

Том 80, Номер 1

ISSN 0044-4537

Январь 2006



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 1 2006 Январь

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

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

**В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,
Л.М. Кустов (ответственный секретарь), В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,
Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (заместитель главного редактора),
С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чишков, В.Д. Ягодковский**

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@maik.ru*

**Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство “Наука”»**

СОДЕРЖАНИЕ

Том 80, номер 1, 2006

Юбилейный год в зеркале юбилейных статей 5

Метод UBI-QEP: основы и применение к явлениям хемосорбции на поверхностях переходных металлов. Энергетические характеристики хемосорбции
Е. М. Шусторович, А. В. Зейгарник 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Анализ приближений для электростатического вклада в энергию Гиббса мицеллообразования
В. А. Андреев, А. Ю. Власов, Н. А. Смирнова 39

Термодинамические свойства уранобората кальция
Н. Г. Черноруков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, Т. А. Быкова, А. В. Ершова 45

Термодинамические свойства и характеристики термолита 2,5-диметил-2,5-ди-(*m*-карбораноилперокси)-3-гексина и 1,1-диметил-2-пропин-1-илового дипероксиэфира *m*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты
В. Н. Дибривный, Н. А. Бутылина, В. В. Кочубей, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, А. П. Ювченко 50

Термодинамические свойства манганитов иттрия и диспрозия
М. Л. Ковба, Ю. Я. Сколис, Е. С. Веряева 55

Псевдобинарное состояние и структуры ближнего порядка полиморфных неорганических кристаллов в закритической области фазовой диаграммы
Я. О. Шабловский 59

Энтальпии и теплоемкости гидратации бромидов аммония и тетраалкиламмония
А. В. Кустов, В. П. Королев 64

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Каталитическое окисление метанола на высокодисперсном оксиде железа в микро- и мезопористых молекулярных ситах
А. А. Ахлебинина, И. Ф. Московская, В. В. Юценко, Б. В. Романовский 72

Влияние реакции окислительного дегидрирования бутена-1 на фазовый состав катализатора феррит никеля/ γ - Al_2O_3
С. М. Эюбова, А. Н. Амирбеков, С. А. Мамедова, Ф. В. Алиев, В. Д. Ягодовский 77

Цепной характер третьего предела самовоспламенения смесей водорода с кислородом и распространения пламени при атмосферном давлении
В. В. Азатян 82

Кинетика преодоления “энтропийного барьера”
В. Ю. Зицерман, А. М. Бережковский, Ю. А. Махновский 87

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Структура водного раствора перхлората галлия при различных температурах из данных по дифракции рентгеновских лучей
П. Р. Смирнов, Т. Ямагучи 94

Константы диссоциации комплексов цинк(II)–8-оксихинолин в водном и мицеллярном растворах додецилсульфата натрия
Л. М. Раменская, О. В. Краева 100

Механизм взаимодействия диметилсульфоксида с моногидратом N-метилморфолин-N-оксида
Е. С. Сашина, Н. П. Новоселов 106

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Анализ структуры фуллерена C ₇₀ квантово-химическими методами <i>В. В. Зверев, В. И. Коваленко</i>	110
Возможные превращения молекулы озона в присутствии ассоциатов воды <i>И. Г. Рябинкин, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов</i>	117

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Физико-химические свойства полистирольных комплексообразующих пара-замещенных сорбентов с функциональной аминогруппой <i>Н. Н. Басаргин, Э. Р. Оскотская, Э. Ю. Юшкова, Ю. Г. Розовский</i>	127
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Изучение проницаемости, пористости и структуры монолитных капиллярных колонок газохроматографическими методами <i>А. А. Королев, Т. П. Попова, Е. В. Ширяева, А. А. Курганов</i>	132
---	-----

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Солюбилизированные плюронидами порфириновые фотосенсибилизаторы окисления триптофана <i>А. Б. Соловьева, Н. С. Мелик-Нубаров, Н. А. Аксенова, Н. Н. Глаголев, Г. В. Встовский, В. С. Бугрин, В. Н. Лузгина, В. А. Ольшевская, Г. В. Белкова</i>	137
--	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Термохимия комплексообразования иона никеля(II) с DL-α-аланил-DL-валином в водном растворе <i>В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, О. Н. Крутова, Д. В. Крутов</i>	144
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Механизм металлизации ионных кристаллов под давлением <i>С. С. Бацанов</i>	148
Авторский указатель тома 79, 2005 г.	152
Содержание к тому 79 за 2005 г.	163
К сведению читателей и авторов	192

Сдано в набор 19.07.2005 г.	Подписано к печати 03.11.2005 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈		
Цифровая печать	Усл. печ. л. 24.0	Усл. кр.-отт. 8.4 тыс.	Уч.-изд. л. 25.0	Бум. л. 12.0
	Тираж 346 экз.	Зак. 922		

Учредитель Российская академия наук

Издатель – Научно-производственное объединение «Издательство «Наука», 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК «Наука/Интерпериодика»
Отпечатано в ППП «Типография «Наука», 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 80, No. 1, 2006

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Inc.
Distributed worldwide by Springer. *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

The 75th Anniversary of the Journal in the Mirror of Commemorative Papers	5
---	---

The UBI–QEP Method: Basic Formalism and Applications to Chemisorption Phenomena on Transition Metal Surfaces. I. Chemisorption Energetics	
---	--

<i>E. M. Shustorovich, A. V. Zeigarnik</i>	8
--	---

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

An Analysis of Approximations for Calculating the Electrostatic Contribution to the Gibbs Energy of Micelle Formation	
--	--

<i>V. A. Andreev, A. Yu. Vlasov, and N. A. Smirnova</i>	39
---	----

The Thermodynamic Properties of Calcium Uranoborate	
---	--

<i>N. G. Chernorukov, N. N. Smirnova, A. V. Knyazev, M. N. Marochkina, T. A. Bykova, and A. V. Ershova</i>	45
--	----

The Thermodynamic Characteristics of Thermolysis of 2,5-Dimethyl-2,5-di-(<i>m</i> -carboranoylperoxy)-3-hexine and 1,1-Dimethyl-2-propyne-1-yl Diperoxy Ester of <i>m</i> -Carborane-1,7-dicarboxylic Acid	
---	--

<i>V. N. Dibrivnyi, N. A. Butylina, V. V. Kochubei, Yu. Ya. Van-Chin-Syan, and A. P. Yuvchenko</i>	50
--	----

The Thermodynamic Properties of Yttrium and Dysprosium Manganites	
---	--

<i>M. L. Kovba, Yu. Ya. Skolis, and E. S. Veryaeva</i>	55
--	----

The Pseudobinary State and Short-Range Order Structures of Polymorphic Inorganic Crystals in the Supercritical Phase Diagram Region	
--	--

<i>Ya. O. Shablovskii</i>	59
---------------------------	----

The Enthalpies and Heat Capacities of Hydration of Ammonium and Tetraalkylammonium Bromides	
--	--

<i>A. V. Kustov and V. P. Korolev</i>	64
---------------------------------------	----

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Catalytic Oxidation of Methanol on High-Dispersity Iron Oxide in Micro- and Mesoporous Molecular Sieves	
--	--

<i>A. A. Akhlebinina, I. F. Moskovskaya, V. V. Yushchenko, and B. V. Romanovskii</i>	72
--	----

The Influence of the Oxidative Dehydrogenation of Butene-1 on the Phase Composition of the Nickel Ferrite/ γ -Al ₂ O ₃ Catalyst	
---	--

<i>S. M. Eyubova, A. N. Amirbekov, S. A. Mamedova, F. V. Aliev, and V. D. Yagodovskii</i>	77
---	----

The Chain Character of the Third Self-Ignition Limit of Hydrogen–Oxygen Mixtures and Flame Propagation at Atmospheric Pressure	
---	--

<i>V. V. Azatyan</i>	82
----------------------	----

The Kinetics of Overcoming the “Entropy Barrier”	
--	--

<i>V. Yu. Zitserman, A. M. Berezhkovskii, and Yu. A. Makhnovskii</i>	87
--	----

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Structure of an Aqueous Solution of Gallium Perchlorate at Various Temperatures as Determined from X-Ray Diffraction Analysis	
--	--

<i>P. R. Smirnov and T. Yamaguchi</i>	94
---------------------------------------	----

Dissociation Constants for the Zinc(II)–8-Hydroxyquinoline Complexes in Aqueous and Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Solutions	100
<i>L. M. Ramenskaya and O. V. Kraeva</i>	
Mechanism of Interaction of Dimethyl Sulfoxide with N-Methylmorpholine-N-Oxide Monohydrate	106
<i>E. S. Sashina and N. P. Novoselov</i>	

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

An Analysis of the Structure of Fullerene C ₇₀ by Quantum-Chemical Methods	110
<i>V. V. Zverev and V. I. Kovalenko</i>	
Possible Transformations of the Ozone Molecule in the Presence of Water Associates	117
<i>I. G. Ryabinkin, Yu. V. Novakovskaya, and N. F. Stepanov</i>	

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Physicochemical Properties of Complexing <i>para</i> -Substituted Polystyrene Sorbents Containing Functional Amino Groups	127
<i>N. N. Basargin, E. R. Oskotskaya, E. Yu. Yushkova, and Yu. G. Rozovskii</i>	

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Permeability, Porosity, and Structure of Monolithic Capillary Columns in Gas Chromatography	132
<i>A. A. Korolev, T. P. Popova, E. V. Shiryayeva, and A. A. Kurganov</i>	

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Porphyrin Photosensitizers Solubilized with Pluronic in the Oxidation of Tryptophan	137
<i>A. B. Solov'eva, N. S. Melik-Nubarov, N. A. Aksenova, N. N. Glagolev, G. V. Vstovskii, V. S. Bugrin, V. N. Luzgina, V. A. Ol'shevskaya, and G. V. Belkova</i>	

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Thermochemistry of Formation of Complexes of the Nickel(II) Ion with DL- α -Alanyl-DL-Valine in Aqueous Solutions	144
<i>V. P. Vasil'ev, L. A. Kochergina, O. N. Krutova, and D. V. Krutov</i>	

SHORT COMMUNICATIONS

Mechanism of Metallization of Ionic Crystals by Pressure	148
<i>S. S. Batsanov</i>	

Author Index to Volume 79, 2005	152
---------------------------------	-----

Contents of Volume 79, 2005	163
-----------------------------	-----

Note for Readers and Authors	192
------------------------------	-----

ЮБИЛЕЙНЫЙ ГОД В ЗЕРКАЛЕ ЮБИЛЕЙНЫХ СТАТЕЙ

В 2005 году “Журнал физической химии” отметил свой 75-летний юбилей. Отмечен он был не только воспоминаниями о тех выдающихся ученых, кто публиковал свои статьи в журнале за эти годы, о тех приоритетных направлениях и проблемах, которые были впервые освещены на страницах журнала, но и серией юбилейных статей, открывающих каждый номер 79-го тома журнала. Статьи были разного плана, относились к различным направлениям физической химии. Их объединяло, однако, то, что они четко демонстрировали современное состояние многих разделов физической химии в нашей стране и пути их дальнейшего развития, активное привлечение новых теоретических построений и расчетных методов к рассмотрению проблем физической химии.

В статьях, посвященных анализу строения молекулярных систем, были представлены как квантово-химические расчетные, так и экспериментальные работы. Неэмпирическое моделирование аквакомплексов диоксида азота и нитрит-иона на высоком расчетном уровне представлено в работе сотрудников Московского государственного университета Д.С. Безрукова, Ю.В. Новиковской и Н.Ф. Степанова. Выявлены особенности изменения сетки водородных связей воды при образовании таких комплексов и стабилизирующая роль молекул воды в процессе локализации избыточных электронов молекулами диоксида азота.

Молекулярная структура различных конформеров конкретных соединений – *o*- и *m*-фтор(трифторметокси)бензолов была установлена методом газовой электронографии совместно с квантово-химическим расчетом в работе сотрудников МГУ и Института физической и теоретической химии университета Тюбингена (Германия) Ю.В. Вишневого, И.Ф. Шишкова, Л.В. Христенко, А.Н. Рыкова, Л.В. Вилкова и Х. Оберхаммера. На основе анализа колебательной структуры электронных спектров поглощения паров пропаналя- h_1 и пропаналя- d_1 в работе также сотрудников МГУ И.А. Годунова, Н.Н. Яковлева, А.В. Абраменкова, В.А. Батаева и С.Л. Лурье установлено наличие и обсуждены особенности конформеров этих соединений в синглетных основном и первом возбужденном состояниях. Работа В. И. Тюлина, Л. А. Королевой, Ю. В. Грановского и Ю. А. Пентина (МГУ, химический факультет) “О некоторых характеристиках крутильных осцилляторов” посвящена анализу закономерностей в частотах крутильных колебаний

молекул. В ней предложена методика оценки постоянных ангармоничности крутильных колебаний для еще не изученных органических молекул с точностью, сравнимой с таковой при расчете этих постоянных в приближении метода функционала плотности (например, при использовании версии DFT B3LYP).

Ряд работ представлял структурные проблемы, связанные с анализом конденсированных систем. Структура образцов наносистем Ce–Sm–O и Ce–Sm–O/Ru, синтезированных золь–гель-методом, охарактеризована в работе М.И. Ивановской, Е.В. Фроловой, В.А. Садыкова и С. Неофитидес (НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск; Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск; Институт химической инженерии и высокотемпературных процессов, Греция) на основе ряда физико-химических методов. Рассмотрено влияние концентрации Sm(III) на образование структурных дефектов в указанных системах, возникающее при этом изменение подвижности и реакционной способности поверхностного и решетоочного кислорода, и установлена решающая роль межзеренных границ в катализе этими системами селективного превращения углеводов. Следует отметить и работу Ю.А. Михеева, Л.Н. Гусевой и Ю.А. Ершова (Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН и Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана), в которой рассмотрен супрамолекулярный механизм солюбилизации антрацена в водных растворах полиэтиленоксидов. Показано, что в таких растворах полимерные цепи самоорганизуются в гелевые агрегаты, абсорбирующие молекулы антрацена, при этом гелевая макромолекулярная сетка перестраивается в более плотную пористую структуру, создавая вокруг молекул антрацена капсулы-нанопоры и обеспечивая кластеризацию и образование коллоидных кристаллов.

Как правило, в журнале бывают широко представлены работы термодинамической направленности. Это нашло отражение и в юбилейных статьях в ряде номеров журнала. Проблемы неравновесной термодинамики рассматриваются в работах С.Ф. Тимашева (“Обобщение флуктуационно-диссипационных соотношений”, Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова) и В.И. Ролдугина (“Онсагеровская симметрия для термодинамических систем с

быстрыми и медленными переменными”, Институт физической химии РАН). В первой из них показано, что фликкер-шумовая спектроскопия расширяет возможности анализа динамики реальных систем по сравнению с традиционно используемыми флуктуационно-диссипационными соотношениями, поскольку позволяет получать информацию о динамике не только сильно неравновесных стационарных, но и нестационарных систем. Введены количественные критерии отклонений от стационарности, что позволяет решать проблему поиска предвестников различных катастрофических событий. В работе В.И. Ролдугина показано, что обсуждавшееся ранее другими авторами нарушение онсагеровской симметрии при формальном исключении быстрых переменных связано с некорректной записью феноменологических уравнений, тогда как корректная запись сохраняет соотношения Онсагера, однако при этом появляются дополнительные термодинамические потоки, обеспечивающие сохранение онсагеровской симметрии.

В статье Г.Ф. Воронина (МГУ, химический факультет) “Выпуклые функции в термодинамике гетерогенных веществ” дано обоснование предложенного ранее метода расчета фазовых равновесий и фазовых диаграмм с помощью аппарата выпуклых оболочек, рассмотрены геометрические свойства характеристических функций равновесных систем (их выпуклость и вогнутость). Весьма важный результат работы – установление связи этих свойств с фундаментальными принципами термодинамики, что служит существенным развитием общих принципов равновесной термодинамики.

Статья Ю.К. Товбина посвящена развиваемой автором модели решеточного газа и ее использованию в молекулярно-статистической теории равновесных систем. Рассмотрены проблемы статистического обоснования уравнений модели, связи этих уравнений с континуальными распределениями, а также особенности расчета на основе решеточной модели фазовых состояний систем, в том числе вблизи критических областей. Б.Д. Сумм (МГУ, химический факультет) в статье “Фазовые переходы в поверхностном слое и поверхностное натяжение жидкостей” прослеживает ряд установленных им закономерностей, связывающих поверхностное натяжение жидкостей вблизи точки плавления с теплотой плавления, температурный коэффициент поверхностного натяжения – с энтропией плавления, а также поверхностного натяжения – со скоростью звука. На основании этих закономерностей сделан вывод, что возникновение поверхностного натяжения можно рассматривать как следствие фазового перехода – затвердевания в поверхностном слое.

В статье Ф.М. Куни, А.И. Русанова, А.К. Щекина и А.П. Гринина (Санкт-Петербургский государственный университет, НИИ физики им. В.А. Фока) “Кинетика агрегации в мицеллярных растворах” также развивается новый подход к построению кинетического описания мицеллообразования в аналитическом виде на основе введения малых параметров кинетики агрегации в растворе неионного поверхностно-активного вещества. Рассмотрена кинетика начальных стадий мицеллообразования. Исследовано полное время установления в мицеллярном растворе его конечного состояния равновесия. Обсуждена иерархия характерных кинетических времен агрегации в мицеллярных растворах, демонстрирующая сложный многостадийный характер возникновения и распада мицелл и установления равновесия в мицеллярном растворе.

Фазовое поведение трех новых жидких кристаллов (ряда фенилбензоатов) исследовано в работе И.И. Константинова (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, РАН) “Ориентационная упорядоченность в холестерической фазе новых оптически активных фенилбензоатов”. Выявлены кристаллические модификации соединений, наличие хиральной нематической и смектической фаз, рассчитаны анизотропия относительной поляризуемости молекул и степень ориентационной упорядоченности в мезофазе.

Новый вклад в теоретический анализ процессов разделения привносит работа В.П. Чижкова и В.Н. Бойцова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РАН) “Расчет изменения термодинамических функций смешения при разделении компонентов смеси в каскаде Крэга”, в которой установлено соответствие между изменением термодинамических функций смешения двухфазной системы и приращением ценности смеси перерабатываемого в экстракционной системе материала.

Проблема взаимного согласования термодинамических данных различного происхождения представлена в работе А.Н. Корнилова и В.А. Титова, в которой обобщены ранее предложенные подходы, что позволяет включить в схему взаимного согласования термодинамические функции, вычисляемые из статистических сумм. Рассмотрены особенности проблемы коррелированности данных при таком включении.

Существенное внимание в юбилейных статьях было уделено проблемам адсорбции и процессам, сопровождающим адсорбцию. В работе И.И. Михаленко и В.Д. Ягодковского (Российский университет дружбы народов) “Индукционная адсорбция газов на металлах и оксидах-полупроводниках” показано, что на пленках, ультрадисперсных порошках и массивных металлах, а также на металлоподобной графитированной саже при ад-

сорбции водорода, азота, оксидов углерода, благородных газов и *n*-гексана наблюдается рост количества адсорбата вследствие модифицирования состояния поверхности при частичном покрытии в процессе прочной адсорбции (хемосорбции). Кроме того, при этом индуцируется неоднородность поверхности в процессе обратимой адсорбции, что приводит к уравниванию изотермы адсорбции, отличному от уравнения Генри. Такое поведение связано с изменением электронной плотности свободной части поверхности адсорбентов.

В работе А.В. Пастухова, Н.Н. Алексиеенко, М.П. Цурюпа, В.А. Даванкова и А.М. Волощук (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова и Институт физической химии РАН) предложен метод пиролизитического получения из сульфированных сверхсшитых полистиролов новых углеродных сорбентов сферической грануляции с хорошими прочностными и сорбционными свойствами. При этом некоторые из них по своим характеристикам подобны известным молекулярным ситам и имеют весьма развитую поверхность (до 1500 м²/г).

Моделирование адсорбции молекул в цеолитах и ситах требует для расчета энергий взаимодействия с поверхностью знания электростатического поля, создаваемого адсорбентом, а также его производных. В работе А.В. Ларина, Д.Н. Трубникова и Д.П. Веркаутерна (МГУ, химический факультет и Университет Нотр-Дам, Бельгия) предлагается способ приближенной оценки этого поля на основе корреляции “атомный мультипольный момент – заряды окружающих атомов”. Впервые показана возможность количественного описания электростатического поля в алюмофосфатах с соотношением Al : P = 1 на основе известной геометрической конфигурации фрагмента сита и предварительного расчета электронной плотности в рамках приближения функционала плотности

(B3LYP/6–21G**) для сит, обладающих относительно малым размером кристаллической ячейки.

