{Pt(S)}) = 5 \times 10^{-5}$ М, $c(\text{cis-ДДП}) = 5 \times 10^{-5}$ М.

КД (рис. 5). Опыт показал, что после образования комплекса ДНК с Pt(S) соединение *цис*-ДДП уже не может индуцировать увеличение положительного максимума в спектре КД ДНК. Можно утверждать и обратное: комплекс (*цис*-ДДП+ДНК) препятствует связыванию Pt(S) с макромолекулой. Следовательно, рассмотренные данные указывают на то, что взаимодействие этих соединений с ДНК осуществляется по одной позиции – N7 гуанина.

Таким образом, совокупность рассмотренных данных позволяет заключить, что Pt(S) связывается с молекулой ДНК с образованием координационной связи по положению N7 гуанина. Образовавшийся комплекс отличается от комплекса ДНК с *цис*-ДДП, о чем свидетельствует различие спектров КД и оптической анизотропии ДНК. На основании рассмотренных данных мы не можем полностью выявить роль ДМСО, присутствующего в первой координационной сфере платины, но эксперименты позволяют заключить, что его наличие, по-видимому, оказывает влияние на характер образующегося комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-04-4914).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rosenberg B., Van Camp L., Krigas T. // *Nature*. 1965. V. 205. P. 698.
2. Rosenberg B., Van Camp L., Trosko J.E., Mansour V.H. // *Ibid*. 1969. V. 222. P. 385.
3. Rosenberg B., Van Camp L. // *Cancer Res*. 1970. V. 30. P. 1799.
4. Cleare M.J. // *Coord. Chem. Rev*. 1974. V. 12. P. 349.
5. Переводчикова Н.И., Горбунова В.А., Преснов М.А. и др. // Средство для лечения злокачественных опухолей яичка и рака яичников "платин": А.с. 1208619 СССР, МКИ⁴ C07F 15/00 А 61 К.
6. Lebwohl D., Canetta R. // *J. Cancer*. 1998. V. 34. P. 1522.
7. Jamieson E.R., Lippard S.J. // *Chem. Rev*. 1999. V. 99. P. 2467.
8. Стеценко А.И., Яковлев К.И., Алексеева Г.М. и др. // Хлоро-*цис*-диамин (аминооксипиримидин) платина(II). Хлориды, проявляющие противоопухолевую активность: А.с. 3472411 от 23.04.82 Открытия. Изобретения. М.: ВИНТИ, 1989. № 29. С. 285.
9. Hollis L.S., Amundsen A.R., Stern E.W. // EPA 0199524. Bulletin 88/44.
10. Coluccia M., Nassi A., Loseto F. et al. // *J. Med. Chem*. 1993. V. 36. P. 510.
11. Kelland L.R., Barnard C.F., Mellish K.J. et al. // *Cancer Res*. 1994. V. 54. P. 5618.
12. Farrel N., Yun Qu, Hacker M.P. // *J. Med. Chem*. 1990. V. 33. P. 2179.
13. Иванов И.Б., Быстрова Е.И., Яковлев К.И. и др. // ДАН. 1992. Т. 323. С. 580.
14. Иванов И.Б., Быстрова Е.И., Яковлев К.И. и др. // Изв. АН. Сер. биол. 1992. № 6. С. 898.
15. Rosenberg B. // *Plat. Met. Rev*. 1971. V. 15. P. 42.
16. Lippard S.J. // *Pure and Appl. Chem*. 1987. V. 59. P. 731.
17. Reedijk J. // *Chem. Rev*. 1999. V. 99. P. 2499.
18. Касьяненко Н.А., Валуева С.В., Смoryго Н.А. и др. // Молекул. биология 1995. Т. 29. С. 354.
19. Касьяненко Н.А., Карьмов М.А., Дьяченко С.А. и др. // Там же. 1995. Т. 29. С. 585.
20. Sherman S.E., Lippard S.J. // *Chem. Rev*. V. 87. P. 1153.
21. Frisman E.V., Schagina L.V., Vorob'ev V.I. // *Biorheology*. 1965. V. 2. P. 189.
22. Фрисман Э.В., Цветков В.Н. // ЖЭТФ. 1952. Т. 23. С. 690.
23. Фрисман Э.В., Сибилева М.А., Красноперова А.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1962. Т. 1. С. 597.
24. Спирин А.С. // Биохимия. 1958. Т. 23. С. 656.
25. Furlan D. // *Chem. Biol. Interact*. 1977. V. 16. P. 1.
26. Касьяненко Н.А., Дьяконова Н.Е., Фрисман Э.В. // Молекуляр. биология. 1989. Т. 23. С. 975.
27. Courtois Y., Fromageot P., Gushlbauer W. // *Eur. J. Biochem*. 1968. V. 6. P. 493.
28. Kasyanenko N., Prokhorova S., Haya E.E.F. et al. // *Colloids and Surfaces. A*. V. 148. P. 121.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.127:547.233.1

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДЛИННОЦЕПНЫХ АМИНОВ

© 2002 г. А. Б. Миргородская*, Л. А. Кудрявцева*, Ю. Ф. Зуев**, Н. Н. Вылегжанина**

Российская академия наук, Казанский научный центр

**Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань*

E-mail: vos@iopc.kcn.ru

***Институт биохимии и биофизики, Казань*

При изучении кинетики взаимодействия длинноцепных алкиламинов с *n*-нитрофениллауратом в водных мицеллярных растворах цетилпиридиний бромид выявлено изменение реакционной способности аминов, обусловленное образованием смешанных агрегатов и зависящее от соотношения компонентов системы. Методом ЭПР спиновых зондов зафиксировано нелинейное увеличение плотности упаковки молекул внутри смешанных мицелл при возрастании концентрации аминов.

Мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемые в качестве реакционной среды, оказывают существенное влияние на состояние и свойства органических реагентов, солюбилизированных ими, приводят к значительным изменениям скорости и механизма проходящих в них процессов. Это связано главным образом с концентрированием реагентов в мицеллярной фазе, с изменением сольватации и ориентации реагирующих частиц, со сдвигом в них кислотно-основных и таутомерных равновесий. На каталитический эффект системы влияют природа и концентрация ПАВ и реагентов, размер и геометрия микроагрегатов, добавки органических и неорганических электролитов, температура и т.д. [1, 2].

Особого внимания заслуживают смешанные системы, например, растворы ПАВ, мицеллы которых функционализированы за счет встраивания в них амфифильных нуклеофилов, чувствительных к изменению рН среды и к соотношению компонентов системы. Подобные агрегаты способны связывать субстрат в предреакционной стадии и вступать с ним в химические взаимодействия, моделируя действие ферментов [3].

Цель настоящей работы – выявление взаимосвязи состава и структуры смешанных мицеллярных агрегатов с их каталитическим эффектом. В качестве объекта исследования нами выбрана система цетилпиридиний бромид (ЦПБ) – длинноцепной первичный алкиламин (октил-, децил-, додециламин). Некоторые структурные особенности этой системы обсуждались нами ранее [4]. Для кинетических экспериментов использован *пара*-нитрофениллаурат (ПНФЛ), реакционная способность которого в процессах аминоллиза позво-

ляет исследовать широкий диапазон концентраций аминов и ЦПБ, отвечающий области существования смешанных мицелл с различным содержанием амфифильных компонентов. Параллельно методом ЭПР спиновых зондов изучены структурные изменения в этих системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители, амины и *n*-нитрофениллаурат очищали обычными способами. Образцы ЦПБ дважды переосаждали из этанольного раствора диэтиловым эфиром. Кинетику реакций изучали спектрофотометрическим методом на приборе “Specord UV-VIS” в термостатируемых кюветах. За протеканием процесса следили по изменению оптической плотности растворов при длине волны 400 нм (образование *n*-нитрофенолят-аниона). Начальная концентрация субстрата составляла 5×10^{-5} моль/л, степень превращения – >90%. Растворы для исследований готовили на основе боратного буфера (рН 9.2).

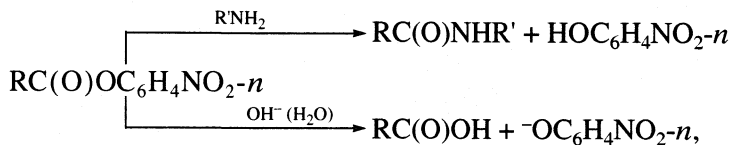
Наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка (k_{obs}) определяли из зависимости $\lg(D_{\infty} - D_{\tau}) = -0.434k_{\text{obs}} + \text{const}$, где D_{τ} и D_{∞} – величины оптической плотности растворов в момент времени τ и после завершения реакции. Значения k_{obs} рассчитывали с привлечением метода наименьших квадратов.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре (РЭ1306), снабженном температурной приставкой и совмещенном с компьютером (IBM PC). В качестве спиновых зондов использованы молекулы 4-(2-*n*-ундецил-3-оксил-4,4-диметил-оксазолидинил)масляной кислоты. Условия регистрации описаны в [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основным процессом при расщеплении эфиров карбоновых кислот в водных растворах в при-

сутствии первичных аминов является аминолит. Наряду с этим может протекать щелочной и нейтральный гидролиз:



где $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{R}' = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$.

Вклад этих реакций мал, однако при проведении эксперимента в мицеллярных растворах величину его необходимо контролировать.

Склонность длинноцепных аминов в водных растворах к самоассоциации влияет на их кислотно-основные свойства и реакционную способность [6]. Изменение наблюдаемой константы скорости (k_{obs}) аминолита ПНФЛ от концентрации аминов ($c_{\text{ам}}$) представлено на рис. 1. Зависимость $k_{\text{obs}} = f(c_{\text{ам}})$ для дециламина носит характерный вид для мицеллярно катализируемых процессов с резким подъемом и выходом на плато и существенно отличается от зависимости для октиламина (рис. 1), который в этой области концентраций не склонен к мицеллообразованию. Мицеллярный каталитический эффект связан с самоассоциацией дециламина и приводит, например, к тому, что в его присутствии при $c_{\text{ам}} = 0.005$ моль/л скорость аминолита ПНФЛ приблизительно на 2 порядка выше, чем для октиламина. Следует отметить, что

ПНФЛ способствует агрегированию дециламина, резкое увеличение k_{obs} наблюдается при $c_{\text{ам}} = 0.005$ моль/л, т.е. на порядок более низкой чем для *n*-нитрофенилацетата (ПНФА) [6].

Нами исследована кинетика аминолита ПНФЛ в смешанных агрегатах длинноцепной амин – ЦПБ. В мицеллах катионных ПАВ повышается кислотность соединений, обусловленная избирательной сольбилизирующей способностью мицелл по отношению к нейтральной и ионной формам соединений. Сдвиг pK_a аминов приводит к увеличению его нейтральной формы при заданном pH, что должно вносить положительный вклад в скорость процессов с их участием. Значительное ускорение процессов в смешанных мицеллах ПАВ–дециламин было зафиксировано нами ранее для аминолита ПНФА [6]. В противоположность этому для ПНФЛ в изучаемых системах наблюдается сильное падение скорости аминолита (рис. 1, кривая 3 и рис. 2). С подобным поведением мы уже сталкивались при исследовании осо-

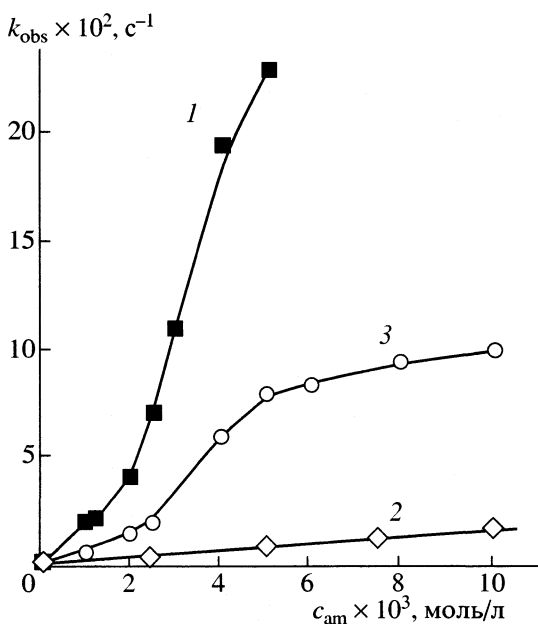


Рис. 1. Зависимости наблюдаемой константы скорости аминолита ПНФЛ от концентрации амина (25°C, боратный буфер): дециламина (1), октиламина (2), дециламина в присутствии ЦПБ ($c_{\text{ЦПБ}} = 0.005$ моль/л) (3).

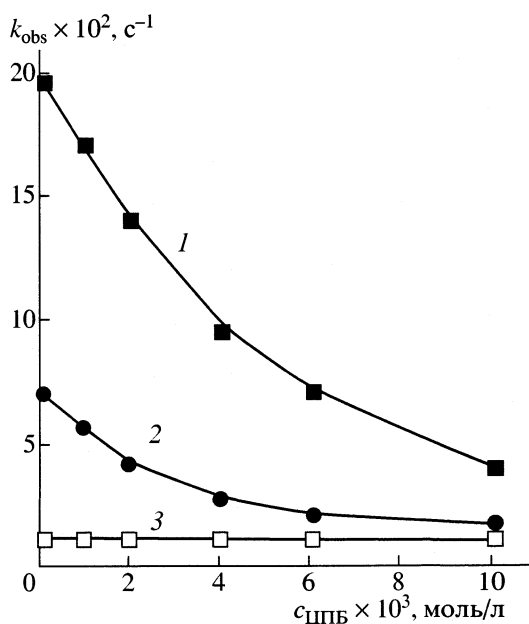


Рис. 2. Зависимости наблюдаемой константы скорости аминолита ПНФЛ от концентрации ЦПБ при различном содержании дециламина (25°C, боратный буфер): $c_{\text{ам}} = 0.004$ (1), 0.0025 (2) 0.001 моль/л (3).

бенностей аминолиза другого гидрофобного эфира – *пара*-нитрофенилкаприлата [6].

Данные, представленные на рис. 2, были проанализированы в рамках псевдофазной модели мицеллярного катализа [7], успешно применяемой и для смешанных мицелл [8], по уравнению:

$$k_{\text{obs}} = (k_m K_{\text{bond}} c_{\text{det}} + k_0) / (1 + K_{\text{bond}} c_{\text{det}}),$$

где c_{det} – концентрация ПАВ, исправленная на величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ), k_0 и k_m – константы скорости в водной среде и в мицеллярной фазе соответственно, K_{bond} – константа связывания субстрата.

Из результатов расчетов, приведенных в таблице, следует, что система ЦПБ–дециламин имеет более низкие значения ККМ, чем каждый из ее компонентов, что характерно для смешанных мицелл [9]. Константы связывания ПНФЛ в изучаемых системах достаточно высоки, они существенно выше чем для ПНФА [6], в то же время константа скорости в мицеллярной псевдофазе в 10–30 раз меньше, чем в водных растворах. Факт ингибирования взаимодействия ПНФЛ с дециламином при добавлении ЦПБ находится в противоречии с увеличением доли нейтральной формы амина.

Вероятно, введение ПАВ в систему, содержащую высокоактивные ассоциаты дециламина, приводит к перестройке мицелл и образованию новой многокомпонентной высокоорганизованной смешанной системы, в формировании которой участвует и ПНФЛ. Включенные в нее нейтральные молекулы дециламина и субстрата могут быть разобщены или неблагоприятно ориентированы, что затрудняет их взаимодействие и приводит к ингибированию процесса. Кроме того, замедление реакции, вероятно, связано с тем, что она происходит в малополярной области мицеллы, и в этом случае возможна дестабилизация переходного состояния S_N2 -процесса.

Ранее методом ^1H ЯМР-спектроскопии нами было показано [4], что в области высоких концентраций ЦПБ добавление гидрофобных аминов приводит к перестройке и укрупнению смешанных агрегатов. Например, для системы ЦПБ – дециламин ($c_{\text{ЦПБ}} = 0.05$ моль/л) резкое увеличение гидродинамического радиуса мицеллы наблюдали при концентрации амина >0.02 моль/л.

В настоящей работе эти данные подтверждены методом ЭПР спиновых зондов, который чувствителен к изменению плотности упаковки молекул в смешанных мицеллах, солюбилизирующих вещества с парамагнитным фрагментом. Все наблюдаемые нами спектры ЭПР спиновых зондов в растворах ЦПБ как в отсутствие, так и в присутствии аминов содержат внешние широкие пики. При анализе спектров мы использовали величину максимального сверхтонкого расщепления спектра ($2A_{\text{max}}$), поскольку этот параметр чув-

ствителен к амплитуде и частоте (времени корреляции) вращения спин-меченых участков зондов [10]. Известно, что чем ниже частота вращения парамагнитного фрагмента зонда (чем большие ограничения он испытывает при вращении), тем выше значения $2A_{\text{max}}$.

$c_{\text{ам}},$ моль/л	$k_0, \text{с}^{-1}$	$k_m, \text{с}^{-1}$	$K_{\text{bond}},$ моль/л	ККМ, моль/л	k_0/k_m
0.0025	0.007	0.00628	1400	0.00031	10
0.004	0.19	0.0588	1080	0.00032	30

Примечание. Величина ККМ для ЦПБ – 0.0006 моль/л, для дециламина – 0.001 моль/л [4].

ствителен к амплитуде и частоте (времени корреляции) вращения спин-меченых участков зондов [10]. Известно, что чем ниже частота вращения парамагнитного фрагмента зонда (чем большие ограничения он испытывает при вращении), тем выше значения $2A_{\text{max}}$.

На рис. 3 представлены зависимости параметра $2A_{\text{max}}$ спектров ЭПР спиновых зондов от концентрации аминов различной гидрофобности в растворах ЦПБ ($c_{\text{ЦПБ}} = 0.05$ моль/л, боратный буфер, pH 9.2). Из рис. 3 видно, что все зависимости обладают одной характерной особенностью: при некоторой концентрации амина происходит резкий скачок значений $2A_{\text{max}}$. Концентрация амина, при которой наблюдается такой скачок, зависит от длины его углеводородного радикала и отражает перестройку в смешанном мицеллярном агрегате: чем короче радикал, тем длиннее область, предшествующая скачку: октил > децил > додециламин. Величины $2A_{\text{max}}$, наблюдаемые после скачка

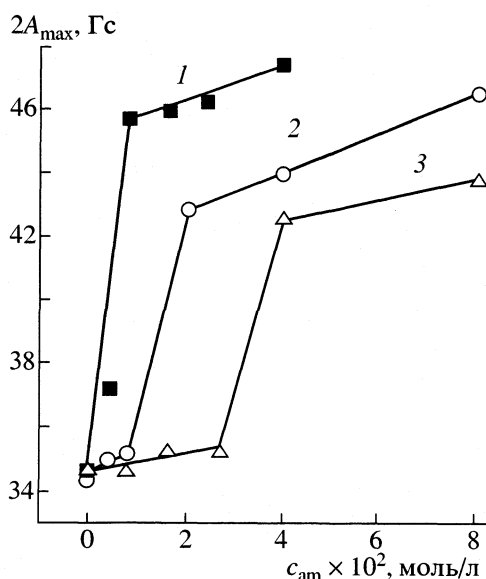


Рис. 3. Зависимости максимального сверхтонкого расщепления ($2A_{\text{max}}$) в спектрах ЭПР спиновых зондов в растворах ЦПБ от концентрации добавленных аминов: додециламина (1), дециламина (2), октиламина (3).

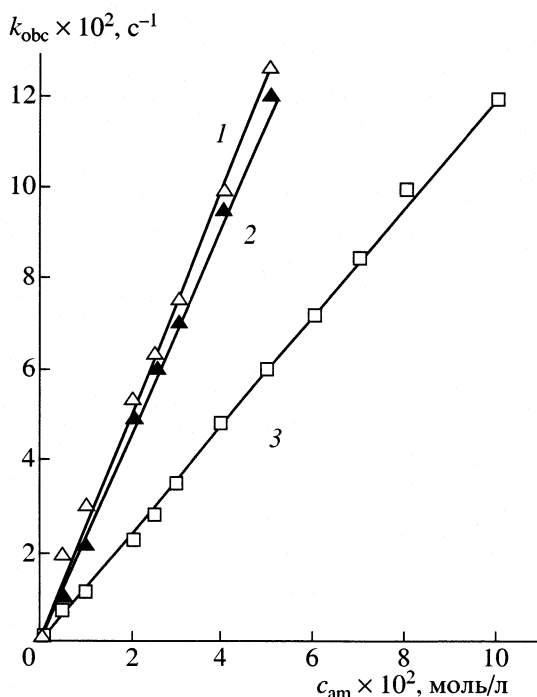


Рис. 4. Зависимости наблюдаемой константы скорости аминолиза ПНФЛ от содержания амина в концентрированном растворе ЦПБ (25°C, боратный буфер, $c_{\text{ЦПБ}} = 0.05$ моль/л): додециламина (1), дециламина (2), октиламина (3).

ка, зависят от длины углеводородной цепи амина противоположным образом: чем длиннее цепь, тем выше значения $2A_{\text{max}}$.

Более гидрофобный амин глубже проникает в неполярную область мицеллы, поэтому додециламин вызывает резкое изменение структуры дисперсного слоя ЦПБ вокруг парамагнитных фрагментов зондов при меньших концентрациях, чем октиламин, с чем согласуются данные на рис. 3. Таким образом ЭПР спиновых зондов, как и метод ^1H ЯМР-спектроскопии, отражает перестройки в смешанных мицеллярных агрегатах ЦПБ–гидрофобный амин.

Эти структурные перестройки в смешанных мицеллах не вызывают изменений в реакционной способности аминов, фиксируемых кинетическими методами. Мы исследовали аминолиз ПНФЛ в широком интервале концентраций аминов при $c_{\text{ЦПБ}} = 0.05$ моль/л. Графики зависимости $k_{\text{obs}} = f(c_{\text{ам}})$ носят линейный характер (рис. 4), что не позволяет говорить об изменении активности реагентов.

Таким образом, реакционная способность гидрофобных аминов зависит от их склонности к самоассоциации, чувствительна к образованию смешанных агрегатов с катионными ПАВ, но не отражает структурные перестройки, регистрируемые физическими методами, в области высоких концентраций амина и ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-32037а и 01-03-33224).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1729.
2. Bunton C.A., Savelli G. // Adv. Phys. Chem. 1986. V. 22. P. 213.
3. Мартинек К., Левашов А.В., Хмельницкий Ю.Л., Клячко Н.Л. // Физико-химические проблемы ферментативного катализа. М.: Наука, 1984. С. 18.
4. Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А., Зуев Ю.Ф. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 267.
5. Zuev Yu.F., Vylegzhanina N.N., Fedotov V.D. et al. // Appl. Magnetic Resonance. 2000. V. 18. P. 275.
6. Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А., Иванов Б.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 336.
7. Bunton C.A. // Adv. Chem. Soc. 1987. P. 425.
8. Froehner S.J., Nome F., Zanette P., Bunton C.A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1996. P. 673.
9. Huang L., Somasundaran P. // Langmuir. 1966. V. 12. P. 5790.
10. Fedotov V.D., Vylegzhanina N.N., Altshuler A.E. et al. // Appl. Magnetic Resonance. 1998. V. 14. P. 497.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.128.135:547.26'118

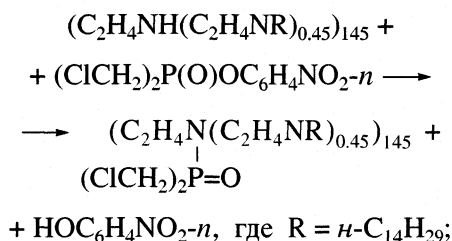
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОВ В ОБРАЩЕННЫХ И ПРЯМЫХ МИЦЕЛЛАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2002 г. Е. П. Жильцова, Д. Б. Кудрявцев, Л. Я. Захарова,
С. С. Лукашенко, И. С. Рыжкина, Л. А. Кудрявцева

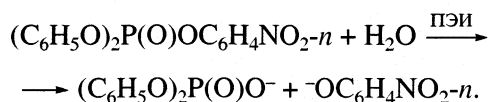
*Российская академия наук, Казанский научный центр,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань
E-mail: vos@iopc.kcn.ru*

Спектрофотометрическим методом исследованы реакции аминолита и гидролиза 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора в системах полиэтиленгликоль-600-монолаурат-полиэтиленимин-толуол и катионное поверхностно-активное вещество-полиэтиленимин-вода. Определены области каталитического и ингибирующего действия мицелл. Показано, что степень влияния агрегатов на скорость реакции зависит от структуры и концентрации поверхностно-активных веществ и реагентов. Мицеллообразование полиэтиленгликоля-600-монолаурата исследовано вискозиметрическим методом. Определены фактор формы мицелл и область структурной перестройки агрегатов.

Смешанные системы поверхностно-активное вещество (ПАВ) – полимер представляют интерес как с точки зрения модельных объектов для изучения сложных межмолекулярных взаимодействий, приводящих к формированию различных супрамолекулярных структур, так и в прикладном аспекте, поскольку их использование открывает широкие возможности для создания композиционных материалов с заданными свойствами [1]. В настоящей работе исследованы реакции взаимодействия алкилированного полиэтиленимина (АПЭИ) с 4-нитрофенил-бис(хлорметил)фосфинатом (I) в толуольных растворах полиэтиленгликоля-600-монолаурата (ПМ),



а также гидролиз 4-нитрофенилдифенилфосфата (II) в системах ПАВ-полиэтиленимин (ПЭИ)-вода:



В качестве ПАВ использованы цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), цетилдиметиламмоний бромид (ЦДАБ) и цетил(2-гидроксиэтил)-диметиламмоний бромид (ЦГАБ), а ПЭИ – полиэтиленимины с молекулярной массой 30000 (ПЭИ₁) и 10000 (ПЭИ₂).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец АПЭИ (м.в. 21750) получен взаимодействием ПЭИ₂ с тетрадециламмоний бромидом в этаноле при кипячении. Образцы ПЭИ₁ и ПЭИ₂ фирмы “Aldrich” и ПМ фирмы “Ferak” использованы без предварительной очистки; ЦТАБ и ЦДАБ очищали перекристаллизацией из смеси ацетон-этанол; ЦГАБ, субстраты I и II синтезированы согласно [2, 3, 4]. Толуол перед использованием очищали обычным способом. Кинетику реакций изучали спектрофотометрическим методом в псевдомолекулярных условиях по увеличению оптической плотности полосы поглощения 4-нитрофенола (ПНФ) при 322.6 нм и 400 нм на спектрофотометре “Specord UV-VIS”.

Концентрация субстрата в кинетических опытах составила от 5 до 7×10^{-5} моль/л. Наблюдаемые константы скорости (k_n , с⁻¹) рассчитаны по уравнению первого порядка. Для определения вязкости использован вискозиметр Уббеллоде. Фактор формы (ν) рассчитан по уравнению $\eta_{\text{отн}} = 1 + \nu\phi + 14.1\phi^2$ [5], где ϕ – объемная доля ПАВ в растворе, определяемая соотношением $\phi = c_m \rho^{-1}(1 - d\rho_0/dc_m)$, где c_m – концентрация ПАВ в мицеллах в г/см³, ρ и ρ_0 – плотности раствора и растворителя соответственно. Концентрация ПЭИ (моль/л) рассчитана исходя из молекулярной массы фрагмента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мицеллообразующие свойства ПМ в толуоле ранее были исследованы методами солюбилизации красителя эозин-БА и воды, вискозиметрии и кинетики [6]. Установлено, что при 25–35°C кри-

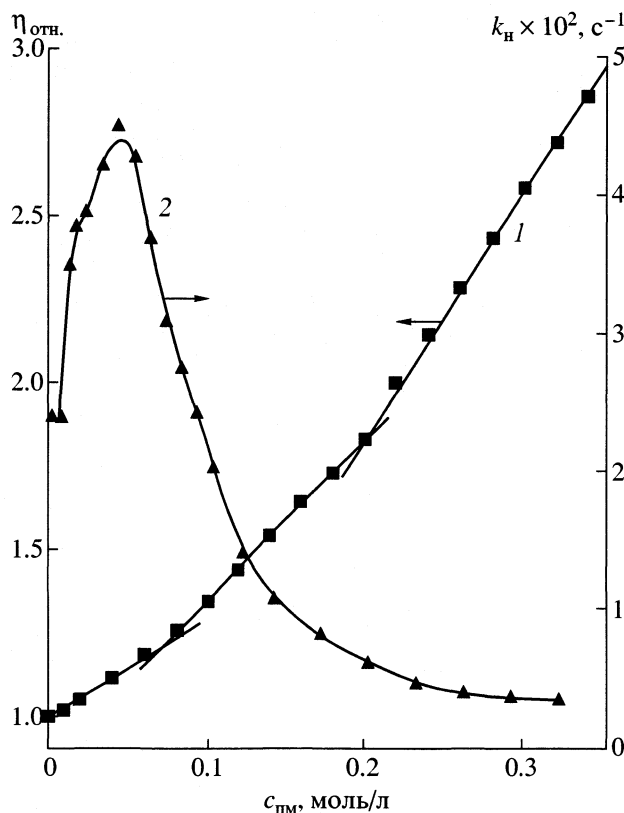


Рис. 1. Зависимости относительной вязкости растворов ПМ при 18°C (1) и наблюдаемой константы скорости реакции АПЭИ с I при 25°C (2) в толуоле от концентрации ПМ.

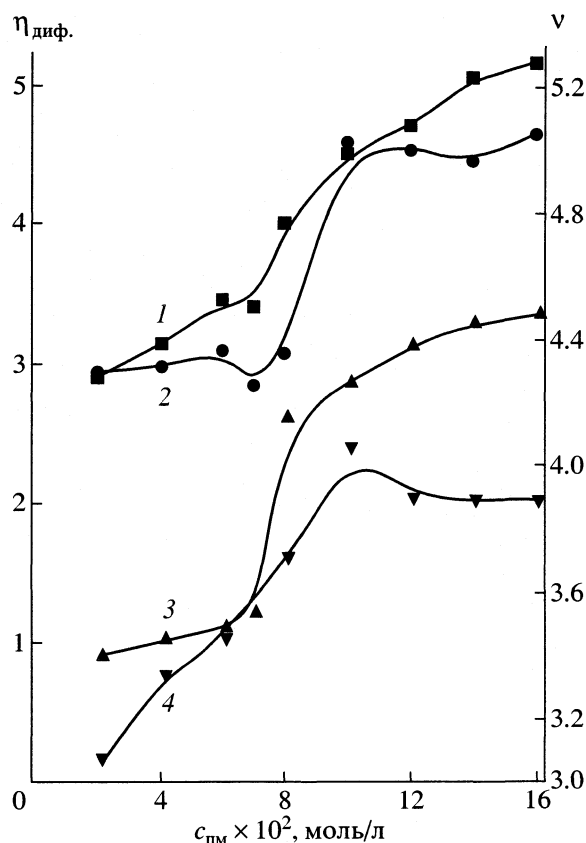


Рис. 2. Зависимости дифференцированной приведенной вязкости растворов ПМ (1, 2) и фактора формы мицелл ПМ (3, 4) в толуоле при 18 (1, 3) и 36°C (2, 4).

тическая концентрация мицеллообразования ПМ составляет от 1.6×10^{-4} до 7.5×10^{-3} моль/л (ККМ-1), а при 0.07–0.1 моль/л (ККМ-2) и 0.21–0.24 моль/л (ККМ-3) происходят перестройки структуры мицелл [6–8]. В настоящей работе получены зависимости относительной вязкости ($\eta_{\text{отн.}}$) и дифференцированной приведенной вязкости ($\eta_{\text{диф.}} = \Delta(c\eta_{\text{прив}})/\Delta c$, где c – концентрация ПАВ в мицеллах (моль/л)), растворов ПМ при 18°C (рис. 1 и 2). Наличие перегибов при 0.07 моль/л ПАВ свидетельствует о процессе перестройки мицелл (ККМ-2). В качестве параметра, характеризующего структуру агрегатов, может выступать фактор формы v [9], величина которого для сферических мицелл равна 2.5. Рассчитанные значения v для растворов ПМ в толуоле превышают 2.5 (рис. 2). Последнее, согласно [9], указывает на присутствие в растворе агрегатов с несферической, по-видимому, эллипсоидальной формой.

В процессах нуклеофильного замещения в эфирах кислот фосфора, в том числе в реакциях фосфорилирования первичных n -алкиламинов, обращенные мицеллы ПМ выступают в роли катализаторов [6, 7]. В настоящей работе при изучении взаимодействия I с АПЭИ было обнаружено одновременное проявление катализирующего и инги-

бирующего действия обращенных агрегатов ПМ при разном содержании ПАВ в растворе.

В отсутствие ПАВ зависимость наблюдаемой константы скорости фосфорилирования АПЭИ от концентрации нуклеофила является линейной (рис. 3) и описывается уравнением $k_{n,0} = k_{2,0}c_{\text{АПЭИ}}$, где $k_{2,0} = 3.5$ л/(моль с). В мицеллярных растворах ПМ характер изменения k_n процесса зависит от концентрации ПАВ (рис. 1). При $c_{\text{АПЭИ}} = 0.00725$ моль/л и в области $c_{\text{ПМ}} < 0.09$ моль/л и происходит возрастание, а при концентрации ПМ от 0.09 до 0.32 моль/л – уменьшение констант скорости реакции. При этом степень каталитического и ингибирующего действия мицелл зависит не только от $c_{\text{ПАВ}}$, но и содержания АПЭИ в растворе. Максимальное возрастание скорости процесса (в 2 раза) достигается при концентрации АПЭИ равной 0.015 моль/л, а уменьшение (до 5–7 раз) – при более низких $c_{\text{АПЭИ}}$ (рис. 1, 3).

Известно, что каталитическое действие мицелл в неводной низкополярной среде обусловлено солубилизацией реагентов в мицеллярных агрегатах, приводящей к смене микроокружения реагентов и концентрированию последних в мицеллярной фазе [10]. В области каталитического

действия ПМ концентрационная зависимость k'_n (л/(моль с)) процесса (рис. 1) описывается уравнением [11]:

$$k'_n = \frac{k_{2,0} + (k_{2,m}/V)K_s K_{Nu} c_{ПAB}}{(1 + K_s c_{ПAB})(1 + K_{Nu} c_{ПAB})}, \quad (1)$$

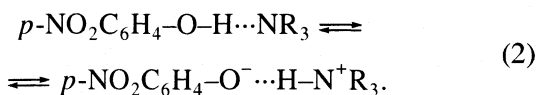
где k'_n (л/(моль с)) – наблюдаемая константа скорости второго порядка, полученная при делении k_n на концентрацию нуклеофила, $k_{2,0}$ и $k_{2,m}$ (л/(моль с)) – константы скорости второго порядка реакции в толуоле и мицеллярной псевдофазе соответственно, K_s и K_{Nu} – константы связывания субстрата и нуклеофила с мицеллами, V – мольный объем ПАВ, $c_{ПAB}$ – концентрация ПАВ за вычетом ККМ. Согласно (1) значение $k_{2,m} = 0.16$ л/(моль с), $K_s = 97$ л/моль, $K_{Nu} = 19$ л/моль, ККМ-1 = 0.006 моль/л.