Влияние предварительно адсорбированного атомарного водорода на характеристики горения дейтерия в кислороде исследовано в работе В.В. Азатьяна, Н.М. Рубцова, Г.И. Цветкова и В.И. Черныша (Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка) “Участие предварительно адсорбированных атомов водорода в развитии реакционных цепей горения дейтерия”. Показано, что наблюдаемое снижение первого предела самовоспламенения дейтерия с кислородом под воздействием адсорбированных атомов водорода, а также образование H₂O₂ и H₂O связаны с гетерогенным развитием цепей, начальной стадией которого является реакция адсорбированных атомов водорода с кислородом газовой фазы.

В заключение краткого рассмотрения юбилейных статей следует еще раз подчеркнуть, что даже если ограничиться лишь этими статьями, можно увидеть как широту проблематики физико-химических направлений, развиваемых в стране, так и современный стиль выполнения работ. Количество статей, представляемых для публикации в “Журнале физической химии”, за последние годы непрерывно возрастает, что свидетельствует не только о высоком авторитете журнала, но и о сохранении в России тех научных школ в области физической химии, которыми была знаменита все годы существования журнала наша страна. Следует отметить и растущее число публикаций результатов работ, выполненных российскими учеными совместно с зарубежными коллегами.

Редколлегия надеется на дальнейшее успешное существование журнала на основе активного развития физико-химических исследований в нашей стране.

УДК 541.183

МЕТОД UBI-QEP: ОСНОВЫ И ПРИМЕНЕНИЕ К ЯВЛЕНИЯМ ХЕМОСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЕМОСОРБЦИИ

© 2006 г. Е. М. Шусторович*, А. В. Зейгарник**

*American Scientific Materials Technologies, New York

E-mail: eshustol@rochester.rr.com

**МАИК Наука/Интерпериодика, Москва

E-mail: azeigarn@maik.ru

Поступила в редакцию 25.03.2005 г.

Приведен обзор состояния развития метода единичного индекса связи – квадратичного экспоненциального потенциала (UBI-QEP). Обсуждены допущения, которые используются в рамках этого метода, их справедливость и общность; метод базируется на использовании только хорошо определенных наблюдаемых энергетических и структурных параметров. Приведены формулы метода UBI-QEP для расчета энергий реакций (энергий связывания атомарных и молекулярных адсорбатов, энтальпий реакций и собственных активационных барьеров) при различных степенях заполнения поверхности. Отмечено, что формализм метода UBI-QEP наиболее пригоден для расчетов характеристик адсорбции атомов и двухатомных молекул, но он также позволяет рассматривать многоатомные молекулы в квазидвухатомном приближении. Описан новый формализм для определения энергий связывания различных многоатомных молекул без использования гипотетических (и в большой степени произвольных) схем распределения полной энергии по связям, но с использованием только наблюдаемой величины – полной энергии связей газофазных частиц. Показано, что этот формализм представляет собой дальнейшее развитие метода. Приведены разнообразные примеры расчета характеристик атомарной и молекулярной адсорбции. В большинстве случаев продемонстрировано хорошее согласие расчетных и экспериментальных величин. Показано, что метод UBI-QEP позволяет в едином ключе рассматривать различные процессы на поверхности металлов: адсорбцию, диссоциацию, диффузию, рекомбинацию, диспропорционирование и десорбцию. Даны примеры сложных расчетов UBI-QEP для адсорбции молекул.

Переходные металлы стоят в ряду наиболее универсальных и эффективных гетерогенных катализаторов, и поэтому понимание природы адсорбции и реакций на поверхностях переходных металлов остается одной из главных задач для исследователей. Развитые к настоящему моменту теоретические методы можно поделить на две группы: квантово-механические (*ab initio* и полупериодические методы) и феноменологические (неквантово-механические). В настоящем обзоре не будут рассматриваться детально все теоретические методы. Мы рассмотрим лишь те методы, которые дают данные о широком круге явлений, связанных с хемосорбцией, и которые в то же время эффективны (т.е. достаточно точны и не требуют больших вычислительных ресурсов).

Квантово-механические методы: теория функционала плотности

В принципе, квантово-механические подходы и особенно *ab initio* предпочтительны для расчетов энергий. Поскольку химическое связывание и реакционная способность имеют квантово-меха-

ническую природу. Однако при попытке получить достаточно точные расчетные данные для многоэлектронных систем исследователи по-прежнему наталкиваются на весьма значительные вычислительные трудности. Еще не так давно, в 1994 году, точные расчеты *ab initio* с использованием многочастичных волновых функций даже для систем из десяти атомов казались делом далекого будущего [1]. С тех пор в расчетах *ab initio* волновых функций изменилось немного, но в последнее десятилетие наблюдалось быстрое развитие *ab initio*-теории функционала плотности (DFT) [2–11].

Основы DFT были заложены в работах [12, 13]. В этой теории система взаимодействующих фермионов описывается через их плотность, а не через многочастичную волновую функцию. Для системы из N электронов, которые удовлетворяют принципу Паули и отталкиваются друг от друга по закону кулоновского взаимодействия, это означает, что основная переменная зависит только от трех пространственных координат (x , y и z), а не от $3N$ степеней свободы, что значительно снижает сложность вычислений. В частности для систем, описываемых N базисными (одноэлектрон-

ными) функциями, объем расчетов (вычислительное время) увеличивается пропорционально N^4 на уровне метода самосогласованного поля Хартри–Фока (HFSCF) и пропорционально N^7 при расчетах на уровне конфигурационных взаимодействий (CI) для учета обменно-корреляционных эффектов. При этом объем DFT-расчетов увеличивается только в N^3 раз (см., например, [14]).

Было доказано [12], что электронная плотность определяет все свойства любой системы в основном состоянии, т.е. $E = E[n_0]$, где n_0 – плотность системы в основном состоянии. Было доказано также, что существует вариационный принцип для указанного энергетического функционала плотности $E[n]$. В частности, если n' – не основное состояние системы, то $E[n'] > E[n_0]$. Проблема состоит в том, что точная форма универсального энергетического функционала плотности неизвестна. Известно только, что такой функционал есть в принципе, но никто не знает его форму и каким образом целенаправленно улучшить расчетные результаты, полученные методом DFT (в отличие от обычной многочастичной теории *ab initio*). Единственно возможная стратегия в таком случае – *аппроксимировать* потенциал DFT. После работы [13] в большинстве исследований, где применялся метод DFT, использовались приближения для обменно-корреляционного потенциала, который описывает эффекты принципа Паули и кулоновского потенциала помимо чисто электростатического взаимодействия электронов. Обменно-корреляционные потенциалы используют локальные плотности и их градиенты. Различные аппроксимации, такие как LDA (приближение локальной плотности), LSDA (приближение локальной спиновой плотности), GGA (приближение обобщенного градиента) широко используются в форме различных потенциалов, таких как SVWN, BLYP, B3PW91, RPBE и др. [15], где буквы соответствуют именам авторов. Были сформулированы различные потенциалы, описывающие ключевые свойства собственно обменно-корреляционной энергии. Они могут включать члены, отвечающие кинетической энергии (нелокальная информация), и тогда их называют мета-GGA-потенциалами [15]. Последние наиболее точны из известных в настоящее время потенциалов DFT [15, 16]. Есть также полуэмпирические функционалы со многими параметрами, которые определялись из химических данных. Эти функционалы могут давать хорошие результаты для атомов и молекул, но не для поверхностей и твердых тел [15].

Методом DFT произведены тысячи расчетов различного качества. Расчеты молекул в газовой фазе, особенно если они состоят из легких атомов, позволяют получать довольно точные результаты при использовании ряда приближений.

Наиболее успешно работает мета-GGA-приближение (см., например, [15]). Однако расчеты хемосорбции с помощью DFT не столь успешны. Большинство из них по-прежнему требуют больших затрат времени и ресурсов и дают хорошие результаты в основном для адсорбции атомов. Для молекул, даже двухатомных, энергии связывания обычно оказываются сильно завышенными, часто на 50–100% (см., например, [16]). И в этом случае мета-GGA-потенциалы оказываются наиболее точными и, в частности, позволяют определить предпочтительное место связывания [16]. Профиль минимальной потенциальной энергии при диссоциации молекулы рассчитывают для ряда гипотетических структур с переходным состоянием (ПС), соответствующим седловой точке или максимуму (активационный барьер). В принципе эти расчеты требуют полной оптимизации геометрии, включая изменения в структуре металлической решетки, что добавляет вычислительных проблем и приводит к неточностям. Переходное состояние обычно определяют методом NEB (nudged elastic band), разработанным для вычисления путей, связывающих два локальных минимума с переходным состоянием [17, 18]. Поскольку значения энергии DFT для адсорбированных молекулярных структур часто не очень точны, активационные барьеры, рассчитанные методом DFT, обычно используются лишь для качественных сравнений с экспериментом (см., например, [16, 19]). Исчерпывающие обзоры *ab initio*/DFT расчетов хемосорбции и путей реакций можно найти в [12, 20–24]. По этим работам можно судить о том, какую информацию сегодня можно получать в приближении DFT.

Феноменологические методы: метод UBI-QEP

Феноменологические подходы к описанию хемосорбции возникли раньше квантово-механических, развивались фрагментарно и для ограниченного набора задач. Большинство из них представляет сегодня лишь исторический интерес (см., например, [25, 26]). Наиболее важным в описании хемосорбции представляется расчет энергетических характеристик – теплот адсорбции, энтальпий элементарных реакций и их активационных барьеров. Поэтому основу такого описания составляет термодинамика. Эвристическая ценность любой теории тем выше, чем шире охват явлений, которые могут быть хорошо описаны с помощью одного и того же формализма. Последний, в свою очередь, должен быть четко определен и основан на небольшом числе обоснованных допущений. Квантово-механический и феноменологический подходы независимы и взаимно дополняют друг друга при рассмотрении одних и тех же явлений. Согласованность надежной информации, полученной в рамках этих двух подходов –

признак разумного понимания сути описываемого явления.

Среди феноменологических подходов к хемосорбции в настоящее время наиболее развит метод единичного индекса связи – квадратичного экспоненциального потенциала (unity bond index – quadratic exponential potential, UBI–QEP) [27, 28], известный ранее как метод сохранения порядка связи – потенциала Морзе (bond order conservation – Morse potential, БОС–МР) [29–31]. В рамках метода UBI–QEP делается небольшое число обоснованных допущений и используется небольшое число хорошо определенных наблюдаемых параметров, энергетических и структурных. Энергетические параметры – это теплоты адсорбции атомов и полные энергии связей в молекулах в газовой фазе. Их берут из эксперимента или квантово-механических расчетов. Структурные параметры связаны с размером единичной ячейки на поверхности кристаллической решетки, а именно с числом атомов в элементарной ячейке и расстоянием металл–металл (которые хорошо известны из эксперимента). Все остальное – чистая алгебра, позволяющая рассчитать энергетические характеристики элементарных реакций (теплоты адсорбции, энтальпии реакций, и активационные барьеры) при различных степенях заполнения поверхности. Процессы и реакции на поверхности, которые могут быть единообразно рассмотрены в рамках метода UBI–QEP, – адсорбция, диссоциация, диффузия, рекомбинация, диспропорционирование и десорбция. Расчеты методом UBI–QEP были реализованы в виде компьютерной программы [27]. Для расчетов методом Монте-Карло с использованием формализма UBI–QEP были также разработаны компьютерные программы, которые позволяют моделировать как равновесное, так и неравновесное распределение адсорбатов. Такие расчеты методом Монте-Карло позволяют моделировать различные кинетические характеристики процессов, зависящие от степени заполнения поверхности и температуры. Таким образом, набор процессов на поверхности, которые могут быть единообразно рассчитаны в рамках метода UBI–QEP, довольно широк, и эти расчеты эффективны и легко осуществимы.

Последний обзор, посвященный методу UBI–QEP, был опубликован в 1998 году [27]. В последующие годы происходило развитие и совершенствование метода, а также заметно возросло число работ, посвященных его приложениям [32–54]. В связи с этим возникла необходимость в новом обзоре, посвященном современному состоянию метода UBI–QEP. Мы разделили обзор на две части. Первая посвящена основам метода UBI–QEP и аналитическим формулам для расчета энергетических характеристик. Эта часть приводится здесь. Мы даем наиболее логичное описание метода UBI–QEP и приводим исправления и разъяс-

нения опубликованных в разное время формул и результатов, а также даем детальные примеры расчетов при решении различных проблем химии на поверхности металлов. Во второй части, которая будет опубликована позднее, будут рассмотрены приложения метода UBI–QEP при решении проблем, связанных с реакционной способностью поверхностей металлов и кинетическим моделированием гетерогенно-каталитических реакций.

АДСОРБЦИЯ НА МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

В рамках метода UBI–QEP энергетические величины получают в результате минимизации энергии E взаимодействия адсорбата с поверхностью металла (т.е. максимизации энергии связывания $Q = -E$) при небольшом количестве фиксированных предположений/ограничений. Метод позволяет рассчитывать минимумы (соответствующие теплотам адсорбции) и максимумы или седловые точки (соответствующие активационным барьерам) профилей потенциальной энергии для всех основных элементарных реакций на поверхности (адсорбция, диссоциация, рекомбинация, диспропорционирование, десорбция) и диффузии. Формализм UBI–QEP наиболее строг и точен для атомарной адсорбции на монометаллических поверхностях в приближении нулевых заполнений (zero coverage limit, ZCL). Распространение этого формализма на атомарную адсорбцию при ненулевых заполнениях и молекулярную адсорбцию при любых заполнениях требует дополнительных предположений, отражающих растущую сложность адсорбатов и особенности их структуры. Мы начнем наше изложение с атомарной адсорбции при нулевых заполнениях и затем рассмотрим более сложные случаи с их допущениями и обоснованиями, а также приведем сравнения с экспериментальными данными.

Атомарная адсорбция в приближении нулевых степеней заполнения: отсутствие эффекта коадсорбции

Задача состоит в определении энергии связывания адсорбированного атома А, взаимодействующего с n атомами металла М. В общем случае, взаимодействие M_n –А многоцентровое ($n \geq 1$), и мы хотим выразить его потенциал через потенциал двухцентровых взаимодействий M_i –А ($i = 1, 2, \dots, n$), используя некоторую аддитивную схему. Поэтому мы должны сделать три основных допущения, касающихся: 1) вида двухцентрового потенциала $M_{(i)}$ –А, 2) аддитивной схемы, 3) величины n .

Основные допущения

Двухцентровый потенциал М–А:
квадратичный экспоненциальный потенциал

Из квантово-механической теории металлических связи известно, что в решетках переходных металлов (гранецентрированных кубических, гексагональных плотноупакованных и объемно-центрированных кубических) взаимодействия М–М между атомами металла, как объемными так и поверхностными, квазисферические, когда энергия взаимодействия зависит главным образом от длины связи М–М [31]. Наше первое допущение состоит в том, что двухцентровое взаимодействие М–А между атомами металла и адсорбата также квазисферическое и, следовательно, энергия связи М–А (Q) зависит только от расстояния М–А ($r_{\text{св}}$) или некоторой функции $x(r_{\text{св}})$ этого расстояния, через которую можно выразить потенциал $E(x)$ связи М–А достаточно точно и в наиболее удобном виде, например, в полиномиальной форме. Чтобы потенциал $E(x)$ имел минимум, он должен включать члены с противоположными знаками (соответствующие притяжению и отталкиванию). Ранее было доказано [27], что для того, чтобы был только один минимум при равновесной длине $r_{\text{св}0}$ связи М–А с равновесным значением $x(r_{\text{св}0}) = x_0$, общий потенциал $E(x)$ должен иметь форму полинома второй степени с двумя членами:

$$E(x) = -Q(x) = -Q_0(2x_0x - x^2), \quad (1)$$

для которого минимум энергии $E_{\text{min}} = -Q_0x_0^2$, где $Q_0 > 0$ – некоторая константа.

С физической точки зрения, переменная $x(r_{\text{св}})$ должна обладать следующими свойствами: 1) должно соблюдаться взаимно-однозначное соответствие между $x(r_{\text{св}})$ и $r_{\text{св}}$; 2) величина $x(r_{\text{св}})$ должна быть неотрицательной ($x(r_{\text{св}}) \geq 0$); 3) $x(r_{\text{св}})$ монотонно уменьшается при увеличении $r_{\text{св}}$ и стремится к нулю при $r_{\text{св}} \rightarrow \infty$. Из теории квантовой механики атомов и двухатомных молекул известно, что их волновые функции имеют экспоненциальные радиальные составляющие. Перечисленные свойства реализуются, если мы опишем $x(r_{\text{св}})$ следующей функцией:

$$x(r_{\text{св}}) = \exp[-(r_{\text{св}} - r_{\text{св}0})/a], \quad (2)$$

где a – некоторая константа. Мы назвали экспоненциальную функцию (2) индексом связи, bond index BI [28, 29, 30]. Равновесное значение $x(r_0)$ равно $x_0 = 1$, при котором уравнение (1) превращается в

$$E(x) = -Q(x) = -Q_0[2x - x^2], \quad (3)$$

а $E_{\text{min}} = -Q_0$, где Q_0 – максимальное (равновесное) значение энергии связи М–А. Таким образом, *первым* модельным допущением является то, что потенциал двухцентровой связи М–А пред-

ставлен как квадратичный экспоненциальный потенциал, quadratic exponential potential QEP (см. уравнения (2) и (3)).

Надо отметить, что потенциал, состоящий из двух слагаемых в соответствии с уравнениями (2) и (3), – это хорошо известный потенциал Морзе [55]. Ранее [29, 31] мы выбрали его потому, что он выглядел подходящим и простым. Однако впоследствии мы доказали [27], что уравнения (2) и (3) дают общее полиномиальное описание любого двухцентрового квазисферического взаимодействия, что объясняет эффективность потенциала Морзе во многих приложениях, включая теорию UBI-QEP [27].

Многоцентровой потенциал M_n –А: UBI-QEP

Рассмотрим теперь аддитивную схему, которая позволяет выразить многоцентровую энергию Q_n ($n > 1$) связывания M_n –А через энергию Q_0 двухцентровой связи М–А. Ясно, что простая аддитивность $Q_n = nQ_0$ не подходит, так как изолированная связь М–А и связь М–А во фрагменте M_n –А различаются длиной и энергией. По этой причине существует фундаментальная неопределенность в распределении полной энергии многоатомной молекулы по отдельным двухцентровым связям. Такое распределение не имеет физического смысла и не наблюдается в эксперименте. Мы вернемся к этому вопросу позже. Поэтому любая аддитивная схема должна включать некоторые ограничения на разрешенные значения индексов x_i двухцентровых связей $M_{(i)}$ –А в многоатомной группе M_n –А, $i = 1, 2, \dots, n$.

Напомним, что индекс связи – неотрицательная величина, равная единице при равновесной длине связи $r_{\text{св}0}$. Поскольку $x = 1$ соответствует единственному минимуму энергии и поскольку любой составной n -центровый индекс связи должен быть приведен к двухцентровому индексу связи для $n = 1$, мы предполагаем, что сохранение составного индекса $x = 1$ (т.е. нормализация его к единице) необходимо для описания многоцентровых взаимодействий. Таким образом, *второе* модельное допущение состоит в том, что в M_n –А полный индекс связи x_A всех двухцентровых вкладов связей $M_{(i)}$ –А сохраняется и нормирован на единицу:

$$x_A = \sum x_{iA} = 1, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

Ограничение в виде условия (4) называется условием равенства единице индекса связи (unity bond index UBI), а сам метод для расчета соответствующих энергетических характеристик – UBI-QEP.

*M_n -А: ближайшие соседи
в регулярных единичных ячейках*

Наконец, необходимо договориться о величине n . Индекс связи (уравнение (2)) зависит от двух констант ($r_{св0}$ и a), которые необходимо определить. Это неизбежно приводит к количественной неопределенности, которой можно избежать, если все связи $M_{(i)}$ -А в группе M_n -А эквивалентны и величины x_i полностью определяются симметрией. Последнее означает, что $x_i = 1/n$, а это может быть справедливым, если n ограничить числом ближайших соседей (атомов металла) адсорбированной частицы в регулярной единичной ячейке M_n , например, $n = 3$ (равносторонний треугольник) для поверхностей гранецентрированной кубической (ГЦК, fcc) (111) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ, hcp) (001) и $n = 4$ (квадрат) для ГЦК (100). Таким образом, *третье* модельное допущение состоит в том, что n ограничено размером регулярной единичной ячейки M_n .

*Причины, по которым поверхности
(111) и (100) наиболее подходят
для моделирования методом UBI-QEP*

Приближение ближайших соседей не столь грубо, как может показаться. Хотя мы в явном виде не включаем в расчетную схему вклады дальних соседей – атомов металла, они неявно учитываются, если энергия связывания M_n -А (Q_n) взята из эксперимента (и учитывает взаимодействия со всеми соседями).

Какие же типы поверхностей наиболее информативны с точки зрения обсуждаемого метода? Экспериментальное значение Q_n учитывает все энергетические вклады от взаимодействий М-А и М-М. В методе UBI-QEP явно рассматриваются только связи между металлом и адсорбатом и молчаливо предполагается, что при адсорбции связи металл-металл изменяются мало и одинаково для всех поверхностей решетки (гранецентрированной кубической, гексагональной плотноупакованной, объемно-центрированной кубической). Поскольку энергии связей М-М определяются соответствующими длинами связи, обсуждаемое приближение будет наиболее приемлемо для поверхностей, в которых расстояния М-М одинаковы. Другими словами, для моделирования методом UBI-QEP наиболее подходят поверхности, в которых расстояния М-М равны константе решетки – это плотно-упакованные поверхности ГЦК (111) и (100). Эти же самые поверхности наименее подвержены перестройке при адсорбции частиц. По этой причине мы будем обсуждать в основном их.

*Атомарные энергии связывания
и диффузионный барьер*

Рассмотрим простейший случай адсорбции атомарного адсорбата А на монометаллической поверхности М. Исходя из допущений UBI-QEP, энергетическая функция $E(n)$ является суммой членов, соответствующих n парным взаимодействиям QEP (3) при ограничении UBI (4):

$$E(n) = Q_{0A} \sum_{i=1}^n (2x_i - x_i^2). \quad (5)$$

Глобальный минимум энергии точно соответствует n эквивалентным взаимодействиям $M_{(i)}$ -А и $x_{iA} = 1/n$, что дает нам энергию связывания атома Q_{nA} [27]

$$-E_{\min}(n) = Q_{nA} = Q_{0A}(2 - 1/n). \quad (6)$$

Как следует из уравнения (6), Q_{nA} монотонно увеличивается при увеличении n (но медленнее, чем по линейному закону). Поэтому наиболее устойчивым состоянием является место с наибольшей координацией, т.е. адсорбционное состояние на “дырочном” месте между атомами металла ($n = 3$ для поверхности ГЦК (111) или $n = 4$ для поверхности ГЦК (100)). Уравнение (6) дает значение минимума потенциальных энергий UBI-QEP адсорбированного атома А, координированного к любому числу n атомов М. Однако дырочное место на решетке ($n = 3$ или 4) – единственный глобальный минимум энергии, в то время как в единичной ячейке M_n -А место над атомом металла ($n = 1$) соответствует максимуму, а мостиковое место над ребром ($n = 2$) – седловой точке между двумя соседними минимумами (дырочными местами). Необходимо подчеркнуть, что минимум энергии (уравнение (6)) для любого n был получен без привлечения данных о длинах связей и валентных углах. Такая “безразличность” по отношению к геометрии – фундаментальное свойство метода UBI-QEP в целом, независимо от того, применяется ли он к атомам или к молекулам. Это свойство значительно облегчает вычисления. Другой важный аспект состоит в том, что параметр Q_{0A} (максимальная энергия связи М-А) одинаков для всех поверхностей одного и того же металла и тем самым характеризует данный металл. Хотя наблюдаемой величиной является Q_{nA} , параметр Q_{0A} надо рассматривать как экспериментальный, так как уравнение (6) может быть переписано следующим образом:

$$Q_{0A} = Q_{nA}/(2 - 1/n). \quad (7)$$

Точность результатов метода UBI-QEP непосредственно зависит от того, насколько точно выбраны значения параметров Q_{0A} и Q_{nA} . К сожалению, высокоточные измерения Q_{nA} весьма редки, и многие из выбранных значений не были получе-

ны прямыми измерениями (особенно для поливалентных атомов N и C) и поэтому со временем могут уточняться (см. ниже). Значения Q_{0A} для металлов с ГЦК-решеткой, которые рекомендуется использовать в настоящее время, представлены в табл. 1. Значения Q_{0A} для металлов с другими решетками (в частности объемно-центрированными – железо, вольфрам), приведены в [27, 29].

Как указывалось выше, в единичной ячейке M_n -A дырочное место ($n = 3$ или 4) соответствует единственному глобальному минимуму энергии, в то время как место над атомом металла ($n = 1$) соответствует максимуму, а место на мостике ($n = 2$) – седловой точке. Диффузия адсорбата A в соседнюю ячейку M_n -A, соответствующая минимуму энергетических препятствий, осуществляется по пути “дырочное место – мостик – дырочное место”. При этом энергетический барьер составляет [27, 57]

$$\Delta E_{\text{дифф}} = \gamma_n Q_{nA} = Q_{nA}(n-2)/(4n-2). \quad (8)$$

Таким образом, метод UBI-QEP предсказывает, что барьер диффузии атомарного адсорбата $\Delta E_{\text{дифф}}$ пропорционален энергии связывания Q_{nA} с коэффициентом пропорциональности (corrugation ratio), равным $\gamma_n = (n-2)/(4n-2)$, что составляет $\gamma_3 = 0.10$ для поверхностей ГЦК (111), $n = 3$, и $\gamma_4 = 0.14$ для ГЦК (100), $n = 4$.

Экспериментальные и расчетные (*ab initio*) подтверждения соотношений UBI-QEP

Предсказания метода UBI-QEP в отношении атомарных адсорбатов находятся в полном согласии с экспериментом и расчетами *ab initio*. Экспериментально, адсорбированные атомы всегда обнаруживаются в дырочных местах, и при малых степенях заполнения поверхности диффузионный барьер обычно составляет $\Delta E_{\text{дифф}} = (0.1-0.2)Q_{nA}$ [58]. Современные расчеты *ab initio*/DFT адсорбции атомов полностью подтверждают предсказание метода UBI-QEP в том, что единственно возможными энергетическими минимумами являются дырочные места, места над атомами соответствуют максимумам, а реберные места – седловым точкам [59–61]. Это правило выполняется не только для нулевых, но и для высоких степенях заполнения [62]. Более того, и DFT, и UBI-QEP дают очень близкие численные значения отношений энергий связывания на различных местах (мостиковых B и дырочных H) поверхностей одного типа и отношений энергий связывания на одинаковых местах (например, H) различных поверхностей (ГЦК (111) и (100)) одного металла. Это иллюстрирует табл. 2.

Другим подтверждением энергетических характеристик UBI-QEP служат результаты современных самосогласованных периодических расчетов методом DFT-GGA для атомарных частиц

Таблица 1. Рекомендуемые значения Q_{0A} (ккал/моль) для атомов, адсорбированных на монокристаллических поверхностях металлов с ГЦК-решеткой

Атом	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt
H	33.6	31.2	27.6	37.8	37.2	36.6
O	61.8	48.0	45.0	69.0	52.3	51.0
N	69.0	60.0	58.2	81.0	78.0	69.6
C	72.0	66.2	65.0	102.6	96.0	90.0

Примечание. Величины взяты из табл. 4, приведенной в [56]. См. также табл. 1 в [29], где содержатся значения Q_{0A} для других атомов и других поверхностей металлов.

H, O, N, S, C на поверхностях Rh(111) [69] и Ir(111) [70] ГЦК-решеток. Для этих металлов были рассчитаны энергии связывания Q в местах над атомом, на мостиках и в дырочных местах и определены предпочтительные места для связывания и диффузионные барьеры ($E_{\text{дифф}}$). Использовались два наиболее популярных и точных функционала: PW91 (самосогласованный) и RPBE (несамосогласованный).

Адсорбция H нетипична: предпочтительное место (по расчетам и эксперименту) на Rh(111) – дырочное, а в случае Ir(111) – над атомом металла. Для всех остальных адсорбированных атомов расчеты PW91 и RPBE показывают в полном согласии с экспериментом, что предпочтительное место дырочное (fcc или hcp), а энергия связывания Q увеличивается в ряду $Q_t < Q_b < Q_h$. Соответственно диффузионный барьер отвечает пути дырочное место → мостик → дырочное место, $E_{\text{дифф}} = Q_h - Q_b$. Расчетные данные для O, N, S, C приведены в табл. 3. Энергии связывания Q при использовании функционала RPBE всегда оказываются ниже, чем при использовании PW91. А поскольку надежных экспериментальных данных о Q нет, мы приводим здесь результаты расчетов для обоих функционалов (PW91 и RPBE). Важно, что для каждого атома, отношение диффузионного барьера $E_{\text{дифф}} = Q_h - Q_b$ к энергии связывания Q_h ($E_{\text{дифф}}/Q_h$) практически не зависит от выбора функционала, и эти отношения довольно нечувствительны к выбору металла. В частности, эти отношения варьируют в пределах 0.08–0.13 для Rh(111) и 0.07–0.12 для Ir(111), а средние значения этих величин составляют 0.10, что просто совпадает со значением, которое предсказывает метод UBI-QEP.

Точность UBI-QEP параметров Q_A

Основными UBI-QEP параметрами являются энергии связывания Q_A атомарных адсорбатов A в пределе нулевых заполнений, и поэтому их точность имеет большое значение. При экспериментальном определении энергетических характе-

Таблица 2. Атомарные энергии связывания (ккал/моль) для мостиковых В (bridge) и дырочных мест Н (hollow) на некоторых поверхностях ГЦК (111), (100) и ОЦК W(100): сравнение результатов расчетов методами DFT и UBI-QEP

Поверхность	Н	В	Н/В		Отношение энергий Н для (100) и (111)	
	DFT		DFT	UBI-QEP	DFT	UBI-QEP
О						
Cu(111) [63]	96.9	86.5	1.12	1.11	1.10	1.05
Ag(111) [64]	86.3					
Ag(100) [64]	95.3	77.5	1.23	1.17		
Ni(111) [59]	114.3	102.0	1.12	1.11	1.12	1.05
Ni(111) [65]	114.7					
Ni(100) [65]	129.1					
Pt(111) [66]	98.3	83.7	1.17	1.11		
Pt(111) [67]	75.7	63.0	1.20	1.11		
N						
W(100) [68]	170	147	1.16	1.17		

Примечание. DFT – расчеты проведены для низких степеней покрытия $\theta \leq 1/n$ (т.е., значения соответствуют нулевым покрытиям). В [65] расчеты проводились *ab initio* (но не DFT).

Таблица 3. Энергии связывания атомов и диффузионные барьеры на некоторых поверхностях (111): данные DFT и UBI-QEP

Поверхность	Адатом	Предпочтительное место		Q_h , эВ		$E_{\text{дифф}}$, эВ		$E_{\text{дифф}}/Q_h$		
		Расчет	Эксперимент	PW91	RPBE	PW91	RPBE	W91	RPBE	UBI-QEP
Rh(111) [69]	O	fcc	fcc	4.88	4.31	0.45	0.41	0.09	0.10	0.10
	N	hcp	...	5.31	4.87	0.68	0.64	0.13	0.13	0.10
	S	fcc	fcc	5.42	4.95	0.46	0.46	0.08	0.09	0.10
	C	hcp	...	7.11	6.65	0.60	0.56	0.08 (0.10)	0.08 (0.10)	0.10 (0.10)
Ir(111) [70]	O	fcc	fcc	4.57	4.00	0.55	0.49	0.12	0.12	0.10
	N	fcc	...	4.80	4.40	0.55	0.50	0.11	0.11	0.10
		hcp	...	4.80	4.40	0.55	0.50	0.11	0.11	0.10
	S	fcc	fcc	5.11	4.67	0.58	0.57	0.11	0.12	0.10
	C	hcp	...	6.71	6.29	0.49	0.47	0.07 (0.10)	0.07 (0.10)	0.10 (0.10)

Примечание. В скобках приведены средние значения.

ристик связывания при нулевых покрытиях нужно устранить влияние неизбежных дефектов поверхности. (Дефекты отвечают более открытым поверхностям с более высокими координационными числами n в M_n-A и потому приводят к увеличению наблюдаемых величин Q_A). Кроме того, прямые измерения энергии адсорбции отдельных атомов А из газовой фазы весьма редки. Обычно измерения проводят для адсорбции газофазных молекул A_2 (или АВ). Если процесс диссоциации A_2 (или АВ) настолько экзотермичен, что нет истинного барьера диссоциации в пределе ну-

левых заполнений (или если диссоциация протекает полностью при заданных условиях), значения Q_A (и Q_B) могут быть определены достаточно точно. Если же диссоциация A_2 (или АВ) имеет заметный барьер при нулевых заполнениях и не протекает нацело, энергетические параметры Q_A (и Q_B) определяются менее точно. Даже для водорода и кислорода экспериментальные значения Q_A не для всех металлов установлены надежно. Данные для азота еще менее полны и достоверны, а для углерода прямых экспериментальных данных (за исключением никеля) просто нет. По-

этому время от времени рекомендуемые для метода UBI-QEP значения Q_A корректируются [56]. Точные высокого уровня расчеты *ab initio* для Q_A могут служить дополнительным источником основных параметров метода UBI-QEP.

Как уже отмечено выше и в предыдущем обзоре [27], существуют многочисленные исследования энергий хемосорбции методами *ab initio*, и в частности DFT. Ранние расчеты были выполнены в основном для кластеров металлов. Источник фундаментальной неопределенности кроется в выборе электронной и геометрической структур кластера, пригодных для описания протяженной поверхности (см., например, [71]). Поэтому с развитием компьютеров более поздние расчеты стали чаще выполняться для периодических слоистых структур (см. обсуждение и литературу в [16]). Исследователи используют весьма различные методы, и поэтому расчетные результаты для одних и тех же систем могут иногда очень сильно различаться. Естественно, что точность расчетов обычно падает от простых систем к сложным. Нас в первую очередь интересуют расчеты *ab initio*/DFT для атомов, поскольку они наиболее точны и могут быть источником исходных параметров для метода UBI-QEP. Ниже рассмотрены некоторые примеры.

Атомарная адсорбция кислорода: примеры

В табл. 4 приведены некоторые результаты современных расчетов *ab initio*/DFT для систем O/(111) ГЦК, которые сравниваются со значениями, рекомендованными для Q_O в методе UBI-QEP на основе экспериментальных данных (см. табл. 1). В табл. 3 в скобках приведены также результаты новых прямых калориметрических измерений для Q_O на Ni(111) при нулевых степенях заполнения. Последние находятся в прекрасном согласии с данными, полученными ранее.

Поскольку и эксперимент, и расчеты *ab initio*/DFT показывают, что при нулевых заполнениях для поверхностей (111) ГЦК-решеток дырочные места типа fcc обычно более выгодны, чем дырочные места типа hcp [71], то именно для них следует сравнивать величины Q_O , рассчитанные методом UBI-QEP, со значениями, полученными в эксперименте. Естественно, различные расчеты дают различные значения Q_O для одной и той же поверхности, но все чаще эти различия становятся незначительными. Как можно видеть из табл. 4, для Ni(111) два значения, полученных методом DFT для Q_O , различаются только на 0.4 ккал/моль и находятся в прекрасном согласии с экспериментом и UBI-QEP. Результаты расчетов хорошо согласуются и в случае O/Ag(111). Для этой системы найдено [62], что энергии связывания несколько уменьшаются в интервале заполнений $\theta = 0.11$ – 0.33 со средним значением $Q_O = 80.7$ ккал/моль. В

Таблица 4. Энергии связывания атомарного кислорода при нулевых покрытиях Q_O (ккал/моль) на некоторых поверхностях (111) ГЦК-решеток: сравнение результатов расчетов методами DFT с рекомендованными UBI-QEP значениями на основе экспериментальных данных

Поверхность	<i>ab initio</i> /DFT	UBI-QEP
Cu(111)	96.9 [63] (DFT)	103.0
Ag(111)	80.7 [62] (DFT)	80.0
Ag(111)	86.3 [64] (DFT)	80.0
Ni(111)	114.7 [65] (<i>ab initio</i> , не DFT)	115.0 (112.1)
Ni(111)	114.3 [59] (DFT)	115.0 (112.1)
Pt(111)	98.3 [66] (DFT)	85.0
Pt(111)	75.7 [73] (DFT)	85.0

Примечание. Расчеты *ab initio* и DFT выполнены для низких заполнений $\theta \leq 1/n$ и дырочных мест типа fcc на поверхностях (111) ГЦК-решеток. Расчеты UBI-QEP проведены по уравнению (6) с учетом значений Q_{OA} из табл. 1. В скобках даны величины, полученные калориметрией [72]. Величина 80.7 ккал/моль получена расчетом DFT как среднее значение Q_O для трех заполнений $\theta = 0.11, 0.25, 0.33$ монослоя.

[64] получено расчетное значение 86.3 ккал/моль для $\theta = 0.33$. Экспериментальная величина составляет 79.4 ккал/моль для $\theta = 0.41$ [74], а значение, рекомендуемое в рамках метода UBI-QEP, составляет 80 ккал/моль. Различия более существенны для O/Pt(111), где разница между расчетными значениями $Q_O = 98.3$ ккал/моль [66] и 75.7 ккал/моль [67] составляет ~20 ккал/моль. Они согласуются с экспериментальной и UBI-QEP величинами ($Q_O = 85$ ккал/моль) с точностью ± 10 ккал/моль.

Интересен случай определения энергии связывания атомарного кислорода на Au(111). Поскольку O_2 не диссоциирует на поверхности Au(111), экспериментальное значение Q_O неизвестно. Недавние расчеты, выполненные методом DFT, адсорбции O_2 на поверхностях золота [75] подтвердили, что диссоциация не протекает, а связывание O_2 слабое на “растянутой” (на ~10%) поверхности Au(111). Согласно расчетам, энергии связывания атомарного кислорода на “нерастянутых” и “растянутых” поверхностях Au(111) составляют $Q_O = 59.0$ и 72.4 ккал/моль соответственно. Последнее значение близко к тому, которое принято в методе UBI-QEP: 75 ккал/моль (см. табл. 1), которое по определению учитывает возможную релаксацию поверхности, приводящую к глобальному минимуму энергии.

Приведенные выше примеры показывают, что расчеты *ab initio*/DFT постоянно совершенствуются и становятся все более серьезным источником исходных параметров Q_A для метода UBI-QEP, что особенно важно в тех случаях, когда нет

надежной экспериментальной информации. В этом случае более точные значения, полученные с использованием первого из этих методов, приводят к более точным результатам во втором.

Атомарная адсорбция при ненулевых степенях заполнения: эффект коадсорбции

Одинаковые адсорбированные атомы на эквивалентных местах

При некоторых ненулевых степенях заполнения, два или более адсорбированных атома А могут быть расположены в соседних ячейках M_n и быть связанными с общими атомами М, образуя соответствующие фрагменты $M-A_m$. В рамках обычного формализма UBI-QEP связи $M-A$ в фрагментах M_n-A и связи $A-M-A$ в фрагментах $M-A_m$ рассматриваются аналогично. По уравнению (6) в исходном фрагменте M_n-A энергия каждой двухцентровой связи $M-A$ составляет

$$Q_{MA} = Q_{0A}(2 - 1/n)/n. \quad (9)$$

Предполагая, что полный индекс связи во фрагменте $M-A_m$ сохраняется для каждого М, по аналогии с уравнением (4) ограничение UBI для соответствующих двухцентровых связей $M-A_{(j)}$ выражается как

$$x_A = \sum_{j=1}^m x_{jA} = 1. \quad (10)$$

Энергия связей во фрагменте $M-A_m$ максимальна, если все связи $M-A_{(j)}$ эквивалентны (все атомы находятся на эквивалентных местах) с энергией связи $M-A_{(j)}$, равной

$$Q'_{MA} = Q_{0A}(2 - 1/n)(2 - 1/m)/mn. \quad (11)$$

Фундаментальным следствием этих формул является то, что коадсорбция атомов А, при которой адсорбаты имеют общие атомы металла, приводит к ослаблению связей $M-A$. Например, для фрагмента $A-M-A$ с $m = 2$ (что соответствует степеням заполнения поверхности до 0.5 монослоя для ГЦК (100)-поверхностей), энергия каждой связи $M-A$ составляет

$$Q'_{MA} = 0.75Q_{0A}(2 - 1/n)/n = 0.75Q_{MA}, \quad (12)$$

что на четверть меньше исходного значения Q_{MA} .