В рамках модели Березина максимальное ускорение описывается уравнением

$$(k'_n/k_{2,0})_{\max} = \frac{k_{2,m}}{k_{2,0}} \frac{K_s K_{Nu}}{V(K_s^{1/2} + K_{Nu}^{1/2})^2},$$

где первый сомножитель в правой части отражает влияние на процесс смены микроокружения сольбулизированных реагентов (F_m), а второй – эффект концентрирования реагентов в мицеллярной фазе (F_k) [10]. Рассчитанные значения $F_m = 0.05$ и $F_k = 31$ свидетельствуют о неблагоприятном влиянии смены микроокружения реагентов и о том, что определяющий вклад в каталитический эффект мицелл вносит фактор концентрирования реагентов.

Причиной появления ингибирующего действия мицелл может быть различие в месте локализации субстрата и нуклеофила в агрегатах. Наиболее вероятным местом нахождения сольбулизированного субстрата I является область неглубокого погружения в ядро мицеллы, тогда как молекулы полимера находятся в углеводородной части мицелл. В пользу последнего свидетельствуют данные по изменению оптической плотности комплекса АПЭИ с образующимся в ходе реакции 4-нитрофенолом. Известно, что в присутствии аминов ПНФ образует комплекс с водородной связью и ионную пару, находящихся в равновесии (2) [12]



О реализации указанного равновесия в системе толуол–АПЭИ–ПНФ свидетельствует наличие полос поглощения при 322.6 и 400 нм, а также уменьшение оптической плотности (D) полосы при 322.6 нм и увеличение D полосы при 400 нм с ростом концентрации АПЭИ (табл. 1). В случае перехода обоих сольбулизаторов из толуола в бо-

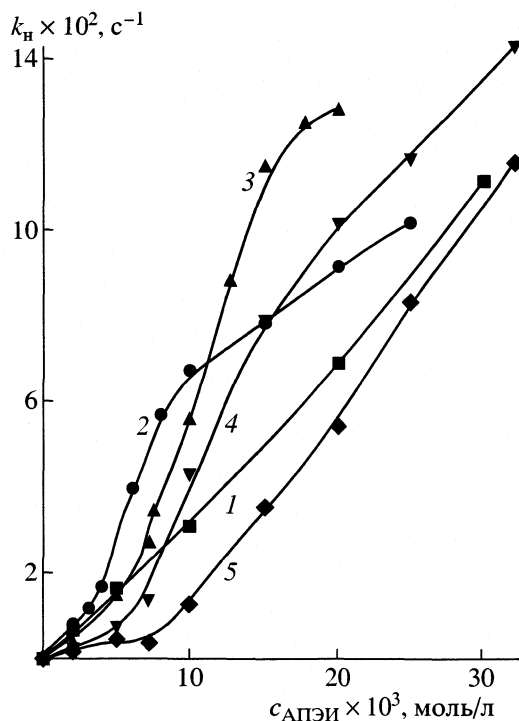


Рис. 3. Зависимости наблюдаемой константы скорости реакции АПЭИ с I в толуольных растворах ПМ от концентрации АПЭИ при 25°C, $c_{ПМ}$ (моль/л): 0 (1), 0.025 (2), 0.08 (3), 0.12 (4), 0.26 (5).

лее полярное ядро мицелл ПМ происходило бы еще большее смещение равновесия (2) в сторону образования ионной пары. Однако увеличение концентрации ПАВ в растворе приводит к обратному явлению – увеличению D полосы поглощения при 322.6 нм и практически полному исчезновению полосы поглощения при 400 нм (табл. 1). Последнее возможно только в случае локализации молекул АПЭИ в гидрофобной области мицелл.

В системах ПАВ–ПЭИ–вода нами изучена кинетика гидролиза субстрата II. Подобно алифатическим аминам, ПЭИ катализирует реакции гидролиза эфиров кислот фосфора по общесосновному механизму [13]. Кроме того в водных растворах ПЭИ при $c_{ПЭИ} > 0.01$ моль/л способен к самоассоциации [14]. На рис. 4 приведена кинетика гидролиза II в водных растворах ПЭИ₁ и ПЭИ₂ в отсутствие ПАВ. Форма кинетических кривых косвенно подтверждает протекание реакции в ассоциированных средах. Варьирование молекулярного веса ПЭИ приводит к существенному изменению реакционной способности соединения II и вида кинетических кривых. В рамках псевдофазной модели [11] показано, что в растворе ПЭИ₁ величина $K_s = 50$ л/моль и $k_m = 5 \times 10^{-4}$ с⁻¹, тогда как для ПЭИ₂ наблюдается резкое увеличение обоих параметров: $K_s = 1600$ л/моль и $k_m = 1.5 \times 10^{-3}$ с⁻¹.

Таблица 1. Оптическая плотность полос поглощения комплекса ПНФ с АПЭИ в толуольных растворах ПМ при 25°C, $d = 1$ см, $c_{\text{ПНФ}} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л

$c_{\text{АПЭИ}},$ моль/л	$D_{322.6 \text{ нм}}$	$D_{400 \text{ нм}}$	$c_{\text{ПМ}},$ моль/л	$D_{322.6 \text{ нм}}$	$D_{400 \text{ нм}}$	$c_{\text{ПМ}},$ моль/л	$D_{322.6 \text{ нм}}$	$D_{400 \text{ нм}}$
0	0.315	0.009	0	0.205	0.744	0.07	0.588	0.086
0.0002	0.318	0.229	0.005	0.246	0.669	0.08	0.602	0.059
0.0005	0.273	0.383	0.010	0.288	0.586	0.10	0.613	0.038
0.001	0.266	0.536	0.015	0.319	0.511	0.12	0.643	0.023
0.002	0.222	0.693	0.020	0.350	0.445	0.15	0.669	0.02
0.005	0.200	0.805	0.025	0.388	0.381	0.19	0.799	0.019
0.01	0.186	0.896	0.03	0.421	0.331	0.23	0.872	–
0.02	0.159	0.907	0.04	0.470	0.244	0.28	0.944	0.016
0.03	0.160	0.967	0.05	0.519	0.172	0.32	1.002	0.014
			0.06	0.555	0.111			

Примечание. Значения $c_{\text{АПЭИ}}$ в системах без ПМ, $c_{\text{ПМ}}$ при $c_{\text{АПЭИ}} = 0.00725$ моль/л.

В системах ПАВ–ПЭИ–вода величина каталитического эффекта ($k_{\text{н}}/k_0$) в значительной степени определяется природой ПАВ. Как видно из рис. 5 и табл. 2, наблюдаемая константа скорости увеличивается в ряду ЦТАБ < ЦДАБ < ЦГАБ. При этом основной вклад в мицеллярный эффект вносит фактор концентрирования реагентов, достигающий в случае ЦГАБ трех порядков (табл. 2).

Мицеллярное микроокружение для всех исследованных ПАВ оказывает негативное влияние на реакционную способность субстрата. Однако именно последний фактор определяет резкое изменение мицеллярного эффекта в изученной серии ПАВ: в ряду ЦТАБ < ЦДАБ < ЦГАБ значение $F_{\text{м}}$ повышается в 30 раз (табл. 2). Увеличение pH с 8.0 до 9.5 в системе ЦТАБ–ПЭИ₁–вода приводит к воз-

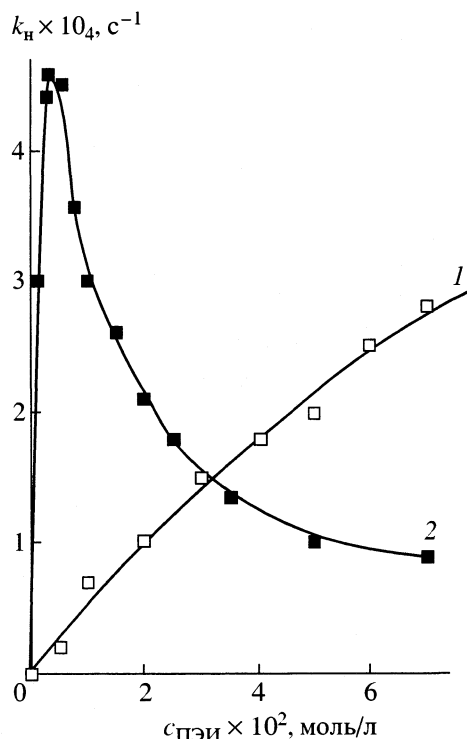


Рис. 4. Зависимости наблюдаемой константы скорости гидролиза II в водном растворе ПЭИ₁ (1) и ПЭИ₂ (2) от концентрации ПЭИ при 25°C, pH 8.0.

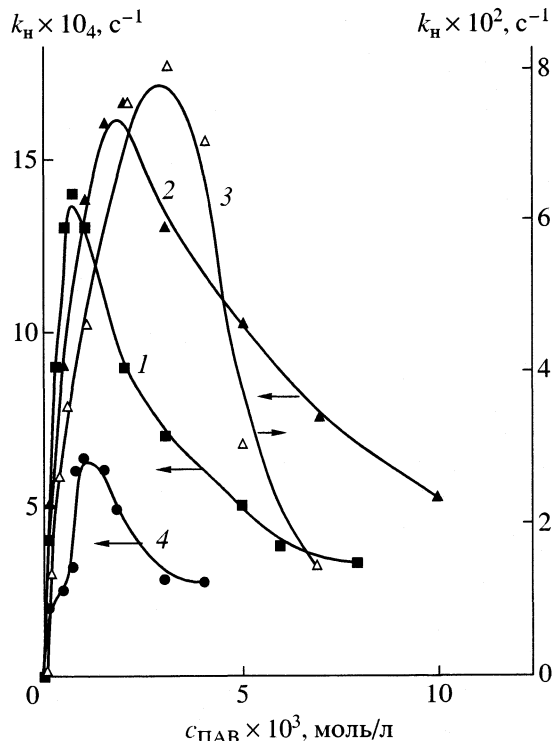


Рис. 5. Зависимости наблюдаемой константы скорости гидролиза II в системе ПАВ–ПЭИ₁–вода от концентрации ЦТАБ (1, 4), ЦДАБ (2), ЦГАБ (3) – при 25°C, $c_{\text{ПЭИ}} = 0.02$ моль/л, pH 9.5 (1, 2, 3), 8.0 (4).

Таблица 2. Параметры мицеллярно катализируемого гидролиза II в системе ПАВ–ПЭИ₁–вода, 25°C, pH 9.5, $c_{\text{ПЭИ}} = 0.02$ моль/л

ПАВ	K_s , л/моль	K_{Nu} , л/моль	$k_{2m} \times 10^4$, л/(моль с)	F_k	F_m
ЦТАБ	2700	430	0.63	900	0.013
ЦДАБ	5420	260	1.4	580	0.03
ЦГАБ	8600	430	23	1070	0.49
ЦТАБ (pH 8.0)	4500	160	0.64	380	0.016

растанию k_n в два раза (рис. 5, табл. 2). Помимо кинетических проявлений, присутствие ПЭИ в водных растворах ПАВ сказывается и на агрегировании самих ПАВ. Количественная обработка экспериментальных зависимостей электропроводности от концентрации ЦТАБ в отсутствие и присутствии ПЭИ₁, приведенных в [15], по моделирующей программе SPRESSP [16] показала, что ПЭИ практически не влияет на ККМ для ЦТАБ $((8-9) \times 10^{-4}$ моль/л), но уменьшает числа агрегации мицелл с $N = 100$ до 50 и 30 в присутствии 0.005 и 0.02 моль/л ПЭИ₁ соответственно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в обращенных и прямых мицеллярных растворах ПАВ–ПЭИ наблюдается катализ, а в неводной среде также и ингибирование процессов нуклеофильного замещения в эфирах кислот фосфора. При этом характер и степень влияния системы на реакцию зависят от количественного соотношения и природы компонентов системы, а также образования смешанных агрегатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-33224) и фирмы Хальдор–Топсе А/О.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brackman J.C., Engberts J.B.F.N. // Chem. Soc. Rev. 1993. V. 22. № 2. P. 85.
2. Тишкова Е.П., Федоров С.Б., Кудрявцева Л.А. и др. // Хим.-фарм. журн. 1989. № 5. С. 592.
3. Бельский В.Е., Новикова Л.С., Кудрявцева Л.А., Иванов Б.Е. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 7. С. 1512.
4. Bunton C.A., Farber S.J., Fendler E.J. // J. Org. Chem. 1968. V. 33. № 1. P. 29.
5. Сердюк А.И., Повх И.Л., Подмарков В.И. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 5. С. 1044.
6. Тишкова Е.П., Кудрявцева Л.А., Захарова Л.Я., Федоров С.Б. // Изв. АН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 4. С. 109.
7. Жильцова Е.П., Кудрявцева Л.А., Шагидуллина Р.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 2. С. 275.
8. Тишкова Е.П., Шагидуллина Р.А., Кудрявцева Л.А. и др. // Там же. 1994. № 12. С. 2134.
9. Сердюк А.И., Кучер Р.В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова думка, 1987. 208 с.
10. Пантин В.И., Левашиов А.В., Мартинек К., Березин И.В. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 5. С. 1194.
11. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // Успехи химии. 1973. Т. 42. Вып. 10. С. 1729.
12. Зугерс-Эйскенс Т., Эйскенс П. // Молекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1984. Т. 2. С. 62.
13. Бакеева Р.Ф., Кудрявцева Л.А., Бельский В.Е., Иванов Б.Е. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 5. С. 1058.
14. Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А., Иванов Б.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 1. С. 336.
15. Kudryavtsev D.B., Bakeeva R.F., Kudryavtseva L.A. et al. // Mendeleev commun. 2000. V. 10. № 5. P. 202.
16. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: КГУ, 1989. 287 с.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.8

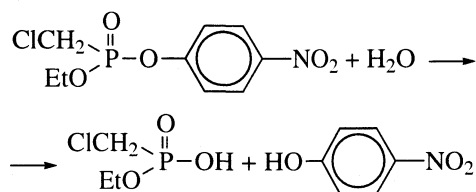
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ
СИСТЕМ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ФОСФОРИЛЬНОЙ ГРУППЫ

© 2002 г. Л. Я. Захарова, Ф. Г. Валеева, А. Р. Ибрагимова, Л. А. Кудрявцева

Российская академия наук, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань
e-mail: vos@iopc.kcn.ru

Показано, что изменение реакционной способности О-*n*-нитрофенил-О-этилхлорметилфосфоната при переходе от индивидуальных мицеллярных растворов к смешанным системам связано с изменением структуры агрегатов, поверхностного потенциала ионных ПАВ, мицеллообразующих свойств системы и относительного вклада факторов концентрирования и мицеллярного микроокружения в каталитический эффект.

Ранее нами исследованы мицеллообразующие свойства индивидуальных ПАВ в водных и этиленгликолевых (ЭГ) растворах и каталитический эффект подобных систем в реакциях нуклеофильного замещения в эфирах кислот фосфора [1, 2]. В настоящее время возрос теоретический и практический интерес к смешанным мицеллярным системам, позволяющим путем варьирования состава раствора регулировать структурные характеристики и каталитический эффект мицеллярных сред [3–5]. В данной работе исследованы мицеллообразующие свойства и каталитическая активность смешанных мицеллярных систем следующего типа: водные бинарные системы цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)–полиэтиленгликоль(10)моноолеат (Brij 97), ЦТАБ–додецилсульфат натрия (ДСН) и ЦТАБ–этиленгликоль (ЭГ)–вода на примере реакции щелочного гидролиза О-этил-О-*n*-нитрофенилхлорметилфосфоната (I):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Субстрат I синтезирован по методике [6]; Brij-97, ДСН и ЦТАБ (“Sigma”) использованы без предварительной очистки; ЭГ марки “ч.” тщательно сушили над сульфатом натрия и дважды перегоняли. Кинетику гидролиза изучали спектрофотометрически на приборе Specord M-400 при 25°C по изменению поглощения *n*-нитрофенола, аналогично [1, 2]. Начальная концентрация субстрата – 5×10^{-5} моль/л. Наблюдаемые константы скорости (k_n) определяли из зависимости $\ln(D_\infty - D) = -k_n t + \text{const}$, где D и D_∞ – оптическая плотность

раствора в момент времени t и по окончании реакции. Значения k_n рассчитывали с использованием метода взвешенных наименьших квадратов. Электропроводность измеряли на кондуктометре CDM-2-d (Дания). Поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца с помощью тензиометра Дю–Нуи при 20°C.

Анализ кинетических данных проводили в рамках псевдофазной модели по уравнению [7]:

$$k'_n = \frac{k_{2, \text{в}} + (k_{2, \text{м}}/V)K_s K_{\text{Nu}} c}{(1 + K_s c)(1 + K_{\text{Nu}} c)}, \quad (1)$$

где k'_n , л/(моль с) – константа скорости второго порядка, полученная при делении k_n на общую концентрацию нуклеофила; $k_{2, \text{в}}$ и $k_{2, \text{м}}$, л/(моль с) – константы скорости второго порядка в водной и мицеллярной фазах соответственно; K_s и K_{Nu} л/моль – константы связывания субстрата и нуклеофила; V , л/моль – мольный объем ПАВ; c , моль/л – концентрация ПАВ за вычетом критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система ЦТАБ–ДСН–вода. В смешанных водных системах, содержащих ионные ПАВ с противоположно заряженными головными группами, могут реализоваться сложные межмолекулярные взаимодействия: электростатические, ван-дер-ваальсовы, гидрофобные, приводящие к формированию различных ассоциатов, таких как катионные структуры, везикулы, смешанные мицеллы и т.д. [4, 8, 9]. На рис. 1 представлены тензиометрические данные для водных растворов индивидуальных детергентов и смешанной системы при соотношении ЦТАБ–ДСН 1 : 1, из которых найдены значения ККМ для индивидуальных растворов и критической концентрации ассоциации (ККА) для смешанных систем, соответствующие

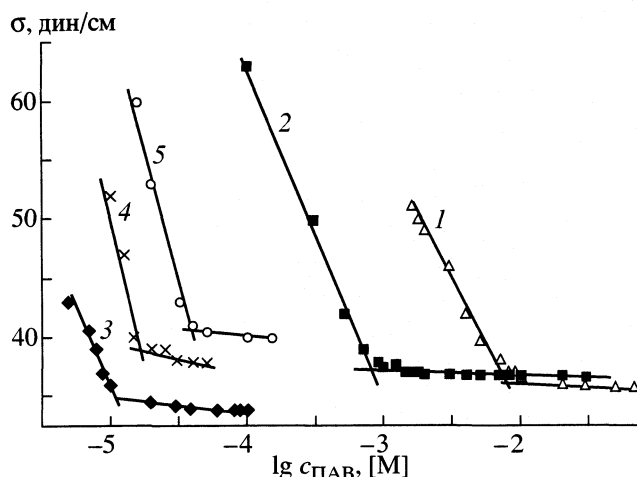


Рис. 1. Зависимости поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от логарифма их концентрации: 1 – ДСН, 2 – ЦТАБ, 3 – ДСН–ЦТАБ (мольное отношение – 1 : 1), 4 – Brij-97, 5 – Brij-97–ЦТАБ (1 : 1), 25°C.

щие точке перегиба на зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации ПАВ.

Величина ККМ для ДСН (0.0085 моль/л) выше, чем для ЦТАБ (0.0087 моль/л), что связано с большей длиной углеводородного радикала последнего. Из рис. 1 видно, что наблюдается значительный синергический эффект (снижение ККА почти на два порядка по сравнению с величиной ККМ для ЦТАБ) при совместном агрегировании указанных детергентов. Величина ККА эквимольного раствора ПАВ составляет 0.000011 моль/л, что значительно ниже значения $\text{ККМ}^* = 0.0015$ моль/л, рассчитанного с использованием уравнения для случая идеального смешивания [10]:

$$1/\text{ККМ}^* = a_1/\text{ККМ}_1 + a_2/\text{ККМ}_2, \quad (2)$$

где a_1 и a_2 – мольная доля неионного и ионного ПАВ в растворе; ККМ^* и ККМ_1 , ККМ_2 – величины ККМ для смешанной системы и индивидуальных ПАВ.

Вероятно, наблюдаемый синергический эффект обусловлен большим благоприятным вкладом электростатических взаимодействий противоположно заряженных амфифилов в энергию Гиббса мицеллообразования. Согласно [4, 8, 9], морфологическая структура ассоциатов, образующихся в растворе противоположно заряженных амфифилов, зависит от нескольких факторов, таких, как молекулярная архитектура ПАВ, близость длины их углеводородных фрагментов, соотношение детергентов. При соотношении ЦТАБ – ДСН 1 : 1 в растворе могут существовать смешанные мицеллы, везикулы, бислои, кристаллические катионные ПАВ. Как показано в [4],

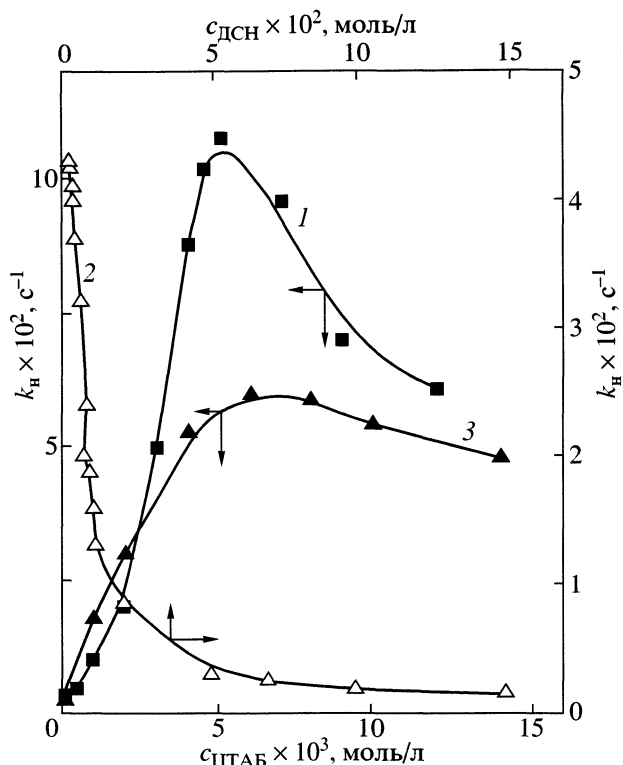


Рис. 2. Зависимости наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза I от концентрации ПАВ: 1 – ЦТАБ, 2 – ДСН, 3 – ЦТАБ–Brij-97 (1 : 1).

поверхностный потенциал при образовании подобных структур практически нейтрализован.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические зависимости для реакции щелочного гидролиза субстрата I в водных растворах индивидуальных ПАВ и их смеси. В мицеллярном растворе ЦТАБ наблюдается увеличение скорости реакции более чем в 20 раз за счет одновременного связывания обоих реагентов мицеллами. В мицеллярных растворах ДСН происходит разобщение реагентов, поскольку субстрат сольбилизируется мицеллами, а гидроксид-ион остается в водной фазе из-за электростатического отталкивания от отрицательно заряженной мицеллярной поверхности. Наблюдаемые процессы обуславливают ингибирование реакции до 30 раз. На рис. 3 показаны зависимости k_n для гидролиза субстрата в смешанных системах ЦТАБ – ДСН – вода от концентрации одного из детергентов при фиксированной концентрации другого ПАВ.

Согласно [4], при значительном избытке одного ПАВ в подобных системах формируются смешанные мицеллы, хотя могут существовать узкие области фазовых диаграмм, соответствующие образованию везикул. Из рис. 3 видно, что влияние добавок ПАВ аналогично эффекту, наблюдаемому при введении электролитов. В случае увеличения концентрации ДСН при фиксированной

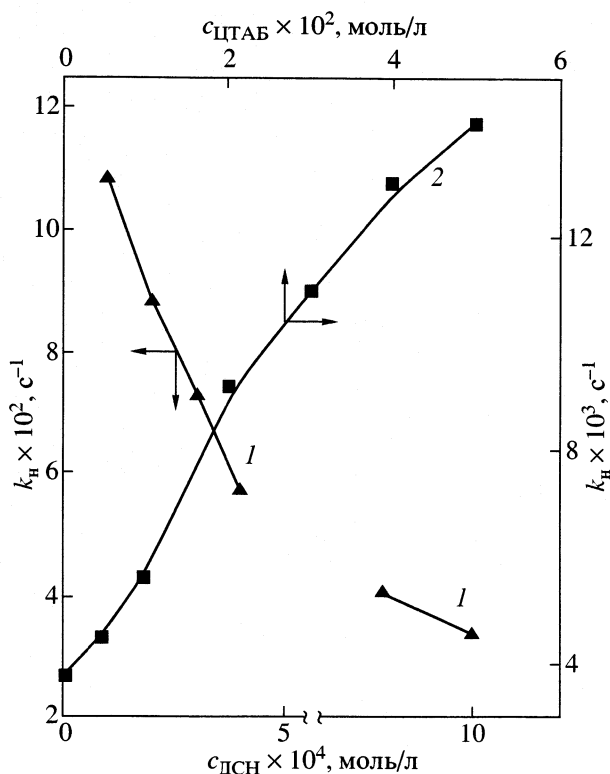


Рис. 3. Зависимости наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза I от концентрации ДСН при постоянной концентрации ЦТАБ равной 0.001 моль/л (1) и от концентрации ЦТАБ при постоянной концентрации ДСН равной 0.05 моль/л (2); 25°C, 0.01 моль/л NaOH.

концентрации ЦТАБ происходит снижение эффективности катализа до точки эквимольного соотношения ПАВ, после которой имеет место ингибирование процесса, вследствие инверсии поверхностного заряда ассоциатов (рис. 3, кривая 1). Противоположный эффект наблюдается при возрастании концентрации ЦТАБ и фиксированной концентрации ДСН (рис. 3, кривая 2). Следует отметить, что в большинстве случаев при эквимольном соотношении детергентов скорость реакции такая же, как в воде ($k_n = 4.0$ л/(моль с)). Такое поведение наблюдается при общей концентрации ПАВ равной 0.002–0.08 моль/л, однако при более высокой общей концентрации детергентов происходит ингибирование гидролиза I в эквимольном растворе ЦТАБ–ДСН.

Таким образом, в смешанных системах ЦТАБ–ДСН может наблюдаться как катализ, так и ингибирование процесса, в зависимости от того, какой детергент находится в избытке. Определяющим фактором, вероятно, является изменение поверхностного потенциала агрегатов, как и в случае добавок органических и неорганических электролитов [11]. Отметим, что при изменении соотношения компонентов в системе, струк-

тура формирующихся агрегатов может изменяться, а также могут одновременно сосуществовать различные типы агрегатов. Как видно из рис. 3, одна из кинетических кривых имеет разрыв, который соответствует области осаждения ПАВ.

Система ЦТАБ–Brij-97–вода. Мицеллообразование неионных ПАВ характеризуется более низкими значениями ККМ по сравнению с ионными детергентами, что связано с неблагоприятным вкладом в энергию мицеллообразования Гиббса последних электростатического отталкивания головных групп [3, 12, 13]. Значение ККМ для ЦТАБ составляет 0.00087 моль/л, а значение ККМ для Brij-97, определенное методом измерения поверхностного натяжения, равно 0.000018 моль/л (рис. 1). Нами проведено тензиометрическое исследование процесса мицеллообразования в смешанной системе ЦТАБ–Brij-97 (мольное соотношение – 1 : 1), и определена ККМ по точке перелома на графике зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ (рис. 1). Полученное значение ККМ (0.00031 моль/л) близко к величине ККМ* (0.00036 моль/л), рассчитанной по (2) для случая идеального смешивания.

В рамках кинетического эксперимента измерена зависимость наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза I от концентрации ПАВ. Как отмечено выше, в мицеллярном растворе ЦТАБ наблюдается ускорение реакции в 20–25 раз (рис. 2). В мицеллярном растворе неионного ПАВ Brij-97 скорость реакции не изменяется. На рис. 2 представлены кинетические данные для реакции гидролиза I в смешанной мицеллярной системе ЦТАБ–Brij-97 в виде зависимости k_n – $c_{\text{ПАВ}}$ при фиксированном мольном отношении ЦТАБ–Brij-97 (1 : 1). Как следует из рис. 2, в смешанных мицеллах наблюдается снижение каталитического эффекта по сравнению с мицеллами ЦТАБ почти в 2 раза. Причиной этого могло бы явиться уменьшение связывания нуклеофила, вследствие падения поверхностного потенциала смешанных мицелл [5]. Однако расчеты показывают (таблица), что K_{Nu} в бинарной системе выше, чем в мицеллах ЦТАБ. Анализ кинетических данных с использованием (1) приводит к выводу, что снижение катализа в системе ЦТАБ–Brij-97 – вода обусловлено усилением негативного влияния мицеллярного микроокружения на переходное состояние реакции в смешанных системах по сравнению с таковым в мицеллах ЦТАБ (таблица).

Система ЦТАБ–ЭГ–вода. Новой областью исследования является мицеллообразование и каталитических реакций в растворах ПАВ в неводных полярных растворителях [14–16]. На рис. 4 представлены кондуктометрические данные для растворов ЦТАБ в ЭГ и смеси ЭГ–вода (1 : 1 по объему). Сольвофобный эффект в растворах ЭГ и его смеси с водой выражен значительно слабее,

Результаты количественного анализа кинетических данных по (1)

Система	$k_{2,в}$, л/(моль с)	$(k_n/k_v)_{\max}$	K_s , л/моль	K_{Nu} , л/моль	$k_{2,м}$, л/(моль с)	F_k	F_m
ЦТАБ–вода	4.0	23.0	593	69	0.62	127.5	0.16
ЦТАБ–Brij-97–вода	4.0	14.0	990	105	0.25	210	0.065
ЦТАБ–ЭГ–вода	0.42	51	190	2.2	3.2	6.7	7.2

Примечание. Величины F_k и F_m рассчитаны с использованием уравнения $(k_n/k_v)_{\max} = \frac{k_{2,м}}{k_{2,в}} \frac{K_s K_{Nu}}{V(K_s^{1/2} + K_{Nu}^{1/2})^2}$. В правой части – величина

максимального ускорения реакции, равного отношению наблюдаемой константы скорости (k_n) и константы скорости псевдопервого порядка в воде (k_v). Первый множитель в правой части выражает влияние на реакционную способность мицеллярного микроокружения (F_m), а второй – эффект концентрирования реагентов в мицеллах (F_k).

чем в воде, в связи с чем мицеллообразование в подобных растворах сдвинуто в область более высоких концентраций ПАВ, а процесс агрегирования протекает менее кооперативно [14]. Данные рис. 4 подтверждают вышеизложенное: ККМ для ЦТАБ в ЭГ (0.035 моль/л) значительно выше, чем в воде, а при соотношении ЭГ–вода 1 : 1 (об.) составляет 0.0051 моль/л.

Кинетические данные для реакции гидролиза I в системе ЦТАБ–ЭГ – вода приведены на рис. 5. Оптимальные концентрации NaOH и ЦТАБ в системе ЦТАБ–вода (рис. 2) составляют 0.001 и 0.005 моль/л соответственно. В системе ЦТАБ–ЭГ–вода происходит значительное снижение эффективности процесса мицеллообразования ЦТАБ и реакционной способности субстрата, вследствие чего для достижения таких же значений k_n , как в воде, требуются на порядок более высокие концентрации ЦТАБ и щелочи (рис. 5). Анализ

кинетических данных с использованием (1) (таблица) показывает, что в исследуемой системе происходит снижение констант связывания обоих реагентов по сравнению с системой ЦТАБ–вода, однако отмечено благоприятное влияние мицеллярного микроокружения, так что наблюдается примерно одинаковый положительный вклад факторов концентрирования и мицеллярного микроокружения в каталитический эффект.

Таким образом, в работе исследованы мицеллообразующие свойства и каталитический эффект поликомпонентных супрамолекулярных систем. Актуальность темы обусловлена как практической привлекательностью нанотехнологий на основе смешанных систем, так и значительным

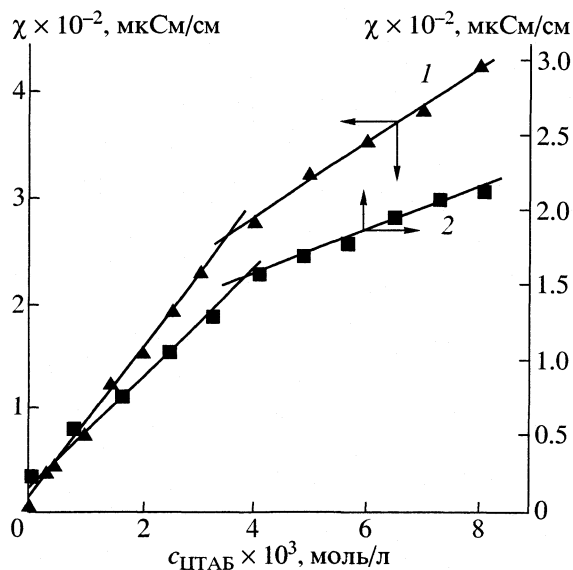


Рис. 4. Зависимости электропроводности систем ЦТАБ–ЭГ (1) и ЦТАБ–ЭГ–вода при соотношении вода–ЭГ 1 : 1 по объему (2), 35°C.

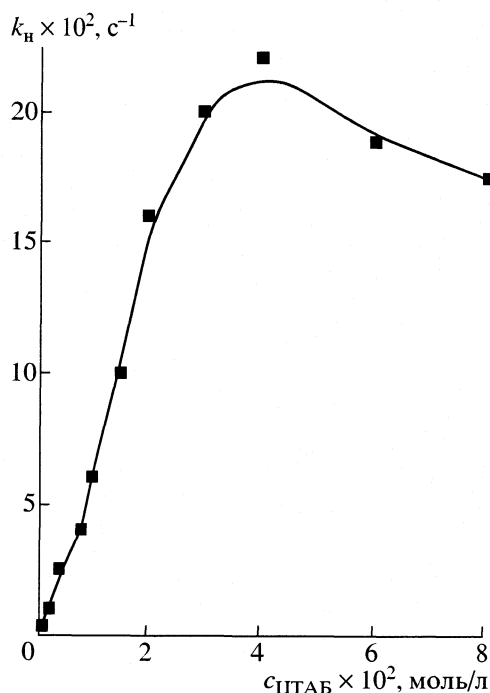


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза I от концентрации ЦТАБ в системе ЦТАБ–ЭГ–вода, 25°C, 0.01 M NaOH.