Различные адсорбированные атомы на неэквивалентных адсорбционных местах

В общем случае коадсорбированные атомы А и В могут быть различными, и адсорбционные места могут быть неэквивалентными (скажем, дырочные и мостиковые). В таких случаях равновесные индексы связи не определяются симметрией и соответствующие аналитические форму-

лы довольно сложны [27]. Тем не менее расчеты могут быть легко проведены, так как имеется общее аналитическое решение [76]. Для обобщенной функции энергии UBI-QEP

$$E = \sum_i (P_i(Z_i^2 - 2Z_i)), \quad (13)$$

которая описывает n двухцентровых связей с энергетическими параметрами P_i и индексами связи Z_i ($i = 1, 2, \dots, n$), удовлетворяющими ограничению UBI

$$\sum_i Z_i = 1, \quad (14)$$

минимум энергии $E_{\min}$ и соответствующие (равновесные) индексы связи $Z_{i,\min}$ могут быть получены по формулам

$$E_{\min} = \sum_i P_i \left(\left(\frac{K(n-1)}{P_i} \right)^2 - 1 \right), \quad (15)$$

$$Z_{i,\min} = 1 - K(n-1)/P_i, \quad (16)$$

где

$$K = 1 / \sum_i 1/P_i. \quad (17)$$

При всех количественных вариациях эффекты ослабления связывания коадсорбатов при их координации с общим атомом металла качественно схожи (см. раздел А2 в приложении). Кроме того, если есть три или более связей и не все они эквивалентны, то некоторые из индексов $M-A$ (или $M-B$) могут формально даже стать отрицательными [75] (ср. уравнение (16)). Поскольку индексы связи (уравнение (2)) не могут быть отрицательными, то такая ситуация означает, что рассматриваемый тип коадсорбции не может быть реализован, а такие формально отрицательные индексы связи должны исключаться из рассмотрения при применении каких-либо формул (в том числе тех, в которых происходит усреднение индексов). Так, например, если во фрагменте A_2-M-B атомы А связаны сильнее, чем атомы В, то часто индекс связи $M-B$ становится формально отрицательным, так что коадсорбция В к A_2-M невозможна [30].

Локальный масштабирующий множитель $\sigma_{\text{лок}}$

Удобно выразить энергию связывания Q'_{nA} каждого атома А в своем локальном окружении при коадсорбции через величину Q_{nA} при нулевых степенях заполнения, а именно как отношение

$$\sigma_{\text{лок}} = Q'_{nA}/Q_{nA}, \quad (18)$$

которое мы называем локальным масштабирующим множителем, $\sigma_{\text{лок}} \leq 1$. По определению, Q'_{nA} – сумма n соответствующих энергий связи $M_{(i)}-A$ ($i = 1, 2, \dots, n$), определяемых по уравнению (11). Если выразить все потенциалы через одну и ту же энергию связывания (например, Q_{nA} для n -кратного дырочного места на решетке), то масштабирующий множитель может быть представлен как среднеарифметическое значение функции $(2x_i - x_i^2)$:

$$\sigma_{\text{лок}} = (1/n) \sum (2x_i - x_i^2), \quad (19)$$

где x_i – равновесный индекс связи $M_{(i)}-A$ в соответствующем фрагменте $M_{(i)}-A_m$. В принципе, адсорбированные атомы A могут быть расположены в различных координационных местах так, что связи $M_{(i)}-A_{(j)}$ неэквивалентны. В этом случае формулы для x_i будут довольно сложны [77]. Оказывается, однако, что на наиболее регулярных поверхностях (как ГЦК (100) и (111)), адсорбированные атомы всегда располагаются в дырочных местах, и все значения x_i в уравнении (19) относятся к дырочным местам. Например, если два атома A занимают соседние M_4 -ячейки ГЦК (100) решетки и при этом одновременно связаны только с одним атомом, $M_{(1)}$ для определенности, то в таком фрагменте $A-M_{(1)}-A$ равновесный индекс для каждой связи $M_{(1)}-A$ равен $x_1 = 1/2$. Другие три связи $M_{(i)}-A$ ($i = 2, 3, 4$) останутся неизменными, т.е. $x_2 = x_3 = x_4 = 1$. Используя уравнение (19), получаем

$$\sigma_{\text{лок}} = (1/4)(3 + 3/4) = 15/16, \quad (20)$$

т.е. энергия связывания, соответствующая нулевой степени заполнения уменьшается на $1/16$.

Энтальпия десорбции

Как мы отмечали выше, когда атом металла взаимодействует с более чем одним адсорбированным атомом, энергия связывания адсорбата уменьшается при увеличении числа коадсорбированных атомов. Поэтому при адсорбции и десорбции некоторого атома A , его эффективная энергия связывания (наблюдаемая энтальпия процесса) зависит от меняющихся энергий связывания всех коадсорбированных с A атомов (из-за изменения локальной степени заполнения поверхности).

Рассмотрим опять коадсорбцию двух атомов $A_{(1)}$ и $A_{(2)}$ в дырочных местах соседних ячеек (100) M_4 , при которых они связаны с одним атомом M . В этом случае энергия связывания каждого атома A составляет $Q'_{nA} = (15/16)Q_{nA}$ (см. уравнение (2)), но это *не* энтальпия $\Delta H_{\text{дес}}$ их десорбции, которая меньше по величине. Действительно, если $A_{(1)}$ десорбируется, энергия связывания (оставшегося) атома $A_{(2)}$ восстанавливается до значения Q_{nA} , ко-

торое отвечает нулевой степени заполнения. Поэтому энтальпия десорбции будет определяться по формуле

$$\Delta H_{\text{дес}, A} = (15/16 - 1/16)Q_{nA} = (7/8)Q_{nA}. \quad (21)$$

В общем случае энтальпия десорбции может быть выражена как сумма двух компонент

$$\Delta H_{\text{дес}, A} = Q_1 + Q_2, \quad (22)$$

где Q_1 – это энергия связывания ($Q_1 = (15/16)Q_{nA}$) десорбирующегося атома $A_{(1)}$, а Q_2 – общее изменение энергий связывания ($Q_2 = -(1/16)Q_{nA}$) коадсорбированных атомов $A_{(2)}, A_{(3)}, \dots$, когда $A_{(1)}$ десорбируется. Таким образом, скорректированное значение энергии связывания, соответствующее энтальпии десорбции, – это сумма двух компонент $Q_1 + Q_2$. При этом локальное значение $\sigma_{\text{лок}}$ составляет $(Q_1 + Q_2)/Q_{\text{зкл}} (\sigma_{\text{лок}} = 7/8)$.

Уточнение значений двухцентровых энергий связывания в условиях коадсорбции

Описанный формализм UBI-QEP для атомарной коадсорбции рассматривает связи $M-A-M$ во фрагментах M_n-A и связи $A-M-A$ во фрагментах $M-A_m$ аналогично, хотя есть важная разница в характере связывания. В случае нулевых степеней заполнения (M_n-A) атом A может свободно смещаться, для того чтобы его положение соответствовало удлинению связи $M-A$ при увеличении n в соответствии с ограничением UBI [27, 29]. Если несколько атомов координированы к одному атому металла и образуют кластер $M-A_m$, то каждый атом A уже находится в дырочном месте и есть сопротивление аналогичному удлинению связей $M-A$ при увеличении m , вызывающем дестабилизацию существующий связей. Поскольку более короткие длины связей $M-A$ соответствуют большим значениям энергий этих связей, можно улучшить точность расчетов путем введения масштабирующего множителя для энергии, а именно введя параметр $r > 1$ для увеличения энергии двухцентровых связей во фрагменте $A-M-A$:

$$Q'_{MA} = rQ_{MA}, \quad (23)$$

где Q'_{MA} – уточненная энергия двухцентровой связи. Можно показать, что множитель r находится в пределах $1 < r < 1.33$ [61]. Естественно, можно рассматривать r как варьируемый параметр в данном интервале значений. Однако чтобы не вводить дополнительный свободный параметр, мы будем рассматривать r как константу. Оценка r может быть получена при рассмотрении параметров при нулевых степенях заполнения, и верхний предел r составляет [61]

$$r_{\text{max}} = 2(2n - 1)/3n. \quad (24)$$

Из (24) следует, что для поверхности ГЦК (111) с $n = 3r_{\max} = 10/9 = 1.11$. Для поверхности ГЦК (100) с $n = 4$, получаем $r_{\max} = 7/6 = 1.17$, так что величину $r_{\max} = 1.11$ можно принять для обеих поверхностей. Более точно значение параметра r для энергий связей может быть получено с помощью более громоздкой процедуры, как показано в Приложении (раздел A2).

Глобальный масштабирующий множитель $\sigma_{\text{глоб}}$

Используя уточненные значения энергий связей, можно довольно точно рассчитать энергию связывания А в своем локальном окружении, выразив последнюю через локальный фактор $\sigma_{\text{лок}}$. Однако, локальное окружение может оказаться неоптимальным и, что более важно, ненаблюдаемым. Наблюдаемое значение степени заполнения θ – это глобальное значение, получаемое как среднее по всем локальным ситуациям. Таким образом, для всех практических целей экспериментальная зависимость атомарной энергии связывания от степени заполнения поверхности должна сравниваться именно с зависимостью глобального значения $\sigma_{\text{глоб}}$, полученного путем усреднения по всем локальным значениям $\sigma_{\text{лок}}$ на всей поверхности решетки металла. Такое усреднение может быть проведено методом Монте-Карло. Моделирование Монте-Карло с использованием энергий, рассчитанных методом UBI-QEP, позволяет довольно хорошо воспроизводить величину $\sigma_{\text{глоб}}$, а также зависимость коэффициента прилипания от степени заполнения поверхности. В то же время некоторые другие характеристики, в особенности те, которые существенно зависят от прямых взаимодействий адсорбат-адсорбат (не учитываемых в стандартном методе UBI-QEP, хотя включаемых в его некоторые варианты [30]) могут воспроизводиться недостаточно хорошо. Так, например, не удастся воспроизвести некоторые тонкие эффекты структуры адсорбционных слоев.

Адсорбция двухатомных молекул в приближении нулевых покрытий: отсутствие эффекта коадсорбции

Теперь, когда есть уверенность в обоснованности основных допущений метода UBI-QEP, который предсказывает различные энергетические аспекты атомарной адсорбции при нулевых покрытиях, согласующиеся с экспериментом и результатами *ab initio*-расчетов, обратимся к более сложным случаям молекулярной адсорбции. С увеличением сложности адсорбированных частиц возникает необходимость использовать новые допущения. В нашем случае эти допущения возникают из-за того, что мы рассматриваем двухатомные молекулы как квазиатомы, а многоатомные мо-

лекулы как квазидвухатомные. В общем случае двухатомная молекула АВ может быть связана с поверхностью через оба контактных атома (А и В). Однако если по геометрическим и/или другим соображениям один из атомов связывается сильнее (пусть для определенности это будет А) и можно пренебречь связью другого атома (В) с поверхностью, то мы имеем дело с монокоординацией, которую мы рассмотрим в первую очередь.

Монокоординация через атом А

Наиболее оправдано рассматривать моноординацию через атом А, когда молекула АВ направлена вверх (близко к перпендикуляру к поверхности) при том, что атом А находится внизу. Поскольку потенциалы М-А и М-В зависят от расстояний экспоненциально, взаимодействие М-А намного сильнее, чем М-В. Кроме того, из квантово-химического анализа связывания М-АВ следует, что взаимодействие М-А носит характер притяжения, в то время как взаимодействие М-В носит характер отталкивания [30]. Поэтому незначительным по величине отталкиванием М-В можно пренебречь. АВ во фрагменте M_n -АВ при координации через атом А можно рассматривать как квазиатом A^* , на который влияет связь АВ, имеющая энергию D_{AB} как в газовой молекуле. Таким образом, вдобавок к потенциалу M_n -А появляется потенциал А-В, который равен $-D_{AB}$ при $x_{AB} = 1$. Теперь рассмотрим два крайних случая:

- 1) АВ – радикал с неспаренными электронами, локализованными в основном на А (например, СН, NH или OH). В этом случае связывание M_n - A^* сильное и напоминает атомарное связывание в M_n -А.
- 2) АВ содержит атом с незаполненной оболочкой, когда неспаренный электрон делокализован (например, NO) или когда все оболочки в молекуле замкнуты (например, CO или N_2). Тогда взаимодействие M_n - A^* слабее и в меньшей степени напоминает атомарное связывание M_n -А.

В первом случае (сильное связывание) A^* аналогичен свободному атому А. Поэтому можно ожидать, что дырочное положение будет предпочтительным также и для A^* . Потенциал M_n -А(В) можно выразить с помощью группового индекса связи x_A с константой $Q_{nA} = Q_A$ для свободного атома А. Ограничение UBI для связывания M_n -АВ будет тогда выражено следующим образом (ср. уравнение (4))

$$x_A + x_{AB} = 1, \quad (25)$$

так что потенциал M_n -АВ определяется по формуле

$$E = Q_A(x_A^2 - 2x_A) + D_{AB}(x_{AB}^2 - 2x_{AB}). \quad (26)$$

Минимум потенциальной энергии UBI-QEP ($E_{\min}$) равен [27]

$$-E_{\min} = D_{AB} + Q_A^2/(D_{AB} + Q_A), \quad (27)$$

что соответствует энергии связывания АВ (Q_{AB}):

$$Q_{AB} = Q_A^2/(D_{AB} + Q_A). \quad (28)$$

Типичными сильносвязанными адсорбатами являются радикалы АВ с неспаренными электронами, которые в значительной степени локализованы на атоме А, например, СН, NH, OH или квазидвухатомный радикал О-СН₃. Так же как и адсорбированные атомы, они предпочитают координироваться к дырочным местам. В связи с этим можно сослаться на недавнее исследование методом RAIRS (reflection-adsorption infrared spectroscopy) радикала ОСН₃ на Ru(001) [78], где было показано, что ОСН₃ занимает дырочное hcp-место так, что ось О-С направлена вверх (псевдо- C_{3v} локальная симметрия).

Во втором случае (слабое связывание) А* сильно отличается от А, и потенциал M_n -А(В) должен выражаться через двухцентровый индекс связи x_{iA} и соответствующую энергию связывания Q_{0A} . Ограничение UBI для M_n -АВ связывания в этом случае будет (ср. уравнение (4))

$$\sum x_{iA} + x_{AB} = 1. \quad (29)$$

Потенциал M_n -АВ выражается формулой

$$E = Q_{0A} \sum (x_{iA}^2 - 2x_{iA}) + D_{AB}(x_{AB}^2 - 2x_{AB}). \quad (30)$$

Минимум энергии $E_{\min}$ равен [27]

$$-E_{\min} = D_{AB} + Q_{0A}^2/(D_{AB} + Q_{0A}/n) \quad (31)$$

и соответствует энергии связывания АВ, равной

$$Q_{AB} = Q_{0A}^2/(D_{AB} + Q_{0A}/n). \quad (32)$$

Формально, уравнение (32) предсказывает, что Q_{AB} увеличивается с увеличением n , так же как и в случае уравнения (6) для случая M_n -А. Однако в отличие от строгого уравнения (6), (32) выполняется только приблизительно и получено, пренебрегая вкладом отталкивания M_n -В. Поскольку отталкивание также усиливается при увеличении n , можно ожидать, что зависимость Q_{AB} от n будет слабой и даже немонотонной. Поэтому метод UBI-QEP не подходит для точного определения предпочтительного места координации молекулы АВ, которое лучше определять надежными экспериментальными методами. В частности молекулы с замкнутыми оболочками (такие как СО и N₂), обычно предпочитают положения над атомом металла. В последнем случае $n = 1$ и уравнение (32) приводится к виду

$$Q_{AB} = Q_{0A}^2/(D_{AB} + Q_{0A}). \quad (33)$$

Из уравнений (28) и (32) следует, что любая молекула АВ должна быть координирована через тот атом, который имеет более высокую энергию связывания, т.е. если $Q_A > Q_B$, то через атом А (N в NO и С в CN и СО).

При рассмотрении монокоординированных многоатомных молекул АВ_т с открытыми оболочками иногда полезно выделять еще и вариант средней силы связывания, промежуточный между сильным (уравнение (28)) и слабым (уравнение (33)) связыванием

$$Q_{AB} = ([Q_A^2/(D_{AB} + Q_A)] + [Q_{0A}^2/(D_{AB} + Q_{0A})])/2. \quad (34)$$

Например, при сравнении результатов расчетов методом UBI-QEP с данными *ab initio* для энергий связывания частиц СН_х ($x = 1, 2, 3$) на Ni [79] наилучшее согласие с формулами метода UBI-QEP было найдено для СН и СН₂ при использовании формулы для сильного связывания (уравнение (28)), а для СН₃ – при использовании формулы для связывания средней силы (уравнение (34)). Рассчитанные по этим формулам величины Q_{CH_x} послужили основой для довольно точных предсказаний энергий различных реакций частиц СН₃ (синтез Фишера-Тропша [80, 81], гидрирование СО [82, 83], конверсия метана [33] и прочих).

Как мы отмечали выше, при монокоординации М-А-В слабым отталкиванием М-В можно пренебречь (при этом расчетное значение Q_{AB} оказывается слегка завышенным). Чем больше разница между энергиями связывания отдельных атомов Q_A и Q_B , тем точнее указанное приближение. Для гомоатомных молекул А₂ данное приближение наименее приемлемо. В частности, уравнения (32) и (33) дают завышенные значения Q_{AB} , а точность расчетов падает в ряду СО > NO > N₂.

Как мы видели, для слабосвязанных молекул, таких как NO, CN и СО, зависимость энергий связывания Q_{AB} от n должна быть слабой и даже немонотонной, но все молекулы АВ должны быть координированы через атом А, который имеет более высокую энергию связывания Q_A . Эти выводы полностью согласуются с экспериментом и современными расчетами *ab initio*. Нечувствительность к величине n проявляется в экспериментально наблюдаемой множественности типов мест, которые оказываются занятыми при различных степенях заполнения [84]. Адсорбция СО (всегда через атом С) особенно глубоко изучена [85]. Наблюдалась адсорбция на различных местах, причем даже в одной и той же группе металлов в периодической таблице предпочтительность каких-либо одних мест не сохранялась. Например, при низких покрытиях СО предпочитает место над атомом металла на поверхности Pt(111) [84], в то время как на поверхности Pd(111) пред-

почтительны дырочные места (fcc и hcp) [86]. Даже для таких молекул-радикалов как NO и CN нет определенной предпочтительности мест с высокой координацией. Хороший пример – адсорбция NO (всегда через атом N) на поверхности Pt(111), которая была исследована методами дифракции медленных электронов (LEED) и NEXAFS. Согласно данным LEED, NO последовательно заселяет три различных адсорбционных места: дырочное fcc-место, место над атомом и hcp-место при степенях заполнения до 0.25, 0.50 и 0.75 монослоя соответственно [87]. Данные NEXAFS также показали, что NO адсорбируется только в дырочных местах при 290 K, но при 230 K занимают места над атомами и дырочные места [88].

Близость энергий адсорбции слабосвязанных молекул на различных адсорбционных местах обычно подтверждают и расчеты *ab initio* [84, 89]. Например, недавние расчеты методом DFT адсорбции CN на Pt(111) [90] показали наличие стабильных минимумов на поверхности потенциальной энергии в местах над атомами и в дырочных местах, в то время как мостиковые места соответствовали седловым точкам. Наиболее предпочтительны места над атомами металла (когда ось C–N перпендикулярна поверхности), но различия в энергиях для различных мест очень малы, что предполагает высокую подвижность частиц CN на поверхности. Было найдено также, что координация CN через атом углерода всегда предпочтительна, а координация через атом азота примерно на 1 эВ менее выгодна, что согласуется с предсказаниями на основе метода UBI–QEP.

Энергетическая близость различных адсорбционных мест затрудняет решение вопроса об их предпочтительности. Например, экспериментальные исследования со всей определенностью показывают, что молекулы CO на поверхности Pt(111) занимают положения над атомами, хотя до недавнего времени ни одно из теоретических исследований с применением методов DFT не подтверждало этого факта [84, 91]. Только полно-электронные скалярные релятивистские расчеты (all-electron scalar relativistic calculations) с использованием метода DFT с учетом полной оптимизации геометрии с вариацией остова и функционала, а также с варьированием числа слоев в периодической структуре, числа *k*-точек и величины единичной ячейки позволили подтвердить указанный экспериментальный факт [92]. Одна из наиболее свежих публикаций, посвященная расчетам методом DFT адсорбции CO на Pt(111) [93], описывает современные расчеты периодических слоистых структур с использованием скалярных релятивистских псевдопотенциалов. Автор сравнил один из наиболее точных функционалов с градиентной коррекцией и гибридный функционал (включающий дополнительные обменные члены). Было найдено, что предпочтительное место для адсорб-

ции CO (над атомом металла) не воспроизводится при использовании функционала с градиентной коррекцией (в согласии с тем, что было известно (см. выше)), и только гибридный функционал дает правильный результат.

Связанный с этим аспект – точность расчетных энергий связывания CO на Pt(111). Есть некоторая неопределенность в отношении экспериментального значения Q_{CO} при низких степенях заполнения. Как указывалось выше, общая проблема состоит в том, что поверхность металла всегда неидеальна, при этом на дефектах энергия связывания выше, чем на гладких террасах. Поэтому экспериментальные значения Q при нулевых степенях заполнения почти всегда завышены. Наиболее осмысленные значения получают при низких, но не нулевых, степенях заполнения. В частности, недавние калориметрические измерения Q_{CO} для Pt(111) показали, что начальное значение Q_{CO} составляет 43.8 ккал/моль, а в интервале 0.17–0.33 монослоя Q_{CO} равно 38.3 ккал/моль [94]. Данные температурно-программированной десорбции показывают, что $Q_{CO} = 32$ ккал/моль [95]. Наилучшей экспериментальной оценкой, полученной всесторонним анализом различных данных по адсорбции и десорбции CO на Pt(111), является $Q_{CO} = 35.5$ ккал/моль [96]. Для сравнения: современные расчеты методом DFT правильно предсказывают, что CO связывается над атомом металла на Pt(111), но при этом дают довольно широкий разброс – от $Q_{CO} = 53.1$ ккал/моль для кластерных расчетов [97] до 37.4 ккал/моль для периодических слоев (slab) [92]. Однако в последнем расчете [88] точность весьма высока: $Q_{CO} = 33.3$ ккал/моль (над атомом металла) и $Q_{CO} = 32.3$ ккал/моль (в дырочном fcc-месте), в то время как наилучшая экспериментальная оценка $Q_{CO} = 35.5$ ккал/моль.

Аналогичный пример – исследование адсорбции CO на поверхности Fe(110) (наиболее плотно-упакованная поверхность объемно-центрированной кубической решетки) спин-поляризованным методом DFT с периодической плотностью [16]. Авторы рассматривали достаточно объемную периодическую слоистую структуру (из семи слоев) и различные приближения (обменно-корреляционного) функционала и обнаружили, что нет общего приближения, которое давало бы высокую точность: с помощью некоторых приближений удается лучше воспроизводить геометрию, в то время как другие дают более реалистичные энергии связывания. Предсказанные геометрии адсорбированных частиц CO и предпочтительных мест для адсорбции при покрытиях 0.25 и 0.50 монослоя хорошо согласуются с экспериментом. Рассчитанный активационный барьер диффузии CO составил всего лишь 2 ккал/моль, что отразилось в энергетической близости всех типов координационных мест. Однако минимизированная энергия

связывания адсорбированного СО составляла $Q_{\text{CO}} = 45$ ккал/моль, что значительно выше, чем экспериментальная оценка ~ 29 ккал/моль [16]. Следует отметить, что значение энергии связывания атомарного углерода, рассчитанное методом DFT, $Q_{\text{C}} = 179$ ккал/моль [16] (экспериментальное значение неизвестно), приводит в рамках метода UBI-QEP (по уравнению (33)) к величине $Q_{\text{CO}} \sim 32$ ккал/моль, что находится в прекрасном согласии с экспериментальным значением $Q_{\text{CO}} \sim 29$ ккал/моль. Это может служить дополнительной иллюстрацией синергизма DFT и UBI-QEP методов, когда точные расчеты DFT служат источником основных параметров для расчетов UBI-QEP.

Дикоординация через контактные атомы А и В

В общем случае, двухатомная молекула АВ (с энергией связи D_{AB}) может быть связана с поверхностью через оба атома А и В (случай дикоординации). Мы видели, что в отличие от отдельных адсорбированных атомов, чья энергия связывания сильно зависит от координационного места (см. Приложение), энергия связывания Q_{AB} многих двухатомных молекул, включая СО, NO и O_2 , мало зависит от места на решетке. Этот факт находится в полном согласии с экспериментом и расчетами *ab initio*. Для единообразия и удобства расчетов мы выбираем координацию, для которой формализм UBI-QEP дает наиболее точные результаты, а именно дикоординацию молекулы АВ в виде фрагмента $\text{M}_{(1)}\text{--A--B--M}_{(2)}$ над мостиком $\text{M}_{(1)}\text{--M}_{(2)}$. Поскольку здесь каждый атом металла взаимодействует как с А, так и с В, как и в случае коадсорбции (см. выше) происходит уменьшение эффективной энергии связей $\text{M}_{(1)}\text{--A}$ и $\text{M}_{(2)}\text{--B}$. Максимальное значение энергии связи $\text{M}_{(1)}\text{--A}$, равное a , будет меньше, чем энергия связи $Q_{0\text{A}}$ отдельного адсорбированного атома М–А ($a < Q_{0\text{A}}$). Для энергии связи $\text{M}_{(2)}\text{--B}$ ситуация полностью аналогична: $b < Q_{0\text{B}}$. Энергетический потенциал $\text{M}_{(1)}\text{--A--B--M}_{(2)}$ состоит из трех аддитивных вкладов двухцентровых связей $\text{M}_{(1)}\text{--A}$, A--B и $\text{B--M}_{(2)}$, характеризующихся константами a , $D_{\text{AB}} \equiv D$ и b соответственно:

$$E = a(x_{(1)\text{A}}^2 - 2x_{(1)\text{A}}) + D_{\text{AB}}(x_{\text{AB}}^2 - 2x_{\text{AB}}) + b(x_{(2)\text{B}}^2 - 2x_{(2)\text{B}}), \quad (35)$$

где индексы связи удовлетворяют ограничению UBI:

$$x_{(1)\text{A}} + x_{\text{AB}} + x_{(2)\text{B}} = 1. \quad (36)$$

Минимизация полной энергии дает энергию связывания молекулы

$$Q_{\text{AB}} = [ab(a+b) + D(a-b)^2]/[ab + D(a+b)]. \quad (37)$$

Для гомоядерной молекулы A_2 , $a = b$, и уравнение (37) упрощается:

$$Q_{\text{A}_2} = 2a^2/(a+2D). \quad (38)$$

Неравенства $a < Q_{0\text{A}}$ и $b < Q_{0\text{B}}$ могут рассматриваться как результат заполнения (эффект коадсорбции), при котором несвязанные друг с другом атомы А и В взаимодействуют с одним и тем же атомом М. Такое допущение дает выражения для a и b :

$$a = Q_{0\text{A}}^2(Q_{0\text{A}} + 2Q_{0\text{B}})/(Q_{0\text{A}} + Q_{0\text{B}})^2, \quad (39\text{a})$$

$$b = Q_{0\text{B}}^2(Q_{0\text{B}} + 2Q_{0\text{A}})/(Q_{0\text{A}} + Q_{0\text{B}})^2. \quad (39\text{б})$$

В случае A_2 имеем соответственно

$$a = b = (3/4)Q_{0\text{A}} \quad (40)$$

и

$$Q_{\text{A}_2} = 9Q_{0\text{A}}^2/(6Q_{0\text{A}} + 16D_{\text{A}_2}). \quad (41)$$

Энергии связывания АВ для случаев моно- и дикоординации обычно довольно близки. Поскольку их получают с использованием различных приближений, метод UBI-QEP может оказаться недостаточно точным для определения предпочтительности моно- или дикоординации при связывании молекул. Такую информацию надежнее всего получать в эксперименте. Ситуация здесь такая же, как и при определении предпочтительных мест для связывания, что уже упоминалось выше.

В общем случае, поскольку энергию связи D_{AB} в молекуле АВ обычно можно надежно определить, то точность расчетов энергии связывания Q_{AB} (уравнения (28) и (32) или (37) и (41)) зависит в основном от точности значения атомарной энергии связывания Q_{A} , которая берется за основу. Когда значения Q_{A} достаточно точны, расчетные значения Q_{AB} обычно хорошо согласуются с экспериментом, что было многократно продемонстрировано в различных исследованиях с применением метода UBI-QEP [27, 29, 30]. В табл. 5 приведены некоторые примеры, включающие как двух-, так и многоатомные молекулы. Аналитические формулы для расчета энергий связывания многоатомных молекул Q_{AB} будут рассмотрены ниже.

Собственные активационные барьеры реакций диссоциации и рекомбинации

В заключение данного раздела, посвященного энергиям при нулевых степенях заполнения поверхности, рассмотрим активационные барьеры диссоциации (прямая реакция) и рекомбинации (обратная реакция) $\text{AB} \longleftrightarrow \text{A} + \text{B}$. В общем случае, молекула АВ с индексом связи для газовой фазы $x_{\text{AB, газ}} = 1$ приближается к поверхности и адсор-

Таблица 5. Энергии связывания Q_{AB} (ккал/моль): сравнение с экспериментом

AB	Поверхность	Место	Тип координации	Q_{0A}	Q_{AB}	
					UBI-QEP	Эксперимент
CH ₃ OH	Ag(111)	Над атомом металла	моно О	48.0	9.5	10.5 [98]
CH ₃ OH	Rh(111)	Над атомом металла	моно О		14.5	14 [99]
ОН	Pt(111)	Дырочное	моно О	51.0	58.6*	60 [100, 101]
ОН	Ag(111)	Дырочное	моно О	48.0	55.2*	55 [102]
ОН	Pd(111)	Дырочное	моно О	52.3	60.2*	60 [103, 104, 105]
H ₂ O	Pt(111)	Над атомом металла	моно О	51.0	10.1	9.6 [98]
H ₂ O	Cu(111)	Над атомом металла	моно О	61.8	13.5	9.8 [106]
H ₂ O	Ag(111)	Над атомом металла	моно О	48.0	8.6	31 [107]
NO	Pd(111)	Мостик	моно N	69.6	32	27 [107]
NO	Pt(111)	Мостик	моно N	78.0	26	27 [107]
O ₂	Pt(111)	Мостик	ди О	51.0	11	9 [108]
N ₂	Pt(111)	Мостик	ди N	69.6	11	9 [109]
SCH ₃	Au(111)	Дырочное	моно S	48.0	44	44 [110]
NH ₃	Ni(111)	Над атомом металла	моно N	81.0	18	20 [111]
NH ₃	Pt(111)	Над атомом металла	моно N	69.6	11–14	12 [112]
NH ₂	Pt(111)	Дырочное	моно N	69.6	39–47	>42 [113]
NH	Pt(111)	Дырочное	моно N	69.6	71	71–74 [113]
НСООН	Ag(111)	Мостик	ди О	48.0	12	13 [114, 115]

* Значение с поправкой на водородные связи. См. [39, 116].

бируется на ней с энергией адсорбции Q_{AB} и индексом связи $x_{AB, адс} < 1$. Для того, чтобы диссоциировать из этого адсорбированного состояния, $AB_{адс} \rightarrow A_{адс} + B_{адс}$, молекула должна достигнуть переходного состояния (ПС), которое характеризуется своим индексом связи $x_{AB, пс}$. Эта величина мала, но больше нуля и соответствует некоторой конечной длине связи А–В. Таким образом, соблюдается неравенство $0 < x_{AB, пс} < x_{AB, адс} < 1$. Переходное состояние на поверхности потенциальной энергии соответствует седловой точке (максимуму), после достижения которой $AB_{ПС}$ диссоциирует на атомы $A_{адс}$ и $B_{адс}$. Поскольку $x_{AB, пс} > 0$, то потенциальная энергия переходного состояния, рассчитанная по потенциалам атомов $A_{адс}$ и $B_{адс}$ для $x_{AB, пс} = 0$ (так называемый предел Леннарда-Джонса, LJ [27, 29]), окажется завышенной. В то же время, мы не можем рассчитать энергию переходного состояния по профилю молекулярной адсорбции АВ, потому что он описывается квадратичным потенциалом вида (3), имеющим только один экстремум, соответствующий энергии связывания Q_{AB} . Таким образом, в рамках метода UBI-QEP мы можем только рассматривать два крайних случая и выбирать значения из этого интервала [27].

В верхнем (LJ) пределе энергии активации диссоциации АВ из хемосорбированного состояния равна [29]:

$$\Delta E_{AB, адс}(LJ) = D_{AB} + Q_{AB} - (Q_A + Q_B) + Q_A Q_B / (Q_A + Q_B), \quad (42)$$

где Q_{AB} – энергия связывания АВ в исходном адсорбированном состоянии, а Q_A и Q_B – энергии связывания атомов А и В в тех местах, которые они занимают после диссоциации.

Нижним пределом для активационного барьера является просто величина Q_{AB} . Взяв среднее между двумя этими величинами ($\Delta E_{AB, адс}(LJ)$ и Q_{AB}), получаем оценку собственного активационного барьера для прямой реакции $AB_{адс} \rightarrow A_{адс} + B_{адс}$ на поверхности

$$\Delta E_{AB, адс, соб} = \frac{1}{2} \left(Q_{AB} + D_{AB} - Q_A - Q_B + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \right) \quad (43)$$

или

$$\Delta E_{AB, адс, соб} = \frac{1}{2} \left(\Delta H + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \right), \quad (44)$$

где $\Delta H = Q_{AB} + D_{AB} - Q_A - Q_B$ – энтальпия диссоциации. Для обратной реакции рекомбинации $A_{адс} + B_{адс} \rightarrow AB_{адс}$

+ $V_{\text{адс}} \longrightarrow AV_{\text{адс}}$, собственный барьер активации $\Delta E_{A-\text{Вадс}, \text{соб}}$ определяется из условия сохранения энергии

$$\Delta E_{A-\text{Вадс}, \text{соб}} = \Delta E_{AV_{\text{адс}}, \text{соб}} - \Delta H. \quad (45)$$

Верхний LJ-предел для собственного активационного барьера реакции рекомбинации на поверхности равен

$$\Delta E_{A-\text{Вадс}, \text{соб}} = Q_A Q_B / (Q_A + Q_B). \quad (46)$$

И $\Delta E_{AB, \text{соб}}$, и $\Delta E_{A-B, \text{соб}}$ подчиняются термодинамическому ограничению [27, 29]: если $\Delta E_{AV_{\text{адс}}, \text{соб}}$ формально отрицательна, то эту величину приравнивают к нулю, а $\Delta E_{A-\text{Вадс}, \text{соб}}$ становится равной $-\Delta H$.

Очевидно, что собственный барьер диссоциации $\Delta E_{AV_{\text{адс}}, \text{соб}}$ из хемосорбированного состояния выше, чем барьер $\Delta E_{AB_{\text{газ}}, \text{соб}}$ из газофазного состояния диссоциирующей молекулы на величину молекулярной теплоты хемосорбции Q_{AB} :

$$\Delta E_{AV_{\text{адс}}, \text{соб}} = \Delta E_{AB_{\text{газ}}, \text{соб}} + Q_{AB}. \quad (47)$$

В дальнейшем мы всегда будем иметь дело с истинным активационным барьером диссоциации из хемосорбированного состояния, который будем обозначать $\Delta E_{AB, \text{соб}}$ (или $\Delta E_{A-B, \text{соб}}$ для соответствующего активационного барьера рекомбинации). Если известно $\Delta E_{AB, \text{соб}}$, то известна и энергия ПС. Используя уравнения (35) и (36), можно рассчитать индекс связи ПС ($x_{AB, \text{пс}}$) и оценить степень растяжения связи А–В. Сравнивая $x_{AB, \text{пс}}$ с $x_{AB, \text{адс}}$, можно судить о существовании позднего и раннего переходных состояний реакции диссоциации. (Некоторые примеры рассчитанных индексов связи ПС ($x_{AB, \text{пс}}$) даны в табл. 4 из [1]).

Для двухатомных молекул поправка к величине активационного барьера LJ имеет ясный физический смысл, и следует выбирать именно уравнение (43) [29]. Для многоатомных молекул, которые рассматриваются в рамках метода UBI-QEP как квазидвухатомные, выбор между (43) и (42) не столь ясен. Дело в том, что квазиатомы А и В представляют собой фрагменты молекул, и поэтому их энергии связывания как правило неизвестны из эксперимента и в отношении их неизбежно присутствует неопределенность (см. ниже). Кроме того, для многоатомных молекул АВ основное уравнение UBI (36) соблюдается только приближенно, и в нем необходимо использовать некоторые групповые индексы x_A или x_B , что еще более размывает детальный энергетический профиль взаимных превращений в системе $AV_{\text{адс}} \longleftrightarrow A_{\text{адс}} + V_{\text{адс}}$. С точки зрения единообразия, было бы желательно использовать только уравнение (43). Оно дает хорошие результаты для широкого круга многоатомных молекул [27, 29, 33, 36, 39]. Однако есть случаи, в частности диссоциация трехатомных линейных молекул А–В–С ($O-C-O$

и $N-N-O$), когда уравнение (42) дает лучшие результаты [29]. Некоторые примеры даны в табл. 5.

Прежде, чем приступить к сравнению с экспериментом, надо сделать несколько комментариев. Активационный барьер реакции ΔE часто вводится в связи с аррениусовской формой константы скорости

$$k = A \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (48)$$

где экспоненциальная часть содержит константу Больцмана (k_B) и температуру (T), а предэкспоненциальный множитель A имеет физический смысл частоты попыток реакции. Наблюдаемые и измеряемые на практике величины ΔE могут в принципе включать не только собственные энергии активации, но и другие вклады. Одним из таких вкладов может быть активационный барьер диффузии $\Delta E_{\text{дифф}}$. Напомним, что при нулевых степенях заполнения активационный барьер диффузии $\Delta E_{\text{дифф}}$ составляет 10–20% атомарной энергии связывания (уравнение (8)), т.е. обычно 10–20 ккал/моль [30, 117]. Поэтому при низких (и даже комнатой) температурах диффузия сильно связанных атомов (O, N, C и S) практически не происходит [58, 61, 118]. Аналитическое выражение для ΔE , выраженного через $\Delta E_{\text{соб}}$ и $\Delta E_{\text{дифф}}$ было получено в [27, 30]. На качественном уровне оно показывает, что чем выше (ниже) собственный барьер $\Delta E_{\text{соб}}$, тем меньше (больше) вклад диффузии [27, 30], но количественные оценки неточны. Можно добавить, что современными расчетами *ab initio*/DFT получают только собственные барьеры, соответствующие полной энергии переходного состояния и поэтому их можно использовать для проверки величины $\Delta E_{\text{соб}}$, получаемых методом UBI-QEP, но не аррениусовские значения ΔE . Тем не менее, достаточно правдоподобные оценки ΔE могут быть получены, и мы покажем ниже, что обычно они близки к $\Delta E_{\text{соб}}$.

Мы отмечали, что для сильно адсорбированных атомов O, N, C и S активационный барьер диффузии $\Delta E_{\text{дифф}}$ слишком высок, чтобы этот процесс имел существенный вклад. Однако, высокие значения энергий связей приводят по уравнению (8) к низким значениям $\Delta E_{AB, \text{соб}}$ и к высокой экзотермичности $\Delta H = Q_{AB} + D_{AB} - Q_A - Q_B < 0$ реакции диссоциации $AV_{\text{адс}} \longrightarrow A_{\text{адс}} + V_{\text{адс}}$. В таких случаях результирующие адатомы А и В часто являются “горячими” и могут преодолевать активационный барьер и передвигаться вдоль поверхности на далекие расстояния до достижения наиболее энергетически выгодного положения на решетке [58]. Таким образом, даже если $\Delta E_{\text{дифф}} \gg \Delta E_{AB, \text{соб}}$, истинный барьер будет определять основные характеристики диссоциации и фактически приближается к эффективному барьеру ($\Delta E_{AB, \text{соб}} \approx \Delta E$). В качестве примера можно взять реакцию диссоциации кислорода на поверхности $O_2 \longrightarrow O + O$, которая детально обсуждалась в [61, 118] и ко-

Таблица 6. Собственные активационные барьеры (ккал/моль), рассчитанные с помощью метода UBI-QEP: сравнение с экспериментом

Реакция	Поверхность	$E_{AB, \text{соб}}, \text{расчет}$ (UBI-QEP)	Уравнение	ΔE , эксперимент
$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \longrightarrow 2\text{OH}$	Pt(111)	11	(45)*	10 [101]
$\text{H} + \text{O} \longrightarrow \text{OH}$	Pt(111)	10	(45)*	<13 [101]
$\text{H} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	Pt(111)	11	(45)*	16 ± 5 [101]
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Rh(111)	13	(45)	13.8 [99]
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	Pt(111)	18	(43)	18 [124] 15.5 [129]
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	Ni(111)	14	(43)	18.6 ± 1.2 [125–128] 14.8 [129]
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	Pd(111)	16	(43)	12 [130]
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	Pt(111)	13	(43)	16 [124]
$\text{CO} + \text{O} \longrightarrow \text{CO}_2$	Rh(111)	24	(46)	27 [131]
$\text{CO} + \text{O} \longrightarrow \text{CO}_2$	Pt(111)	23	(46)	25 [132]
$\text{NO} + \text{N} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}$	Rh(111)	22	(46)	21 [133]
$\text{NO} + \text{N} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}$	Pt(111)	22	(46)	20 [134]

*Уравнение (45) с $Q_{\text{OH}} \sim 60$ ккал/моль (с учетом коррекции на водородные связи) [1].