теоретическим интересом к малоисследованной области межмолекулярных взаимодействий, самоассоциации, солюбилизации и реакционной способности в смешанных растворах. Показано, что причины изменения реакционной способности при переходе от индивидуальных к смешанным системам различны для каждой из трех исследованных композиций. В случае системы ЦТАБ–ДСН–вода снижение эффективности катализа (или ингибирования) связано с падением поверхностного потенциала в смешанных агрегатах и изменением их структуры. Основным фактором, вызывающим уменьшение реакционной способности в системе ЦТАБ–Brj-97–вода, является более негативное влияние микроокружения реагентов по сравнению с индивидуальными мицеллами ЦТАБ. В системе ЦТАБ–ЭГ–вода изменение природы мицеллообразования (резкое увеличение ККМ, плавный переход от молекулярных к мицеллярным растворам) приводит к изменению механизма катализа. В данной системе отмечен одинаковый позитивный вклад факторов концентрирования и мицеллярного микроокружения в каталитический эффект.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-33222).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zakharova L.Ya., Shagidulina R.A., Valeeva F.G., Kudryavtseva L.A. // *Mendeleev Commun.* 1999. V. 9. № 5. P. 201.
2. Zakharova L.Y., Valeeva F.G., Kudryavtseva L.A., Kononov A.I. // *Ibid.* 2000. V. 10. № 6. P. 241.
3. Blankschtein D. // *Langmuir*. 1998. V. 14. № 25. P. 7166.
4. Tomasic V., Stefanic I., Filipovic-Vincekovic N. // *Colloid Polym. Sci.* 1999. V. 277. P. 153.
5. Hobson R., Grieser F., Healy T.W. // *J. Phys.* 1994. V. 98. № 1. P. 274.
6. Бельский В.Е., Кудрявцева Л.А., Ильина О.М., Иванов Б.Е. // *Журн. орг. химии*. 1970. Т. 49. Вып. 11. С. 2470.
7. Martinek K., Yatsimirsky A.K., Levashov A.V., Beresin I.V. // *Micellization, solubilization, and microemulsions*./Ed. by K.L. Mittal. N.Y.; L.: Plenum Press, 1977. V. 2. P. 489.
8. Cui Z.-G., Canselier J.P. // *Colloid Polym. Sci.* 2001. V. 279. P. 259.
9. Yacilla M.T., Herrington K.L., Brasher L.L. et al. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 14. P. 5874.
10. Rubingh D.N. // *Solution Chemistry of Surfactants*./Ed. by K.L. Mittal. N.Y.; L.: Plenum Press, 1979. V. 1. P. 337.
11. Захарова Л.Я., Кудрявцева Л.А., Коновалов А.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1998. № 10. С. 1922.
12. Bergström M., Eriksson J.C. // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 18. P. 7173.
13. Bakshi M.S. // *Colloid. Polym. Sci.* 2000. V. 278. № 6. P. 524.
14. Nagarajan R., Wang C.C. // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 178. P. 471.
15. Binana-Limbele W., Zana R. // *Colloid Polymer Sci.* 1989. V. 267. P. 440.
16. Schubert K.V., Busse G., Strey R., Kahlweit M. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 248.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 532.6:546.22

УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ И МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

© 2002 г. В. М. Самсонов

Тверской государственный университет

Рассмотрены системы, представляющие собой совокупность “малых объектов”, находящихся в гомогенной среде. Установлен количественный критерий, позволяющий разграничивать гетерогенные высокодисперсные системы и системы которые являются микрогетерогенными на структурном уровне, но гомогенными с точки зрения термодинамики. Показано, что метод поверхностных фаз Гиббса может быть распространен на высокодисперсные и микрогетерогенные системы, если удельная поверхностная энергия Гиббса рассматривается как функция радиуса малого объекта; в некоторых случаях (например для нанокристалла и малого объекта цилиндрической формы) помимо разделяющих поверхностей необходимо ввести в рассмотрение линейные и точечные неавтономные фазы.

Одно из основных положений классической термодинамики сводится к тому, что термодинамический подход применим лишь к макросистемам, т.е. системам, содержащим большое число молекул, атомов, ионов [1, 2]. Как известно, в жидких фазах нередко возникает микрогетерогенность – неоднородность на атомно-молекулярном уровне, проявляющаяся в образовании молекулярных агломератов, кластеров или флуктуаций, причем в двухкомпонентных и более сложных системах состав этих образований может существенно отличаться от состава среды, в которой они находятся, но это не считается препятствием для применения термодинамического подхода. Иная ситуация возникает в дисперсных системах, состоящих из двух или большего числа фаз, причем по крайней мере одна из этих фаз представлена “частицами” – их называют еще “фазовыми частицами”, – размеры которых малы (обычно порядка микрона или долей микрона), но существенно превышают размеры молекул, и химический состав этих “частиц” качественно отличается от химического состава среды, в которой они находятся. Поскольку термин “частица” и в физике, и в химии используется в очень различных значениях, мы в этом случае предпочитаем говорить о “малых объектах” (или микрообъектах), которые могут быть малыми каплями или малыми твердыми объектами. Применение классической термодинамики к отдельным малым объектам и к системам таких объектов требует особого обоснования.

Для ясности необходимо хотя бы ориентировочно определить верхний и нижний пределы размера малых объектов (очевидно, что эти пределы зависят от химической природы фазовых частиц). Верхний предел, при котором дисперсную систему еще можно рассматривать как еди-

ную макроскопически однородную среду, определяется отсутствием размерных эффектов, таких, например, как влияние размера малых объектов на эффективное поверхностное натяжение или температуру плавления диспергированной фазы. В настоящей работе нас главным образом будет интересовать нижний предел размера малых объектов, при котором они еще могут рассматриваться как отделенные друг от друга части (“частицы”) одной массивной фазы.

Как отмечает А.И. Русанов [3], дисперсная система в целом вполне отвечает определению термодинамической макросистемы, даже если отдельно взятый малый объект содержит лишь 100–1000 молекул. В общем случае термодинамика должна применяться не к отдельному малому объекту, а к дисперсной системе в целом. При малой концентрации объектов взаимодействием между ними можно пренебречь, и рассмотрение системы сводится к рассмотрению отдельного малого объекта вместе с некоторой областью окружающей его среды. Именно этому случаю посвящена настоящая работа.

Применение термодинамики к дисперсным системам осложняется тем, что в физической и коллоидной химии отсутствует единая терминология и классификация дисперсных систем по характерному размеру отвечающих им малых объектов. Например, в [4] дисперсные системы подразделяются на грубо- и высокодисперсные, причем подразумевается, что в обоих случаях речь идет о “фазовых частицах”. В [5] используется термин “микрогетерогенные системы” применительно к таким системам, “частицы которых хорошо видны в микроскоп”. Системы же, частицы которых нельзя увидеть в микроскопе, в [5] названы “ультрамикрогетерогенными”. В [6] к микрогетероген-

ным относятся системы, представленные малыми объектами с линейными размерами $\sim 10^{-2}$ –1 мкм. Хотя выбор указанного диапазона размеров авторами не обосновывается, заслуживает внимания высказанная в [6] идея о том, что микрогетерогенные системы занимают промежуточное положение между гомогенными (с макроскопической точки зрения) и гетерогенными системами.

В настоящей работе под микрогетерогенными системами понимаются системы, которые, вследствие очень высокой степени дисперсности, являются гомогенными с термодинамической точки зрения, сохраняя, тем не менее, гетерогенность на структурном уровне. Иными словами, соответствующие таким системам малые объекты уже не могут рассматриваться в качестве самостоятельной термодинамической фазы. В противном случае систему будем называть высокодисперсной. Установление количественного критерия, позволяющего разграничить высокодисперсные и микрогетерогенные системы, является одной из целей данной работы.

Проблема применимости термодинамики к высокодисперсным и микрогетерогенным системам, в частности распространения на них (с определенными коррективами) уже разработанных подходов (термодинамики поверхностных фаз Гиббса, термодинамики зарождения новой фазы, термодинамики смачивания) является до сих пор нерешенной, хотя она представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Существенный вклад в ее решение внесли работы Дж.В. Гиббса [7], Р. Толмена [8], Т. Хилла [9], А.И. Русанова [3] и Л.М. Щербакова [10].

Эти подходы можно объединить в два основных направления. Первое из них связано с исследованием влияния кривизны поверхности разрыва на величину поверхностного натяжения (поправки на кривизну поверхности к поверхностному натяжению). Начало этому направлению было положено еще Гиббсом [7], который пришел к заключению, что поверхностное натяжение (γ) и радиус кривизны границы раздела (R) изменяются в одном и том же направлении. В развитие подхода, намеченного Гиббсом, Р. Толмен [8] вывел уравнение $\gamma/\gamma_\infty = 1 + 2\delta/R_s^{-1}$, где γ_∞ – значение поверхностного натяжения для плоской поверхности, R_s – радиус поверхности натяжения, $\delta > 0$ – расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы раздела. Таким образом, порядок величины параметра δ , называемого толмевской длиной, должен соответствовать эффективному молекулярному диаметру a . Следует отметить, что применимость формулы Толмена к малым каплям, радиус которых сравним с эффективным молекулярным размером, не является

обоснованным теоретически, а при $R \gg \delta$ формула Толмена может быть переписана в виде $\gamma/\gamma_\infty = 1 - 2\delta/R$. Для малых R в [3] получена асимптотическая линейная зависимость

$$\gamma = KR, \quad (1)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Второе направление термодинамики малых объектов (метод ансамблей Хилла [9]) предполагает отказ от использования понятия поверхностного натяжения применительно к малому объекту. По этой и некоторым другим причинам практическое применение данного подхода связано с рядом трудностей принципиального характера. В [10] предпринята попытка объединения указанных выше двух направлений, т.е. разработки более последовательного термодинамического подхода к высокодисперсным системам, сочетающего черты методологий Гиббса и Хилла. Свой подход Л.И. Щербаков назвал общей теорией капиллярных эффектов II рода [10]. В рамках этого подхода, вместо непосредственного нахождения поверхностного натяжения находятся более адекватные малому объекту энергетические характеристики: весь избыток энергии Гиббса Ψ (или другой характеристической функции) по сравнению с энергией Гиббса области массивной фазы с тем же числом молекул. Конкретизация радиуса малого объекта (R) позволяет легко найти эффективную удельную энергию Гиббса $\sigma(R) = \Psi/4\pi R^2$, совпадающую для эквимолекулярной разделяющей поверхности с поверхностным натяжением $\gamma(R)$. По Л.М. Щербакову, капиллярные эффекты первого рода отвечают члену $\Psi_\infty = \sigma_\infty A = \sigma_\infty 4\pi R^2$, пропорциональному площади межфазной поверхности. Эффекты же, обусловленные дополнительной энергией (и сводящиеся к зависимости σ от R), он назвал капиллярными эффектами II рода. Отмечая существенный вклад, внесенный Л.М. Щербаковым в разработку термодинамики малых объектов, следует, тем не менее, отметить, что им был рассмотрен лишь случай малых сферических капель радиуса $R \gg a$, т.е. случай высокодисперсной системы типа аэрозоля.

Таким образом, можно заключить, что к настоящему времени феноменологическая и статистическая термодинамика высокодисперсных и, тем более, микрогетерогенных систем является недостаточно разработанной.

Распространение метода поверхностных фаз Гиббса на высокодисперсные системы. В развитие подхода Л.М. Щербакова [10], в большинстве случаев при термодинамическом описании малого объекта целесообразно ввести в рассмотрение избыточную энергию Гиббса системы Ψ , определяемую как разность между ее энергией Гельмгольца F и энергией Гельмгольца F_0 того же числа молекул соответствующей массивной фазы

(материнской фазы по Русанову [3]). Более общая концепция соответствует представлению о “фазе отсчета” или “фазе сравнения” (“reference phase”). Последняя может быть введена в рассмотрение даже в том случае, когда для малого объекта характерна достаточно сложная внутренняя архитектура и специфические межмолекулярные взаимодействия, не свойственные массивной фазе того же вещества.

Используя термодинамическую теорию возмущений [11, 12], избыточную энергию Гиббса Ψ системы (в простейшем случае – отдельного малого объекта) можно найти как среднее значение $\langle U \rangle_0$ энергии возмущения, найденной по невозмущенному распределению Гиббса $\Psi = F - F_0 = \langle U \rangle_0$. Окончательное выражение для расчета избыточной энергии Гиббса малого объекта при температуре, много меньшей критической, имеет вид:

$$\Psi = -(1/2)n_{\infty}^2 I, \quad (2)$$

где n_{∞} – плотность числа частиц в массивной фазе сравнения, $I = \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 g_0(r) \Phi(r)$. Здесь V_1 – объем малого объекта, выделенного в массивной фазе сравнения, V_2 – произвольный объем окружающей его массивной фазы, выбираемый с учетом радиуса действия парного потенциала $\Phi(r)$, $g_0(r)$ – радиальная функция распределения в невозмущенной массивной фазе. Результаты расчетов удельной поверхностной энергии Гиббса $\sigma(R)$ для малых капель различных по природе жидкостей, включая простой леннард-джонсовский флюид, полимерные и металлические расплавы, показывают [13, 14], что в достаточно хорошем приближении зависимость σ от R можно представить в виде

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, & \text{при } R \leq R_c \\ \sigma_{\infty}, & \text{при } R > R_c, \end{cases} \quad (3)$$

т.е. при радиусах R , меньших или равных некоторому характерному (критическому) значению R_c , составляющему от 2 до 10 нм, поверхностное натяжение $\sigma(R)$ описывается линейной формулой Русанова (1), а при $R > R_c$ практически совпадает с предельным значением σ_{∞} , отвечающим $R \rightarrow \infty$, т.е. плоской макроскопической границе раздела (рис. 1).

О количественном критерии разграничения между высокодисперсными гетерогенными и микрогетерогенными системами. Именно критический радиус малого объекта (R_c) соответствует, очевидно, границе между высокодисперсной двухфазной системой и микрогетерогенной однофазной. Действительно, равенство $\sigma(R) = \sigma_{\infty}$ ($R > R_c$) означает, что в этом диапазоне размеров в малом объекте можно выделить внутреннюю область, отвечающую по структуре и характеру межмолекулярного

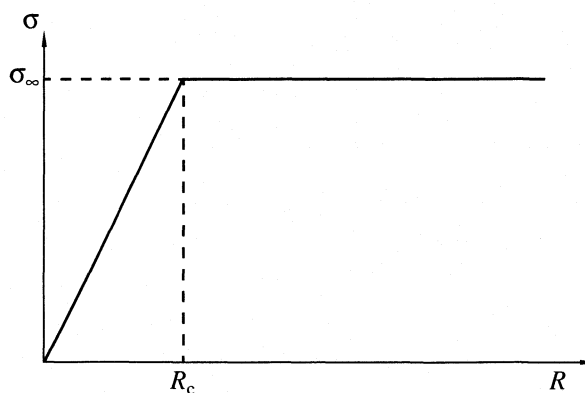


Рис. 1. Вид зависимости удельной энергии Гиббса (σ) от радиуса малого объекта (R).

взаимодействия массивной фазе сравнения, и границу раздела, характеризующую, в достаточно хорошем приближении, макроскопическим значением поверхностного натяжения σ_{∞} . Иными словами при $R > R_c$ малый объект представляет самостоятельную термодинамическую фазу. Этот случай отвечает высокодисперсной гетерогенной (двухфазной) системе.

Резкий спад $\sigma(R)$ при $R \leq R_c$ означает, что в соответствующем малом объекте уже нельзя выделить объемную область, отвечающую по структуре и энергии межмолекулярного взаимодействия массивной фазе сравнения, и переходный слой (границу раздела). Соответственно, термодинамическая система, в которой средний размер малых объектов не превышает R_c , является, с точки зрения классической термодинамики, гомогенной. В частности теряют смысл понятие фазового давления внутри столь малого объекта и макроскопического поверхностного натяжения. Характерный радиус R_c должен соответствовать радиусу корреляционной полости в массивной фазе сравнения, совпадающему, в первом приближении, с радиусом действия парного потенциала.

Переход от высокодисперсной микрогетерогенной системы как фазовый переход второго рода. Переход двухфазной гетерогенной системы в однофазную гомогенную при $R = R_c$ можно интерпретировать как специфический фазовый переход второго рода, для которого управляющим параметром является не температура (как это обычно имеет место [3]), а размер (радиус) малого объекта. Действительно, учитывая, что интеграл I в (2) слабо зависит от температуры T , для избыточной энтропии системы $S^{(ex)} = -\partial\Psi/\partial T$ находим

$$S^{(ex)}(R) = 2\alpha_p \Psi(R), \quad (4)$$

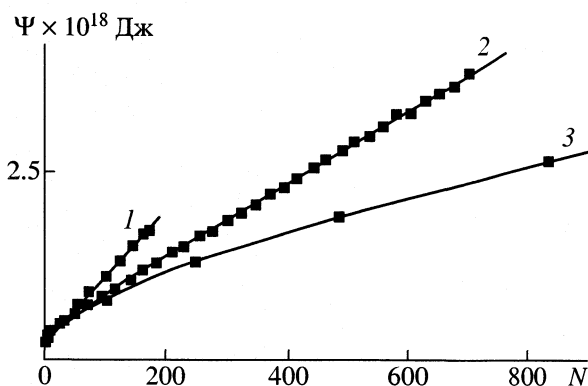


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса малых объектов различной формы от числа молекул: 1 и 2 – цилиндр радиуса $r = a$ и $2a$ соответственно, 3 – сфера.

где $\alpha_p = -n_\infty^{-1}(\partial n_\infty / \partial T)_p$ – изобарический коэффициент термического расширения массивной фазы сравнения. При сравнительно малых давлениях p в парогазовой дисперсионной среде величина α_p практически совпадает с соответствующим коэффициентом на линии насыщения. Для удельной (в расчете на единицу площади малого объекта) избыточной энтропии $\eta = S^{(ex)}/4\pi R^2$ имеем

$$\eta(R) = 2\alpha_p \sigma(R). \quad (5)$$

Предельному случаю $R \rightarrow \infty$ отвечает соотношение $\eta_\infty = 2\alpha_p \sigma_\infty$, которое удовлетворительно согласуется с оценками по формуле $\eta_\infty = -d\sigma_\infty/dT$, связывающей удельную избыточную энтропию с температурной производной от поверхностного натяжения. Согласно (5), зависимость $\eta(R)$ имеет тот же вид, что и зависимость $\sigma(R)$, причем переход к линейному участку $\eta(R) \sim R$ наблюдается при том же значении R_c . Таким образом, сама избыточная энтропия $\eta(R)$ скачка при $R = R_c$ не имеет, но ее производная $d\eta/dR$ испытывает скачок.

Проблема применения термодинамики к полидисперсным системам и малым объектам несферической формы. Рассмотрение полидисперсной системы может быть сведено к рассмотрению монодисперсной системы с некоторым эффективным радиусом микрочастиц введением адекватно выбранных функций распределения.

Необходимо также принять во внимание, что энергия межмолекулярного взаимодействия и, соответственно, все термодинамические характеристические функции будут зависеть не только от размера, но и от формы малых объектов. Если отклонение от сферической формы не является выраженным (соответствующий количественный критерий мы планируем исследовать в дальнейшем), то термодинамику дисперсных систем с объектами несферической формы можно свести к термодинамике малых сферических частиц введением

адекватно определенного фактора асферичности. В частности, последний можно определить как отношение полной площади поверхности малого объекта к площади равновеликого по объему шара.

Подход, связанный с введением в рассмотрение фактора асферичности не является универсальным. С фундаментальной точки зрения и в связи с возможностью приложений в наноэлектронике, представляет интерес случай цилиндрического малого объекта. При длине цилиндрического объекта, много большей его радиуса ($L \gg r$), использование фактора асферичности становится физически неадекватным. Более корректной термодинамической моделью такого объекта является линейная фаза ограниченной длины L . Избыточная энергия Гиббса (Ψ) цилиндрического объекта может быть представлена как сумма линейного и двух торцевых вкладов:

$$\Psi = \kappa L + 2\xi, \quad (6)$$

где κ – удельная линейная энергия Гиббса, ξ – торцевая энергия Гиббса (энергия точечной неавтономной фазы, моделирующей торец малого объекта)¹. Избыточная энергия Гиббса (Ψ) цилиндрического малого объекта рассчитана нами на основе термодинамической теории возмущений. Результаты расчетов представлены на рис. 2. Как и следовало ожидать, величина Ψ увеличивается при переходе от сферического объекта к цилиндрическому, однако при уменьшении числа молекул N , содержащихся в малом объекте, это различие уменьшается. Примечательно также, что для цилиндрических объектов энергия Гиббса Ψ пропорциональна числу молекул N , а следовательно и длине трубки L . Линейная зависимость Ψ от L свидетельствует об адекватности выбранной нами термодинамической модели. Результаты расчетов удельной линейной энергии Гиббса (κ) и торцевой энергии (ξ) цилиндрических объектов различного радиуса таковы:

$$\kappa = 9.5 \times 10^{-11} \text{ Дж/м},$$

$$\xi = 1.1 \times 10^{-20} \text{ Дж при } r = 1;$$

$$\kappa = 2.1 \times 10^{-10} \text{ Дж/м},$$

$$\xi = 7.0 \times 10^{-20} \text{ Дж при } r = 2.$$

На основании результатов проведенных расчетов можно отметить следующее. Удельная линейная энергия Гиббса цилиндрического объекта положительна ($\kappa > 0$). Это означает, что данная форма не является термодинамически устойчивой. Этот результат согласуется с выводом о невозможности

¹ Необходимость в некоторых случаях введения в рассмотрение точечных неавтономных фаз для адекватного термодинамического описания гетерогенных систем обсуждалась ранее в работе Русанова [15] и в наших работах [16, 17].

ти существования стабильных фаз в одномерных системах (теорема Ландау–Пайерлса [11, с. 602]). При $L \sim 1$ нм значение $\kappa L \sim (10^{-20} - 10^{-19})$ Дж, т.е. κL имеет тот же порядок величины, что и ξ . Однако уже при $L \sim 10$ нм величина $\kappa L \gg 2\xi$ и $\Psi \approx \kappa L$, т.е. торцевыми вкладками можно пренебречь. По модулю найденные нами значения κ совпадают с теоретическими и экспериментальными данными для периметра смачивания, а также для границы между ньютоновской черной пленкой и массивной жидкостью [18, 19]. Этот результат не имеет пока какой-либо адекватной теоретической интерпретации.

Таким образом, при учете размерной зависимости эффективного поверхностного натяжения (удельной поверхностной энергии Гиббса), возможно единое термодинамическое описание двухфазных высокодисперсных гетерогенных и микрогетерогенных систем. Последние, с термодинамической точки зрения, являются гомогенными, но сохраняют гетерогенность на структурном уровне. Распространение метода поверхностных фаз Гиббса на малые объекты связано с введением в рассмотрение неавтономных поверхностных, линейных и точечных фаз, между которыми распределяется избыточная энергия Гиббса.

Автор выражает признательность за дискуссию П.М. Зоркому, Г.А. Мартынову, Ю.И. Наберухину и А.Л. Шимкевичу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М., Л.: Гос. науч.-технич. изд-во хим. лит., 1953. С. 9.
2. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. школа, 1978.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
4. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982.
5. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. С. 15.
6. Щербаков Л.М., Горохов В.М. и др. Микрогетерогенные системы: Статистическая термодинамика и модельные эксперименты. Препринт Института теоретической физики ИТФ-85-151Р. Киев, 1986.
7. Гиббс Дж. Термодинамические работы. М.; Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 303.
8. Tolman R.S. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 2. P. 333.
9. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. N.Y., Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publishers. 1963.
10. Щербаков Л.М. Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. 17 с.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1995.
12. Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1978.
13. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Базулев А.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1971.
14. Samsonov V.M., Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V. // Colloids and Surfaces. 1999. V. 160. Issue 2. P. 117.
15. Русанов А.И. // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин: Изд. КГУ, 1989.
16. Щербаков Л.М., Самсонов В.М., Новоселов А.Р. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 459.
17. Щербаков Л.М., Самсонов В.Н. // Коллоидн. журн. 1991. Т. 53. № 1. С. 172.
18. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. С. 377.
19. Зорин З.М., Коларов Т. // Коллоидн. журн. 1980. Т. 42. № 6. С. 1075.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 532.6:546.22

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ПРИ РАСТЕКАНИИ МАЛЫХ КАПЕЛЬ ПО МИКРОГЕТЕРОГЕННЫМ ПОДЛОЖКАМ

© 2002 г. В. М. Самсонов, В. В. Дронников, С. Д. Муравьев

Тверской государственный университет

На основе методов компьютерного моделирования (Монте-Карло и изотермической молекулярной динамики) исследована структура конечных конфигураций, формирующихся в результате растекания нанометровых капель простого леннард-джонсовского флюида, полимерных расплавов и расплава алюминия по однородной и структурированной поверхности твердого тела. Рассмотрено влияние мезонеоднородности подложки (полосы и включения, различающиеся значением относительного энергетического параметра), а также исходного размера малых капель на процесс образования наноструктур.

Явление растекания имеет непосредственное отношение к ряду фундаментальных и прикладных проблем физики и физической химии [1, 2]. Одной из них является проблема молекулярного дизайна наноструктур на поверхности твердого тела [3]. Очевидно, что создание таких нанообъектов (в частности, рабочих элементов современной наноэлектроники) может основываться на различных подходах: 1) направленный синтез, 2) использование высокоточного инструмента типа иглы атомного силового микроскопа, 3) создание условий для самоорганизации нанометровых объектов, находящихся в поле твердой поверхности. Методы компьютерного моделирования являются весьма многообещающими как дополнение к лабораторным экспериментам в рамках каждого из упомянутых выше направлений.

Атомная силовая микроскопия используется обычно для визуализации достаточно жестких нанометровых структур. Как отмечалось нами в [4], перспективным является объединение двух последних из указанных выше направлений, т.е. использование острия для управления процессом эволюции наночастиц в поле твердой поверхности. В пространстве между подложкой и острием процесс растекания микрокапли конкурирует с притяжением со стороны иглы. Наши компьютерные эксперименты показали, что игла может оказывать заметное влияние на микрокаплю, препятствуя ее растеканию [4]. Следует также отметить, что температура плавления малых объектов может существенно понижаться по сравнению с температурой фазового перехода макротела [5]. Таким образом, как при наличии, так и в отсутствие острия необходимо учитывать возможную текучесть наночастиц даже при низких температурах, отвечающих твердому состоянию соответствующей массивной фазы.

Интерес к статике и динамике растекания существенно возрос в 90-е годы в связи с примечательными результатами эллипсометрических экспериментов по смачиванию твердых поверхностей малыми каплями полимерных жидкостей [6–8]. Имеется в виду растекание квазипланарных дискообразных капель (несколько десятков нанометров высотой и несколько миллиметров в диаметре) таких нелетучих полимерных жидкостей как полидиметилсилоксаны (ПДМС) и др. Результаты указанных экспериментов стимулировали ряд работ, посвященных компьютерному моделированию растекания микрокапель [9–13]. Так, в [14] моделировалось растекание смеси мономер–тетрамер. Теми же авторами [15] исследовалась зависимость кинетики растекания от степени полимеризации p ($p = 2, 4, 8$). Наши программы, основанные на динамической версии метода Монте-Карло и изотермической молекулярной динамике [2, 12, 13] позволяют моделировать микрокапли, содержащие до 5000 сферических молекул или взаимодействующих центров полимерных цепей со степенью полимеризации $p \leq 100$. Наши работы [16, 17] посвящены моделированию растекания нанометровых капель металлических расплавов.

*Моделирование структурообразования
при растекании малых капель алюминия
по неоднородной поверхности
на основе метода Монте-Карло*

Дискретная (атомная) структура подложки является фактором, препятствующим полному смачиванию подложки с относительным энергетическим параметром ϵ_s^* , меньшим единицы. Кроме того, дискретность подложки стимулирует процессы кристаллизации в растекающейся капле, в

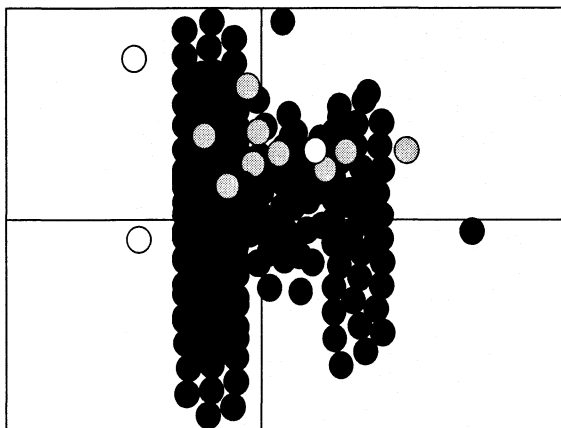


Рис. 1. Конечная конфигурация малой капли алюминия начального приведенного радиуса $R_0^* = R_0/a = 4$ (a – эффективный ионный диаметр) после растекания по полосчатой подложке. Вид сверху.

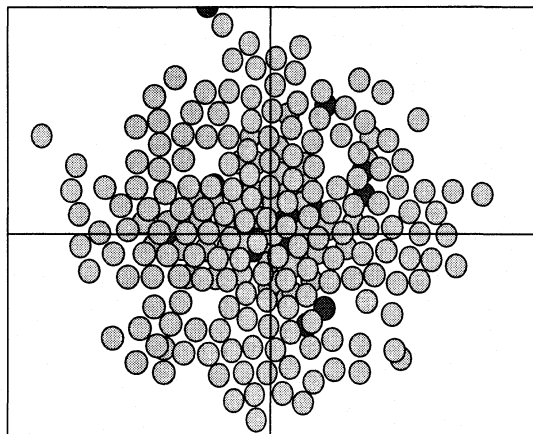


Рис. 2. Объект, сформировавшийся в процессе эволюции малой капли алюминия ($R_0^* = 4$) в поле подложки с квадратными низкоэнергетическими включениями. Вид снизу.

частности, образование кристаллоподобных слоистых структур. Впрочем, в случае микрокапель жидких металлов такая структура может формироваться даже на континуальной подложке [16, 17].

Неоднородность поверхности твердого тела нанометрового масштаба (в отличие от дискретности вещества, связанной с атомной структурой, будем называть ее мезонеоднородностью) является, очевидно, наиболее значимым фактором, влияющим на структурообразование в процессе растекания малых капель. Мы исследовали растекание малых капель леннард-джонсовского флюида и металлических расплавов по гетерогенным подложкам, представленным высоко- и низкоэнергетическими участками: 1) полосами с разными энергетическими параметрами, 2) квадратными низкоэнергетическими включениями (с относительным энергетическим параметром $\epsilon_s^* = 0.5$) на высокоэнергетической поверхности ($\epsilon_s^* = 50$), 3) квадратными высокоэнергетическими включениями ($\epsilon_s^* = 50$) на низкоэнергетической подложке ($\epsilon_s^* = 0.5$). Случаи 1 и 2 исследованы в лабораторных экспериментах (для макроскопического случая) на примере растекания малых капель олова по модельным гетерогенным поверхностям, полученным нанесением молибдена (высокоэнергетические полосы) и формированием квадратных низкоэнергетических включений ситалла на поверхности молибденовой пленки [18]. Несмотря на существенные различия в характерных линейных масштабах, наши результаты качественно согласуются с упомянутыми выше лабораторными экспериментами. В частности, наибольшая скорость растекания наблюдалась вдоль высокоэнергетических полос (ось OY на рис. 1), а для систем с квадратными низкоэнергетическими

включениями скорость растекания была максимальной вдоль их диагоналей (рис. 2).

Случай высокоэнергетических включений в [18] не исследовался. В соответствии с нашими результатами, объекты, формирующиеся в этом случае, также являются весьма примечательными: на четырех квадратных высокоэнергетических участках (рис. 3) в микрокапле формируются четыре компактные “опоры”, поддерживающие ее верхнюю часть. По-видимому, этот результат представляет интерес с точки зрения нанoeлектроники как модель прочного и устойчивого контакта между нанообъектом и неоднородной твердой поверхностью.

Более подробно моделирование растекания металлических капель по структурированной твердой поверхности рассмотрено в наших работах [17, 19].

Молекулярно-динамическое моделирование структурообразования при растекании простого леннард-джонсовского флюида и полимерных расплавов по неоднородным подложкам

На основе изотермической молекулярной динамики нами моделировалась эволюция более крупных нанометровых капель, содержащих $N = 2144$ молекулы (простой леннард-джонсовский флюид) или взаимодействующих центров, составляющих цепи с различной степенью полимеризации и жесткостью при приведенной температуре T^* :

$$kT/\epsilon_1 = 0.6-0.8,$$

где T – абсолютная температура, k – константа Больцмана, ϵ_1 – энергетический параметр парного потенциала жидкой фазы.

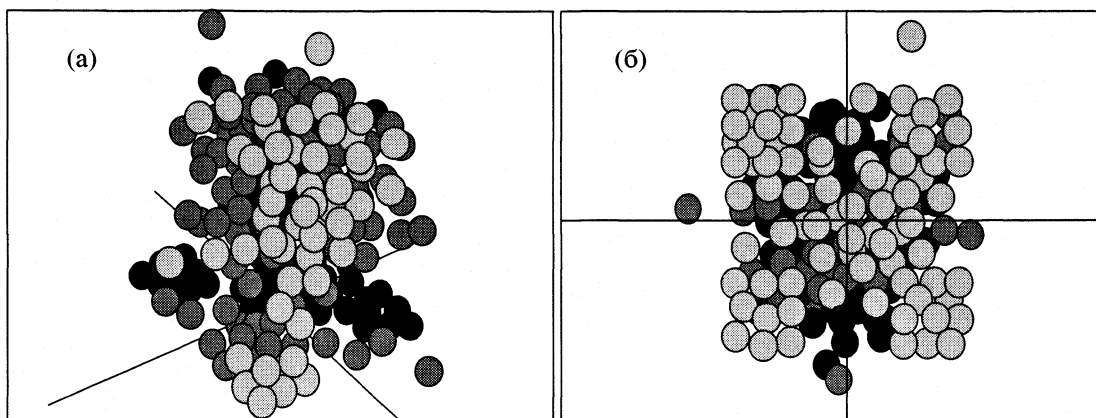


Рис. 3. Конечная конфигурация, сформировавшаяся в процессе эволюции малой капли алюминия ($R_0^* = 4$) в поле подложки с квадратными высокоэнергетическими включениями: а – вид сбоку, б – вид снизу.