ротко рассмотрена ниже. Если диссоциация $\text{AB}_{\text{адс}} \longrightarrow \text{A}_{\text{адс}} + \text{B}_{\text{адс}}$ эндотермична или термонейтральна, то в типичном случае $\Delta E_{\text{дифф}} \ll \Delta E_{\text{AB, соб}}$, и $\Delta E_{\text{AB, соб}}$ опять становится главной составляющей ΔE .

Действительно, приблизительное равенство собственного активационного барьера и эффективного (наблюдаемого), $\Delta E_{\text{соб}} \approx \Delta E$, успешно использовалось во многих исследованиях различных реакций с применением метода UBI-QEP (например, синтеза Фишера–Тропша [119], разложение аммиака и его синтез [120], синтез метанола [121, 122], конверсия CO водой [39], разрыв связей X–H под влиянием кислорода [123], гидрогенолиз этана [52] и др.). Некоторые примеры рассчитанных активационных барьеров $\Delta E_{\text{AB, соб}}$ приведены в табл. 6, где они сравниваются с экспериментом (соответствующие аналитические формулы для многоатомных молекул Q_{AB} , которые используются для расчета $\Delta E_{\text{AB, соб}}$, будут рассмотрены ниже).

С учетом всех неопределенностей, упомянутых выше, наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Поскольку $\Delta E_{\text{соб}} \approx \Delta E$, далее мы будем использовать одно и то же обозначение как для расчетных собственных энергий активации (UBI-QEP или *ab initio*/DFT), так и для наблюдаемых (экспериментальных), а именно ΔE_{AB} для диссоциации и $\Delta E_{\text{A-B}}$ для рекомбинации.

Следует также упомянуть, что по уравнениям (43) и (47) активационный барьер диссоциации из газовой фазы может быть представлен как

$$\Delta E_{\text{ABгаз, соб}} \sim D_{\text{AB}} - (Q_{\text{A}} + Q_{\text{B}}) + Q_{\text{A}}Q_{\text{B}}/(Q_{\text{A}} + Q_{\text{B}}), \quad (49)$$

что в случае гомоядерных молекул A_2 ($Q_{\text{A}} = Q_{\text{B}}$) превращается в уравнение

$$\Delta E_{\text{ABгаз, соб}} \sim D_{\text{A}_2} - 1.5Q_{\text{A}}. \quad (50)$$

Таким образом, для любой молекулы A_2 ($D_{\text{A}_2} = \text{const}$) активационные барьеры диссоциации на различных поверхностях металлов будут пропорциональны энергии связывания атома А, что хорошо известно как принцип линейного соотношения Бренстеда–Эванса–Поляни [135, 136]. В целом, поскольку $Q_{\text{AB}} \ll Q_{\text{A}}, Q_{\text{B}}$, то в силу выполнения уравнения (43) можно ожидать практически линейную зависимость активационного барьера диссоциации от энергии хемосорбции (т.е. стабильности) продуктов. Действительно, недавние расчеты методом DFT различных классов гетерогенно-каталитических реакций показали [19], что на качественном уровне такая универсальная зависимость существует, хотя точность расчетов DFT в настоящее время не настолько велика, чтобы выводить количественные соотношения [19, 137].

Модель UBI-QEP легко объясняет также другую общую закономерность, состоящую в том, что диссоциация протекает легче на более откры-

тых (неровных) поверхностях, чем на более плотно упакованных (гладких) [138]. На открытых поверхностях, особенно на ступенях и кинках, координационные числа А могут быть намного выше (пять и более [25]), чем на террасах (например, $n = 3$ для ГЦК (111) или $n = 4$ для ГЦК (100)). Как следует из уравнения (6), это приводит к более высоким энергиям связывания Q_A (Q_B), и к более низким собственным энергиям активации диссоциации АВ (по уравнению (43)). Это предсказание метода UBI-QEP подтверждается современными расчетами DFT (см., например [14, 20–23, 139]).

**Адсорбция двухатомных молекул
при ненулевых степенях заполнения:
эффект коадсорбции**

*Энергии связывания при коадсорбции:
масштабирующие множители*

Попытаемся смоделировать энергетические характеристики для молекул, используя аналогию с атомарной адсорбцией. Основная разница между ними состоит не только в том, что большинство наиболее важных для практической химии молекул АВ (таких как СО, NO и O₂) слабее связаны, но еще и в том, что их энергии адсорбции слабо зависят от выбора адсорбционного места. Хотя такие молекулы могут заселять различные места в ячейках, энергетически они очень близки. Так, если молекулы АВ хемосорбируются без диссоциации (и нет преадсорбированных атомов на поверхности), зависимость энергий от степени заполнения может быть рассчитана как для идентичных атомов в эквивалентных позициях.

Более интересной представляется ситуация с коадсорбцией молекулы АВ с адатомами Х с образованием фрагментов $X_\lambda-M_{(i)}-AB$. Адсорбированные атомы предпочитают находиться в дырочных местах, а положение АВ может варьировать, хотя соответствующие энергии связывания АВ довольно близки. Процедура UBI-QEP минимизации полной энергии [27] аналогична описанной для коадсорбции различных атомов. В частности, для каждого i -го атома металла ($i = 1 \dots n$) рассматривается фрагмент $X_\lambda-M_{(i)}-AB$ и рассчитывается энергия связи $M_{(i)}-AB$. Для расчета энергии связывания Q'_{AB} молекулы АВ в ячейке M_n-AB энергии связи $M_{(i)}-AB$ суммируются по всем i . Выражая все энергии связи $M_{(i)}-AB$ через энергию связывания Q_{AB} при нулевых заполнениях, можно рассчитать локальный масштабирующий множитель $\sigma_{AB, \text{лок}}$ как отношение

$$\sigma_{AB, \text{лок}} = Q'_{AB}/Q_{AB}. \quad (51)$$

В частности рассчитывают множители σ_i для каждой из n связей $(X_\lambda)M_{(i)}-AB$ и усредняют (ср. уравнение (19)):

$$\sigma_{AB, \text{лок}} = (1/n) \sum \sigma_i. \quad (52)$$

Если некоторые σ_i отрицательные, их исключают из процедуры усреднения и соответствующие связи не рассматривают. Последнее типично для $\lambda \geq 2$, потому что энергии атомарного связывания Q_X намного выше молекулярных Q_{AB} (см. выше). Глобальный масштабирующий множитель $\sigma_{AB, \text{глоб}}$ определяют методом Монте-Карло путем усреднения по всем локальным множителям $\sigma_{AB, \text{лок}}$ на всей металлической решетке в данный момент времени.

**Активационные барьеры десорбции,
диссоциации и рекомбинации**

Энергия активации десорбции АВ равна энтальпии десорбции $\Delta H_{\text{дес, АВ}}$. По аналогии с коадсорбцией атомов, $\Delta H_{\text{дес, АВ}}$ может быть выражена как сумма двух компонент $Q_1 + Q_2$ (ср. уравнение (22)), где Q_1 – энергия связывания Q'_{AB} , а Q_2 – корректирующая составляющая для учета изменений энергий связывания всех коадсорбированных атомов при десорбции рассматриваемой частицы. Поскольку $Q_X \gg Q_{AB}$, то Q_2 очень мала, $Q_2 \ll Q_1$, и ей можно пренебречь. Таким образом в отличие от атомов, $\Delta H_{\text{дес, АВ}} \approx Q_1 = Q'_{AB}$.

Выше мы отмечали, что при нулевых степенях заполнения активационный барьер диссоциации $AB_{\text{адс}} \rightarrow A_{\text{адс}} + B_{\text{адс}}$ определяется по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{дисс}} &= \Delta E_{AB} = \\ &= \frac{1}{2} \left(Q_{AB} + D - Q_A - Q_B + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \right), \end{aligned} \quad (53)$$

$$\Delta E_{\text{дисс}} = \frac{1}{2} \left(\Delta H + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} \right), \quad (54)$$

где ΔH – энтальпия реакции диссоциации на поверхности. Эта же самая формула может быть использована при ненулевых заполнениях с единственной разницей, что энергии связывания Q_{AB} , Q_A и Q_B (определяющих величину ΔH) необходимо брать для соответствующих локальных заполнений. Для обратной реакции (рекомбинации) $A_{\text{адс}} + B_{\text{адс}} \rightarrow AB_{\text{адс}}$, собственный барьер $\Delta E_{\text{рек}} = \Delta E_{AB} - \Delta H$ определяется по той же формуле, что и при нулевых заполнениях

$$\Delta E_{A-B} = \Delta E_{AB} - \Delta H. \quad (55)$$

На ΔE_{AB} и ΔE_{A-B} накладывается термодинамическое ограничение (если $\Delta E_{AB} < 0$, то эту величину приравнивают к нулю, а ΔE_{A-B} берут равной $-\Delta H$). Роль диффузии и связь между собственным и наблюдаемым активационными барьерами уже обсуждалась выше.

Адсорбция многоатомных молекул

Распределение полной энергии молекулы по связям

Будем рассматривать энергию многоатомных молекул YZ в квазидвухатомном приближении YZ . Вопрос в том, как определить квазиатомы Y и Z , а также энергию связи D_{YZ} , чтобы применить соответствующий формализм для двухатомных молекул. В общем случае рассмотрение квазидвухатомных молекул требует знания распределения энергии по связям и фрагментам молекулы. Фундаментальная проблема состоит в том, что для многоатомных молекул распределение полной энергии по связям и фрагментам не является физической реальностью, а представляет собой чисто математическую конструкцию для удобства расчетов. При этом идея распределения полной энергии по связям часто приводит к неопределенностям. Чем менее симметрична молекула, тем больше неопределенности и тем менее точно моделирование в рамках метода UBI-QEP.

За исключением простых молекул, где энергии двухцентровых связей могут быть определены из соображений симметрии, “правильного” или “неправильного” распределения просто не существует и необходимо принимать *допущения* о распределении полной энергии. Наиболее частое допущение состоит в том, что *фрагмент в молекуле имеет ту же полную энергию, что и такой же фрагмент, находящийся в свободном состоянии в газовой фазе*. Например, ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ с полной энергией 392 ккал/моль [141] состоит из двух одинаковых фрагментов CH , соединенных связью $\text{C}-\text{C}$. Считая что фрагменты CH имеют одинаковую энергию связи 81 ккал/моль, как в свободных частицах CH , энергия связи $\text{C}-\text{C}$ составляет $392 - 2 \times 81 = 230$ ккал/моль. Аналогично, для $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ с полной энергией 538 ккал/моль рассматриваются фрагменты CH_2 , для каждого из которых полная энергия равна 183 ккал/моль. Тогда энергия связи $\text{C}-\text{C}$ равна $538 - 2 \times 183 = 172$ ккал/моль.

Указанное допущение с физической точки зрения ущербно в том смысле, что длины связей и валентные углы в каждом рассматриваемом фрагменте, например CH_x , в свободном состоянии и в молекуле (в газовой фазе, а тем более и в адсорбированной) всегда различаются, причем иногда весьма значительно. Тем не менее, оно удобно тем, что хорошо определено, поэтому его использовали в большинстве работ с применением метода UBI-QEP [29, 56, 33]. Наилучшим образом это допущение работает для симметричных молекул $\text{YX}-\text{XY}$ ($\text{H}_x\text{C}-\text{CH}_x$, $\text{H}_x\text{N}-\text{NH}_x$), которые аналогичны двухатомным молекулам. Например, для координации $\text{M}_{(1)}-\text{H}_x\text{C}-\text{CH}_x-\text{M}_{(2)}$ можно предполагать, что контактными являются атомы углерода. Тогда рассматривается структура $\text{M}_{(1)}-\text{C}-\text{C}-\text{M}_{(2)}$,

где $a = b = (3/4)Q_{\text{OC}}$, и D – энергия всех связей, образованных каждым атомом углерода. В молекуле $\text{HC}-\text{CH}$ величина $D = 230 + 81 = 311$ ккал/моль (одна связь $\text{C}-\text{C}$ и одна связь $\text{C}-\text{H}$). В $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ значение $D = 172 + 183 = 355$ ккал/моль (одна связь $\text{C}-\text{C}$ и две связи $\text{C}-\text{H}$). Соответствующие энергии адсорбции, полученные с помощью такого формализма распределения энергий (РЭ), даны в табл. 7 для некоторых молекул на поверхностях (111) ГЦК-решеток.

Воспользуемся теперь уравнением (42) для расчета собственных активационных барьеров диссоциации $YZ \rightarrow Y + Z$. Энергии связей в газовой фазе $D_{(YZ)}$, $D_{(Y)}$ и $D_{(Z)}$ хорошо определены, и энергия диссоциации связи $Y-Z$ равна $D_{Y-Z} = D_{(YZ)} - D_{(Y)} - D_{(Z)}$. Однако, даже если энергии связывания Q_Y и Q_Z (фрагментов Y и Z , образующихся в результате диссоциации) могут быть однозначно определены, формула для активационного барьера диссоциации несет в себе неопределенность, связанную с тем, что величина Q_{YZ} в явном виде зависит от предположения относительно двухцентровых связей в исходной молекуле YZ . В таких случаях конечные расчетные параметры UBI-QEP могут различаться в зависимости от принятой расчетной схемы даже для небольших молекул.

Рассмотрим, например, молекулу закиси азота N_2O , которая в газовой фазе имеет линейную структуру $\text{N}-\text{N}-\text{O}$ и полную энергию 266 ккал/моль [140]. Поскольку энергии связи в свободных молекулах N_2 и NO составляют 226 и 151 ккал/моль соответственно [140], то две реакции диссоциации, $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$ и $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N} + \text{NO}$, имеют однозначно определенные энергии диссоциации связей: $D_{\text{N}_2-\text{O}} = 40$ и $D_{\text{N}-\text{NO}} = 115$ ккал/моль. Однако если применять формализм распределения энергии по связям для молекулы $\text{N}-\text{N}-\text{O}$, то можно рассматривать две пары фрагментов ($[\text{N}-\text{N}]$ и $[\text{O}]$) и $[\text{N}]$ и $[\text{N}-\text{O}]$, тогда энергия связи $\text{N}-\text{N}$ будет либо 226, либо 115 ккал/моль, а энергия связи $\text{N}-\text{O}$ – соответственно либо 40, либо 151 ккал/моль. Для молекулы N_2O известны как моно- N -, так и ди- N , O -координация. Поскольку значения, получаемые расчетом UBI-QEP для $Q_{\text{N}_2\text{O}}$, зависят от выбора энергий связей $\text{N}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{O}$ в $\text{N}-\text{N}-\text{O}$, то можно получить два различных значения $Q_{\text{N}_2\text{O}}$ для каждого типа координации (табл. 8). В то же время, для каждого типа координации молекулы $\text{N}-\text{N}-\text{O}$ на рассматриваемом металле существует только одно основное адсорбционное состояние с единственным значением $Q_{\text{N}_2\text{O}}$, и оно должно быть независимым от выбора схемы распределения полной энергии по связям.

Таблица 7. Энергии связывания (в ккал/моль) симметричных молекул YX–XY, рассчитанные с применением схем распределения энергии по связям (I) и при допущении “полной энергии связи” [56] (II)

Параметр	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt
Q_{0C}	72.0	66.2	66.0	102.6	96.0	90.0
Q_{0H}	33.6	31.2	27.6	37.8	37.3	36.6
Q_{0O}	61.8	48.0	45.0	69.0	52.3	51.0
Q_{0N}	69.0	60.0	58.2	81.0	78.0	69.6
CH–CH, (I) ($D = 311$)						
$a(C) = b(C) = (3/4)Q_{0C}$	54.0	49.7	48.8	77.0	72.0	67.5
Q	8.6	7.3	7.1	16.9	14.9	13.2
CH–CH, (II) ($D = 392$)						
$a(CH) = b(CH)$	64.7	59.4	59.2	95.2	88.5	82.5
Q	9.9	8.4	8.3	20.6	17.9	15.7
CH ₂ –CH ₂ , (I) ($D = 355$)						
$a(C) = b(C) = (3/4)Q_{0C}$	54.0	49.7	48.8	77.0	72.0	67.5
Q	7.6	6.5	6.3	15.0	13.3	11.7
CH ₂ –CH ₂ , (II) ($D = 538$)						
$a(CH_2) = b(CH_2)$	61.7	56.6	57.0	92.7	85.8	79.7
Q	6.7	5.7	5.7	14.7	12.7	11.0
NH–NH, (I) ($D = 194$)						
$a(N) = b(N) = (3/4)Q_{0N}$	51.8	45.0	43.7	60.8	58.5	52.2
Q	12.2	9.4	8.8	16.5	15.4	12.4
NH–NH, (II) ($D = 268$)						
$a(NH) = b(NH)$	61.6	53.0	52.2	72.8	69.8	61.3
Q	12.7	9.5	9.2	17.4	16.1	12.6
NH ₂ –NH ₂ , (I) ($D = 238$)						
$a(N) = b(N) = (3/4)Q_{0N}$	51.8	45.0	43.7	60.8	58.5	52.2
Q	10.1	7.8	7.3	13.8	12.8	10.3
NH ₂ –NH ₂ , (II) ($D = 407$)						
$a(NH_2) = b(NH_2)$	58.4	49.8	49.6	69.4	66.4	57.5
Q	7.8	5.7	5.7	10.9	10.0	7.6

Примечание. Значения D были получены по данным работы [140]. Величины Q_{0X} взяты из табл. 1. Схема распределения энергий по связям: значения $D = D_{XX}$ равны полной энергии всех связей, образованных атомом X; энергии связывания молекул $Q_{(XY)_2}$ рассчитаны с использованием величин $a(X) = 0.75Q_{0X}$ по уравнению (38) (или по уравнению (41) с использованием значений Q_{0X}). Допущение “полной энергии связи”: величины $D = D_{YX-XY}$ равны сумме энергий связей во всей молекуле; величины $a(XY)$ рассчитаны по уравнению (56); энергии связывания молекул Q_{YX-XY} рассчитаны по уравнению (38).

Расчет энергий связывания без допущений о распределении полной энергии

В идеале величина Q_{YZ} для многоатомной молекулы YZ должна зависеть только от (наблюдаемой величины) полной энергии молекулы в газовой фазе. При использовании формализма для двухатомных молекул реализация такой зависимости возможна для монокоординированных многоатомных молекул YZ, где Y – поливалентный атом ($Y = B, C, N, O, S$), а квазиатом Z – это группа X_m моновалентных атомов X (например, H, галоген). Тогда молекула YX_m имеет симметрию порядка m (C_{mv} или D_{mh}). Типичные примеры –

NH₃ (C_{3v}), координированный через атом N, и H₂O (C_{2v}), координированный через атом O, если рассматривать N₃ и H₂ как квазиатомы и использовать уравнение (33) с $D_{YZ} = D$, представляющим собой полную энергию связей NH₃ и H₂O (279 и 220 ккал/моль, соответственно). Из данных табл. 5, следует что величины UBI-QEP для энергий связывания NH₃ и H₂O (и для несколько отличного случая CH₃OH) находятся в хорошем согласии с экспериментом: для H₂O и CH₃OH энергии связывания близки к 10 ккал/моль для различных металлов (Pt, Pd, Cu и Ag) и выше в случае Ni.

Таблица 8. Энергии связывания N₂O на поверхности ГЦК (111) в зависимости от схемы распределения энергий по связям и приближений (все величины даны в ккал/моль) [56]

Параметр	<i>D</i>	Pt	Pd	Rh	Ir	Ni	Au	Ag	Cu
Q_{0N}		69.6	78.0	69.6	76.2	81.0	58.2	60.0	69.0
Q_{0O}		51.0	52.3	61.2	55.8	69.0	45.0	48.0	61.8
Q_{N_2O} (I)	115	26.2	31.5	26.2	30.4	33.5	19.6	20.6	25.9
Q_{N_2O} (II)	226	16.4	20.0	16.4	19.2	21.4	11.9	12.6	16.1
Q_{N_2O} (III)	40	35.5	41.9	37.8	40.8	47.3	27.1	28.6	37.7
<i>a</i>		57.2	65.4	54.4	62.6	63.9	47.1	48.1	53.6
<i>b</i>		34.0	33.6	43.9	37.2	48.9	30.7	33.2	44.6
Q_{N_2O} (IV)	151	16.4	21.6	14.6	18.9	19.2	11.6	11.8	14.3
<i>a</i>		57.2	65.4	54.4	62.6	63.9	47.1	48.1	53.6
<i>b</i>		34.0	33.6	43.9	37.2	48.9	30.7	33.2	44.6
Q_{N_2O} (V)	266	9.8	13.1	8.6	11.3	11.3	6.8	6.9	8.4
<i>a</i>		52.2	58.5	52.2	57.15	60.75	43.65	45.0	51.75
<i>b</i>		34.0	33.6	43.9	37.2	48.9	30.7	33.2	44.6
Q_{N_2O} (VI)	266	9.1	10.7	11.5	10.9	14.5	6.8	7.6	11.7
<i>a</i>		52.2	58.5	52.2	57.15	60.75	43.65	45.0	51.75
<i>b</i>		51.0	52.3	61.2	55.8	69.0	45.0	48.0	61.8

Обозначения: I и II – монокоординация над атомом металла через терминальный атом N с $D = 115$ и 226 ккал/моль соответственно. Уравнение (32), $n = 1$. III и IV – ди-σ-координация через центральный атом N и атом O с $D = 40$ и 151 ккал/моль соответственно. Расчет при допущении схемы распределения энергии по связям (уравнения (37), (39а), (39б)). V и VI – ди-σ-координация через терминальный атом N и атом O с $D = 266$ ккал/моль. Расчет при допущении “полной энергии связи” по уравнению (37) с $a = 3Q_{0N}/4$ (по уравнению (40)) и $b = Q_{0O}^2/(Q_{0N} + Q_{0O})^2$ (по уравнению (39б)) в случае V и с $a = 3Q_{0N}/4$ (по уравнению (56) и $b = Q_{0O}$ (по уравнению (57)) в случае VI.

Рассмотрим многоатомную молекулу $X_mA-BY_{m'}$, где центральные атомы A и B связаны с m атомами X и m' атомами Y соответственно. В адсорбированном состоянии A и B принимаются за контактные атомы, и координация $M_{(1)}-X_mA-BY_{m'}-M_{(2)}$ моделируется фрагментом $M_{(1)}-A-B-M_{(2)}$, а a , b и D должны описывать эффективное связывание $M_{(1)}-A$, $A-B$ и $B-M_{(2)}$. Напомним, что мы хотим, чтобы энергетическая характеристика адсорбции была основана на концептуально ясном и однозначно определенном параметре, а именно на полной энергии молекулы $X_mA-BY_{m'}$; и чтобы этот параметр входил в качестве D в уравнение (42).

Необходимо теперь решить, что надо сохранить и что изменить в формализме, который используется в рамках метода UBI-QEP для двухатомных молекул. Во фрагментах $M_{(1)}-(X_m)A-B$ и $M_{(2)}-(Y_{m'})B-A$ связывание металл-адсорбат, в принципе, включает все связи. В частности, эффективная (уменьшенная) атомная константа $M_{(1)}-A$, $a < Q_{0A}$, должна отражать связывание $M_{(1)}-A$ в присутствии связи $A-B$ и m связей $A-X$. По аналогии эффективная атомная константа $M_{(2)}-B$, $b < Q_{0B}$, соответствует связыванию $M_{(2)}-B$ в присутствии связи $A-B$ и m' связей $M_{(2)}-Y$. Как и прежде общая идея состоит в моделировании

уменьшения величины a по сравнению с Q_{0A} эффектом коадсорбции всех адсорбированных атомов вокруг $M_{(1)}$, включая не только A и B, но и m атомов X (или m' атомов Y, A и B вокруг $M_{(2)}$). Проблема состоит в том, что если мы рассматриваем конкуренцию более слабосвязанных атомов X и сильносвязанных A и B с одним и тем же атомом металла $M_{(1)}$, то индекс связи $M_{(1)}-X$ (или $M_{(2)}-Y$) может стать отрицательным, поэтому такие случаи надо исключить из рассмотрения. Такая ситуация всегда имеет место для X, Y = H и A, B = N или C, т.е. для таких молекул как этилен, ацетилен, гидразид и гидразин. В частности, мы должны исключить из рассмотрения по крайней мере один из сильносвязанных коадсорбированных атомов. При этом логично исключить наиболее удаленный от $M_{(1)}$, т.е. B (и A для $M_{(2)}$). Следует еще раз подчеркнуть, что хотя моделирование параметров a и b в многоатомных молекулах (эффект коадсорбции) имеет концептуальное сходство с подходом к двухатомным молекулам, выбор коадсорбированных атомов различен. Поэтому когда $m = m' = 0$, соответствующие формулы для многоатомных молекул не сводятся к формулам для двухатомных молекул.

Таблица 9. Сравнение энергий связывания этилена и ацетилена на поверхностях (111) ГЦК-решеток, полученных расчетами методом UBI-QEP и в эксперименте (температурно-программированная десорбция) Q (ккал/моль) [56]

Частица	Поверхность	Q			Примечания
		(I)	(II)	(III)	
ди- σ -C ₂ H ₄	Pd(111)	13.3	12.7	12.9	[142]
	Pd(111)	13.3	12.7	13.4	[143], по данным эксперимента из [24]
				14.1	[144], по данным эксперимента из [24]
	Pt(111)	11.7	11.0	17.5	[145]
	Pt(111)	11.7	11.0	11.0	Нижний предел значений [146]
	Pt(111)	11.7	11.0	10 ± 2	[147], с коррекцией
	Cu(111)	7.6	6.7	~7.0	[148], в предположении, что полученное в эксперименте значение ≤ 8.3 ккал/моль для C ₃ H ₆ на Cu(100) с коррекцией на CH ₂ , (1.5 ккал/моль)
	Ag(111)	6.5	5.7	~8.5	Получено из величины 10.1 ккал/моль для C ₃ H ₆ [149] коррекцией на CH ₂ как указано выше
ди- σ -C ₂ H ₂	Au(111)	6.3	5.7	~8.0	Получено из величины 9.4 ккал/моль для C ₃ H ₆ [150] коррекцией на CH ₂ как указано выше
	Cu(111)	8.6	9.9	~16	[151]
	Pd(111)	14.9	17.9	~18	[152]

Обозначения: I – Расчетное значение UBI-QEP, полученное при допущении о распределении полной энергии, II – без него, III – экспериментальное значение.

В итоге, для случая многоатомной молекулы $M_{(1)}-X_mA-BY_m-M_{(2)}$, где $m > 0$, $m' > 0$, мы моделируем эффективную (уменьшенную) атомную константу $a < Q_{0A}$ для $M_{(1)}-A$ и константу $b < Q_{0B}$ для $M_{(2)}-B$ как результат коадсорбции $A-M_{(1)}-X_m$ и $B-M_{(2)}-Y_m$ соответственно. Введя обозначения $Q_{0A} \equiv p$, $Q_{0X} \equiv q$, $Q_{0B} \equiv r$, $Q_{0Y} \equiv s$ и используя стандартную вариационную процедуру UBI-QEP [27, 30], получаем

$$a = p \left(1 - \left(\frac{mq}{mp + q} \right)^2 \right), \quad (56)$$

$$b = r \left(1 - \left(\frac{m's}{m'r + s} \right)^2 \right). \quad (57)$$

Теперь можно использовать уравнение (37), чтобы определить $Q_{XmA-BYm}$.

Уравнения (56) и (57), полученные для $m > 0$ и $m' > 0$, подходят также и для промежуточного случая $m > 0$ и $m' = 0$ (например, для таких молекул как H₂CO и N₂O). Но в случае $m = 0$ и $m' = 0$, надо использовать формулы (37)–(41).

Рассмотренные выше формулы, основанные на двухцентровых параметрах Q_{0X} , применимы к “слабому связыванию” при адсорбции, что типично для молекул с замкнутыми оболочками или к молекулярным радикалам со значительно делокализованными неспаренными электронами [56]. В частности, эти формулы пригодны для расчета симметричных H_mC-CH_m и H_mN-NH_m, а также несимметричных молекул H_mC-NH_m, H₂CO и N₂O. Со-

ответствующие данные для H_mC-CH_m и H_mN-NH_m даны в табл. 7 и 9, а для N₂O в табл. 8.

Легко видеть, что результаты, полученные с использованием различных приближений (с использованием схемы распределения полной энергии или без таковой), довольно близки и хорошо согласуются с экспериментом (табл. 9). Однако для N₂O результаты сильно различаются, если использовать различные схемы распределения энергии. В тоже время расчеты без использования таких схем дают довольно близкие результаты. Например, для N₂O/Pt(111) в первом случае разброс значений от 16.4 до 26.2 ккал/моль, а во втором – от 9.1 до 9.8 ккал/моль. Соответствующие экспериментальные данные весьма неполны и не очень надежны. Приближение, которое не использует схемы распределения энергии по связям, предпочтительно, но для применения формализма UBI-QEP при расчете несимметричных многоатомных молекул использование некоторых схем распределения полной энергии по связям невозможно обойти. Некоторые примеры приведены в приложении (раздел А3).

Хелатное связывание

Как мы указывали выше, если (нелинейная) молекула NO₂ монокоординирована через атом N, то энергия связывания Q_{NO_2} может быть рассчитана по уравнению (33) с $D = D_{NO_2} = 224$ ккал/моль [141]. Однако если NO₂ дикоординирована через

атомы О (но не N), то мы имеем дело с хелатным связыванием $M_{(1)}-O-N-O-M_{(2)}$, которое мы здесь еще не рассматривали. В общем случае мы определяем связывание $M_{(1)}-A-X-B-M_{(2)}$ как хелатное, если нет связи между А и В и если (квази)атом X не связан с поверхностью металла.

Уравнения (37)–(41) могут быть применены к случаю хелатного связывания, если ввести два изменения:

1) параметры a и b учитывают образование связей $A-X$ и $B-X$ (с соответствующими энергиями $D(A-X) = D_{AX}$ и $D(B-X) = D_{BX}$),

2) нет прямого связывания $A-B$, $D_{AB} = 0$.

Таким образом, для слабого связывания [ср. уравнение (33)] вместо констант двухцентрового атомарного связывания Q_{0A} и Q_{0B} мы будем использовать энергии связывания $Q_{0A(X)}$ и $Q_{0B(X)}$ для монокоординации: $M_{(1)}-A(X)$ и $M_{(2)}-B(X)$ соответственно. Новые константы обозначим как $Q_{0A(X)} = a'$ и $Q_{0B(X)} = b'$, и они равны соответственно (ср. уравнение (33))

$$a' = Q_{0A(X)} = Q_{0A}^2 / (Q_{0A} + D_{AX}), \quad (58)$$

$$b' = Q_{0B(X)} = Q_{0B}^2 / (Q_{0B} + D_{BX}). \quad (59)$$

Для сильного связывания [ср. уравнение (28)], константы Q_{0A} и Q_{0B} должны быть заменены на Q_A и Q_B . Таким образом, имеем

$$a' = Q_{A(X)} = Q_A^2 / (Q_A + D_{AX}), \quad (60)$$

$$b' = Q_{B(X)} = Q_B^2 / (Q_B + D_{BX}). \quad (61)$$

Учитывая аналогичный эффект “коадсорбции А и В” при рассмотрении a' и b' , которые выступают аналогами a и b в уравнениях (39а) и (39б), получаем

$$a_X = a'^2(a' + 2b') / (a' + b')^2, \quad (62)$$

$$b_X = b'^2(b' + 2a') / (a' + b')^2. \quad (63)$$

Поскольку в молекуле $A-X-B$ нет прямого связывания $A-B$ ($D_{AB} = 0$), то по уравнению (37) энергия хелатного связывания составляет

$$Q_{AB(X)} = a_X + b_X. \quad (64)$$

В случае симметричной молекулы $M_{(1)}-A-X-A-M_{(2)}$ получаем

$$Q_{A_2(X)} = 2a_X + (3/2)a'. \quad (65)$$

Примером слабого несимметричного хелатного связывания может служить адсорбированная форма муравьиной кислоты $НСООН$, которую можно представить в виде $M_{(1)}-O-(CH)-(H)O-M_{(2)}$. Здесь контактные атомы – атомы кислорода, но они неэквивалентны: один из них входит в гидроксильную группу, а второй – в карбонильную. Примером сильного симметричного хелатного свя-

зывания может служить адсорбированный формиатный радикал $НСОО$, координированный следующим образом: $M_{(1)}-O-(CH)-O-M_{(2)}$. Здесь контактные атомы эквивалентны.

Конечно, если X представляет собой не атом, а группу (например, CH), энергии связи D_{AX} и D_{BX} могут быть определены только с использованием некоторой схемы распределения энергии по связям, что вносит неопределенность в расчеты. Кроме того, в случае $НСОО$ полная энергия $D_{НСОО}$ не может быть представлена как сумма энергий одной связи $C-H$ и двух эквивалентных связей $C-O$, потому что величины $D_{НСОО}$ и D_{CO_2} практически совпадают (384 ккал/моль), а реакция диссоциации $НСОО \rightarrow H + CO_2$ практически термонеutralна. Тогда формально энергия связи $C-H$ равна нулю, $D_{CH} = 0$, а любое предполагаемое положительное значение D_{CH} и соответствующее значение D_{CO} будет спорным. В случае $НСООН$, когда связи $C-O$ неэквивалентны, схемы распределения энергии по связям еще более неопределенна. Эта проблема обсуждается более детально в разделе А4 Приложения.

Несмотря на неопределенности, связанные с выбором схемы распределения энергии по связям и соответствующих параметров UBI-QEP, результирующие расчетные значения энергий, к счастью, довольно часто нечувствительны к небольшим различиям в выборе схемы. Кроме того, различные расчетные модели в рамках метода UBI-QEP (с выбором схемы распределения энергии по связям и без такового) обычно приводят к довольно похожим результатам, которые хорошо согласуются с экспериментом [56]. Такого рода нечувствительность к выбору приближения придает методу UBI-QEP дополнительную универсальность и позволяет использовать его в широком спектре приложений. В то же время, вариативность приближений позволяет исследователю, выполняющему расчеты, подобрать модель, которая наилучшим образом подходит к каждой конкретной ситуации.

МОДЕЛЬ UBI-QEP АДсорбЦИИ НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Рассмотрим теперь энергии адсорбции на биметаллических поверхностях. Число и расположение металлов различных типов в единичной ячейке – структурные параметры, которые можно взять из эксперимента или из соответствующих расчетов. Метод UBI-QEP использует эти параметры для расчета теплот адсорбции и активационных барьеров элементарных реакций.

Адсорбция атомов

Рассмотрим ячейку, состоящую из металлов двух типов $M_l M_{l'}$, l атомов M одного типа и l' атомов M' другого типа, $l + l' = n$. По аналогии с монометаллическим связыванием M_n-A , место связывания $M_l M_{l'}-A$ описывается суммой двухцентровых взаимодействий

$$E = \sum_{i=1}^l Q_{0A}(x_{i1}^2 - 2x_{i1}) + \sum_{j=1}^{l'} Q'_{0A}(x_{j2}^2 - 2x_{j2}). \quad (66)$$

В равновесии все связи одного и того же типа (первого или второго) эквивалентны. Поэтому

$$E = lQ_{0A}(x_1^2 - 2x_1) + l'Q'_{0A}(x_2^2 - 2x_2), \quad (67)$$

где условие UBI становится

$$lx_1 + l'x_2 = 1. \quad (68)$$

Равновесные значения x_1 могут быть выражены следующим образом:

$$x_1 = \frac{l'Q_{0A} + (1-l')Q'_{0A}}{l'Q_{0A} + lQ'_{0A}}. \quad (69)$$

Когда $Q_{0A} = Q'_{0A}$ (или при $l = n$ и $l' = 0$), мы получаем прежнюю формулу для монометаллической поверхности $x_1 = 1/(l + l') = 1/n$.

Теплоту адсорбции на биметаллической поверхности получаем из формулы

$$Q_A = \frac{l(l'Q_{0A} + (1-l')Q'_{0A})^2}{l'(l'Q_{0A} + lQ'_{0A})} + Q'_{0A}(2 - 1/l'). \quad (70)$$

Естественно, при $Q_{0A} = Q'_{0A}$ мы получаем аналогичную формулу для монометаллических поверхностей $Q_A = Q_{0A}(2 - 1/(l + l')) = Q_{0A}(2 - 1/n)$.

В табл. 10 представлены энергии связывания атомарного кислорода Q_O на биметаллических поверхностях (111) сплавов Pt с Cu, Pd, Ni, Ag и Au [27]. При этом данные таблицы рассчитаны в предположении, что кислород связывается в дырочном месте ($l + l' = 3$). В табл. 10 приведены данные для чистой поверхности платины Pt(111), других металлических поверхностей M(111), а также для двух возможных отношений Pb/M (2 и 1/2). Из данных табл. 10 можно видеть, что величины Q_O изменяются в пределах значений для чистой платины и чистой поверхности металла M практически линейно в зависимости от числа атомов M в единичной ячейке.

Молекулярная адсорбция

Рассмотрим теперь хемосорбцию молекул. Сильносвязанные монокоординированные радикалы на биметаллических поверхностях рассмат-

Таблица 10. Рассчитанные методом UBI-QEP энергии связывания атомарного кислорода Q_O (ккал/моль) на биметаллических поверхностях Pt/M(111) [27]*

M	Структура адсорбционного места			
	Pt ₃	Pt ₂ M ₁	Pt ₁ M ₂	M ₃
Cu	85	91.7	87.6	103.0
Pd	85	85.7	86.5	87.2
Ni	85	96.5	106.7	115.0
Ag	85	83.4	81.7	80.0
Au	85	81.9	78.6	75.0

* Рассчитаны по уравнению (70) для $l + l' = 3$. Значения Q_{0A} взяты из табл. 1. В случае Pt₃ и M₃ экспериментальные значения Q_O на Pt(111) и других поверхностях M(111) были взяты из [27].

риваются аналогично сильносвязанным радикалам на монометаллических поверхностях. А именно, в формулах сильного связывания (28) и формулах для расчета энергий активации (см. выше) используются соответствующие теплоты адсорбции на биметаллических поверхностях (70). Однако аналоги формул для слабого связывания моно- и дикоординированных молекул на биметаллических поверхностях [27] довольно сложны и не будут здесь обсуждаться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, как было мудро замечено [153], в науке о поверхностных процессах полное численное согласие между теорией и экспериментом не только невозможно, но и нежелательно. Хорошо известно [29], что экспериментальные данные часто корректируются из-за того, что обнаруживаются новые факторы, о которых не подозревали и/или которыми пренебрегали. Ошибки могут возникать из-за дефектов поверхности, загрязнений или недостаточного учета эффектов заполнения поверхности. Предполагаемые параметры, используемые при моделировании экспериментальных данных (например, предэкспоненциальные множители, пространственные ограничения, и прочие) со временем могут уточняться. Кроме того, различные экспериментальные методы используют для исследования и измерения различных аспектов формально одних и тех же характеристик и потому обычно не дают одинаковых численных значений (например, энергии связывания адсорбатов, определенные с помощью температурно-программированной десорбции и калориметрии, отличаются довольно значительно). Поэтому мы, прежде всего, стремились достичь качественного согласия результатов моделирования с различными экспериментальными данными, разумеется при удовлетворительной точности численных результатов.

Метод UBI-QEP – наиболее эффективный и универсальный феноменологический подход к хемосорбции, который дополняет квантово-механические расчеты “от первых принципов”. Как указывалось во введении, основная цель настоящего обзора – дать описание современного состояния метода UBI-QEP.