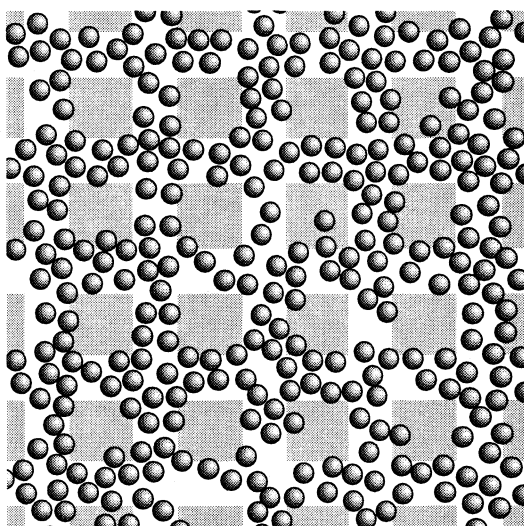


Рис. 4. Результат растекания малой капли простого леннард-джонсовского флюида по гетерогенной подложке с квадратными низкоэнергетическими включениями (показаны серым цветом).

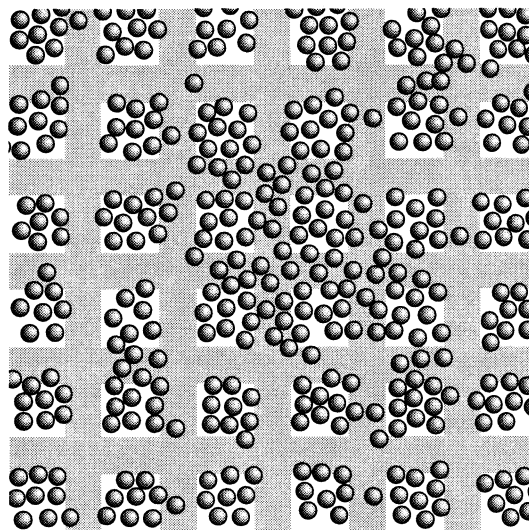


Рис. 5. Результат растекания простого леннард-джонсовского флюида по подложке с квадратными высокоэнергетическими включениями.

В случае “полосатых” подложек растекание происходит, прежде всего, вдоль высокоэнергетических полос, что согласуется с результатами лабораторных экспериментов [18]. Моделировалось также растекание нанометровых капель простого леннард-джонсовского флюида по непрерывной подложке с регулярно расположенными квадратными низко- и высокоэнергетическими включениями (в первом случае для подложки $\epsilon_s^* = 10$, для включений $\epsilon_s^* = 1$; во втором – соотношение между энергетическими параметрами выбиралось обратным). Результаты представлены на рис. 4 и 5 соответственно. Видно, что в обоих случаях молекулы концентрируются на высокоэнергетических участках. Однако, во вто-

ром случае (высокоэнергетические квадратные включения) полного смачивания не наблюдается, т.е. микрокапля имеет достаточно компактную форму, что согласуется с отмеченными ранее результатами для микрокапель расплава алюминия (рис. 3). Квадратные участки (рис. 5) заполнены островковыми кластерами молекул жидкости. Более плотная компактная структура формируется вокруг оси симметрии исходной капли.

Гораздо более интересными представляются объекты, формирующиеся на поверхностях с мезоскопической гетерогенностью в результате растекания полимерных малых капель. На рис. 6 представлены результаты, отвечающие завершающей стадии растекания малых капель, образованных октамерами с достаточно жесткими цепя-

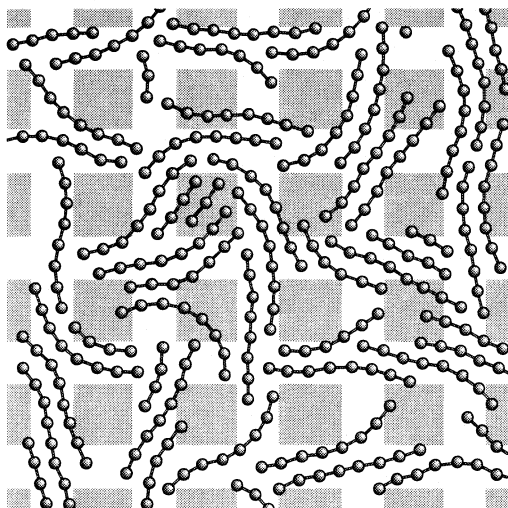


Рис. 6. Конечная конфигурация (результат моделирования). Низкоэнергетические квадратные включения обгибаются молекулами жесткоцепных октамеров, которые формируют упорядоченные кластеры с параллельной ориентацией цепей (на рисунке представлен нижний монослой).

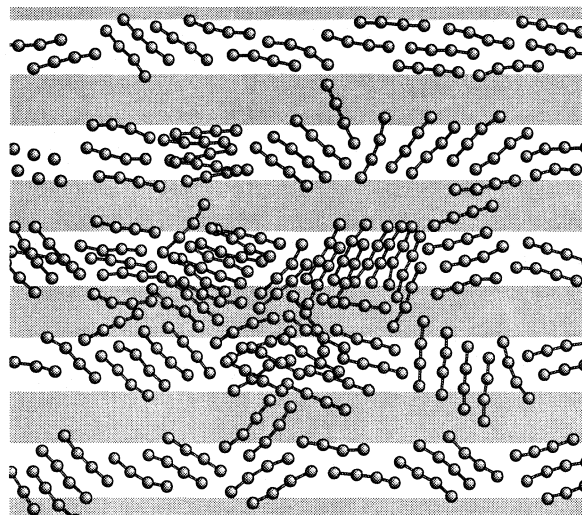


Рис. 7. Формирование кластерной структуры первого монослоя в результате растекания малых капель, представленных жесткими цепями, по полосатой подложке.

ми (проблема воспроизведения степени жесткости цепей обсуждалась нами в [20] по высокоэнергетической подложке с низкоэнергетическим и квадратными включениями. Видно, что цепи обгибают низкоэнергетические включения, формируя кластеры с параллельной ориентацией. Примечательно также, что подобные кластеры формируются и на высокоэнергетических участках полосатых подложек, образуя между ними “перемычки” (рис. 7). Иными словами, в отличие от простого леннард-джонсовского флюида, наблюдается частичное перекрывание низкоэнергетических полос. Полученные результаты представляют интерес с точки зрения создания адгезионных соединений и нанопроводников (при использовании проводящих цепей).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования процесса растекания микрокапель для формирования нанометровых структур на структурированной поверхности твердого тела. Существенного различия между конечными конфигурациями, образующимися в результате растекания малых капель простого леннард-джонсовского флюида и расплава алюминия выявлено не было. При этом объекты, формирующиеся в результате растекания полимерных капель, характеризуются более высокой степенью упорядоченности и большим разнообразием. Кластеры с параллельной ориентацией цепей, т.е. с нематической жидкокристал-

лической упорядоченностью, формируются при растекании малых капель, представленных достаточно жесткими цепями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Gennes P.G.* // *Rev. Mod. Phys.* 2985. V. 57. P. 827.
2. *Summ B.D., Samsonov V.M.* // *Colloids and Surfaces.* 1999. V. 63. P. 160.
3. *Shun-Ichiro Tanaka* // *High Temperature Capillarity Second International Conference Abstracts.* Cracow. 1997. P. 35.
4. *Самсонов В.М., Муравьев С.Д.* // Автореф. докл. 1-ой междунаро. конф. Т. 3. С.-Петербург. 1996. С. 512.
5. *Samsonov V.M., Malkov O.A.* // *Single Crystal Growth and Heat & Mass Transfer. Proceedings of the 4th International Conference.* V. 4. Obninsk. 2001. P. 956.
6. *Heslot F., Fraysse N., Cazabat A.M.* // *Nature.* 1989. V. 338. P. 640.
7. *Heslot F., Cazabat A.M., Levinson P., Fraysse N.* // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 599.
8. *De Coninck J., Fraysse N., Valignat M.P., Cazabat A.M.* // *Langmuir.* 1993. V. 9. P. 1906.
9. *Hautman J., Klein M.L.* // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. P. 1763.
10. *Yang J.X., Koplik J., Banavar J.R.* // *Ibid.* 1991. V. 67. P. 3539.

11. *Nieminen J.A., Abraham D.B., Kattunen M., Kaski K.* // *Ibid.* 1992. V. 69. P. 124.
12. *Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Халатур П.Г.* // *Коллоидн. журн.* 1998. Т. 60. С. 401.
13. *Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Кириллова М.А.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. С. 599.
14. *Nieminen J.A., Ala-Nissila T.* // *Europhysics Lett.* 1994. V. 25. P. 593.
15. *Nieminen J.A., Ala-Nissila T.* // *Phys. Rev. E.* 1994. V. 49. P. 4228.
16. *Самсонов В.М., Муравьев С.Д.* // *High Temperature Capillarity. 2nd International Conference. Proceedings.* Cracow, 1998. P. 45.
17. *Самсонов В.М., Муравьев С.Д.* // *Расплавы.* 2000. Т. 2. С. 73.
18. *Найдич Ю.В., Войтович Р.П., Забуга В.В., Колесниченко Г.А.* // *Поверхность.* 1991. № 1. С. 38.
19. *Samsonov V.M., Muravyev S.D., Dronnikov V.V.* // *Vacuum.* 2001. V. 61. P. 339.
20. *Самсонов В.М., Муравьев С.Д.* // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 11. С. 1977.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 532.6:546.22

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ
К РАСЧЕТУ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ МАЛЫХ ОБЪЕКТОВ

© 2002 г. А. Н. Базулев, В. М. Самсонов, Н. Ю. Сдобняков

Тверской государственный университет

Размерная зависимость удельной поверхностной энергии Гиббса леннард-джонсовских малых объектов и малых капель воды исследована на основе термодинамической теории возмущений. В случае существенно несферических молекул использована модель RISM, предполагающая, что радиальная функция распределения невозмущенной системы находится не для молекул в целом, а для входящих в них фрагментов (групп). Установлено, что при малых радиусах для всех исследованных систем выполняется линейная формула Русанова, а при больших радиусах – формула Толмена. Отмечено, что метод расчета поверхностного натяжения микрокапель в парогазовой среде распространен на эмульсии, т.е. системы “микрокапля – жидкая дисперсионная среда”. По результатам расчетов, проведенных для системы малая капля воды – гексан, установлено, что при малых радиусах (до 1 нм) наблюдается линейный рост межфазного натяжения с увеличением R ; затем удельная межфазная энергия Гиббса выходит на асимптотическое макроскопическое значение, хорошо согласующееся с табличными данными.

При уменьшении эффективного радиуса (R) конечного объекта, его свойства, в частности термодинамические характеристики, зависят от величины R . Характерный радиус R_{ch} , при котором начинают проявляться размерные эффекты существенно зависит от свойства, по которому он определяется. Размерные эффекты, как правило, проявляются при $R < 0.01$ –1 мкм. Объекты, отвечающие условию $R \leq R_{ch}$, будем называть малыми, а соответствующие системы – высокодисперсными. В последние годы по ряду причин, в частности в связи с развитием нанотехнологии, интерес к структуре и свойствам малых объектов существенно возрастает. Рассмотрение, представленное в данном разделе, отвечает случаю малых капель и твердых аморфных малых объектов, находящихся в парогазовой среде при нормальном давлении (порядка атмосферного) и температуре, близкой к температуре плавления. В указанном случае вкладом парогазовой фазы в термодинамические функции системы можно пренебречь.

В развитие подхода, рассмотренного нами в [1, 2] применительно к простому леннард-джонсовскому флюиду, избыточная энергия Гиббса малого объекта Ψ и эффективная удельная поверхностная энергия Гиббса $\sigma(R) = \Psi/4\pi R^2$ рассчитывались нами на основе термодинамической теории возмущений. В соответствии с этим методом, $\Psi = -\langle U_{pert} \rangle/2$, где $\langle U_{pert} \rangle$ – средняя энергия возмущения, отвечающая выделению малого объекта из соответствующей массивной фазы и найденная по

невозмущенному распределению Гиббса. Окончательное выражение для Ψ имеет вид [1, 2]:

$$\Psi = -\frac{1}{2}n^2 \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 g_0(r) \Phi(r),$$

где $\Phi(r)$ – потенциал парного взаимодействия, $g_0(r)$ – радиальная функция распределения невозмущенной системы, т.е. материнской массивной фазы, r – расстояние между молекулами¹, V_2 – выделенный (с учетом радиуса действия парного потенциала) объем массивной фазы, граничащий со сферической областью объемом V_1 , $n = N_1/V_1$ – плотность числа частиц в массивной фазе.

Результаты компьютерных расчетов приведенного поверхностного натяжения $\sigma^* = \sigma/\sigma_\infty$ малой капли простого леннард-джонсовского флюида как функции ее приведенного радиуса $R^* = R/a$ представлены на рис. 1а. Здесь σ_∞ – предельное значение $\sigma(R)$, отвечающее плоской границе раздела, для эквимолекулярной разделяющей поверхности удельная поверхностная энергия Гиббса σ совпадает с поверхностным натяжением γ , a – эффективный молекулярный диаметр. Результаты расчетов сопоставлены с формулой Р. Толмена [3]

$$\gamma/\gamma_\infty = 1/(1 + 2\delta/R_s) \quad (1)$$

($\delta > 0$ – толменовская длина) и линейной зависимостью

$$\gamma = KR, \quad (2)$$

¹ При использовании модели RISM (см. ниже) рассматривается расстояние между фрагментами молекул.

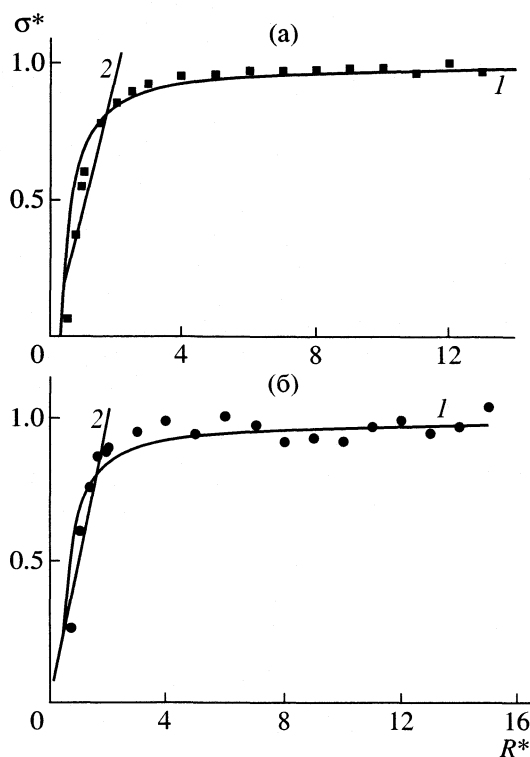


Рис. 1. Зависимости $\sigma^*(R^*)$ для малых леннард-джонсовских объектов при температуре плавления для малых капель воды при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ (б): 1 – соотношение Толмена (1) с параметром δ , найденным по результатам проведенных нами компьютерных расчетов, 2 – линейная формула Русанова (2).

предложенной ранее А.И. Русановым [4] для малых R . Здесь K – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава жидкой фазы.

Для малых капель воды зависимость $\sigma^*(R^*)$ находится с использованием потенциала Штокмайера [5]. Результаты расчетов, представленные на рис. 1б, показывают, что при $R \geq 0.7$ нм поверхностное натяжение выходит на асимптотическое значение 70 мДж/м^2 , хорошо согласующееся с экспериментом (72 мДж/м [6]). При радиусах $R < 0.7$ нм выполняется линейная формула А.И. Ру-

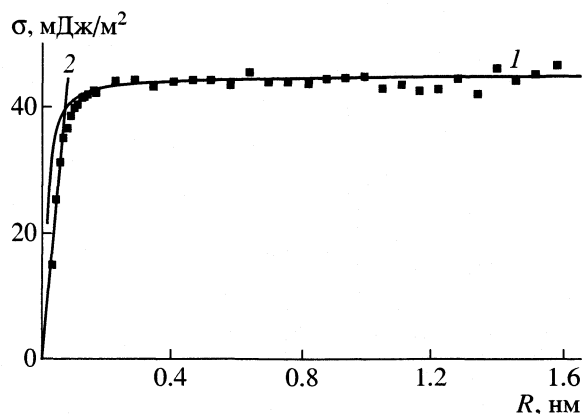


Рис. 2. Зависимости $\sigma(R)$ для n -эйкозана ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) при температуре плавления, полученные с использованием модели RISM для нахождения радиальной функции распределения: 1 – соотношение Толмена (1), 2 – линейная формула Русанова (2).

санова (2) с параметром $K = 14.2 \times 10^{10} \text{ мДж/м}^3$. При произвольном R размерная зависимость поверхностного натяжения малых капель воды удовлетворительно описывается формулой Толмена (1) с параметром $\delta^* = \delta/a = 0.31$.

Термодинамическая теория возмущений позволяет также рассчитывать избыточную энергию Гиббса металлических малых капель с использованием эффективных парных потенциалов, полученных для массивной фазы расплава, например, потенциалов Шиффа (Φ_1 и Φ_3) для натрия и алюминия соответственно [7]. Асимптотическое значение поверхностного натяжения σ_∞ , толменовская длина δ и параметр K линейной формулы (2) представлены в табл. 1.

Для исследования поведения избыточной энергии Гиббса малых объектов, представленных существенно несферическими молекулами, использовался метод RISM [12], предполагающий, что радиальная функция распределения невозмущенной системы находится не для молекул, а для входящих в них фрагментов (групп). Так, в случае n -алканов радиальная функция распределения находится для пар $\{-\text{CH}_2-; -\text{CH}_2-\}$, $\{-\text{CH}_3; -\text{CH}_3\}$,

Таблица 1. Параметры размерных зависимостей (1) и (2) по результатам компьютерных расчетов $\sigma(R)$

Жидкость	$T, \text{ K}$	$\sigma_\infty, \text{ мДж/м}^2$		$\delta, \text{ нм}$		$K \times 10^{-10}, \text{ мДж/м}^3$
		Расчет	Опыт	Расчет	Опыт [9]	Расчет
Пентан	263	26 (37)	19 [6]	0.082 (0.093)	1.0	3.5 (5.4)
Натрий	372	135	208 [8]	0.049		3.4
Алюминий	932	1020	915 [8]	0.064		27
Вода	300	75	72 [6]	0.082	0.11	14.2

Примечание. Для пентана приведены результаты расчета в приближении радиальной функции $g(R)$, в скобках – при использовании значений $g(R)$, найденных по методу Кирквуда [11]. Для алюминия экспериментальное значение $K = 25 \times 10^{-10} \text{ мДж/м}^3$ [10].

Таблица 2. Расчет параметров размерных зависимостей (1) и (2) по результатам компьютерных расчетов $\sigma(R)$ с использованием модели RISM

Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_\infty, \text{мДж/м}^2$		$\delta, \text{нм}$		$K \times 10^{-10}, \text{мДж/м}^3$
		Расчет	Опыт [6]	Расчет [6]	Опыт [9]	Расчет
<i>n</i> -Гексан	20	30	18.46	0.058		3.45
<i>n</i> -Гептан	20	32	20.86	0.075	0.72	6.1
<i>n</i> -Гексадекан	20	45	27.64	0.06	0.07	5.4
<i>n</i> -Эйкозан	40	44	27.2	0.043		5.28

$\{-\text{CH}_2-; -\text{CH}_3\}$. Результаты для *n*-эйкозана при температуре плавления представлены на рис. 2, а в табл. 2 сопоставлены результаты компьютерных расчетов, проведенных для *n*-алканов с различной длиной углеводородной цепи. Следует отметить хорошее согласие с экспериментом [9] значения толменовской длины найденного нами для *n*-гексадекана. В тоже время, расчетное и экспериментальное значения для *n*-гептана различаются на порядок. Вполне возможно, что использованный в [9] метод, являющийся достаточно сложным и косвенным (он основывается на гидродинамике жидкости в пористой среде) приводит для низших алканов к завышенным значениям толменовской длины.

Расчет межфазного натяжения границы раздела между малой каплей полярной жидкости и неполярной средой

Проблема экспериментального определения и теоретического расчета межфазного натяжения, имеющая непосредственное отношение к процессам смачивания, роста кристаллов [13, 14], получения и стабилизации эмульсий [15], является сравнительно мало исследованной даже для случая плоской границы раздела и не затрагивалась другими исследователями применительно к высокодисперсным системам. Для плоской границы раздела Гуд и Журифалько получили свою известную формулу [16, 17]:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2F(\sigma_1\sigma_2)^{1/2}, \quad (3)$$

где σ_{12} – межфазное натяжение, σ_1 и σ_2 – соответствующие поверхностные натяжения, F – безразмерный параметр, близкий к единице.

В данной работе впервые поставлена задача нахождения удельной межфазной энергии Гиббса для систем “малая капля полярной жидкости (вода) – неполярная дисперсионная среда (гексан)” и “малая капля неполярной жидкости (гексан) – полярная дисперсионная среда (вода)” на основе термодинамической теории возмущений. Указанная система может рассматриваться как простейшая модель системы типа “вода – масло”, которая, в свою очередь, представляет интерес для понима-

ния процессов, протекающих в искусственных эмульсиях и биологических системах [15].

По сравнению со случаем, когда малый объект граничит с газовой средой (см. выше), при нахождении межфазного натяжения схема метода возмущений несколько усложняется (рис. 3). Требование нахождения избыточной энергии Гиббса малого объекта по невозмущенному распределению Гиббса сводится к двум условиям: 1) при нахождении энергии взаимодействия между сферическим объемом полярной жидкости (воды) и неполярной средой (гексаном) дипольный момент молекулы воды не учитывается; 2) при замене сферических объемов (см. рис. 3), радиус одной из полостей должен быть несколько увеличен, соответствующая поправка $-(a_2 - a_1)/2$.

Окончательное выражение для удельной межфазной энергии Гиббса в системе “малая капля полярной жидкости (индекс 1) – неполярная дисперсионная среда (индекс 2)” имеет вид:

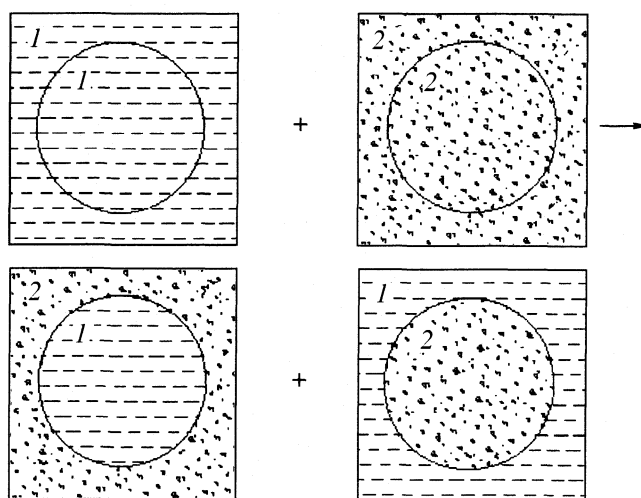


Рис. 3. Схема применения метода возмущений к нахождению удельной межфазной энергии Гиббса систем “малая капля воды (фаза 1) – *n*-гексан (фаза 2)” и “малая капля *n*-гексана – вода (дисперсионная среда)”. Штриховая линия соответствует воде, точками отмечена фаза, представленная *n*-гексаном.

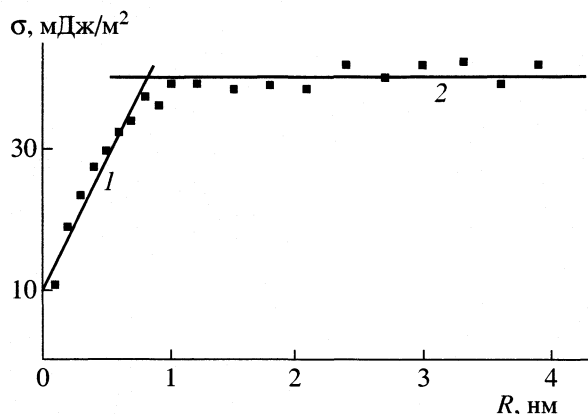


Рис. 4. Размерные зависимости межфазного натяжения $\sigma(R)$ сферической капли эмульсии вода – *n*-гексан.

$$\sigma_{12}(R) = \sigma_1(R) + \sigma_2(R) - 2F[\sigma_1^{(LJ)}(R)\sigma_2(R)]^{1/2}, \quad (4)$$

где $\sigma_1^{(LJ)}$ – леннард-джонсовский вклад в поверхностное натяжение полярной жидкости, $F = I_{12}/(I_1 I_2)^{1/2}$ – безразмерный параметр, выражающийся через отношение следующих интегралов:

$$I_{12} = \iint_{V_1 V_2} \Phi^{(12)}(r) g^{(12)}(r) dV_1 dV_2,$$

$$I_1 = \iint_{V_1 V_2} \Phi^{(11)}(r) g^{(11)}(r) dV_1 dV_2,$$

$$I_2 = \iint_{V_1 V_2} \Phi^{(22)}(r) g^{(22)}(r) dV_1 dV_2.$$

Здесь $\Phi^{(ij)}(r)$ – парный потенциал, описывающий леннард-джонсовское взаимодействие молекул i и j , $g^{(ij)}(r)$ – соответствующие радиальные функции распределения, V_1 – объем капли, V_2 – выбранный объем дисперсионной среды. В предельном случае (при $R \rightarrow \infty$) соотношение (4) переходит в выражение типа обычной формулы Гуда и Жирифалько (3).

Записанные выше интегралы рассчитаны на основе метода Монте-Карло. Результаты расчетов, проведенных для системы малая капля воды – гексан, представлены на рис. 4. Отметим, что в рамках формализма термодинамической теории возмущений значения удельной межфазной энергии Гиббса для прямой и обратной эмульсий совпадают², поскольку требование невозмущенности распределения Гиббса соответствуют расчету третьего члена правой части выражения (4) без

учета вклада ориентационного взаимодействия. Из рис. 4 видно, что при малых радиусах ($R < 1$ нм) наблюдается линейный рост межфазного натяжения с увеличением R (прямая 1). Затем удельная межфазная энергия Гиббса принимает макроскопическое значение (прямая 2), хорошо согласующееся с экспериментом (51.1 мДж/м² [17]). Вместе с тем, пересечение оси ординат прямой 1 при $\sigma_{sl} = 10$ мДж/м² не имеет физического смысла и должно рассматриваться как следствие приближенного характера расчета, связанного с нахождением алгебраической суммы трех, близких по абсолютной величине слагаемых. Из физических соображений следует ожидать, что межфазное натяжение должно обращаться в нуль при R , отвечающем характерному размеру микронеоднородностей, присущих массивной фазе жидкой дисперсионной среды (см. [18]).

Согласно [15], величина удельной межфазной энергии Гиббса фигурирует в условии самопроизвольного процесса диспергирования

$$4\pi R^2 \sigma \leq \beta k T, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, β – безразмерный параметр. В соответствии с полученными нами результатами, эмульсии с агломератами характерного размера $R < 1$ нм должны быть стабильными, даже если образование соответствующей высокодисперсной эмульсии $R \geq 1$ нм не является термодинамически выгодным.

Таким образом, независимо от природы малого объекта (леннард-джонсовская система, вода, металлические расплавы) поверхностное натяжение уменьшается с уменьшением их размера. При очень малых радиусах поверхностное натяжение следует линейной зависимости (2). Размерная зависимость межфазного натяжения адекватно описывается двумя линейными участками: $\sigma_{sl} = K_{sl}R$ ($R < 1$ нм) и $\sigma_{sl} = \sigma_{sl}^\infty = \text{const}$ ($R \geq 1$ нм), причем уменьшение σ_{sl} с уменьшением радиуса малой капли R выступает в качестве фактора стабилизации эмульсии. Переход к линейному характеру зависимости $\sigma(R)$ отвечает переходу от гетерогенной высокодисперсной системы к системе, гомогенной с термодинамической точки зрения но микрогетерогенной на структурном уровне.

Авторы выражают признательность П.М. Зоркому за дискуссию, а также П.Г. Халатуру и С.К. Талицких за предоставленную в их распоряжение программу расчета радиальной функции распределения на основе модели RISM.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Базулев А.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1971.

² Этот вывод относится лишь к случаю разбавленной эмульсии, для которой взаимодействием между малыми объектами диспергированной фазы можно пренебречь.

2. *Samsonov V.M., Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V.* // *Colloids and Surfaces*. 1999. V. 160. Issue 2. P. 117.
3. *Tolman R.C.* // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. № 2. P. 333.
4. *Русанов А.И.* // *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Л.: Химия, 1967. 388 с.
5. *Смирнова Н.А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1982. С. 282.
6. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1963. С. 204.
7. *Schiff D.* // *Computer experiments on liquid metals*. 1960. V. 186. № 1. P. 151.
8. *Физические величины*. Справочник. М.: Энергия, 1991. С. 335.
9. *Уингрейв А., Шехтер Р.С., Уэйд В.Х.* Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980. С. 244–273.
10. *Витоль Э.Н.* // *Коллоидн. журн.* 1992. Т. 54. № 3. С. 21.
11. *Green H.S.* // *Handbuch der Physik*. Berlin, Gettingen. Heidelberg. 1960. B. 10. S. 47.
12. *Chandler D., Andersen H.C.* // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
13. *Найдиш Ю.В., Перевертайло М.В., Григоренко Н.Ф.* // *Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов*. Киев: Наук. думка, 1983.
14. *Samsonov V.M., Muravyev S.D., Dronnikov V.V.* // *High Temperature Capillarity. 3-d International Conference. Abstracts*. Karashica, Japan, Nov. 2000. P. 36.
15. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982.
16. *Good R.* // *Surface and Colloid Science*. V. 11. N.Y.; L.: Plenum Press, 1979. P. 1.
17. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
18. *Зоркий П.М., Соколов Е.В., Маленков Г.Г., Ланшина Л.В.* // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74. № 11. С. 1951.

МАТЕРИАЛЫ XIV СЕМИНАРА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.8

ВЛИЯНИЕ ВИДА ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НА СВОЙСТВА ПАРНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

© 2002 г. Г. В. Ефимов, Е. А. Ноговицын

Ивановский государственный университет

E-mail: nogovits@ivanovo.ac.ru

Предложен новый метод вычисления парных функций распределения для классических жидкостей, основанный на представлении статистической суммы и производящего функционала в виде функциональных интегралов, которые вычисляются с помощью перехода к новой гауссовой мере. Приведены результаты вычислений для двух различных потенциалов: $V(r) = e^{-ar}$ и $V(r) = e^{-ar}/r$. Обсуждена проблема фазовых переходов.

Парные функции распределения являются одними из основных величин, характеризующих структуру жидких систем. Поиск более обоснованных и точных приближений и процедур для нахождения функций распределения и по сей день представляет одну из центральных задач теории жидкостей, которая, в свою очередь, является основной современной физической химии жидких систем [1, 2]. Особенно сложным и важным этот поиск является вблизи точек фазовых превращений систем, так как здесь возникает одна из основных проблем современной физики – проблема описания фазовых переходов. Современное состояние этих проблем достаточно подробно изложено во многих работах (напр. [3, 4]).

В данной работе мы хотим обратить внимание на метод вычисления функций распределения, основанный на функциональном интегрировании в гауссовом эквивалентном представлении и исследовать влияние характера потенциального взаимодействия на поведение парных функций распределения.

Подробно вычисления статистической суммы для большого ансамбля, конфигурационного интеграла для канонического ансамбля, а также пример, поясняющий суть метода, изложены нами в [5, 6]. В [6] для потенциала Юкавы получено уравнение состояния, которое указывает на имеющийся в системе фазовый переход газ–жидкость.

В настоящей работе проведено сравнение поведения систем классических частиц, взаимодействующих с потенциалом в виде простой экспоненты и потенциалом Юкавы. Такие потенциалы удовлетворяют требованиям, обеспечивающим устойчивость системы и существование статистической суммы, позволяя получить конечные выражения для радиальных функций распределения в аналитической форме.

Вычисление функций распределения методом
гауссова эквивалентного представления

Рассмотрим систему классических частиц с парным потенциалом взаимодействий $V(r)$, удовлетворяющим условию:

$$\tilde{V}(p) = \int dx V(x) e^{ipx} > 0.$$

Выражение для частичных функций распределения можно записать введя производящий функционал (символы двоеточие и подстрочные V , D в уравнениях обозначают нормальное произведение, соответствующее гауссовой мере с потенциалом V или D)

$$I(\beta, \rho, \Lambda; \chi) = \int d\mu_V[\phi] \exp \left\{ \rho \int dx (1 + \chi(x)) : e^{i\beta^{1/2} \phi(x)} :_V \right\}.$$

Гауссова мера $d\mu_V[\phi]$ определяется стандартным образом [4]:

$$d\mu_V[\phi] = \frac{\delta\phi}{(\det V)^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} (\delta V^{-1} \phi) \right\},$$

$$\frac{1}{(\det V)^{1/2}} \xrightarrow{\Lambda \rightarrow R^d} \exp \left\{ -\frac{|\Lambda|}{2} \int \left(\frac{dp}{2\pi} \right)^d \ln \tilde{V}(p) \right\},$$

$$(\phi V^{-1} \phi) = \iint_{\Lambda \Lambda} dx dy \phi(x) V^{-1}(x, y) \phi(y),$$

где $\beta = 1/k_B T$, область интегрирования $\Lambda \subseteq R^d$, $\rho = N/|\Lambda|$ – плотность, N – число частиц. Дифференциальный оператор $V^{-1}(x, y)$ удовлетворяет соотношению

$$\int dy V^{-1}(x, y) V(y - x') = \delta(x - x').$$

Здесь мы ввели нормальное произведение, соответствующее гауссовой мере

$$\begin{aligned} : e^{i\sqrt{\beta}\phi(x)} :_V &= e^{(\beta/2)V(0)} e^{i\beta^{1/2}\phi(x)}, \\ : \phi(x)\phi(y) :_V &= \phi(x)\phi(y) - V(x-y), \end{aligned}$$

или

$$\int d\mu_V[\phi] : e^{i\beta^{1/2}\phi(x)} :_V = 1.$$

Тогда n -частичная функция распределения, выражается через n -ю частную производную по внешнему полю $\chi(x)$ при $\chi = 0$:

$$\begin{aligned} g^n(x_1 \dots x_n) &= \frac{1}{I(\beta, \rho, \Lambda)} \frac{\delta^n I(\beta, \rho, \Lambda; \chi)}{\delta \chi(x_1) \dots \delta \chi(x_n)} \Big|_{\chi=0} = \\ &= \frac{\rho^n}{I(\beta, \rho, \Lambda)} \int d\mu_V[\phi] : \exp\{i\beta^{1/2}[\phi(x_1) + \dots + \\ &+ \phi(x_n)]\} : \exp\left\{\rho \int_{\Lambda} dx : e^{i\beta^{1/2}\phi(x)} :_V\right\}. \end{aligned}$$

Для парной функции получаем:

$$\begin{aligned} g(x_1 - x_2) &= \frac{\rho^2}{I(\beta, \rho, \Lambda)} \int d\mu_V[\phi] : \exp\{i\beta^{1/2}[\phi(x_1) + \\ &+ \phi(x_2)]\} : \exp\left\{\rho \int_{\Lambda} dx : e^{i\beta^{1/2}\phi(x)} :_V\right\}. \end{aligned} \quad (1)$$

Теперь наша задача – получить такое представление для функционального интеграла (1), в котором основной вклад в него содержался бы в новой гауссовой мере. Перепишем правую часть (1), перейдя к мере

$$d\mu_D[\phi] = \frac{\delta\phi}{(\det D)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}(\phi D^{-1}\phi)\right\}$$

и выполнив функциональное преобразование

$$\phi(x) \longrightarrow \phi(x) + i(c(x)/\beta^{1/2}).$$

Тогда парную функцию распределения можно представить в виде

$$g(x_1 - x_2) = \exp[-\beta D(x_1 - x_2)] \int d\mu_D[\phi] e^{W[\phi]}, \quad (2)$$

где из показателя подынтегральной экспоненты

$$\begin{aligned} W[\phi] &= \frac{c}{\beta \tilde{V}(0)} \times \\ &\times \int_{\Lambda} dx : \left\{ e^{i\beta^{1/2}\phi(x)} - 1 - i\beta^{1/2}\phi(x) + \frac{\beta}{2}\phi^2(x) \right\} :_D \end{aligned} \quad (3)$$

исключены линейные и квадратичные члены по полю ϕ . В этом случае функции $c(x)$ и $D(x, y)$ должны удовлетворять соотношениям

$$c(x) = \beta \rho A \int_{\Lambda} dy V(x-y) e^{-c(y)}, \quad (4)$$

$$D(x, x') = V(x, x') - \beta \rho A \int_{\Lambda} dy V(x-y) e^{-c(y)} D(y, x'). \quad (5)$$

Новой гауссовой мере $d\mu_D[\phi]$ соответствует нормальное произведение

$$: e^{i\beta^{1/2}\phi(x)} :_D = \frac{1}{A} : e^{i\beta^{1/2}\phi(x)} :_V,$$

$$A = \exp\left\{\frac{\beta}{2}[V(0) - D(0)]\right\}.$$

В пределе, $\Lambda \longrightarrow R^d$, функции $c(x)$ и $D(x, y)$ становятся трансляционно инвариантными, т.е. $c(x) = c = \text{const}$, $D(x, y) = D(x - y)$. Первое уравнение (4) позволяет определить величину $c = c(\beta, \rho)$, а зная c , из (5) можно определить функцию $D(x - y)$.

Так как из $W[\phi]$ исключены линейные и квадратичные члены по ϕ (они учтены в новой гауссовой мере), то полагаем $W[\phi] \approx 0$. Окончательно, для парной функции распределения получаем приближение

$$g(x - y) = e^{-\beta D(x - y)}, \quad (6)$$

где функция $D(x - y)$ определяется парой уравнений (4), (5).

Оценки точности приближения были сделаны нами в [6].

Парные функции распределения для систем с потенциалом в виде экспоненты и потенциалом Юкавы

В этой части работы мы применим предложенный выше метод к вычислению парных радиальных функций распределения, соответствующих потенциалам взаимодействия

$$V_E(r) = V_0 e^{-ar} \quad \text{и} \quad V_Y(r) = V_0 \frac{e^{-ar/s}}{r/s}.$$

Оба потенциала положительные, потенциал $V_E(r)$ конечен в нуле, потенциал $V_Y(r)$ быстрее убывает при $r \longrightarrow \infty$. Как мы уже указывали, выбор потенциалов обусловлен возможностью получить конечные аналитические выражения для парных функций с целью их дальнейшего исследования.

Для потенциала V_E в рамках метода гауссова эквивалентного представления парная функция распределения имеет вид

$$g(x) = e^{-bD(x)}, \quad (7)$$

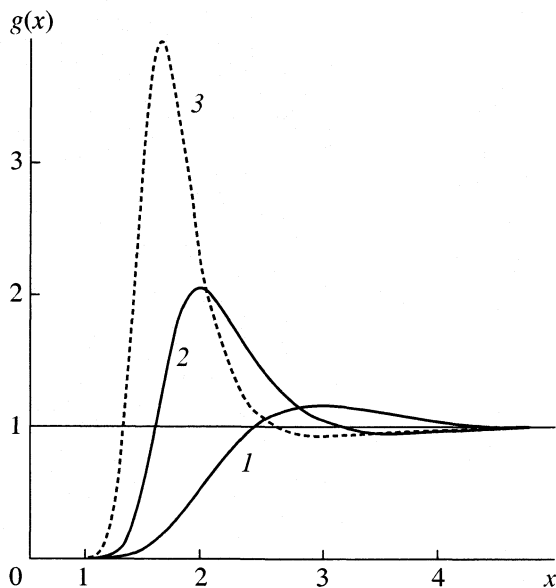


Рис. 1. Парные функции распределения для системы с потенциалом в виде экспоненты; $b = 50$ (1), 200 (2), 400 (3).

$$D_e(x) = \frac{1}{x} \sin \left\{ x \left[\frac{c}{2(1 + (1 + c)^{1/2})} \right]^{1/2} \right\} \times \exp \left[-x \left(\frac{1 + (1 + c)^{1/2}}{2} \right)^{1/2} \right], \quad b = \beta V_0, \quad x = \alpha r. \quad (8)$$

Параметр c определяется из уравнения

$$c = nb \exp \left\{ -c + \frac{b}{4} \left[1 - \left(\frac{2}{1 + (1 + c)^{1/2}} \right)^{1/2} \right] \right\},$$

$$n = \rho / \alpha^3 = 1.$$

В этом случае парная функция распределения зависит только от одного параметра b . Значения $c(b)$ определяются из трансцендентного уравнения (9). Вид функции $g(x)$ для $b = 50$; 200; 400 приведен на рис. 1; соответствующие значения $c(b) = 17.77$ (1); 75.85 (2); 155.82 (3). Из рис. 1 видно, что с понижением температуры (увеличением b) происходит увеличение максимумов и их смещение влево. При этом все изменения функции распределения и термодинамических величин [5] происходят плавно, что может указывать на отсутствие каких-либо фазовых изменений в системе.

Заметим, что аналитический вид функции (7), (8) очень удобен для аппроксимации парных функций распределения реальных жидких систем. Например на рис. 2 представлена функция радиального распределения $g_{NN}(R)$ (азот-азот) для жидкого диметилформамида при 298 К [7], аппроксимированная функцией (7), (8) при $b = 550.5$, $\alpha = 0.00265$ пм⁻¹.

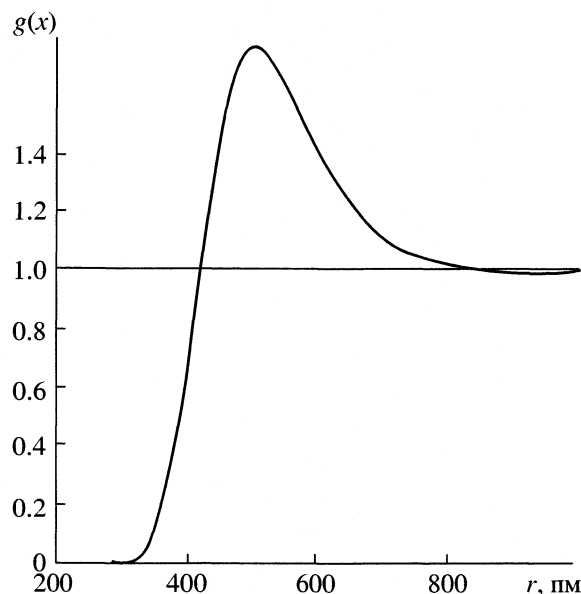


Рис. 2. Парная функция распределения для жидкого диметилформамида при 298 К.

Для потенциала $V_f(r)$ имеем

$$g(x) = e^{-\beta D(x)},$$

$$D(x) = e^{-x(1+c)^{1/2}}/x, \quad (9)$$

$$b = \beta V_0, \quad x = r/s, \quad n = \rho s^3 = 1.$$

Параметр $c(b, n)$ определяется из уравнения

$$\frac{\alpha^2 c}{4\pi n b} \exp \left[c - \frac{\alpha b}{2} ((1 + c)^{1/2} - 1) \right] = 1. \quad (10)$$

В этом случае функция распределения зависит от двух параметров b и α . Если учитывать только действительные корни (10), то функция парного распределения для всех значений параметров будет иметь тривиальный вид, соответствующий кривой (1) на рис. 3. Будем искать комплексные корни уравнения (10), а функцию радиального распределения определим как

$$g(x) = e^{-b \operatorname{Re} D(x)}.$$

Трансцендентное алгебраическое уравнение (10), как и всякое трансцендентное уравнение, имеет бесконечное количество комплексных корней [4], т.е. задача численного нахождения корней (10) в общем виде является некорректной. Для ее регуляризации наложим следующее ограничение на величины c_R и c_I для $c(\alpha, b) = c_R + ic_I$: будем искать те значения c_R и c_I , для которых c_I по абсолютной величине является наименьшим, но не равным нулю, а $c_R > 0$. На рис. 3 представлены парные функции распределения для $\alpha = 3$ при $b = 1$ (кривая 1: $c_R = 1.403$, $c_I = 0.001$) и $b = 2$ (кривая 2: $c_R = 0.187$,

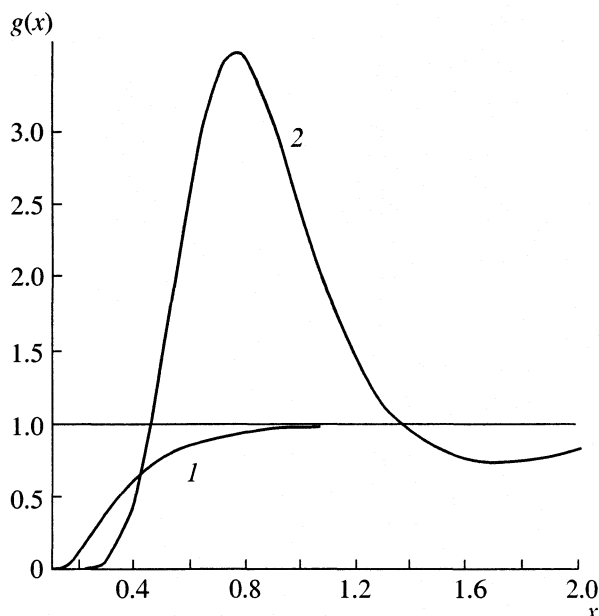


Рис. 3. Парная функция распределения для системы с потенциалом Юкавы; $\alpha = 3$: $b = 1$ (1), $b = 2$ (2).

$c_l = 1.126$). Таким образом, при $b \approx 1-2$ функция парного распределения для потенциала Юкавы претерпевает качественные изменения, которые могут являться указанием на существование фазового перехода газ–жидкость в этой области, что нами и было отмечено в [6].

К сожалению, процедура численного нахождения комплексных корней трансцендентных уравнений является довольно трудоемкой, что не позволило провести более детальный анализ системы с потенциалом Юкавы в широком диапазоне параметров α и b . Но при значениях $\alpha = 3$ и $b \leq 1$ комплексных корней (10) обнаружено не было.

Таким образом, в рамках предлагаемого метода, наличие фазового перехода в системе, по всей видимости, определяется появлением комплексных корней уравнения (4). Предлагаемый метод, как и любое другое приближение работает только в определенной области. Но особо заметим, что данный подход не сводится к разложениям ни по плотности, ни по обратной температуре. Эффективной константой разложения является величина $\lambda_{\text{eff}} = c/(\beta \tilde{V}(0))$, где c в общем случае зависит и от вида потенциала, и от температуры, и от плотности.

Предлагаемый метод вычисления функций распределения может быть легко обобщен на многокомпонентные системы.

Данная работа выполнена при поддержке гранта по фундаментальным исследованиям в области естественных наук ЕОО-3.2-206.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hanson J.P., McDonald I.P.* Theory of Simple Liquids. N.Y.: Acad. Press, 1986. 460 p.
2. *Саркисов Г.Н.* // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 6. С. 625.
3. *Мартынов Г.А.* // Там же. 1999. Т. 169. № 6. С. 595.
4. *Glimm J., Jaffe A.* Quantum Physics. A. Functional Integral Point of View. Springer, 1981. 445 p.
5. *Efimov G.V., Nogovitsin E.A.* The Grand Partition Function of Classical Systems in the Gaussian Equivalent Representation of Functional Integrals Dubna // Com. of JINR. E17-95-217. 1995. 17 p.
6. *Efimov G.V., Nogovitsin E.A.* // Physica A. 1996. V. 234. P. 506.
7. *Konrat R., Sterk H.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1291.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.42:538.22

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СТАТИЧЕСКОМ (ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ИЛИ МАГНИТНОМ) ОДНОРОДНОМ ПОЛЕ

© 2002 г. М. Н. Магомедов

*Российская академия наук,
Дагестанский научный центр, Институт проблем геометрии, Махачкала
E-mail: danterm@dinet.ru*

Поступила в редакцию 03.09.2001 г.

Получены уравнения, описывающие смещение термодинамических параметров фазового перехода первого рода в веществе при помещении его в статистическое однородное (магнитное или электрическое) поле. Показано, что точки p – T -диаграммы, где наблюдаются экстремумы зависимостей $p_f(T)$ либо $T_f(p)$, являются наиболее чувствительными к наложению на вещество (не обладающее ферромагнитными либо сегнетоэлектрическими свойствами) статического поля. Получены также уравнения, описывающие изменение параметров фазового перехода второго рода (критической точки типа жидкость–пар) в статическом однородном поле.

Рассмотрим равновесие двух фаз изотропного вещества (не обладающего ферромагнитными свойствами), находящегося в однородном магнитном поле напряженностью H . Энергия Гиббса одного моля i -ой фазы вещества определяется выражением [1, стр. 464]:

$$G_i(T, p, H) = G_i(T, p, H = 0) - (\mu_0/2)\chi_i V_i H^2,$$

где $G_i(T, p, H = 0)$ – энергия Гиббса моля i -ой фазы при температуре T , давлении p и в отсутствии магнитного поля; μ_0 – магнитная постоянная, χ_i и V_i – магнитная восприимчивость и мольный объем i -й фазы.

Для изотропного вещества (не обладающего сегнетоэлектрическими свойствами), находящегося в статическом электрическом поле напряженностью E , энергия Гиббса будет иметь функционально подобный вид [1 стр. 464]: $G_i(T, p, E) = G_i(T, p, E = 0) - (\epsilon_0/2)\chi_{ei} V_i E^2$, где ϵ_0 – электрическая постоянная, χ_e – диэлектрическая восприимчивость. В связи с этим, чтобы не загружать статью лишними формулами, мы рассмотрим далее случай статического однородного магнитного поля, так как полученный формализм может быть легко преобразован, как для случая электрического поля, так и для случая наложения электрического и магнитного поля вместе [1 стр. 464].

Разность энергий Гиббса обеих фаз, находящихся в статическом однородном магнитном поле имеет вид:

$$\Delta G = \Delta G_0 - (\mu_0/2)H^2 \Delta(\chi V), \quad (1)$$

где ΔG_0 – разность энергий Гиббса при отсутствии магнитного поля. Условие равновесия фаз при фазовом переходе первого рода (ФП1) имеет вид [2]:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta(dG/dp)_{T,H} dp + \Delta(dG/dT)_{p,H} dT + \\ &+ \Delta(dG/dH)_{p,H} dH = 0, \\ \Delta(dG/dp)_{T,H} &= \Delta V \neq 0, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta(dG/dT)_{p,H} &= -\Delta S \neq 0, \\ \Delta(dG/dH)_{p,T} &= -\Delta M \neq 0. \end{aligned}$$

Тогда из (1) получим выражения для скачков мольных объема, энтропии и намагниченности при ФП1 в виде:

$$\Delta V = \Delta V_0 - (\mu_0/2)H^2 \Delta[d(\chi V)/dp]_{T,H}, \quad (3)$$

$$\Delta S = \Delta S_0 + (\mu_0/2)H^2 \Delta[d(\chi V)/dT]_{p,H}, \quad (4)$$

$$\Delta M = \mu_0 H \Delta(\chi V) + (\mu_0/2)H^2 \Delta[\chi(dV/dH)_{T,p}], \quad (5)$$

где ΔV_0 и ΔS_0 – фазовые скачки объема и энтропии моля вещества при $H = 0$.

Если ФП1 происходит изотермически, то, как следует из (2)–(5), при наложении магнитного поля давление ФП будет меняться следующим образом:

$$\begin{aligned} (dp_f/dH)_T &= (\mu_0 H / \Delta V) \{ \Delta(\chi V) + \\ &+ (H/2) \Delta[\chi(dV/dH)_{T,p}] \}. \end{aligned} \quad (6)$$

Если ФП1 происходит изобарически, то температура ФП будет меняться согласно выражению

$$(dT_f/dH)_p = -(\mu_0 H/\Delta S)\{\Delta(\chi V) + (H/2)\Delta[\chi(dV/dH)_{T,p}]\}. \quad (7)$$

Но при любом значении $H = \text{const}$ изменение температуры ФП1 с давлением будет, согласно (2), иметь вид уравнения Клапейрона–Клаузиуса [1–4]:

$$(dT_f/dp)_H = \Delta V/\Delta S = \{\Delta V_0 - (\mu_0/2)H^2\Delta[d(\chi V)/dp]_{T,H}\}/\{\Delta S_0 + (\mu_0/2)H^2\Delta[d(\chi V)/dT]_{p,H}\}. \quad (8)$$

Пренебрегая в (6) и (7) членом, связанным с объемной магнотстрикцией, и интегрируя от 0 до H , можно получить величины смещения точки ФП1 при включении магнитного поля:

$$p_H - p_0 = -\{\Delta(\chi V)/\Delta[d(\chi V)/dp]_{T,H}\} \times \ln\{|1 + [(\Delta V - \Delta V_0)/\Delta V_0]|\}, \quad (9)$$

$$T_H - T_0 = -\{\Delta(\chi V)/\Delta[d(\chi V)/dT]_{p,H}\} \times \ln\{|1 + [(\Delta S - \Delta S_0)/\Delta S_0]|\}, \quad (10)$$

где p_0 и T_0 – значения давления и температуры ФП1 при $H = 0$ соответственно.

Отметим, что при получении (9) и (10) не делалось никаких предположений о величинах $(\Delta V - \Delta V_0)/\Delta V_0$ и $(\Delta S - \Delta S_0)/\Delta S_0$; ни об их малости, ни об их стремлении к бесконечности. Если же положить, что эти величины много меньше единицы, то, используя разложение: $\ln(1+x) \approx x - x^2/2$, можно получить

$$p_H - p_0 \approx (\mu_0/2)H^2[\Delta(\chi V)/\Delta V_0], \quad (11)$$

$$T_H - T_0 \approx -(\mu_0/2)H^2[\Delta(\chi V)/\Delta S_0]. \quad (12)$$

Эти результаты (с точностью до знаков) были получены в [5] при изучении влияния магнитного поля на ФП1 типа кристалл–жидкость (ФП1К–Ж).

Так как магнитная восприимчивость пара- и диамагнитных веществ меняется при плавлении очень мало [4], то (11) и (12) можно преобразовать к виду

$$p_H - p_0 \approx (\mu_0/2)H^2\chi_s, \quad (13)$$

$$T_H - T_0 \approx -(p_H - p_0)(dT_f/dp)_H,$$

где χ_s – магнитная восприимчивость твердой фазы, dT_f/dp – наклон линии плавления. Для пара- и диамагнетиков можно принять $\chi_s \approx \pm 10^{-(5-6)}$ [1, 3]. Тогда для $H = 10^3$ кЭ получим $p_H - p_0 \approx \pm(0.1-0.01)$ бар. Для величины dT_f/dp при ФП1К–Ж можно принять $dT_f/dp \approx \pm(1-10)$ К/кбар [6]. Тогда при $H = 10^3$ кЭ смещение температуры плавления $|T_H - T_0| \approx 10^{-(3 \pm 5)}$ К. Причем для нормально плавящихся ($dT_f/dp > 0$) парамагнетиков ($\chi_s > 0$) темпе-

ратура плавления в магнитном поле будет уменьшаться, а для диамагнетиков – увеличиваться [4]. У аномально плавящихся веществ картина будет противоположной. Отметим, что если функция χ заметно меняется при плавлении, то p_f и T_f уже не будут иметь такой простой взаимосвязи с χ , как это представлено в (13), а будет определяться из (3) и (10).

На фазовых p – T -диаграммах некоторых веществ имеются точки, где влияние магнитного поля может оказаться очень существенным. Речь идет о таких точках ФП1, где зависимости $T_f(p)$, или $p_f(T)$ имеют экстремумы [7, 8]. В случае наличия экстремума на зависимости $T_f(p)$, в этой точке имеем: $(dT_f/dp)_{H=0} = 0$ и $\Delta V_0 = 0$. Наложение поля на вещество, находящееся в такой точке экстремума, приводит к образованию скачка объема, который, в соответствии с (3), определится выражением:

$$\Delta V = (\mu_0/2)H^2 V_f \Delta[\chi\beta - (d\chi/dp)_{T,H}], \quad (14)$$

где $\beta = -(d \ln V/dp)_T$ – изотермическая сжимаемость, V_f – значение объема в точке ФП, в которой $\Delta V_0 = 0$.

Если положить, что в точке экстремума величина χ неизменна (из-за $\Delta V_0 = 0$) и ее зависимость от давления не меняется при ФП, то по экспериментально измеренной величине ΔV можно оценить скачек сжимаемости, и наоборот. При плавлении подавляющего большинства веществ наблюдается $\Delta\beta > 0$ [7, 8]. Поэтому для парамагнетиков, имеющих экстремум (как правило – максимум) на линии плавления $T_f(p)$, наложение магнитного поля должно приводить к появлению положительного скачка объема: $\Delta V > 0$. В этом случае поле будет смещать положение экстремума на линии плавления $T_f(p)$ в сторону больших значений давления. Данный эффект следует ожидать у таких веществ, как например щелочные металлы или барий [6, 9]. Для диамагнетиков, имеющих экстремум на линии плавления $T_f(p)$, следует ожидать появления $\Delta V < 0$ при наложении поля. Это возможно, например, у графита, As, Sb, Se, Te [6, 9]. Для таких веществ точка экстремума на линии плавления $T_f(p)$ должна смещаться при наличии поля в сторону меньших значений давления.

Исходя из (6)–(8), в точке экстремума на линии ФП1 следует ожидать сильной зависимости давления ФП1 от напряженности магнитного поля. Причем данный эффект будет более заметен у таких веществ, у которых в данной точке имеются заметные скачки магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$), или объемной магнотстрикции ($\Delta[\chi(dV/dH)_{T,p}]$), либо малые скачки изотермической сжимаемости ($\Delta\beta$), или зависимости магнитной восприимчивости от давления $\Delta[(d\chi/dp)_{T,H}]$. В случае, если в

точке ФП, где наблюдается $\Delta V_0 = 0$, величина χ не меняется, то из (6) и (14) можно получить:

$$(dp_f/dH)_T = \{ \Delta [d \ln V / dH]_{T,p} \} / \{ \Delta [\beta - (d \ln \chi / dp)_{T,H}] \}. \quad (15)$$

Отсюда следует, что если зависимость объемной магнитострикции не испытывает скачка в точке экстремума линии $T_f(p)$, то координаты данной точки на p - T -диаграмме не изменяются при включении магнитного поля.

При наличии экстремума на зависимости $p_f(T)$ у линии ФП1 имеем: $(dp_f/dT)_{H=0} = 0$ и $\Delta S_0 = 0$. Наложение поля на вещество, находящееся в такой точке экстремума, приводит к образованию скачка энтропии, который, в соответствии с (4), определится выражением:

$$\Delta S = (\mu_0/2) H^2 \Delta [V \chi (\alpha - \eta)], \quad (16)$$

где α – изобарический коэффициент теплового расширения:

$$\alpha = [d \ln V / dT]_{p,H}; \quad \eta = -[d \ln \chi / dT]_{p,H}. \quad (17)$$

Из (6) и (7) легко видеть, что в такой точке фазовой диаграммы может наблюдаться сильная зависимость температуры ФП от величины H . Причем данная зависимость будет заметнее у таких веществ, в которых в данной точке более заметны значения скачков: $\Delta(V\chi)$ или $\Delta[\chi(dV/dH)_{T,p}]$, и где меньше величина (16).

Из всех простых одноатомных веществ минимум на линии плавления $p_f(T)$ обнаруживается только у изотопов гелия: ^3He , ^4He [6, 10]. Что касается молекулярных кристаллов, то помимо тех веществ, которые указаны в [7, 8], минимум на линии ФП1 обнаружен в кристаллах: $p\text{-H}_2$, HD, $o\text{-D}_2$ [11], BN [12]. Именно в этих веществах и можно ожидать проявление эффекта заметного смещения температуры ФП при наложении однородного магнитного (или электрического) поля.

В критической точке типа жидкость–газ, или кристалл–кристалл (обнаруживается у церия [6]) наблюдается ФП второго рода (ФП2). В точке ФП2 выполняются условия [1–3]:

$$\Delta V_0 = 0; \quad \Delta S_0 = 0;$$

$$(dp/dV)_T = 0; \quad (dT/dV)_p = 0.$$

Поэтому наложение магнитного поля на вещество в критической точке может приводить к появлению в этой точке скачков объема, энтропии, намагниченности, и к смещению параметров критической точки (V_c , p_c , T_c). Причем из (3)–(8), полагая, что в этой точке $\Delta\chi = 0$, получим

$$\Delta V = -(\mu_0/2) H^2 V_c \Delta [(d\chi/dp)_{T,H}], \quad (18)$$

$$\Delta S = (\mu_0/2) H^2 V_c \Delta [(d\chi/dT)_{p,H}], \quad (19)$$

$$\Delta M = (\mu_0/2) H^2 \chi \Delta [(dV/dH)_{T,p}], \quad (20)$$

$$(dp_c/dH)_T = -\{ \chi \Delta [(dV/dH)_{T,p}] \} / \{ V_c \Delta [(d\chi/dp)_{T,H}] \}, \quad (21)$$

$$(dT_c/dH)_p = -\{ \chi \Delta [(dV/dH)_{T,p}] \} / \{ V_c \Delta [(d\chi/dT)_{p,H}] \}, \quad (22)$$

$$(dT_c/dp)_H = -[\Delta(d\chi/dp)_{T,H}] / [\Delta(d\chi/dT)_{p,H}] \neq 0. \quad (23)$$

Из (23) следует, что если $\Delta[(d\chi/dp)_{T,H}] = 0$, то и $\Delta[(d\chi/dT)_{p,H}] = 0$, и наоборот. При этом никакого смещения p - V - T -параметров критической точки не должно быть, т.е. и скачка объемной магнитострикции в этой точке не будет: $\Delta[(dV/dH)_{T,p}] = 0$. Если же для какого-либо вещества в критической точке наблюдается $\Delta[(d\chi/dp)_{T,H}] \neq 0$, то, согласно (23) должно выполняться также $\Delta[(d\chi/dT)_{p,H}] \neq 0$. В этом случае если наблюдается $\Delta[(dV/dH)_{T,p}] \neq 0$, то наложение магнитного поля на такое вещество в критической точке приведет к появлению на p - V - T -диаграмме критической линии [3, с. 289], параметры которой будут описываться уравнениями (18)–(23).

Как было отмечено в начале статьи, полученные уравнения сохраняют свой функциональный вид и для описания смещения термодинамических параметров ФП1 и ФП2 в изотропном веществе (не обладающем сегнетоэлектрическими свойствами) при наложении на систему статического однородного электрического поля напряженностью E . При этом в (1)–(23) необходимо осуществить замену: $H \rightarrow E$, $\mu_0 \rightarrow \epsilon_0$, $\chi \rightarrow \chi_e$, $M \rightarrow P$ (поляризованность моля вещества).

В [13, 14] было предсказано наличие максимума на линии $T_f(p)$ ФП1 лед–вода, который должен лежать в области отрицательных давлений. Теоретические оценки координат данного максимума варьируют в следующих пределах

$$T_{\max}, \text{ K} \cong 283 \text{ [14]} - 288 \text{ [13]};$$

$$p_f(T_{\max}), \text{ бар} \cong \text{от } -2300 \text{ [13]} \text{ до } -2505 \text{ [14]}.$$

Исходя из наших результатов можно ожидать, что параметры данного максимума $(dT_f/dp)_{H=0} = 0$ и $\Delta V_0 = 0$ будут очень чувствительны (по сравнению с другими точками данной линии $T_f(p)$ ФП1 лед–вода) к наличию внешнего статического (магнитного или электрического) поля. Это необходимо принять во внимание при экспериментальном определении термодинамических параметров данной характеристической точки фазовой диаграммы воды (как величин: $T_{\max}$, $p_f(T_{\max})$, dT_f/dp , ΔV_0 , так и всех других, функционально связанных с ними).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33301).

Автор выражает глубокую благодарность К.М. Магомедову, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхаевой за всестороннюю помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1971. 940 с.
2. Kubo R. Thermodynamics. Amsterdam: N.-Holland Publich. Comp., 1968. 304 p.
3. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1976. 447 с.
4. Ubbelohde A.R. Melting and crystal structure. Oxford: Clarendon press, 1965. 420 p.
5. Шкляр В.С., Александров В.Д. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1921.
6. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 192 с.
7. Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 2. С. 351.
8. Магомедов М.Н. // Там же. 2000. Т. 74. № 9. С. 1716.
9. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966. 288 с.
10. Grilly E.R. // J. Low Temp. Phys. 1971. V. 4. № 6. P. 615.
11. Freiman Yu.A., Tretyak S.M., Jezowski A. et al. // J. Low Temp. Phys. 1998. V. 113. № 5/6. P. 723.
12. Eremets M.I., Takemura K., Yusa H. et al. // Phys. Rev. 1998. V. B57. № 10. P. 5655.
13. Скрипов В.П. // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 3. С. 373.
14. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Докл. АН. 2001. Т. 376. № 6. С. 782.

УДК 541.11

**ЭНТАЛЬПИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Cu(II)
С АМИНОКИСЛОТАМИ И АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
МЕДИ(II) С АМФОЛИТОМ АНКБ-35**

© 2002 г. В. Д. Копылова*, Е. Е. Кузнецова**,
А. Н. Амелин**, Ю. С. Перегудов**, Ж. С. Амелина**

*Московский университет потребительской кооперации

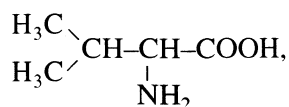
****Воронежская государственная технологическая академия, факультет экологии и химической технологии**
Поступила в редакцию 07.09.2001 г.

Методом калориметрии определены энтальпии комплексообразования ионов меди(II) с аспарагиновой кислотой и валином, а также энтальпии сорбции аминокислотных комплексов ионов Cu(II) полиамфолитом АНКБ-35, содержащим иминодиацетатные, аминокислотные и аминные функциональные группы. Установлено, что процесс взаимодействия аспарагиновой кислоты с Cu(II) сопровождается большим выделением тепла по сравнению с валином. Показано, что сорбция аминокислотных комплексов меди(II) амфолитом АНКБ-35 протекает также с выделением тепла. Величина теплоты выделения в данном процессе уменьшается с ростом концентрации аминокислотного комплекса и увеличением устойчивости комплекса.

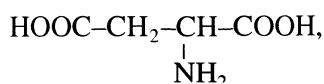
В настоящее время приобретает все большую актуальность проблема очистки биологических сред от ионов тяжелых металлов. Чаще всего для этих целей используют комплексообразующие иониты [1]. В то же время аминокислоты могут служить моделями для исследования взаимодействий ионов металлов с функциональными группами ионитов [2]. Существенную информацию об этих процессах дает знание термодинамических характеристик комплексообразования аминокислот с солями тяжелых металлов, а также данные о взаимодействии аминокислотных комплексов с хелатообразующими смолами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе определяли тепловые эффекты процессов комплексообразования ионов меди(II) с валином (Val)

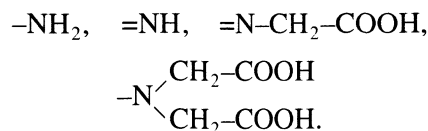


аспарагиновой кислотой (Asp)



а также процессов взаимодействия этих комплексов с амфолитом АНКБ-35. Амфолит АНКБ-35 получен карбоксилированием аминированного сополи-

мера стирола и дивинилбензола. Функциональными группами АНКБ-35 являются [3]



Растворы аминокислот готовили растворением определенной навески аминокислоты в 0.001 М растворе NaOH. Концентрации нитрата меди(II) варьировали в диапазоне от 0.01 до 0.17 моль/дм³. Соотношение мольных концентраций ионов меди и аминокислот Me : L изменялось от 1 : 2.5 до 1 : 20. Растворы аминокислот имели pH > 11, что обеспечивало существование их в форме анионов Asp²⁻ и Val⁻.

Тепловые эффекты взаимодействия ионов Cu(II) с растворами аминокислот определяли на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 298 К по методике [4–7]. Погрешность метода не превышала 2%.

Вторым этапом нашей работы являлось изучение взаимодействия аминокислотных комплексов меди с полиамфолитом АНКБ-35. Растворы аминокислотных комплексов металла $Me : L$ готовили в соотношении 1 : 3. Концентрацию комплексов (от 1 до 14,5 ммоль/дм³) измеряли фотоэлектроколориметрически на КФК-2МП [8]. Навеска ионита – $0,5 \pm 0,0005$ г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кривые зависимости тепловых эффектов исследуемых процессов во времени, т.е. термокинетические кривые комплексообразования Cu–Val и Cu–Asp при pH > 11 (Me : L – 1 : 3), представляющие энергию процесса как функцию времени $W = f(\tau)$. Значения W показывают, что для исследуемых концентраций взаимодействие ионов меди(II) с аминокислотами является экзотермическим процессом. Максимум тепловыделения приходится на начальный промежуток времени (5 мин) и затем монотонно спадает.

Интенсивность тепловыделения и длительность процесса комплексообразования различны для Cu–Val и Cu–Asp. Взаимодействие в системе Cu–Asp характеризуется большим тепловыделением по сравнению с Cu–Val. Вероятно, это связано с тем, что аспарагиновая кислота имеет две карбоксильные группы и взаимодействие их с ионом металла занимает более продолжительное время, чем образование комплекса с валином (одна карбоксильная группа). Для системы Cu–Asp длительность процесса составляет 13000 с (3.6 ч), а для Cu–Val – 11000 с (3 ч).

По данным термокинетических кривых были рассчитаны энтальпии взаимодействия ($\Delta H_{\text{взм}}$) аминокислот с растворами нитрата меди(II). Тепловой эффект взаимодействия складывается из нескольких параллельно протекающих процессов: комплексообразования ($\Delta H_{\text{к}}$), разбавления солей металлов ($\Delta H_{\text{р.с}}$), разбавления аминокислоты ($\Delta H_{\text{р.к}}$):

$$\Delta H_{\text{взм}} = \Delta H_{\text{к}} + \Delta H_{\text{р.с}} + \Delta H_{\text{р.к}} \quad (1)$$

Для исключения влияния разбавления солей и аминокислот были проведены дополнительные опыты, поправки были учтены при расчетах $\Delta H_{\text{к}}$.

Рассчитанные по (1) значения $\Delta H_{\text{к}}$ незначительно зависят от природы аминокислоты и концентрации образующихся аминокислотных комплексов. Во всем диапазоне концентраций как аминокислоты, так и ионов меди(II) тепловыделение при образовании аспарагинового комплекса больше, чем валинового (таблица).

Неодинаковое тепловыделение при комплексообразовании ионов меди(II) с Asp и Val не может быть объяснено различиями в константах устойчивости образующихся комплексов, поскольку они практически одинаковы ($pK_{\text{нест}}$ отличаются на 0.03–0.05) [9]. Из литературных данных известно [10, 11], что аминокислоты способны к образованию ассоциатов за счет реализации водородных связей с участием молекул воды. Полученные данные подтверждают, что аспарагиновая кислота обладает большей способностью к образованию ассоциатов (рис. 2А) и, возможно, за счет этих взаимодействий увеличивается тепловыделение в процессе комплексообразования. Схемы

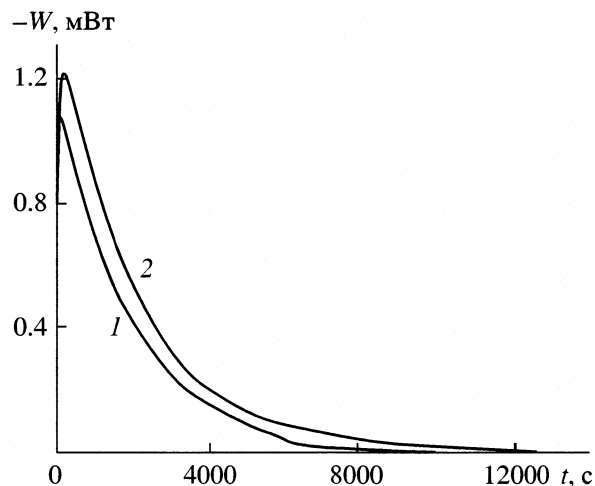


Рис. 1. Термокинетические кривые комплексообразования Cu–Val (1) и Cu–Asp (2) $c_{\text{Cu}} = 0.1053$ моль/дм³.

возможных аминокислотных комплексов представлены на рис. 2.

На рис. 3 приведены термокинетические кривые процесса сорбции аминокислотных комплексов меди(II) амфолитом АНКБ-35. Кривые имеют выраженный максимум, который приходится на начальный период взаимодействия (15–20 мин.). Для кривой, описывающей сорбцию аспарагинового комплекса меди(II), максимум шире, по сравнению с сорбцией валинового комплекса меди(II).

В щелочной среде (pH > 11) амфолит находится в координационно-активной (депротонированной) форме, и сорбция аминокислотных комплексов меди(II) происходит в результате вытеснения вероятнее всего одной молекулы аминокислоты и молекулы воды из первой координационной сферы ионов меди(II) иминодиацетатными группами амфолита, с образованием комплексов, состав которых отражен на рис. 2 (В, С). Если лигандные группы амфолита обозначить $\overline{\text{RL}}$, а молекулы

Влияние концентрации ионов меди (II) (c , М) на энтальпию комплексообразования ($-\Delta H_{\text{к}}$) с аспарагиновой кислотой и валином

c	$-\Delta H_{\text{к}}$, кДж/моль
Asp	
0.010	46
0.140	38
Val	
0.035	36
0.175	30

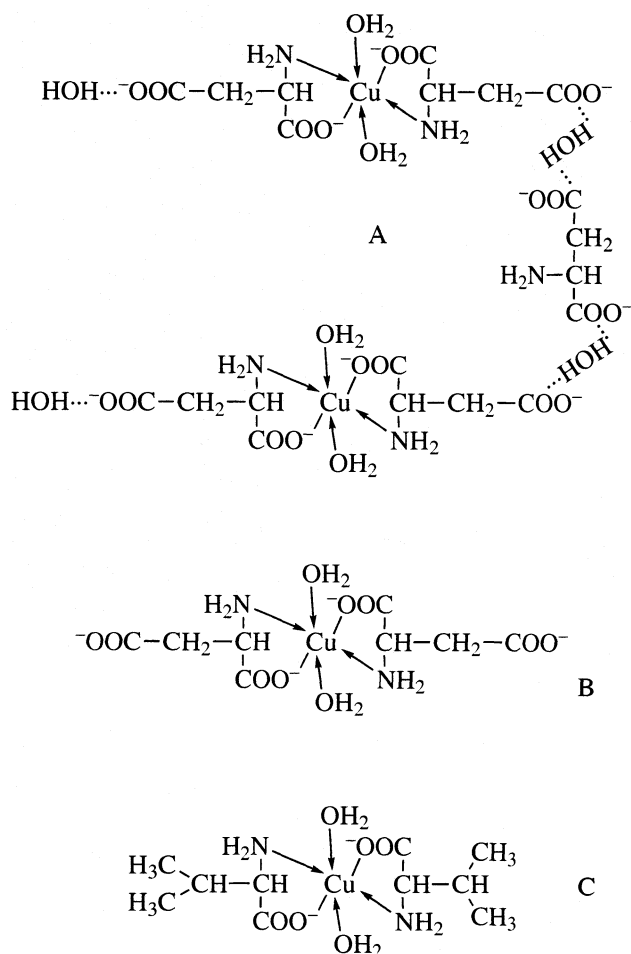
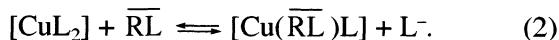


Рис. 2. Возможные аминокислотные комплексы в растворе: А – ассоциаты аспарагинового комплекса Cu(II), В – аспарагиновый комплекс Cu(II), С – валиновый комплекс Cu(II);

аминокислот – L, то этот процесс схематично можно выразить уравнением:



Энтальпия сорбции (ΔH_c) определяется энтальпией образования координационной связи ионов меди(II) с лигандными группами амфолита ($\Delta H_{\overline{\text{RL}} \rightarrow \text{Cu}}$) за вычетом энергетических затрат системы, связанных с разрывом координационных связей ионов меди(II) с аминокислотными ионами ($\Delta H_{\text{L} \rightarrow \text{Cu}}$), дегидратацией лигандных групп амфолита ($\Delta H_{\overline{\text{RL}} \dots \text{OH}_2}$), а также затрат на деформацию полимерной матрицы амфолита для образования координационных центров, определяемых электронной структурой комплекссообразователя (ΔH_d), т.е.

$$\Delta H_c = \Delta H_{\overline{\text{RL}} \rightarrow \text{Cu}} - (\Delta H_{\text{L} \rightarrow \text{Cu}^{2+}} + \Delta H_{\overline{\text{RL}} \dots \text{OH}_2} + \Delta H_d). \quad (3)$$

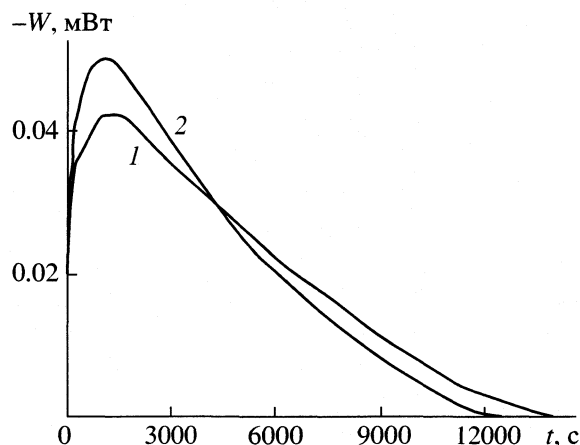


Рис. 3. Термокинетические кривые сорбции аминокислотных комплексов Cu(II) на АНКБ-35 в Na⁺-форме. Обозначения см. рис. 1.

Следствием энергетических затрат на комплекссообразование в фазе амфолита является меньшее тепловыделение в процессе сорбции аминокислотных комплексов амфолитом по сравнению с тепловыделением при образовании последних (рис. 1 и 3). Так, если энтальпия образования комплекса меди(II) с Asp при $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.01$ моль/дм³ равна –46 кДж/моль, то при такой же концентрации комплекса энтальпия его сорбции амфолитом АНКБ-35 составляет –22 кДж/моль; аналогичная картина наблюдается при сопоставлении энтальпий комплекссообразования ионов меди(II) с Val (–36 кДж/моль) и сорбции валинового комплекса амфолитом (–15 кДж/моль).

Экзотермический тепловой эффект сорбции с увеличением исходной концентрации аминокислотного комплекса снижается (рис. 4). По-видимому, это связано с тем, что при низких степенях заполнения в ионите имеется большее количество функциональных групп с благоприятным пространственным расположением для взаимодействия с ионами Cu(II). С увеличением степени заполнения число этих групп уменьшается, что влечет за собой и снижение теплового эффекта сорбции, так как возрастают затраты на деформацию полимерной матрицы (ΔH_d). С ростом концентрации ионов меди в ионите происходит увеличение энергетических затрат на дегидратацию функциональных групп ионита, что также приводит к уменьшению энтальпии сорбции.

Тепловые эффекты сорбции Cu–Asp имеют большие значения, чем тепловые эффекты сорбции Cu–Val при низких концентрациях аминокислотного комплекса. С увеличением концентрации аминокислотного комплекса наблюдается обратная картина: тепловые эффекты сорбции аспарагинового комплекса ниже, чем тепловые эффекты при сорбции валинового комплекса (рис. 4).

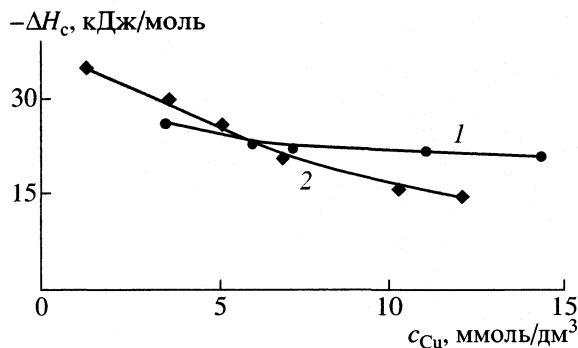


Рис. 4. Влияние концентрации аминокислотных комплексов Cu(II) на энтальпию их сорбции амфолитом АНКБ-35. Обозначения см. рис. 1.

Вероятно, это объясняется различием в основности исходных комплексов. Из-за наличия двух карбоксильных групп Asp может занимать три координационных места у иона Cu(II), три оставшиеся вакансии занимает иминодиуксусная группа ионита (рис. 5). Другие функциональные группы ионита участия в образовании координационного соединения не принимают поскольку энергия их взаимодействия с ионами Cu(II) меньше, чем с иминодиацетатными группами амфолита.

При взаимодействии АНКБ-35 с валиновым комплексом помимо иминодиацетатных групп амфолита в состав первой координационной сферы ионов Cu(II) могут входить аминные и аминокислотные группы амфолита, вытесняя при этом координированные комплексобразователем молекулы воды. Как следствие, снижение теплового эффекта с увеличением концентрации валинового комплекса происходит медленнее, чем при сорбции аспарагинового комплекса. Возможный состав координационных центров, образующихся в фазе амфолита АНКБ-35 при сорбции исследуемых комплексов представлен рис. 5.

Таким образом, проведенные калориметрические исследования показали, что энтальпия сорбции аминокислотных комплексов амфолитом АНКБ-35 зависит от природы аминокислоты и концентрации аминокислотных комплексов в си-

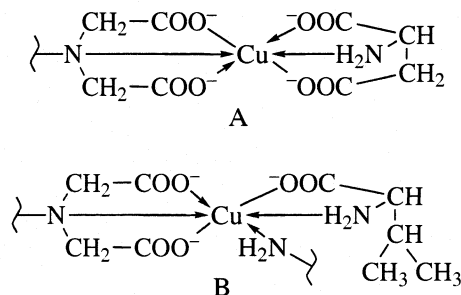


Рис. 5. Возможные аминокислотные комплексы в фазе ионита: А – ионитные комплексы с участием аспарагиновой кислоты (А) и валина (В).

стеме, и позволили сделать предположение о возможных структурах координационных центров, образующихся в фазе амфолита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Салдадзе К.М., Копылова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
2. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 279 с.
3. Салдадзе К.М., Каргман В.Б., Копылова В.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1294.
4. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж.: ВГУ. 1991. 103 с.
5. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 11. С. 2848.
6. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. // Там же. 1986. Т. 60. № 11. С. 2859.
7. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. // Там же. 1987. Т. 61. № 5. С. 1424.
8. Копылова В.Д., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С., Астапов А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5.
9. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 205 с.
10. Хохлов В.Ю. Физико-химические процессы при неизотермической сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж, 1997. С. 140.
11. Абросимов В.К., Сибурина Г.В. // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 3. С. 60.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.127:542.943.3:547.544.2:547.569.2

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛКАРБОНИЛОКСИДА С МЕРКАПТАНАМИ

© 2002 г. П. В. Крупин*, А. М. Назаров*, С. Л. Хурсан**, В. Д. Комиссаров**

*Российская академия наук, Уфимский научный центр, Уфа

**Башкирский государственный университет, Уфа

KhursanSL@bsu.bashedu.ru

Поступила в редакцию 06.08.2001 г.

Методом импульсного фотолиза изучена кинетика реакции дифенилкарбонилоксида Ph_2COO с рядом меркаптанов. Установлено, что при 295 К (растворитель – ацетонитрил) абсолютные константы скорости (k_6 , $\text{дм}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$) реакции Ph_2COO с RSH изменяются от 4.64×10^5 (*n*-бутилмеркаптан) до 1.52×10^8 (тиофенол); основным молекулярным продуктом окисления меркаптана RSH является соответствующий дисульфид RSSR. Найдены зависимости логарифма константы скорости от индуктивных параметров заместителей (σ^*) и от кислотности меркаптана pK_a . Обсужден механизм реакции.

Карбонилосиды – ключевые интермедиаты озонолиза олефинов [1, 2]. Исследованию их реакционной способности при взаимодействии друг с другом и с различными органическими соединениями посвящены наши работы [3–15]. Продолжая исследования химических свойств карбонилосидов, мы изучили кинетику реакции Ph_2COO с рядом тиолов (меркаптанов) – соединений, содержащих SH-группу и представляющих один из основных классов сероорганических соединений. Данные о реакционной способности карбонилосидов по отношению к меркаптанам в литературе отсутствуют.

В настоящей работе методом импульсного фотолиза (ИФ) мы исследовали кинетику реакций дифенилкарбонилоксида Ph_2COO с RSH; R = Н (1); *n*- C_4H_9 (2), *n*- C_6H_{13} (3), цикло- C_6H_{11} (4), HOC_2H_4 (5), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (6), *o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (7), C_6H_5 (8) при 295 ± 2 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители (ацетонитрил, бензол, декан) очищали по стандартной методике [16]. Меркаптаны марки “х.ч.” использовали без дополнительной очистки. Синтез и очистку дифенилдиазометана выполняли согласно [17]. Сероводород синтезировали действием 60%-ной H_2SO_4 на кристаллический Na_2S с последующей осушкой H_2S над P_4O_{10} . Концентрацию ацетонитрильного раствора сероводорода определяли иодометрически, обратным титрованием.

Кинетические опыты проводили на установке ИФ. Фотолитический источник – лампа ИФП 5000-2, максимальная энергия импульса 400 Дж при $U = 5$ кВ, $C = 32$ мкФ, ~90% световой энергии излучается за 50 мкс. Реактор – кварцевая ячейка,

ее оптическая длина $l = 10$ см, внутренний диаметр ~1 см. Установка, параметры которой приведены в [18], дополнена устройством компьютерной обработки импульсного сигнала [10].

Импульсный фотолиз системы Ph_2CN_2 – меркаптан – растворитель – кислород (атмосфера воздуха) осуществляли фильтрованным светом (светофильтр УФС-2, область пропускания 240–380 нм). Во всех опытах для предотвращения фотохимического распада Ph_2CN_2 интенсивность зондирующего луча света ослабляли с помощью светофильтра СС-15 (область пропускания 300–520 нм). Начальная концентрация $[\text{Ph}_2\text{CN}_2]_0$ составляла $(1.5\text{--}2) \times 10^{-4}$ моль дм^{-3} , концентрацию меркаптанов $[\text{RSH}]_0$ изменяли в зависимости от их реакционной способности в диапазоне 1.0×10^{-5} –0.01 моль дм^{-3} . Скорость расходования карбонилосида в зависимости от концентрации меркаптана изучали, изменяя концентрацию RSH в 10–100 раз. За кинетикой реакции следили по уменьшению оптической плотности A дифенилкарбонилосида на максимуме полосы его поглощения $\lambda_{\text{max}} = 410$ нм (MeCN), 415 нм (PhH) или 420 нм (*n*- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$), $\epsilon_{\text{max}} = 1.9 \times 10^3$ $\text{дм}^3 \text{моль}^{-1} \text{см}^{-1}$ [5, 8].

Продукты реакции $\text{Ph}_2\text{COO} + \text{RSH}$ накапливали при стационарном фотолизе системы Ph_2CN_2 –RSH–MB– O_2 (воздух). Азотная лампа накаливания 500 Вт, светофильтр ОС-13, 25°C. Генерация дифенилкарбонилосида в условиях сенсibilизированного метиленовым голубым (MB) фотоокисления дифенилдиазометана протекает без промежуточного образования дифенилкарбена, снижая, таким образом, долю побочных реакций. Фотолиз проводили следующим образом. В термостатируемый реактор помещали 15 мл ацетонитрила, добавляли сен-

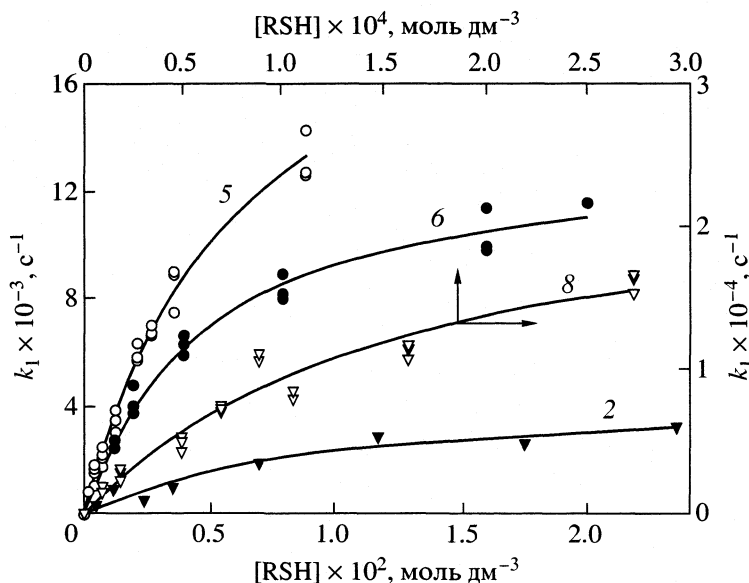


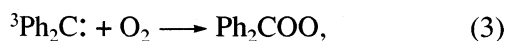
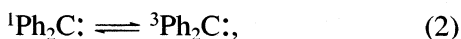
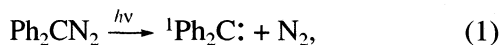
Рис. 1. Зависимости эффективной константы скорости псевдопервого порядка k_1 от концентрации меркаптана. Растворители – ацетонитрил (2, 6, 8) и бензол (5), 295 К, нумерация соединений соответствует принятой в тексте.

сбилизатор ($[MB] = 2 \times 10^{-5}$ моль дм $^{-3}$), меркаптан ($[BuSH] = 0.43$ моль дм $^{-3}$ или $[PhCH_2SH] = 0.017$ моль дм $^{-3}$) и Ph_2CN_2 . Для предотвращения расходования Ph_2COO в реакции с дифенилдиазометаном последний добавляли по мере его расходования так, что текущая концентрация Ph_2CN_2 в растворе не превышала 2×10^{-4} моль дм $^{-3}$, общая концентрация дифенилдиазометана составляла 5×10^{-3} моль дм $^{-3}$. Во время фотолиза (60 мин) раствор продували воздухом.

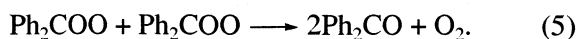
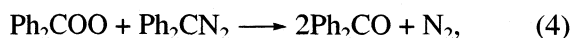
Перед ЯМР-анализом растворитель отгоняли, остаток растворяли в $CDCl_3$. Спектры ЯМР 1H получены на приборе “Bruker AM-300” (300 МГц), внутренний стандарт Me_4Si .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИФ раствора дифенилдиазометана Ph_2CN_2 в присутствии кислорода приводит к образованию соответствующего карбонилоксида [5]:



расходуемого далее по реакциям:

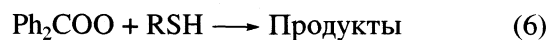


Как показано ранее [4, 5, 8], при $[Ph_2CN_2]_0 \leq 3 \times 10^{-4}$ моль дм $^{-3}$ расходом Ph_2COO по реакции (4) можно пренебречь. В этих условиях кривая убыли оптической плотности A дифенилкар-

бонилоксида описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$-dA/dt = 2k_5A^2/\epsilon l. \quad (I)$$

В присутствии меркаптанов время полупревращения дифенилкарбонилоксида уменьшается, и изменяется формальный порядок реакции n : оптимизация порядка приводит к значениям n , лежащим в интервале 1.0–1.5, причем с ростом концентрации меркаптана величина n снижается. Это свидетельствует о том, что параллельно с реакцией (5) протекает реакция Ph_2COO с меркаптанами:



и, следовательно,

$$\begin{aligned} -d[Ph_2COO]/dt &= \\ &= k_6[RSH][Ph_2COO] + 2k_5[Ph_2COO]^2, \end{aligned} \quad (II)$$

при переходе к значениям оптического поглощения имеем

$$-dA/dt = k_6[RSH]A + 2k_5A^2/\epsilon l = \kappa_1A + \kappa_2A^2. \quad (III)$$

Аналитическое решение уравнения (III) имеет вид:

$$\ln \frac{(\kappa_1 + \kappa_2 A)A_0}{(\kappa_1 + \kappa_2 A_0)A} = \kappa_1 t. \quad (IV)$$

Из уравнения (IV) находили κ_1 с использованием $\kappa_2 = 2k_5/\epsilon l$ ($2k_5 = 1.8 \times 10^7$, 7.4×10^7 и 1.5×10^9 дм 3 моль $^{-1}$ с $^{-1}$ для растворов ацетонитрила, бензола и декана соответственно [4, 5, 8], значения ϵ и l приведены выше).

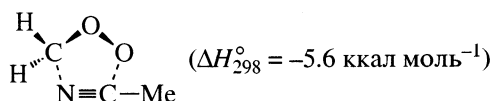
Абсолютные константы скорости взаимодействия Ph_2COO с меркаптанами RSH при 295 K

RSH	$a \times 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	$b \times 10^3, \text{моль дм}^{-3}$	$k_6 \times 10^{-6}, \text{дм моль}^{-1} \text{с}^{-1}$
1	—	—	1.43
2	0.45 ± 0.08	9.8 ± 3.8	0.464
2*	—	—	0.477
3	0.62 ± 0.03	4.4 ± 0.6	1.39
4	1.1 ± 0.2	14 ± 5	0.841
5	1.3 ± 0.4	16 ± 3	0.820
5*	2.3 ± 0.1	6.3 ± 0.6	3.61
5**	2.6 ± 0.7	2.0 ± 0.9	13.3
6	1.4 ± 0.1	4.8 ± 0.4	2.86
7	2.0 ± 0.2	0.31 ± 0.07	63.6
8	2.5 ± 0.3	0.16 ± 0.03	152

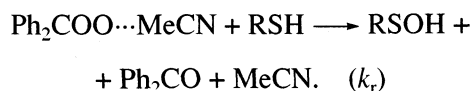
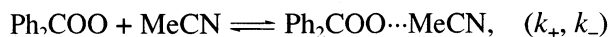
* Растворитель — C_6H_6 , ** — $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, в остальных случаях — MeCN.

Из уравнения (III) следует, что величина эффективной константы скорости κ_1 линейно зависит от концентрации меркаптана. Однако линейность $\kappa_1 \sim [\text{RSH}]$ выполняется лишь при малых концентрациях меркаптана в узком диапазоне концентраций. С увеличением [RSH] рост величины κ_1 замедляется (рис. 1). Стремление κ_1 к некоторому предельному значению свидетельствует о сложной природе реакции (6), что, вероятнее всего, связано с комплексобразованием реагентов, влияющим на кинетику взаимодействия $\text{Ph}_2\text{COO} + \text{RSH}$.

По-видимому, полярный растворитель (в первую очередь, ацетонитрил) сольватирует другую полярную частицу — карбонилксид. Действительно, квантово-химическими расчетами показано [15], что карбонилксид H_2COO с этиленом и особенно с ацетонитрилом образует прочные межмолекулярные комплексы типа:



Зависимость $\kappa_1 \sim [\text{RSH}]$ может быть объяснена в рамках следующей схемы реакций:



О природе продуктов окисления меркаптанов см. ниже. Для кинетического анализа процесса расходования Ph_2COO по первому порядку реакцию рекомбинации (5) можно не учитывать. Принимая концентрацию комплекса карбонилксид с растворителем квазистационарной, нетрудно получить выражение для скорости расходования Ph_2COO :

$$\frac{d[\text{Ph}_2\text{COO}]}{dt} = \frac{k_+ k_r [\text{MeCN}][\text{RSH}]}{k_- + k_r [\text{RSH}]} [\text{Ph}_2\text{COO}]. \quad (\text{V})$$

Из уравнения (V) видно, что значения κ_1 и k_6 определяются из следующего уравнения:

$$\kappa_1 = k_6 [\text{RSH}] = \frac{k_+ k_r [\text{MeCN}]}{k_- + k_r [\text{RSH}]} [\text{RSH}]. \quad (\text{VI})$$

Действительно, если концентрация меркаптана мала, то $k_- \gg k_r [\text{RSH}]$. При этих условиях уравнение (VI) трансформируется в уравнение, описывающее линейную взаимосвязь κ_1 и [RSH]:

$$\kappa_1 = K k_r [\text{MeCN}][\text{RSH}]. \quad (\text{VII})$$

При увеличении концентрации меркаптана правый член суммы в знаменателе (VI) начинает преобладать, и при $k_- \ll k_r [\text{RSH}]$ мы имеем предельное значение $\kappa_1 = k_+ [\text{MeCN}]$.

Количественное описание зависимости эффективной константы скорости от концентрации меркаптана проводили с помощью уравнения $\kappa_1 = ax/b + x$, где $x = [\text{RSH}]$, $a = k_+ [\text{MeCN}]$, $b = k_-/k_r$. Параметры a и b определяли методами нелинейного регрессивного анализа. Следует отметить, что используемое уравнение хорошо описывает экспериментальные зависимости $\kappa_1 \sim [\text{RSH}]$ для всех меркаптанов. Косвенно это свидетельствует в пользу предложенной выше схемы комплексобразования Ph_2COO и его влияния на кинетику исследуемой реакции.

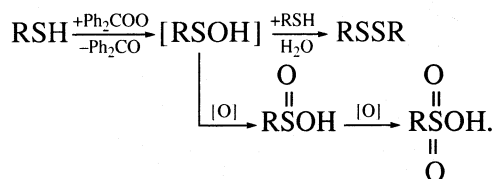
В качестве меры реакционной способности меркаптана использовали отношение $k_6 = a/b$, равное угловому коэффициенту уравнения (VII). Значения a , b и k_6 приведены в таблице. Согласно этим данным, меркаптаны RSH окисляются карбонилксидом с высокими константами скорости, изменяющимися в диапазоне от 4.6×10^5 ($R = n\text{-Bu}$) до 1.5×10^8 $\text{дм}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$ ($R = \text{Ph}$). При этом меркаптаны значительно активнее соответствующих сульфидов R_2S . Например, в аналогичных экспериментальных условиях константа скорости реакции Ph_2COO с $n\text{-Bu}_2\text{S}$ равна $(8.7 \pm 0.7) \times 10^3$, с Ph_2S — $(8.1 \pm 0.9) \times 10^4$ $\text{дм}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$. Из сравнения величин k_6 меркаптанов и сульфидов видно, что окислению подвергается связь S—H.

Продукты взаимодействия Ph_2COO и RSH (на примере n -бутил- и бензилмеркаптанов) изучали в условиях стационарного фотолиза дифенилдиазометана в присутствии меркаптана и метилового голубого (МВ). Сенсibilизатор МВ исполь-

зовали для генерации синглетного кислорода $^1\text{O}_2$, который окисляет Ph_2CN_2 до карбонилоксида без промежуточного образования дифенилкарбена, что снижает долю побочных реакций.

ЯМР ^1H анализ реакционной массы после полного расходования диазосоединения показал наличие бензофенона и дисульфида RSSR в качестве основных продуктов реакции, а также некоторое количество непрореагировавшего RSH. Идентификацию продуктов осуществляли сравнением ЯМР спектра реакционной смеси со спектрами индивидуальных соединений. Найдено, ЯМР ^1H (δ , м.д.) для $(\text{PhCH}_2)_2\text{S}_2$: 3.62 (синглет, 2H, CH_2SS), 7.27–7.39 (мультиплет, 5H, Ph); Bu_2S_2 2.70 (триплет, 2H, CH_2S_2), 0.94 (триплет, 3H, CH_3), 1.3–1.6 (мультиплет, 4H, $(\text{CH}_2)_2$); для Ph_2CO – три мультиплета (7.49–7.52, 7.58–7.60, 7.81–7.84). Сульфокислоты RSO_3H методом ЯМР не зафиксировано.

Образование дисульфидов при окислении меркаптанов хорошо известно [19]. По-видимому, в нашем случае протекает внедрение O-атома карбонилоксида по связи S–H. Образующаяся сульфеновая кислота крайне нестабильна, она преимущественно реагирует с молекулой меркаптана, приводя к дисульфиду, либо претерпевает дальнейшее окисление до сульфиновой и сульфокислоты:



Косвенным подтверждением данной схемы является следующее обстоятельство. Было замечено, что при многократном импульсном облучении одной и той же смеси Ph_2CN_2 –RSH– O_2 скорость расходования дифенилкарбонилоксида заметно увеличивается от импульса к импульсу. Это указывает на образование кислоты при фотолизе реакционной смеси. Специальными опытами было показано, что даже весьма низкая концентрация органической кислоты ($\sim 10^{-5}$ моль дм^{-3}) вызывает заметное ускорение расходования Ph_2COO . По этой причине все кинетические измерения проводили с использованием свежеприготовленных растворов меркаптана методом “опыт–точка”.

Влияние растворителя в исследуемой реакции изучали на примере взаимодействия Ph_2COO с меркаптоэтанолом в растворах ацетонитрила, бензола и *n*-декана. Наблюдается закономерное увеличение константы скорости k_6 при уменьшении полярности растворителя, которое может быть описано в рамках корреляционных уравнений, оперирующих параметрами полярности и ионизирующей способности растворителя. Можно предположить, что изменение k_6 связано с изменением как сольватирующей способности рас-

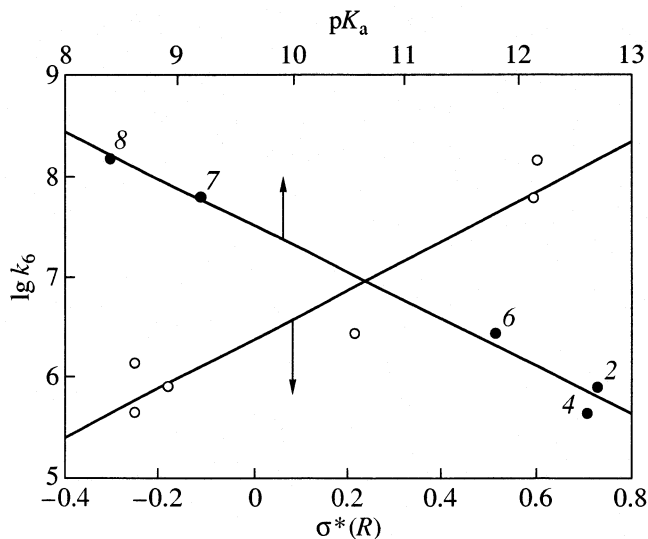
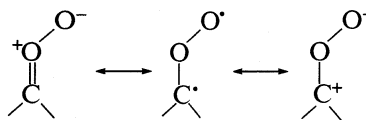


Рис. 2. Корреляционные зависимости константы скорости реакции дифенилкарбонилоксида с меркаптанами от индуктивных параметров заместителей и показателей кислотности меркаптанов.

творителя, так и электронных свойств карбонилоксида. В ряде работ [8, 9, 15, 19] было показано, что полярные растворители усиливают цвиттер-ионную природу карбонилоксида, тогда как в неполярных средах свойства карбонилоксида лучше всего описываются полярной бирадикальной структурой Ph_2COO :



Из таблицы видно, что величины k_6 для алкилзамещенных меркаптанов на ~ 2 порядка меньше, чем для ароматических. Анализ реакционной способности RSH в рамках уравнения Тафта приводит к следующему выражению:

$$\lg k_6 = 6.40 + 2.46\sigma^*(\text{R}), \quad r = 0.96, \quad (\text{VIII})$$

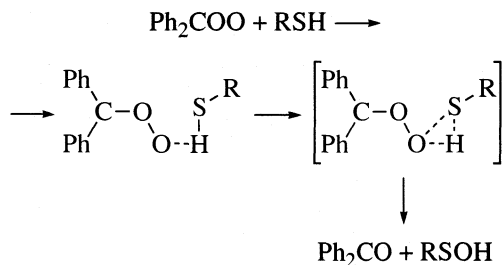
$\sigma^*(\text{R})$ – индуктивная шкала Тафта, описывающая полярное влияние заместителей R. Положительное значение константы реакционной серии (рис. 2) обычно интерпретируют, приписывая реагенту (в нашем случае Ph_2COO) нуклеофильные свойства. Однако, на наш взгляд, влияние заместителей R на реакционную способность RSH в данном случае проявляется опосредованно – путем поляризации связи S–H и усиления кислотных свойств ароматических меркаптанов. Как показано выше, а также на примере взаимодействия Ph_2COO с рядом фенолов [11], усиление кислотных свойств субстрата окисления приводит к возрастанию его

реакционной способности при взаимодействии с дифенилкарбонилксидом.

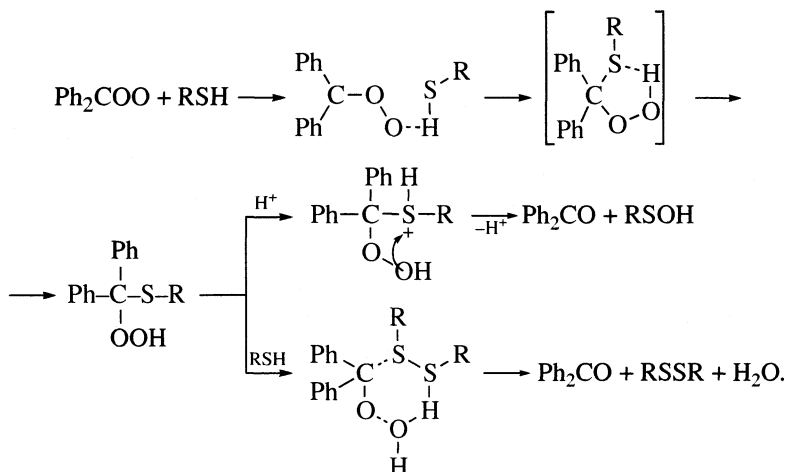
Действительно, наблюдается корреляция (рис. 2) между логарифмом константы скорости k_6 и показателем кислотности меркаптана (значения pK_a меркаптанов взяты из [20]):

$$\lg k_6 = 12.9 - 0.56pK_a, \quad r = 0.993. \quad (\text{IX})$$

Можно предположить, что первой стадией взаимодействия Ph_2COO с RSH является образование водородной связи, благоприятствующее дальнейшему внедрению терминального атома кислорода Ph_2COO по связи S-H :



С другой стороны, проявляется тенденция возрастания k_6 с ростом полярности связи S-H , а также с уменьшением первых потенциалов ионизации меркаптанов: $IP = 9.14$ (2), 9.1 (5), 8.5 (6), 8.31 (7) и 8.30 эВ (8) [21]. Это позволяет предположить, что в переходном состоянии исследуемой реакции осуществляется перенос электронной плотности неподеленной электронной пары атома серы на электрофильный центр молекулы Ph_2COO , т.е. на атом C карбонилксидной группы. Кроме того, надежно установлено [1, 2], что карбонилксиды внедряются в полярные H-X -связи, $\text{X} = \text{O}$ (спирты, фенолы, кислоты), Cl , C (HCN), N (амины) с образованием α -замещенных гидропероксидов. По аналогии с этими реакциями, возможно, образуются связи C-S . Серосодержащий гидропероксид может претерпевать дальнейшее разложение (особенно с условиях кислотного катализа) до первичных продуктов реакции – сульфеновой кислоты и бензофенона:



Возможно также восстановление промежуточного гидропероксида молекулой меркаптана, приводящее к образованию дисульфида RSSR (см. схему). Несомненно, что механизм реакции карбонилксидов с меркаптанами до конца не ясен и заслуживает дальнейшего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bailey P.S. *Ozonation in Organic Chemistry*. N.Y.; San Francisco; L.: Acad. Press, 1978. V. 1.
2. Bailey P.S. *Ozonation in Organic Chemistry*. N.Y.; San Francisco; L.: Acad. Press, 1982. V. 2.
3. Nazarov A.M., Chainikova E.M., Safiullin R.L. et al. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1997. V. 61. № 1. P. 173.
4. Nazarov A.M., Chainikova E.M., Khursan S.L. et al. // *Ibid.* 1998. V. 65. № 2. P. 311.
5. Назаров А.М., Чайникова Е.М., Хурсан С.Л. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1998. № 7. С. 1329.
6. Назаров А.А., Ямилова Г.А., Хурсан С.Л., Комиссаров В.Д. // *Там же.* 1998. № 11. С. 2197.
7. Назаров А.М., Хурсан С.Л., Ямилова Г.А., Комиссаров В.Д. // *Там же.* 1999. № 6. С. 1090.
8. Назаров А.М., Чайникова Е.М., Калинин И.А. и др. // *Там же.* 1999. № 4. С. 677.
9. Назаров А.М., Хурсан С.Л., Крупин П.В., Комиссаров В.Д. // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74. № 11. С. 2043.
10. Назаров А.М., Чайникова Е.М., Крупин П.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2000. № 9. С. 1504.
11. Назаров А.М., Хурсан С.Л., Чайникова Е.М., Комиссаров В.Д. // *Кинетика и катализ.* 2001. Т. 42. № 1. С. 35.

12. Назаров А.М., Хурсан С.Л., Чайникова Е.М., Комиссаров В.Д. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 245.
13. Назаров А.М., Ямилова Г.А., Комиссаров В.Д. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 4. С. 508.
14. Назаров А.М., Ямилова Г.А., Комиссаров В.Д. // Там же. 2001. Т. 42. № 6.
15. Хурсан С.Л., Назаров А.М., Чайникова Е.М., Комиссаров В.Д. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 5. С. 759.
16. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. *Technics of Organic Chemistry*. V. 7. Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. N.Y. etc. Intersci. Publ. Inc., 1955.
17. Regitz M., Maas G. *Diazo Compounds. Properties and Synthesis*. Orlando etc: Acad. Press, 1986.
18. Масленников С.И., Николаев А.И., Комиссаров В.Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 326.
19. Steinke T., Hansele E., Clark T. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 25. P. 9107.
20. Сигэру О. *Химия органических соединений серы*. М.: Химия, 1975.
21. Mallard W.G., Linstrom P.J. *NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, February 2000.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.143.539.192

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ ЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОЛОНА-2

© 2002 г. Н. Ю. Васильева*, О. В. Вусович**, Т. Н. Копылова*, Л. Г. Самсонова*,
А. В. Резниченко***, М. А. Тавризова***

*Сибирский физико-технический институт, Томск

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Байкальский институт природопользования, Улан-Удэ

***Научно-производственная фирма "Альфа-Аконис", г. Долгопрудный Московской обл.

vnyu@phys.tsu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2001 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства 7-оксихинолона-2 с замещением в положении 4 группами CH_3 (К) и CF_3 (FK) и влияние внутри- и межмолекулярных процессов переноса протона на спектральные свойства в основном и возбужденном электронном состоянии. Составлены схемы возможных протолитических реакций, протекающих в данных соединениях под действием излучения или изменения pH среды. Отмечено, что для исследованных соединений возможны процессы внутримолекулярного переноса протона при возбуждении их нейтральных форм и катионов по гидроксигруппе. Установлено, что процессы переноса протона значительно влияют на излучательную способность изученных молекул; наиболее интенсивной флуоресценцией обладает в К анионная форма, наиболее эффективная флуоресценция в FK наблюдается в катионной форме.

Одной из фундаментальных проблем фотохимии многоатомных молекул является установление связи их электронного строения со способностью к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. Прогресс во многих отраслях науки и техники, связанных со спектроскопией и люминесценцией сложных молекул, часто связан с решением данной проблемы. Одним из центральных звеньев указанной проблемы является исследование зависимостей процессов поглощения, радиационного распада и безызлучательной конверсии от структурных особенностей молекулы. Цель данной работы – изучение спектрально-люминесцентных свойств 7-оксихинолона-2 с замещением в положении 4 группами CH_3 и CF_3 , а также влияния внутри- и межмолекулярных процессов переноса протона (ПП) на спектральные свойства молекул в основном (S_0) и возбужденном (S_1^*) электронных состояниях. Замещенные хинолона-2 интересны с точки зрения ПП, так как в своей структуре содержат одновременно гидроксильную группу, увеличивающую кислотность в возбужденном состоянии ($\text{p}K_a > \text{p}K_a^*$) и карбонильную группу, которая в возбужденном состоянии становится более основной ($\text{p}K_a < \text{p}K_a^*$). В данных структурах возможен фотоперенос протона в возбужденном состоянии с образованием таутомерной формы [1–8].

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектрально-люминесцентные свойства 7-ОН-4 CH_3 -хинолона-2

Для изучения спектрально-люминесцентных свойств 7-ОН-4 CH_3 -хинолона-2 (карбостирила, К), и его фторированного аналога (FK) мы использовали водные растворы концентрации 5×10^{-5} моль/л с различными добавками H_2SO_4 , HCl и NaOH . Электронные спектры поглощения измерялись с помощью двухлучевого спектрофотометра "Specord M 40". Спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре "Hitachi-850".

В основном электронном состоянии К, как в водном, так и в этанольном растворах существует в неионизированной форме (НФ); причем интенсивность поглощения длинноволновой полосы водного раствора в два раза больше, чем этанольного ($\epsilon_{\text{водн}} = 12000$, $\epsilon_{\text{эт}} = 6000$ л/(см моль). При добавлении NaOH концентрацией от 10^{-5} до 10^{-1} моль/л ($8.2 < \text{pH} < 12.9$) спектр поглощения сдвигается в красную область на 1800 см^{-1} (табл. 1, рис. 1), образуется новая протолитическая форма – анионная (А) [2]. В дальнейшем, если концентрацию щелочи увеличить, наблюдается коротковолновый сдвиг полосы поглощения ~ на 600 см^{-1} с падением интенсивности относительно анионной формы.

Во флуоресценции водного раствора К присутствуют две полосы с максимумами $\lambda_1 = 360$ и $\lambda_2 = 440 \text{ нм}$ (табл. 1), которые принадлежат излучению НФ* и А-* соответственно. Добавление ще-

Таблица 1. Протолитические формы К, полученные в водных растворах с добавками H_2SO_4 и NaOH

Форма	$\lambda_{\text{полг}}, \text{нм}$	Форма	$\lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$
Поглощение		Флуоресценция	
Нейтральная форма ($0.8 < \text{pH} < 8.2$)	333	Нейтральная форма ($2 < \text{pH} < 7$)	360
Анион ($8.2 < \text{pH} < 12.9$)	352	Цвиттер-ион ($-0.6 < \text{pH} < 2$)	460
Фотопродукт ($\text{pH} > 12.9$)	355	Анион ($7 < \text{pH} < 9$)	440
Катион по ОНН^+ ($\text{pH} < 0.8$)	348	Фотопродукт ($\text{pH} > 9$)	420
		Катион по $\text{C}=\text{ОН}^+$ ($\text{pH} < -0.6$)	395

лочи в раствор сопровождается исчезновением полосы в области 360 нм и увеличением интенсивности полосы 440 нм (рис. 2). При концентрации щелочи 10^{-3} моль/л, наблюдается синий сдвиг флуоресценции на 20 нм (табл. 1).

Поскольку структура молекулы такова, что она может проявлять не только кислые, но и основные свойства, в работе исследованы спектральные особенности растворов, содержащих различные порции концентрированной соляной кис-

лоты (от 0.1% до 90%). Полоса поглощения растворов, содержащих до 10% кислоты практически не изменяется и принадлежит НФ ($0.8 < \text{pH} < 8.2$), в дальнейшем ($\text{pH} < 0.8$) наблюдается небольшой красный сдвиг длинноволновой полосы $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. В спектрах флуоресценции наблюдается более яркая картина: при небольших добавках кислоты вместо ожидаемого смещения равновесия в сторону нейтральной формы ($\lambda = 360 \text{ нм}$) наблюдается флуоресценция на длине волны 460 нм (сдвиг полосы по отношению к нейтральной форме

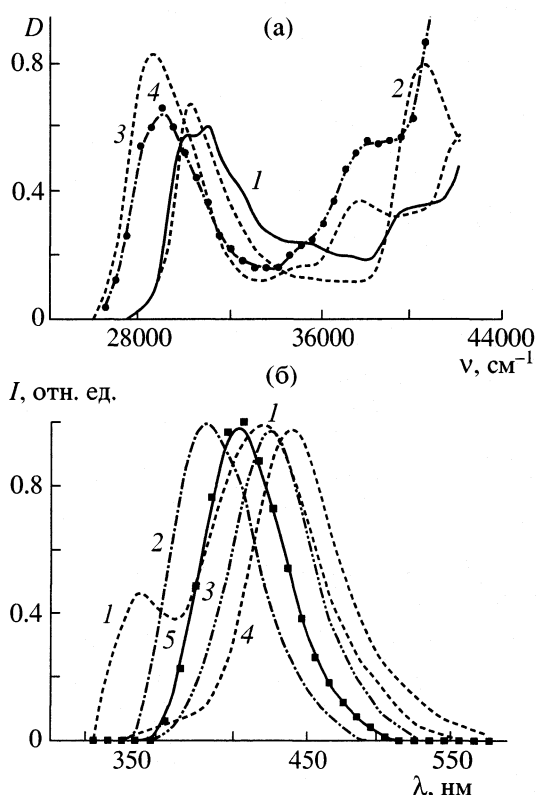


Рис. 1. Спектры поглощения (а): 1 – вода (НФ), 2 – вода + 90% HCl (K^+), 3 – вода + 10^{-3} М NaOH (A^-), 4 – вода + 1 М NaOH) и спектры флуоресценции (б): 1 – вода, 2 – вода + 70% HCl (K^{+*}), 3 – вода + 10^{-3} М NaOH (A^{-*}), 4 – вода + 10% HCl (ЦВ^*), 5 – вода + 1 М NaOH .

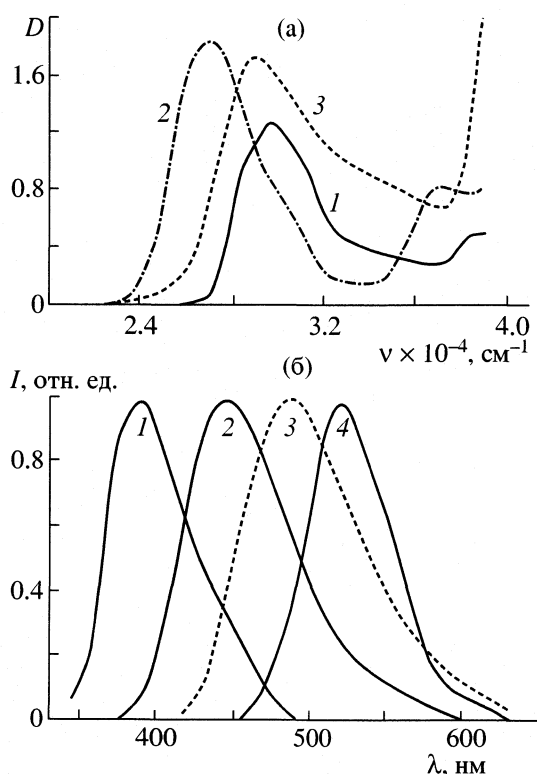


Рис. 2. Спектры поглощения протолитических форм FK (а): 1 – вода (НФ), 2 – вода + 70% H_2SO_4 (K^+), 3 – вода + 10^{-3} моль/л NaOH (A^-) и спектры флуоресценции FK (б): 1 – этанол (НФ*), 2 – вода + 60% H_2SO_4 (K^{+*}), 3 – вода + 10^{-3} NaOH (A^{-*}), 4 – вода + 10^{-2} H_2SO_4 (ЦВ^*)).

Таблица 2. Протолитические формы FK, полученные в водных растворах с добавками H₂SO₄ и NaOH

Форма	$\lambda_{\text{полг}}, \text{ нм}$	Форма	$\lambda_{\text{фл}}, \text{ нм}$
Поглощение		Флуоресценция	
Нейтральная форма ($-2 < \text{pH} < 8.07$)	340	Нейтральная форма	390 (этанол)
Анион ($\text{pH} > 8.07$)	370	Цвиттер-ион ($0.1 < \text{pH} < 2.3$)	520
Катион по ОНН^+ ($\text{pH} < -2$)	348	Анион ($2.3 < \text{pH} < 14$)	485
		Катион по $\text{C}=\text{ОН}^+$ ($\text{pH} < 0.1$)	440

$\sim 6040 \text{ см}^{-1}$), а при дальнейшем закислении растворов появляется флуоресценция в синей области спектра на длине волны 395 нм ($\Delta\nu \sim 2900 \text{ см}^{-1}$, табл. 1, рис. 1б, кривые 2 и 3).

Спектрально-люминесцентные свойства 7-ОН-4CF₃-хинолона-2

В основном электронном состоянии FK, как и К, в водном и этанольном растворах ($\epsilon_{\text{водн}} = 19200$, $\epsilon_{\text{эт}} = 14400 \text{ л/см моль}$) существует в нейтральной форме. В возбужденном состоянии происходит диссоциация молекулы с отрывом протона от ОН-группы, причем в водном растворе флуоресцирует только анион, а в этанольном растворе наблюдается флуоресценция обеих форм: нейтральной и анионной. Флуоресценция НФ* в этанольном растворе обнаружена в области 390 нм, а аниона в области 485 нм (рис. 2, б). Для получения анионной формы FK в основном состоянии были использованы добавки NaOH в водных растворах. Спектральные данные показали, что при $\text{pH} \geq 8$ в растворе существуют полностью анионная форма (рис. 2, а).

При добавлении кислоты (до 70% H₂SO₄) наблюдается небольшой красный сдвиг длинноволновой полосы поглощения $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. При малых добавках серной кислоты (до 10^{-2} моль/л) наблюдается флуоресценция на длине волны 520 нм (сдвиг полосы по отношению к нейтральной форме $\sim 6400 \text{ см}^{-1}$), а при повышении концентрации кислоты флуоресценция сдвигается в коротковолновую область спектра ($\lambda = 440 \text{ нм}$, $\Delta\nu \sim 2900 \text{ см}^{-1}$, табл. 2, рис. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным спектров поглощения были построены кривые титрования и рассчитано значение pK_a кислотности в основном состоянии. В возбужденном франк-кондоновском состоянии $\text{pK}_a^{*\text{Ф-К}}$ вычислялось по формуле: $\text{pK}_a^{*\text{Ф-К}} = \text{pK}_a - 0.625\Delta\nu/T$, где $\Delta\nu$ – разность максимумов поглощения двух протолитических форм [9]. Их значения для К равны: 8.5 – для основного и 6.79 – для $S_1^{*\text{Ф-К}}$ -состояний. Из сравнения этих величин видно, что

протолитическое равновесие в возбужденном состоянии смещается в сторону меньших значений pH , т.е. в S_1^{*} -состоянии кислотность К возрастает. Кислотность FK в возбужденном состоянии возрастает более значительно, чем для К (8.07 для S_0 и 2.51 для $S_1^{*\text{Ф-К}}$). В основном электронном состоянии FK существует в анионной форме при $\text{pH} > 8.0$. Флуоресцирует же эта форма в более широком диапазоне pH (от 2.3 до 14). Максимум полосы флуоресценции аниона наблюдается в области 485 нм (табл. 2).

По данным положений полос поглощения и их интенсивностям (табл. 1, 2) мы соотнесли экспериментальные результаты со структурами протолитических форм. В основном состоянии в зависимости от pH среды возможно образование трех протолитических форм К: катиона, НФ и аниона; К образует анион при отрыве протона от гидроксильной группы (рис. 1). В возбужденном состоянии в пределах pH от 2 до 7 в водных растворах наблюдается излучение одновременно двух форм: НФ ($\lambda = 360 \text{ нм}$) и аниона ($\lambda = 440 \text{ нм}$), если $7 < \text{pH} < 9$, то флуоресцирует только анион. При $\text{pH} > 9$ флуоресценция смещается в область 420 нм (рис. 1б, кривая 5).

При аналогичных добавках щелочи (1 М NaOH) длинноволновая полоса поглощения испытывает коротковолновый сдвиг с небольшим падением интенсивности. Как видно из рис. 1 и 2, изменения во флуоресценции более значительные. Можно предположить, что в возбужденном состоянии появляется новая флуоресцирующая форма. Возможно, при больших добавках NaOH образуется фотопродукт с хорошими излучательными свойствами, так как при фторировании метильной группы мы не наблюдаем образование новой формы в возбужденном состоянии в данной области pH . Изучение свойств новой формы требует дополнительных исследований.

Значение pK_a основности К в S_0 -состоянии равно 0.4. Протонирование в основном состоянии осуществляется по гидроксигруппе, о чем говорит небольшой красный сдвиг полосы поглощения. Образование катиона по карбонильному кислороду, как правило, сопровождается значительным длинноволновым сдвигом в несколько тысяч см^{-1}

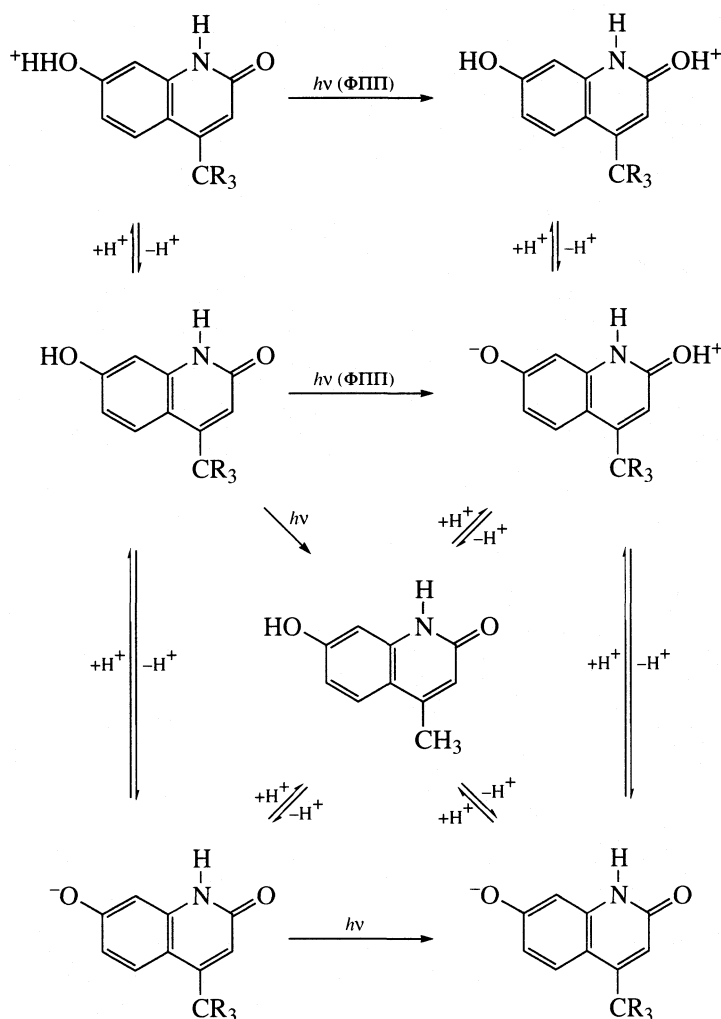


Рис. 3. Возможные процессы переноса протона в К и FK в зависимости от pH среды в воде; R = H, F.

[10]. При возбуждении кислотность фенольной части растет и увеличивается основность карбонильного кислорода, в связи с тем, что длинноволновый $\pi\pi^*$ -переход формируется переносом заряда с ароматической части и OH-группы на гетероциклическое кольцо молекулы. В возбужденном состоянии образуется фотокацион путем присоединения протона к карбонильному кислороду, излучение которого наблюдается в области 440 нм (рис. 1).

В кислых средах в интервале значений pH, при которых в основном состоянии К находится еще в НФ, в S_1^* -состоянии он существует в форме цвиттер-иона (ЦВ*), излучающего в области 460 нм [11]. Эта форма образуется вследствие фотопереноса протона, аналогично полярному таутомеру умбеллиферона [12–14]. Из рис. 3 видно, что образование фотокациона по карбонильному кислороду возможно в результате присоединения протона к группе О⁻ через ЦВ* или при возбужде-

нии катиона по гидроксигруппе, существующего в более кислых средах в S_0 . В этом случае протекает процесс фотопереноса протона от гидроксильной группы к карбонильному кислороду.

Ионные формы во фторированном аналоге К образуются аналогичным образом. В основном состоянии молекула достаточно долго существует в нейтральной форме даже в кислых средах, способность как присоединить протон (pK_a основности – 0.6, pK_a кислотности 8.07), так и отдать протон, мала. В возбужденном S_1^* -состоянии резко возрастают кислотные свойства молекулы; FK существует в форме аниона в широком диапазоне pH (от 2.3 до 14).

При добавлении серной кислоты от 10^{-1} моль/л до 10% ($0.1 < pH < 2.3$), спектры флуоресценции постепенно сдвигаются в красную область с падением интенсивности. Наиболее длинноволновая флуоресценция обнаружена в области 520 нм. При дальнейших добавках серной кислоты обра-

зуется катион по карбонильному кислороду, излучающий в области 440 нм. В возбужденном состоянии при поглощении кванта света из НФ образуется A^{-*} . При этом флуоресценция НФ отсутствует в интервале значений рН от 2.3 до 14. В более кислых средах ($0.1 < \text{pH} < 2.3$) возможен фотоперенос протона с образованием цвиттер-иона, излучающего в области 520 нм. При возбуждении катиона по гидроксигруппе, в возбужденном состоянии происходит фотоперенос протона и образуется катион по карбонильному кислороду (рис. 3).

Таким образом, из анализа изменения кислотно-основных свойств К и FK при изменении рН водных растворов или возбуждении построены схемы процессов переноса протона (рис. 3). Для исследованных соединений возможны процессы внутримолекулярного переноса протона при возбуждении их нейтральных форм и катионов по гидроксигруппе. Процессы переноса протона значительно влияют на излучательную способность изученных молекул. Наиболее интенсивной флуоресценцией обладает в К анионная форма, наиболее эффективная флуоресценция в FK наблюдается в катионной форме.

Как для К, так и в FK, наряду с заряженными формами (A^{-} , K^{+}) в возбужденном состоянии существует таутомерная форма с сильным разделением зарядов – цвиттер-ион, которая имеет самую длинноволновую флуоресценцию; ЦВ* может образовываться двумя путями: в процессе переноса протона из НФ и из анионной формы A^{-} при добавках кислоты. Дальнейшее добавление кислоты приводит к образованию катиона по карбонильной группе с присоединением протона к группе O^{-} .

Фторирование метильной группы в положении 4 приводит к увеличению вероятности отрыва протона водорода от ОН-группы в возбужденном состоянии, что приводит к тому, что в водных растворах не обнаружена флуоресценция НФ. В возбужденном состоянии FK образует только

три протолитические формы в зависимости от рН среды: катион по карбонильному кислороду, цвиттер-ион и анион.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rettig W., Strehme B., Schrader S., Seifert H. *Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine*. Berlin; Heidelberg. Springer Verlag, 1999. 562 с.
2. Васильева Н.Ю., Вусович О.В. // Матер. IV Международ. конф. по лазерной физике и спектроскопии/Под ред. В.К. Коненко. В. 2. Ч. 1. Гродно. 1999. С. 81.
3. Ужинов Б.М. Фотохимические лазеры на основе реакций фотопереноса протона органических соединений: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1987. 40 с.
4. Kasha M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. V. 22. P. 2379.
5. Демяшкевич А.Б. Кинетика и механизм фотохимических реакций переноса протона: Автореф. дис. ... доктора хим. наук. М.: МГУ, 1987. 41 с.
6. Murhuran K. and Ramamurthy V. // J. Photochem. 1984. V. 26. P. 57.
7. Konijnenberg J., Ekelmans G.B., Huijzer A.H., Varma C.A.G.O. // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1989. V. 85. C. 39.
8. Васильева Н.Ю. Спектрально-люминесцентные свойства и фотопроцессы производных хинолина и кумарина: Дис. ... канд. физ-мат. наук. Томск: СФТИ, 1994. 121 с.
9. Förster Th. // Ann. Phys. 1948. V. 21. № 5. P. 836.
10. Васильева Н.Ю., Фофонова Р.М., Соколова И.В., Васильев Н.Ф. // Журн. Физ. Химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1417.
11. Pi-TaiChou, Wei C.Y., Wang C.R., et al. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 13. P. 1939.
12. Abdel-Mottaleb M.S.A., El-Sayed B.A., Abo-Aly M.M., El-Kady M.Y. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1989. V. 46. P. 379.
13. Bardez E., Boutin P., Valeur B. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 191. № 1, 2. P. 142.
14. Rafie H. Abu-Eittan, Banhgat Ali H. El-Tawil // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 1173.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 678.026;621.384

ДИНАМИКА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ИХ СВОЙСТВА

© 2002 г. А. И. Егоров*, В. П. Казаченко*, А. В. Рогачев*, М. Ю. Яблоков**

*Белорусский государственный университет транспорта, Гомель

**Государственный научный центр Российской Федерации

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

e-mail: yabl@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 06.12.2001 г.

Определены особенности начальных стадий роста полимерных покрытий при их осаждении из активной газовой фазы. Показано, что процесс зарождения полимеризационной фазы является нестационарным. При этом характер поверхностного распределения частиц полимера и кинетика изменения их плотности в процессе осаждения свидетельствуют о существенном влиянии дефектности поверхности на плотность ядер полимеризации. Изучены структура и свойства граничных слоев политетрафторэтилена. Установлено, что на стадии адсорбции молекулярных фрагментов возможно химическое взаимодействие с поверхностными атомами и образующийся граничный слой характеризуется высокой структурной неоднородностью.

Тонкие полимерные покрытия, формируемые методами вакуумной технологии, характеризуются высокими физико-механическими свойствами и эффективно используются в качестве различных функциональных элементов [1–3]. При их осаждении из активной газовой фазы, образованной диспергированием исходного полимера в результате действия на него концентрированного потока энергии, протекают сложные процессы, оказывающие значительное влияние на структуру и эксплуатационные свойства образующихся слоев [4, 5]. Так, например, при диспергировании политетрафторэтилена (ПТФЭ) электронами установлены сложный характер кинетики диспергирования, зависимости ее скорости от параметров электронного потока, отмечено проявление автоколебательных процессов [5]. Сложные процессы протекают и на стадии переноса летучих продуктов из зоны генерации на поверхность подложки [6].

Структура и свойства покрытий ПТФЭ существенно и в ряде случаев неоднозначно зависят от условий и режима поверхностной полимеризации (плотности потока молекулярных фрагментов, поступающих на поверхность, его состава, температуры поверхности и др.) [5, 7]. В процессе роста покрытия, особенно на начальных стадиях, изменяются условия протекания практически всех элементарных актов, определяющих кинетику осаждения и физико-химическое состояние полимерного слоя. Следует иметь в виду также, что именно граничные слои полимерного покрытия, их структура и свойства в значительной степени влияют на эксплуатационные параметры тонко-

пленочной системы в целом. Плотность и поверхностное распределение центров полимеризации, их морфология определяются природой межфазного взаимодействия, условиями осаждения и в воздействии на них заключается один из наиболее эффективных приемов изменения свойств покрытий.

Основной целью настоящей работы является установление закономерностей зарождения полимеризационной фазы и начальных стадий роста покрытий ПТФЭ, осаждаемых из активной газовой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрyтия ПТФЭ наносились методом осаждения из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием полимера в вакууме, на поверхность подложки из полированного монокристаллического кремния при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\sim 5 \times 10^{-3}$ Па. Скорость нанесения покрытия составляла 0.5–12.0 нм/с, температура поверхности подложки – 300 К. В качестве источника электронов использовалась электронно-лучевая пушка с катодом прямого накала, позволяющая формировать пучки с плотностью тока 5–500 А/м², энергией частиц 0.1–2.5 кэВ, площадью сечения $(5\text{--}10) \times 10^{-4}$ м².

Изучение морфологии полимерных покрытий проводили методами растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью прибора НАНОТОП-2. Изменения химического состава поверхностных слоев полимера в про-

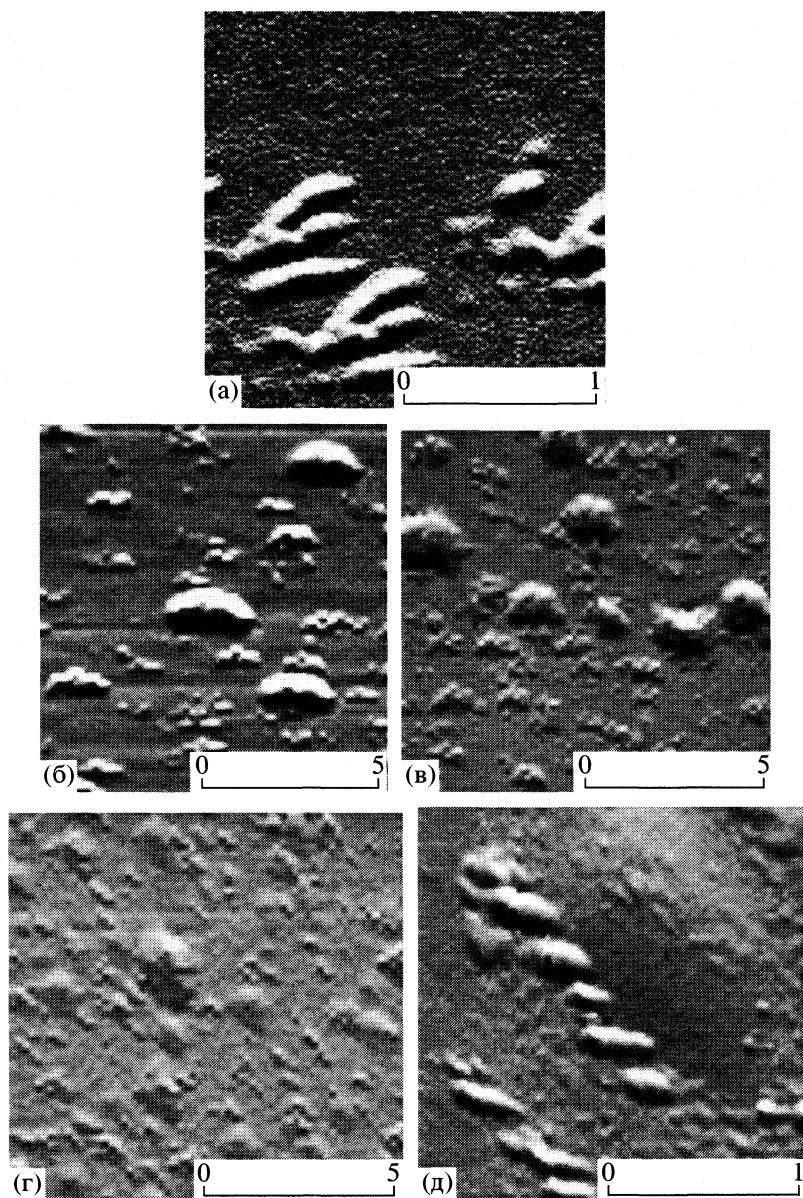


Рис. 1. Изображение покрытия ПТФЭ на монокристалле кремния (АСМ); массовая толщина: 2×10^{-7} (а, б), 4×10^{-7} (в), d , $e - 8 \times 10^{-7}$ кг/м² (г, д); на шкалах приведен размер в микронах.

цессе осаждения покрытия, изучали методом вторично-эмиссионной масс-спектропии (ВЭМС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Определение поверхностной энергии и ее зависимости от толщины осаждаемого покрытия проводили методом Фоукса [8]. Измерение показателя преломления полимерных слоев осуществляли с помощью рефрактометра Аббе и микроинтерферометра Линника. Механические свойства тонких полимерных слоев оценивали методом истирания индентором (металлическим роликом диаметром 3 мм и шириной 5 мм). Образцы для испытаний получали путем последовательного осаждения на ситалловую пластину покрытия алюми-

ния толщиной 0.2 мкм и ПТФЭ. Момент разрушения двухслойного покрытия регистрировали по падению до нуля электрической проводимости металлической пленки. В качестве комплексного критерия, характеризующего механические свойства полимерного слоя, использовался параметр $n_k = \Delta N / \Delta d$ (ΔN – изменение числа циклов истирания при увеличении толщины полимерного покрытия на Δd).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфологические особенности зарождения полимерных покрытий. Проведенные эксперимен-

тальные исследования методами АСМ и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали, что при осаждении покрытий ПТФЭ на поверхность монокристаллического кремния уже на начальных стадиях, при малых значениях эффективной массовой толщины ($\sim 2 \times 10^{-7}$ кг/м²) образуются устойчивые частицы полимера (рис. 1). В процессе осаждения их размер и, что особенно важно, плотность возрастают. При этом в общем случае можно выделить две группы микрочастиц, отличающихся размером и формой.

Частицы первой группы имеют форму капель, являются более крупными (диаметром до 3 мкм высотой до 250 нм), хаотично распределены по поверхности. Частицы второй группы являются более мелкими и относительно равномерно расположены по поверхности. Они имеют практически одинаковую “зигзагообразную” форму (поперечный размер – ~ 150 – 200 нм, длина – до 700, высота – ~ 20 – 40 нм) и, что характерно, – одинаковую ориентацию (рис. 1а). Можно предположить, что их образование инициируется поверхностными микродефектами (например, выходом грани монокристалла на поверхность, образованной при обработке), а данная морфология частиц обусловлена проявлением анизотропии диффузионных процессов, как это имеет место, например, при осаждении металлического покрытия на поверхности ориентированных полимеров [9].

В пользу данного предположения свидетельствует и характер поверхностного распределения таких частиц, образование их скоплений вдоль определенных, параллельно расположенных участков (рис. 1д). Общая поверхность, занимаемая этими частицами, составляет 90 – 70% контурной, что свидетельствует об их определяющем влиянии на структуру и свойства пленок. Поверхностная плотность этих частиц существенно возрастает в процессе осаждения слоя и именно они при эффективной массовой толщине $d > 10^{-5}$ кг/м² (5 нм) определяют образование оптически однородного с минимальной шероховатостью (~ 1 – 1.5 нм) и содержанием дефектов покрытия.

Структура и свойства граничных слоев. Измерения поверхностной энергии полимерного покрытия показали, что уже на начальной стадии, когда частицы полимеризационной фазы едва разрешаются методами СЭМ и АСМ, наблюдается резкое снижение работы адгезии, поверхностной энергии, особенно ее полярной составляющей. Дисперсионная составляющая поверхностной энергии в процессе роста покрытия изменяется немонотонно (рис. 2). Данный эффект однозначно указывает на образование на поверхности кроме частиц первой и второй группы равномерно распределенной адсорбционной фазы, которая экранирует атомы подложки и обеспечивает, таким образом, резкое снижение адсорбционного взаимодей-

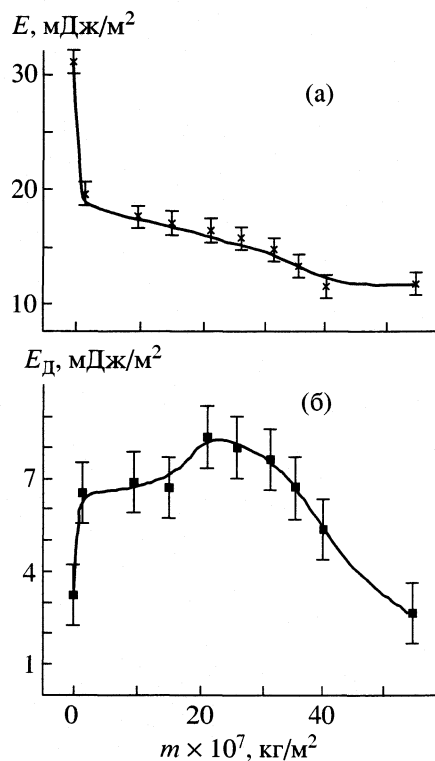


Рис. 2. Зависимости поверхностной энергии (а) и ее дисперсионной составляющей (б) от массовой толщины покрытия ПТФЭ.

вия. Снижение значения дисперсионной составляющей поверхностной энергии при эффективной массовой толщине слоя $d > 25 \times 10^{-8}$ г/см² обусловлено, по-видимому, особенностями процесса полимеризации и структурообразования (образованием полимолекулярных слоев с различной ориентацией макромолекул).

Установлено, что на начальных стадиях взаимодействия летучих продуктов диспергирования с поверхностью кремния протекают различные химические процессы. Так, при исследовании химического состава адсорбированных слоев методом ВЭМС в масс-спектрах были обнаружены интенсивные пики ионов с $m/e = 45$ (C_2FH^+) и $m/e = 20$ (HF^+), свидетельствующие о взаимодействии продуктов диспергирования с адсорбированными на поверхности углеводородными соединениями. Наличие пика с $m/e = 47$, который может быть отнесен к иону SiF^+ , показывает, что возможны также реакции молекулярных фрагментов с атомами подложки.

Изучение молекулярной структуры тонких поверхностных слоев (толщиной ~ 5 нм) покрытий ПТФЭ методом РФЭС показало, что на поверхности образуются линейные макромолекулы, имеющие такое же строение, как и исходный полимер. Так, Cls-пики материала покрытия имеют гауссову форму, такую же как и у исходного по-

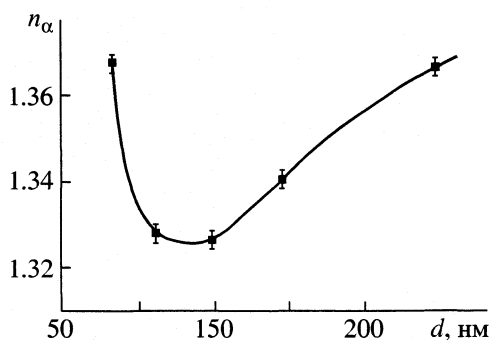


Рис. 3. Зависимость интегрального показателя преломления от толщины покрытия ПТФЭ.

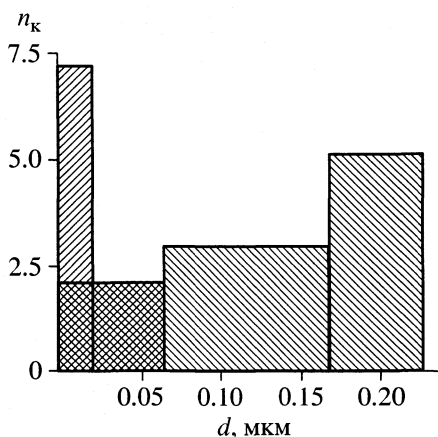


Рис. 4. Распределение параметра n_k по толщине покрытия ПТФЭ. Параметры трения: нагрузка на индентор $P = 22 \text{ Н}$, скорость скольжения $V_c = 25 \text{ мм/с}$.

лимера, и в них практически отсутствует сигнал, соответствующий CF_3 -группам и структурам, характерным для сшитых фторполимеров, образующихся, например, в результате полимеризации мономера в ВЧ-разряде [10].

Данные выводы согласуются с результатами, полученными методом ВЭМС. Интенсивности основных пиков в масс-спектрах поверхностных слоев материала покрытия и исходного полимера (ионы CF_3^+ , CF_2^+ , CF^+ , CF) весьма близки, различие интенсивностей составляет менее 10%.

При анализе более толстых слоев установлено наличие структурных специфических образований, отличий в молекулярном строении полимерного покрытия от исходного вещества. В ИК МНПВО-спектрах слоев толщиной больше 0.3 мкм обнаружена более высокая концентрация двойных связей ($-\text{CF}=\text{CF}-$) и карбоксильных групп. По характеру изменения оптической плотности полос поглощения 715 и 745 см^{-1} , уширению полос в области $1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ можно заключить, что в толстых покрытиях степень кристалличности ни-

же и возможно образование дефектов, обусловленных протеканием процессов объемной кристаллизации.

Электронно-микроскопические исследования морфологии поперечных сколов слоев ПТФЭ на монокристалле кремния позволили обнаружить несколько характерных структурных образований, расположенных на различном расстоянии от границы раздела. В области, непосредственно прилегающей к подложке, формируется слой, состоящий из лент толщиной $0.1\text{--}0.2 \text{ мкм}$, ориентированных перпендикулярно поверхности и обладающих высокой упорядоченностью. На расстоянии от поверхности больше 1.2 мкм наблюдается образование пространственно-однородных структур размером $0.2\text{--}0.3 \text{ мкм}$, что, по-видимому, и приводит к появлению дефектов и трещин, локализованных по границе кристаллитов, снижению степени кристалличности.

Высокая структурная неоднородность граничных слоев определяет сложный характер размерных зависимостей показателя преломления (рис. 3) и механических свойств (рис. 4) тонких полимерных покрытий. Установлено, что непосредственно у поверхности формируется слой полимера, фрагменты макромолекул которого имеют относительно высокую молекулярную рефракцию. При увеличении толщины слоя показатель преломления снижается и при $d = 0.13 \text{ мкм}$ он имеет минимальное значение. При дальнейшем повышении толщины слоя показатель преломления возрастает и стабилизируется. Аналогичный характер имеет размерная зависимость прочности полимерных покрытий, оцениваемая по количеству циклов истирания покрытия индентором, нанесенных к толщине разрушенного слоя.

Как видно из рис. 4, покрытие характеризуется наличием тонкого приповерхностного слоя, находящегося на расстоянии $20\text{--}60 \text{ нм}$ от поверхности и имеющего самую высокую износостойкость, оцениваемую по числу циклов истирания n_k , при котором происходит разрушение единицы толщины слоя. Коэффициент трения таких слоев имеет минимальное значение. Установленные экспериментальные эффекты могут быть аналитически описаны в рамках релаксационно-диффузионной теории межфазных процессов [11].

На основании полученных данных можно предложить следующий механизм образования и роста полимерных покрытий. На первой стадии протекают процессы адсорбции и поверхностной диффузии молекулярных фрагментов. Поверхностные дефекты, обладающие более высоким потенциалом взаимодействия, способствуют повышению плотности адсорбированных частиц, и на этих участках в результате протекания актов взаимодействия активных частиц (радикалов) с ад-

сорбированными частицами происходит зарождение полимеризационной фазы.

Данный процесс в определенной степени можно рассматривать как зародышеобразование, лимитированное концентрацией активных частиц. Именно данное обстоятельство и определяет нестационарный характер зародышеобразования. Отметим, что при зарождении конденсированной фазы (например, металлической) на высокоэнергетичной подложке равновесная плотность зародышей возникает практически мгновенно и в процессе осаждения изменяется только в результате коалесценции [12].

Ориентированные макрочастицы (частицы второй группы) образуются вследствие диффузии адсорбированных фрагментов преимущественно вдоль линий поверхностных дефектов и их взаимодействия, возможно с группой центров полимеризации. На более поздних стадиях происходит взаимодействие молекулярных цепей, образование скоплений ядер полимеризации, обуславливающих ориентированный рост микрочастиц. В результате последующих актов межмолекулярного взаимодействия формируются ассоциаты, рост которых происходит без явно выраженной ориентации.

При дальнейшем осаждении покрытия число микрочастиц, являющихся стоками адсорбированных фрагментов, стабилизируется (возможно взаимодействие их между собой) и образуется сплошной слой. Вследствие влияния поверхности подложки в граничном слое создается градиент плотности "активных", ответственных за межфазное и межмолекулярное взаимодействие центров, определяющий характер размерных зависимостей физико-механических свойств тонких полимерных покрытий.

Таким образом, зарождение полимерного покрытия и начальные стадии его роста имеют нестационарный характер: на начальных стадиях процесса осаждения непрерывно возрастает поверхностная плотность образующихся частиц и существенно изменяется их форма. На стадии зарождения протекают процессы, приводящие к формированию ассоциатов, способных при малых размерах к ориентированному росту, а при достаточно больших – к росту практически во всех направлениях. Характер поверхностного распределения частиц полимера и кинетика изменения их плотности в процессе осаждения свидетельствуют о существенном влиянии дефектнос-

ти поверхности на плотность ядер полимеризации и значительном вкладе диффузионных процессов на морфологию образующегося покрытия.

В работе предложен механизм формирования полимерных покрытий из активной газовой фазы. Изучены структура и свойства граничных слоев политетрафторэтилена. Показано, что на стадии адсорбции молекулярных фрагментов возможно химическое взаимодействие с поверхностными атомами и образующийся граничный слой характеризуется высокой структурной неоднородностью: непосредственно у твердой поверхности образуется ориентированный относительно поверхности слой, состоящий из линейных макромолекул. В более толстых слоях полимера степень упорядоченности снижается, возрастает концентрация двойных связей и карбоксильных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (код проекта № X99-051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. 158 с.
2. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990. 130 с.
3. Красовский А.М., Толстомятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск: Наука и техника, 1989. 181 с.
4. Рогачев А.В., Казаченко В.П., Шебров А.В. // Сб. трудов Междун. научн.-техн. конф. "Полимерные композиты-98". Гомель: ИММС НАНРБ, 1998. С. 59.
5. Казаченко В.П., Рогачев А.В. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 4. С. 284.
6. Рогачев А.В. // Сб. трудов Всесоюзн. научн.-техн. конф. "Вакуумные покрытия – 87". Рига: Латв. НТО Машпром, 1987. Ч. 2. С. 146.
7. Казаченко В.П., Рогачев А.В., Егоров А. И. // Докл. АНБ, 1996. Т. 40. № 6. С. 54.
8. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982.
9. Рогачев А.В. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1982. № 4. С. 74.
10. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.
11. Буй М.В., Рогачев А. В. Релаксационно-диффузионная теория межфазных процессов. Гомель: БелГУТ, 1997. 177 с.
12. Чонра К.Л. Электрические явления в тонких пленках. М.: Мир, 1972. 436 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128

**СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ZrO_2 КАК НОСИТЕЛЯ
ДЛЯ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО ПО ДАННЫМ
РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

© 2002 г. М. А. Васильев*, Е. В. Ищенко**, А. В. Яцимирский**, М. В. Бакунцева*

Национальная академия наук Украины

**Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова, Киев*

***Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко*

Поступила в редакцию 20.08.2001 г.

Методом РФЭС изучен качественный и количественный состав поверхности носителей (моноклинного и кубического ZrO_2) и нанесенных на них палладиевых катализаторов. Показано, что на поверхности этих образцов находится кислород в трех формах: решеточный, адсорбированный и гидроксильный. Установлено, что каталитическая активность нанесенных образцов зависит от электронного состояния палладия и его количества.

Палладий – широко известный катализатор [1–3] реакции окисления СО, которая важна как для экологического катализа, так и для теории гетерогенного катализа. Благодаря уникальным физическим свойствам, высокой прочности и химической инертности [4–7] ZrO_2 представляет интерес как носитель для палладиевого катализатора. Так как активность нанесенных катализаторов зависит от состояния их поверхности, то целью данной работы было изучение свойств поверхности как носителей: чистого ZrO_2 (марки “х.ч.”, моноклинный) и стабилизированного иттрием (5 мол. %, кубический), так и нанесенных на ZrO_2 палладиевых катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

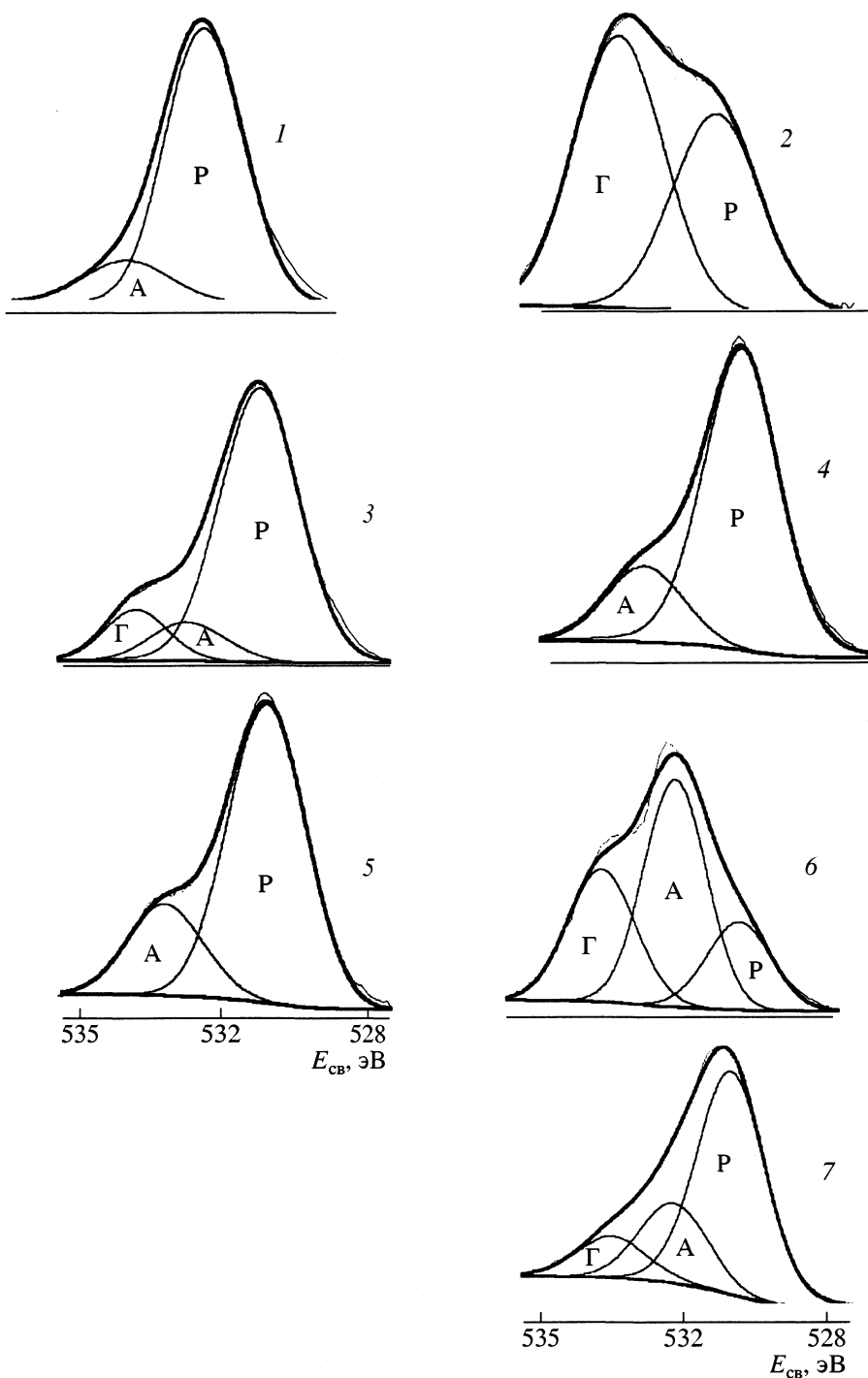
Для исследований были взяты моноклинный ZrO_2 (ZrO_2 -m), который представлял собой порошок с размером частиц 0.25–0.50 мкм, и кубический ZrO_2 (ZrO_2 -c). Кубический ZrO_2 был в виде массивного образца, который сначала разрезали на чешуйки размером 2–3 мм² (ZrO_2 -c-1), а потом дробили в порошок с размером частиц 0.25–0.50 мкм (ZrO_2 -c-2). Катализаторы готовили следующим образом. Соответствующий порошок пропитывали нитратом палладия с последующим высушиванием и восстановлением палладия до металлического состояния раствором гидразин-гидрата.

Каталитическую активность образцов изучали на установке проточного типа при атмосферном давлении с хроматографическим анализом реакционной среды. Мерой каталитической активности служила температура 100%-ного превращения СО в СО₂ (t_{100}). Результаты, получен-

ные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяют провести качественный и количественный анализ физико-химического состояния поверхности катализаторов. РФЭС-спектры снимали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Series 800XPS “Kratos Analytical” с анодом $AlK_{\alpha_{1,2}}$ и обрабатывали с помощью программы “XPS-PEAK-4” [8–9] после того, как катализаторы формировались в реакционной среде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и на рисунке, цирконий находится в состоянии Zr^{4+} ($E_{св} = 182.3–182.5$ эВ). На поверхности моноклинного ZrO_2 наблюдается кислород в двух формах: кислород, адсорбированный на поверхности ($E_{св} = 531.8$ эВ) и кислород кристаллической решетки ($E_{св} = 530.2$ эВ). Как видно из данных табл. 2, на поверхности моноклинного ZrO_2 кислород находится почти в стехиометрическом соотношении ($Zr : O = 1 : 2$). Для образца ZrO_2 кубической структуры (ZrO_2 -c-1) на фоне кислорода кристаллической структуры ($E_{св} = 530.5$ эВ) присутствует кислород, входящий в гидроксильную группу ($E_{св} = 532.5$ эВ, табл. 1). Поверхность кубического оксида циркония (ZrO_2 -c-1) значительно обогащена кислородом (87 ат. %) в основном за счет кислорода, который находится в поверхностных гидроксильных группах (табл. 3). Дробление ZrO_2 кубической структуры (ZrO_2 -c-1) приводит к увеличению поверхностного кислорода до 90% (табл. 2)



РФЭ-спектры $1s_{1/2}$ -электронов кислорода (P – решеточный, A – адсорбированный, Г – гидроксильный) для образцов 1–7 (см. табл. 1).

за счет появления на поверхности образца ZrO_2 -с-2 адсорбированного кислорода ($E_{св} = 531.2$ эВ, табл. 1), содержание которого 49 ат. % (табл. 2).

Были исследованы образцы с концентрацией палладия на поверхности носителя от 1.5 до 5.3 ат. % Pd (табл. 2). На поверхности моноклинного ZrO_2 с

1.5 ат. % Pd найдены все три формы кислорода: решеточный, адсорбированный и гидроксильный кислород. У образцов с большим содержанием палладия (3.4 и 5.3 ат. % Pd) обнаружен решеточный и адсорбированный кислород, тогда как гидроксильный кислород отсутствует (табл. 3). Та-

Таблица 1. Энергии связи по данным РФЭС, эВ

№	ZrO ₂	Pd, ат. %	O (1s _{1/2})			Pd (3d _{5/2})	Zr (3d _{5/2})
1	ZrO ₂ -m	0	530.20	531.80	–	–	182.35
2	ZrO ₂ -c-1	0	530.50	–	532.50	–	182.50
3	ZrO ₂ -m	1.5	530.40	531.80	532.90	335.60	182.30
4	ZrO ₂ -m	3.4	530.30	532.20	–	335.60	182.30
5	ZrO ₂ -m	5.3	530.20	532.30	–	336.05	182.50
6	ZrO ₂ -c-2	0	529.80	531.20	532.80	–	182.50
7	ZrO ₂ -c-2	1	530.60	531.90	532.90	335.00	182.50

Таблица 2. Состав поверхности (ат.%) и активности (*t*₁₀₀) катализаторов 1–7 (см. табл. 1)

Образец	O	Pd	Zr	<i>t</i> ₁₀₀ , °C
1	64.0	–	36.0	370
2	87.0	–	13.0	320
3	59.3	1.5	39.2	190
4	63.7	3.4	32.9	118
5	59.3	5.3	35.4	145
6	90.0	–	10.0	233
7	92.0	1.0	7.0	146

ким образом, увеличение количества нанесенного Pd приводит к существованию на поверхности нанесенных образцов только адсорбированного и решеточного кислорода. На поверхность кубического ZrO₂ наносили 1 ат. % Pd, что приводило к резкому увеличению на поверхности решеточного кислорода (*E*_{св} = 530.6 эВ, табл. 3). В отличие от моноклинного ZrO₂ на поверхности кубического ZrO₂ присутствует и гидроксильный кислород.

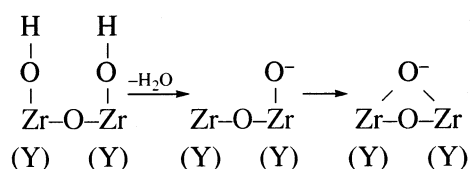
Исследование каталитической активности (*t*₁₀₀) представленных образцов (табл. 2) показало, что для кубического ZrO₂ появление на поверхности гидроксильной группы снижает температуру 100%-ного превращения CO в CO₂ на 50°C. Для нанесенных палладиевых катализаторов важную роль играет состояние палладия на поверхности носителя. На поверхности образцов 3, 4 и 7 палладий находится в металлическом состоянии (*E*_{св} =

Таблица 3. Соотношение различных форм кислорода на поверхности катализаторов 1–7, ат. % (Р – решеточный, А – адсорбированный, Г – гидроксильный)

Образец	Р	А	Г
1	85	15	–
2	42	–	58
3	78	10	12
4	80	20	–
5	76	24	–
6	20	49	31
7	65	22	13

= 335.6, 335.6 и 335.0 эВ), а на поверхности образца 5 – в состоянии Pd²⁺ (*E*_{св} = 336.05 эВ).

На основании полученных данных можно предположить, что на поверхности ZrO₂ и ZrO₂, стабилизированного иттрием, существуют три вида активных центров, которые могут превращаться один в другой:



Для достижения высокой каталитической активности палладий должен находиться на поверхности в металлическом состоянии (*E*_{св} = 335.6 эВ) и в оптимальном количестве (образец 4).

Данная работа выполнена при поддержке программы INTAS (проект N 01882).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bernard E. // Adv. Catalysis. 2000. V. 44. P. 259.
2. Surnev S., Sock M., Ramset M.G. // Surf. Sci. 2000. V. 470. P. 181.
3. Zheng G., Altman E.I. // Ibid. 2000. V. 462. P. 151.
4. Li P., Chen I.W., Penner-Hahn J.E. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 10063.
5. Кравчук Л.С., Иващенко Н.И. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 4. С. 625.
6. Yun Guo, Shuben Li // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 69. № 1. P. 153.
7. Яцимирский А.В. // Сверхтвердые материалы. 1999. № 2. С. 46.
8. Анализ поверхности методом оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М.: Мир, 1987.
9. Plyuto I.V., Shpak A.P. Characterization of Disperse Heterogeneous Systems by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Kyiv: Naukova Dumka, 2000.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.5:539.143.43

ОЦЕНКА КОЛИЧЕСТВА ПЕРВИЧНЫХ АДсорбЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ
УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ ПРИ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ
ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЯМР

© 2002 г. Г. Ш. Гогелашвили*, Д. В. Ладычук*, Ю. Б. Грунин*, Р. Ш. Вартапетян**

*Марийский государственный технический университет, Йошкар-Ола

E-mail:nmr@marstu.mari.ru

**Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 17.10.2001 г.

Путем измерения амплитуды сигнала свободной индукции импульсным методом ЯМР в сочетании с дейтерированием образцов оценено количество первичных адсорбционных центров активных углей по отношению к молекулам воды. Показано, что данные импульсного метода ЯМР в целом не противоречат полученным из изотерм адсорбции паров воды.

Адсорбционная способность углеродных адсорбентов, в частности, активных углей (АУ), по отношению к парам воды определяется их микропористой структурой и состоянием поверхности [1]. В изучении механизма адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах наиболее распространенной следует считать концепцию о первичных адсорбционных центрах (ПАЦ), роль которых играют поверхностные кислородсодержащие кислотные группы, а также молекулы хемосорбированной воды [1]. Как правило, количество ПАЦ на АУ определяется по экспериментальной изотерме адсорбции паров воды с применением уравнений Дубинина–Серпинского (ДС-1 и ДС-2), а также сравнительного метода анализа, основанного на использовании уравнения Ленгмюра, описывающего изотерму адсорбции в начальной области давлений паров воды [1]. Дополнительную важную информацию о количестве ПАЦ может дать импульсный метод ЯМР.

Цель настоящей работы – оценка количества ПАЦ на углеродных адсорбентах с различными микропористыми структурами методом импульсного ЯМР и сравнение с данными, полученными адсорбционным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – образцы углеродных адсорбентов с различными пористыми структурами, полученные из различного сырья – четыре лабораторных образца АУ из фурфурола типа промышленного активного угля марки ФАС прогрессирующей степени активации (ФАС-1, ФАС-2, ФАС-3, ФАС-Н, обозначены соответственно АУ-1, АУ-2, АУ-3 и АУ-4), промышленный активный уголь из торфа СКТ-6А (АУ-5) и два образца Карболина (АУ-6 и АУ-7), полученного из

отходов целлюлозно-бумажной промышленности – черного щелока.

Измерения параметров сигнала свободной индукции проводили на спектрометре, спроектированном и сконструированном на кафедре физики Марийского государственного технического университета. Рабочая частота спектрометра 42 МГц, длительность 90°-импульса – 0.6 мкс. Принцип определения количества ПАЦ методом ЯМР заключается в следующем. Известно [2], что макроскопическая намагниченность M образца равняется

$$M = \gamma N \hbar^2 (I + 1) / H_0 / 3kT, \quad (1)$$

где γ – гиромагнитное отношение протона; N – количество протонов, ммоль; $\hbar = h/2\pi$, где h – постоянная Планка; I – спин ядра; H_0 – напряженность внешнего постоянного магнитного поля, А/м; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура вещества, К.

В соотношении (1) все величины постоянны, за исключением количества протонов N . Поэтому намагниченность M пропорциональна величине N . Следовательно, и амплитуда сигнала свободной индукции A пропорциональна N . Предлагаемый метод заключается в том, что измеряются амплитуды A до и после дейтерирования осушенных образцов. При этом исходим из следующих условий:

$$A \sim N, \quad A_d \sim N_d, \quad A_s \sim N_s, \quad (2)$$

где A – амплитуда для образца углеродного адсорбента до дейтерирования, A_d – после дейтерирования и A_s – амплитуда для эталонного образца, отн. ед; N_s – количество протонов в эталонном образце, ммоль.

Тогда количество ПАЦ (ммоль) определяется количеством протонов, подвергшихся дейтерированию:

$$a = \Delta N = (N - N_d) \sim (A - A_d). \quad (3)$$

Если известно количество протонов эталонного образца ($N_s \sim A_s$), то через A и A_d можно пересчитать количество активных центров, подвергшихся дейтерированию. Из (2) и (3) получаем количество

$$a = (A - A_d)N_s/A_s \quad (4)$$

или (в ммоль/г)

$$a' = ((A - A_d)N_s)/(A_s m), \quad (5)$$

где m – масса образца углеродного адсорбента. Во всех наших опытах величины $N_s = 0.794$ ммоль, что соответствовало величине $A_s = 95$ отн. ед.

Перед измерениями образец в измерительной пробирке высушивали до постоянной массы при 250°C в течение 4 ч, пробирку герметизировали и измеряли амплитуду A . Затем образец непосредственно в пробирке заливали дейтерированной водой таким образом, чтобы после полной пропитки над образцом находилась жидкость слоем 1–2 мм. В таком виде образец помещали в сушильный шкаф, температуру доводили постепенно до 393 K , и высушивали образец в течение 4 ч. Медленное повышение температуры необходимо, поскольку наиболее интенсивное дейтерирование образцов происходит в интервале $363\text{--}383\text{ K}$ [3]. Затем пробирку герметизировали и измеряли величину A_d .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений приведены в таблице. Здесь же для сравнения даны количества ПАЦ (a_m), определенные по изотермам адсорбции паров воды с применением сравнительного метода анализа [1]. Как видно из таблицы, данные импульсного метода ЯМР, в целом не противоречат полученным из изотерм адсорбции паров воды: наблюдается симбатный характер изменения количества ПАЦ, определенных различными методами.

Некоторые различия в величинах a' и a_m объясняются следующими причинами. Метод ЯМР позволяет определять количество активных цен-

величины A , A_d (отн. ед.), количество ПАЦ (ммоль/г) по данным ЯМР (a') и по адсорбции паров воды (a_m) в изученных образцах АУ- i ($N_s = 0.794$ ммоль, $A_s = 95$ отн. ед.)

i	A	A_d	a'	a_m	i	A	A_d	a'	a_m
1	238	90	1.24	0.60	5	156	36	1.00	0.60
2	180	132	0.40	0.41	6	115	48	0.56	0.43
3	116	95	0.18	0.21	7	206	53	1.28	1.20
4	129	110	0.16	0.20					

тров, находящихся в ультрамикropорах с размерами, менее чем диаметр молекулы воды. Это обусловлено тем, что дейтерирование гидроксильных групп в ультрамикropорах происходит не вследствие проникновения молекулы D_2O , а вследствие проникновения только ионов дейтерия под действием флуктуирующих электростатических полей. По-видимому, мелкие ультрамикropоры размерами меньше молекулы воды есть в ФАС-1 и СКТ-6А, для которых величина a' больше, чем a_m . Второе возможное объяснение различия величин a' и a_m заключается в том, что в АУ может происходить дейтерирование протонов, не входящих в состав ПАЦ. В частности, АУ содержат “структурные” протоны (водород, химически связанный с углеродным скелетом АУ), которые вряд ли могут играть роль ПАЦ. В пользу этого свидетельствует то, что по данным [4] только часть хемосорбированного кислорода (входящего, как правило, в состав гидроксильных групп АУ) входит в состав ПАЦ. По всей видимости, в наших опытах имеет место дейтерирование части этих “структурных” протонов, что приводит к более высоким значениям величины a' по сравнению с a_m .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055.
2. Ваишман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 7.
3. Гогелашвили Г.Ш. Исследование надмолекулярной структуры целлюлозы и материалов на ее основе импульсным методом ЯМР: Дис. ... канд. хим. наук. Йошкар-Ола: МарГТУ, 1996. С. 57.
4. Федоров Г.Г., Зарифьянц Ю.А., Киселев В.Ф. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. № 5. С. 1166.

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия “Журнала физической химии” принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в

наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подписанные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.

2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры, указать Имя и Отчество полностью).

3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

4. Гонорар можно получать по доверенности.

Сдано в набор 22.05.2002 г.

Подписано к печати 16.09.2002 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 9.0 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 367 экз.

Зак. 6684

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Отделение общей и технической химии

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6