Мы проанализировали и описали основы метода UBI-QEP, а также уточнили логику, лежащую в основе формул, выведенных в рамках этого метода. Мы объяснили, что замена названия метода ВОС-МР на UBI-QEP отражает новую интерпретацию основных постулатов: 1) квадратичный экспоненциальный потенциал (QEP) в форме потенциала Морзе (МР) дает наилучшее полиномиальное описание двухцентровых квазисферических взаимодействий и 2) индекс связи (ВИ), который является экспоненциальной функцией межатомного расстояния, представляет собой переменную x в квадратичном экспоненциальном потенциале (имеющем линейную x и квадратичную x^2 составляющие). Таким образом, хоть индекс связи и имеет вид полинговского порядка связи [27], его физический смысл совершенно другой. Мы подчеркнули, что метод UBI-QEP дает аналитические формулы для расчета теплот атомарной и молекулярной адсорбции, полученные путем минимизации потенциала полной энергии (то есть, максимизации энергии связывания). Интерполируя, можно также рассчитать максимальные/седловые точки профилей энергии, соответствующие собственным активационным барьерам. Мы дали обзор формул метода UBI-QEP для атомарной и молекулярной адсорбции при низких и высоких степенях заполнения (для случая коадсорбции и без нее) для различных координационных мест (дырочного, мостикового и места над атомом). Для молекул рассмотрены и моно- и дикоординация, включая хелатное связывание. Даны аналитические формулы для расчета энергий реакций, причем наиболее сложные случаи объясняются в Приложении. Процессы и реакции на поверхности (адсорбция, диссоциация, диффузия, рекомбинация, диспропорционирование и десорбция) при моделировании могут рассматриваться в рамках метода UBI-QEP в едином ключе. Метод использует небольшое количество хорошо определенных наблюдаемых параметров (энергетических и структурных), а результаты могут быть легко проверены с помощью эксперимента или других расчетов. В обзоре даны разнообразные примеры из различных областей применения метода UBI-QEP, которые обычно хорошо согласуются с экспериментальными и современными расчетными данными, полученными методами *ab initio*.

ПРИЛОЖЕНИЯ

A1. Некоторые приложения формализма Селлера [76]

Рассмотрим фрагмент $M_t-A_{(m_{hi}+m_{bi}+m_{ti})}$, в котором все связи M_t-A в рамках одного типа координации (в дырочном месте h , на мостике b , или над атомом металла t) эквивалентны. В рамках метода UBI-QEP есть два допущения:

1) Связи M_t-A имеют один и тот же индекс связи (x_h для дырочного места, x_b для мостикового места, и x_t для места над атомом), поэтому для каждого i ограничение UBI выглядит как

$$m_t x_t + m_b x_b + m_h x_h = 1. \quad (A1)$$

2) В полной энергии E фрагмента

$$E = m_t t (2x_t - x_t^2) + m_b b (2x_b - x_b^2) + m_h h (2x_h - x_h^2), \quad (A2)$$

константы t , b и h – энергии двухцентровых связей M_t-A в положении над атомом, мостиком и в дырочной позиции соответственно. В первом приближении это константы, принимаются равными соответствующим значениям энергий связи при нулевых степенях заполнения: $t = Q_0$, $b = 3Q_0/4$ и $h = 5Q_0/9$ (для поверхности (111)) или $h = 7Q_0/16$ (для (100)). Другие приближения, более точные, но и более сложные, будут обсуждаться ниже.

Чтобы получить соответствующие аналитические формулы для равновесных индексов связи x_i и полных энергий $Q_{\max}$, удобно применить формализм Селлера для UBI-QEP метода [76]. Если m – общее число имеющихся двухцентровых связей, то i -й равновесный индекс связи выражается формулой

$$x_i = 1 - K(m-1)/P_i, \quad (A3)$$

а максимальное значение полной энергии –

$$Q_{\max} = \sum_i P_i \left(1 - \left(\frac{K(m-1)}{P_i} \right)^2 \right), \quad (A4)$$

где $i = 1, 2, \dots, m$.

Величина K равна

$$K = 1 / \sum_i (1/P_i), \quad (A5)$$

где P_i – соответствующая (максимальная) энергия двухцентровой связи для $x_i = 1$.

В случае фрагмента $M_t-A_{(m_{hi}+m_{bi}+m_{ti})}$ имеем

$$m = m_t + m_b + m_h \quad (A6)$$

и

$$K = 1/(m_h/h + m_b/b + m_t/t) = hbt/(tbm_h + thm_b + hbm_t). \quad (A7)$$

Для поверхности (111), где $t = Q_0$, $b = 3Q_0/4$ и $h = 5Q_0/9$, получаем

$$K = 15Q_0/(15m_t + 20m_b + 27m_h) \quad (A8)$$

и

$$x_t = 1 - K(m-1)/t = \frac{5m_b + 12m_h + 15}{15m_t + 27m_h + 20m_b}, \quad (A9a)$$

$$x_b = 1 - K(m-1)/b = \frac{7m_h - 5m_t + 20}{15m_t + 27m_h + 20m_b}, \quad (A9b)$$

$$x_h = 1 - K(m-1)/h = \frac{-7m_b - 12m_t + 27}{15m_t + 27m_h + 20m_b}. \quad (A9c)$$

Для поверхности (100), где $t = Q_0$, $b = 3Q_0/4$ и $h = 7Q_0/16$, получаем

$$K = 21Q_0/(21m_t + 28m_b + 48m_h) \quad (A10)$$

и

$$x_t = 1 - K(m-1)/t = \frac{7m_b + 27m_t + 21}{21m_t + 48m_h + 28m_b}, \quad (A11a)$$

$$x_b = 1 - K(m-1)/b = \frac{20m_h - 7m_t + 28}{21m_t + 48m_h + 28m_b}, \quad (A11b)$$

$$x_h = 1 - K(m-1)/h = \frac{-20m_b - 27m_t + 48}{21m_t + 48m_h + 28m_b}. \quad (A11c)$$

В силу энергетических и стерических ограничений заполнения атомарными адсорбатами не превосходит монослоя, поэтому $m \leq n$. Обычно заполнение насыщения много меньше одного монослоя. Наиболее частая ситуация, когда с одним М связано два адсорбата ($m = 2$). Кроме того, поскольку координация над металлом энергетически весьма невыгодна, то она и не реализуется. Таким образом, на практике уравнение (A7) сильно упрощается и содержит обычно не больше двух составляющих.

A2. Модифицирование энергетических констант, соответствующих нулевым степеням заполнения, с учетом связывания более одного адсорбата с одним атомом металла

Общее уравнение (A7) выполняется строго, но точность расчетов с использованием этой формулы зависит от ошибки, заложенной в исходных параметрах. Уравнения (A8)–(A11) были получены для величин t , b и h , которые предполагались константами, соответствующими нулевым степеням заполнения независимо от реального заполнения и конфигурации адатомов А. Это простейшее приближение, и его можно несколько уточнить. Будем продолжать использовать общее уравнение (A7), но модифицируем параметры t , b и h так, чтобы в них отражались конкретные заполнения и конфигурация адсорбатов А.

Начнем с чистой поверхности с элементарными ячейками M_n . Напомним, что первый адатом А всегда заполняет дырочное место А– M_n , образуя n эквивалентных двухцентровых связей А–М. Полная энергия связывания А во фрагменте А– M_n составляет

$$BE(A) = Q_0(2n-1)/n, \quad (A12)$$

а каждая связь А– M_i имеет энергию h_i ($i = 1, 2, \dots, n$), равную

$$h_i = Q_0(2n-1)/n^2. \quad (A13)$$

Поскольку в соседних ячейках M_n нет атомов А (и соответственно нет связывания более одного адсорбата с одним атомом металла), уравнения (A12) и (A13) остаются справедливыми. Когда первый атом А появляется в соседней ячейке M_n (его мы будем обозначать A^*), он может занять либо дырочное, либо мостиковое место (но не место над атомом!). В результате мы будем иметь фрагменты $A_h-M_f-A_h^*$ и $A_h-M_f-A_b^*$ соответственно. Соответствующие индексы связи и энергии могут быть вычислены по уравнению (A7). В частности, для фрагмента $A_h-M_f-A_h^*$ получаем $m_t = 0$, $m_b = 0$ и $m_h = 2$, и две эквивалентные связи A_h-M_i и $M_f-A_h^*$ эквивалентны и зависят от одного и того же параметра h , соответствующего нулевой степени заполнения. Для фрагмента $A_h-M_f-A_b^*$ получаем $m_t = 0$, $m_b = 1$, $m_h = 1$ с двумя неэквивалентными связями A_h-M_i и $M_f-A_b^*$, описываемыми (разными) параметрами: h и b . Будем использовать символ $*$ для обозначения индексов и энергий связи исходного атома А в присутствии соседа A^* . Этот индекс x_h^* связи A_h-M_i может быть получен по уравнению (A9c) для поверхности (111) или уравнению (A11c) для поверхности (100). Например, для поверхности (100) получаем:

1) для фрагмента $A_h-M_f-A_h^*$

$$x_h^* = 48/96 = 0.5, \quad (A14)$$

и энергия связи A_h-M_i

$$h_i^* = h(2x_h^* - x_h^{*2}) = 0.750h. \quad (A15)$$

2) для фрагмента $A_h-M_f-A_b^*$

$$x_h^* = 28/76 = 0.368, \quad (A16a)$$

и энергия связи A_h-M_i

$$h_i^* = h(2x_h^* - x_h^{*2}) = 0.602h = 0.150Q_4. \quad (A16b)$$

Допустим, что связи A_h-M остаются неизменными. Тогда в рассмотренных выше примерах три связи А–М имеют энергии $h = 0.438Q_0$, а четвертая связь А–М – энергию $0.750h = 0.328Q_0$ и

$0.602h = 0.263Q_0$ для фрагментов $A_h-M_i-A_h^*$ и $A_h-M_i-A_b^*$ соответственно. Таким образом, полная энергия связывания А будет составлять $BE(A) = 3.750h = 1.641Q_0$ или $3.602h = 1.576Q_0$, что меньше, чем исходное значение энергии связывания $A-M_4$, равное $4h = 1.750Q_0$.

Чтобы найти максимум полной энергии связывания А в ячейке $A-M_n$, где есть $(n-1)$ эквивалентных связей A_h-M и одна отличная (более слабая) связь A_h-M_i . Обозначим соответствующие энергетические константы как P и P_i^* , тогда уравнение (A5) преобразуется в следующее

$$K = [(n-1)/P + 1/P_i^*]^{-1}. \quad (A17)$$

Заметим, что если мы собираемся определить индексы двухцентровых связей $A-M$ для одного и того же атома А и нескольких атомов М, то в уравнении (A17) все значения P равны значению энергетической константы связи $A-M$, равной Q_0 для нулевой степени заполнения (ср. уравнения (A12) и (A13)), и $P_i^* < Q_0$. Эта ситуация отличается от той, которая была при рассмотрении индексов двухцентровых связей $A-M_i$ для одного и того же M_i и нескольких атомов А, когда в уравнении (A17) значения P_i приняты равными константам связи $A-M_i$ при нулевой степени заполнения (t , b и h). Различия в индексах связи при нормализации связи $A-M$ во фрагментах $A-M_n$ и A_n-M рассмотрены подробно в [30].

На поверхности (100), где два адатома А занимают соседние дырочные места (что описывается уравнением (A15)), в выбранной ячейке $A-M_4$ исходные энергии связи $A-M$ составляют h , h , h и $0.75h$. Без оптимизации значение $BE(A)$, равное $3.750h = 1.641Q_0$, может быть получено, если эти связи описываются константами Q_0 , Q_0 , Q_0 и $0.75Q_0$ соответственно, а индексы связи одинаковы: $x_1^* = x_2^* = x_3^* = x_4^* = 1/4$. Чтобы оптимизировать энергию связывания А, используем уравнение (A17) с $P_j = Q_0$ и $P_i^* = 0.75Q_0$. Тогда

$$K = [1/(3 + 4/3)]Q_0 = (3/13)Q_0. \quad (A18)$$

Таким образом, для трех эквивалентных связей A_h-M оптимизированные энергии связи составляют

$$x_1^* = x_2^* = x_3^* = 4/13 > 1/4, \quad (A19a)$$

а для четвертой (более слабой) связи A_h-M_i

$$x_4^* = 1/13 < 1/4. \quad (A19b)$$

Оптимизированное значение энергии связи A_h-M равно

$$Q_j^* = Q_0(8/13 - 16/169) = 0.521Q_0, \quad (A20a)$$

а оптимизированное значение энергии связи A_h-M_i равно

$$Q_i^* = 0.750Q_0(2/13 - 1/169) = 0.111Q_0. \quad (A20b)$$

Тогда полная энергия связывания А составляет

$$BE^*(A) = (3 \times 0.521 + 0.111)Q_0 = 1.673Q_0, \quad (A20c)$$

что выше, чем значение $1.641Q_0$, полученное без оптимизации.

Приведенный здесь пример анализа относился к случаю, когда один атом координировал несколько адсорбатов (т.е. кластер $A_2M_{(2n-1)}$). Если два атома металла, соединенных мостиком, участвуют в координации нескольких адсорбатов (кластер $A_2M_{(2n-2)}$), то мы получаем следующее выражение для K

$$K = [(n-2)/P_j + 2/P_i^*]^{-1}, \quad (A21)$$

которое в случае поверхности (100) преобразуется в

$$K = \frac{Q_0}{2 + 2 \times 1.333} = 3Q_0/14. \quad (A22)$$

Таким образом, для двух эквивалентных связей A_h-M , которые связаны сильнее, оптимизированные индексы связи будут составлять

$$x_1^* = x_2^* = 5/14 > 1/4, \quad (A23a)$$

а для двух (более слабых) связей A_h-M_i

$$x_3^* = x_4^* = 1/7 < 1/4. \quad (A23b)$$

Таким образом, оптимизированные энергии связи A_h-M составляют

$$Q^* = 0.587Q_0, \quad (A24a)$$

а оптимизированные энергии связи A_h-M_i равны

$$Q_i^* = 1.199Q_0, \quad (A24b)$$

и

$$BE^*(A) = 1.572Q_0, \quad (A24c)$$

что выше, чем значение, которое мы получаем без оптимизации: $BE(A) = 1.531Q_0$.

Координация двух адатомов к одному атому металла ($A-M_i-A^*$) и координация к двум атомам металла, то есть к мостику M_i-M_j ($A-M_2-A^*$), исчерпывает все возможные варианты коадсорбции с атомом A^* . Когда следующий (второй) атом A^* занимает место, которое требует участия M_i (M_j) или другого атома М в исходной ячейке $A-M_n$, в уравнении (A7) константы t и b , соответствующие нулевым степеням заполнения, должны быть заменены энергиями связи $A-M$ (и A^*-M), определенными с помощью процедуры UBI-оптимизации (ср., например, уравнения (A20b) и (A24b)). После того, как определена энергия связи $A-M_i$ в соответствующем фрагменте $A-M_i-A_2^*$, должны

быть оптимизированы остальные связи А–М в ячейке А–М_n и определено новое значение $BE(A)$. Процедуру необходимо повторить для всех возможных конфигураций, когда добавляется следующий коадсорбат А*, и далее до достижения требуемого заполнения.

Описанная процедура UBI-QEP оптимизации представляется наиболее аккуратной и самосогласованной для рассмотрения эффектов заполнения. Менее аккуратная, но более простая альтернативная процедура, основанная на масштабировании (коррекции) констант, соответствующих нулевым степеням заполнения, представлена выше.

А3. Энергии связывания многоатомных молекул, полученные с помощью схем распределения энергии по связям

Как указывалось выше, приближение, которое не использует схемы распределения энергии по связям, более правильно и предпочтительно с точки зрения точности получаемых численных результатов. Однако его можно применять в основном к симметричным многоатомным молекулам. Обычно для применения формализма UBI-QEP к несимметричным молекулам, приходится строить предположения относительно распределения энергии. Некоторые примеры приведены ниже.

А3.1. Моно- и дикоординация несимметричных многоатомных молекул

Рассмотрим координацию H_2CO , $(CH_3)CHO$ и $(CH_3)_2CO$, которые могут быть связаны с поверхностью через атом кислорода (моно-О, η^1) и через атомы кислорода и углерода (ди-О, С, η^2) [29]. Эти молекулы несимметрично связываются, и для использования формул UBI-QEP необходимо делать допущения о распределении энергии по связям. При стандартной схеме распределения средние значения энергии связи $C=O$ в альдегидах и кетонах очень близки и примерно равны 180 ккал/моль. Эту величину мы принимаем за величину D в уравнениях (32) и (33) для случая монокоординации и в уравнении (37) для дикоординации. Поскольку энергия связывания атомарного кислорода Q_O хорошо определена, то и энергия связывания $Q_{\eta^1-OCX_2}$ также хорошо определяется по формулам UBI-QEP. Обычно это координация над атомом металла ($n = 1$), и можно использовать уравнение (33). Расчетные значения для $Q_{\eta^1-OCX_2}$ для некоторых металлических поверхностей (111) с ГЦК-решеткой приведены в табл. 11. Можно заметить, что они находятся в хорошем согласии с экспериментом. Значения UBI-QEP для $Q_{\eta^2-OCX_2}$ определены хуже, потому что есть неопределен-

Таблица 11. Сравнение расчетных и экспериментальных энергий связывания (ккал/моль) для формальдегид-подобных частиц на поверхностях ГЦК (111)

Частица	Поверхность	UBI-QEP (η^1)	Эксперимент	Литература
$(CH_3)_2CO$	Ag(111)	10.2	9.1	[155]
$(CH_3)HCO$	Ag(111)	10.2	9.5	[156]
H_2CO	Pt(111)	11.4	12.4	[157]
$(CH_3)_2CO$	Pt(111)	11.4	11.5	[158]
CH_3HCO	Pt(111)	11.4	13.0	[159]

Примечание. Моноординация над атомом металла. Расчетные значения получены по формуле (33) с использованием значения $D(C=O) = 180$ ккал/моль и величин Q_O из табл. 1. В случае H_2CO тип координации неизвестен.

ность при выделении квазиатома X_2C и его энергии связывания Q_{CX_2} . Например, для металлов платиновой группы средняя оценка значения Q_{CH_2} составляет примерно 40 ккал/моль [154], но это – грубая оценка. Соответствующие значения, полученные с использованием формализма UBI-QEP для $Q_{\eta^2-OCX_2}$, согласуются с экспериментом [154], но они менее точны, чем аналогичные значения для монокоординации. Поэтому мы не рассматриваем относительную предпочтительность того или иного типа координации (η^1 или η^2), хотя некоторые периодические тенденции в принципе могут быть выявлены [154].

А3.2. Распределение полной энергии по связям в молекуле муравьиной кислоты $HCOOH$. Энергия связывания и активационные барьеры реакций

Как уже отмечалось выше, распределение полной энергии по связям в несимметричных многоатомных молекулах всегда основано на некоторых допущениях и не может быть однозначно определено. Распределение энергии в $HCOOH$ основано на полных энергиях фрагментов, образующихся в последовательных реакциях диссоциации $HCOOH \rightarrow HCOO \rightarrow HCO$ (и некоторых других допущениях). Такой вариант распределения дает нам следующие энергии связей $D(C=O) = 222$ ккал/моль, $D(C-O) = 110$ ккал/моль, $D(O-H) = 97$ ккал/моль, (и $D(C-H) = 52$ ккал/моль) [29]. Схема такого распределения включает разрыв связи $O-H$ и поэтому подходит для расчета энергии активации разрыва $O-H$ в реакции $HCOO-H \rightarrow HCOO + H$. В то же время, такая схема не подходит для расчета энергии активации связи $C-O$ в реакции $(H)OC-OH \rightarrow HCO + OH$, для которой энергия связи будет составлять $D(C-O) = 105$ ккал/моль, поскольку здесь энергию OH надо взять как значение, соответствующее свободной молекуле

$D(\text{O}-\text{H}) = 102$ ккал/моль. К счастью, поскольку полная энергия связей атома кислорода не изменяется ($D(\text{C}-\text{O}) + D(\text{O}-\text{H}) = 110 + 97 = 105 + 102 = 207$ ккал/моль), то расчетная теплота адсорбции получается одной и той же: $Q_{\text{НСООН}} \approx 13-15$ ккал/моль для Au, Ag, Pt (ср. уравнение (64)). Такой интервал возможных значений хорошо согласуется с экспериментом [29]. Однако другие схемы распределения энергии по связям могут приводить к совершенно другим энергиям связывания.

Мы можем избавиться от использования схем распределения по связям путем использования приближения “полной энергии связей” (см. выше). Рассмотрим хелатное связывание $\text{A}-\text{X}-\text{B}$ ($\text{A} = \text{O}$, $\text{B} = \text{OH}$) через два контактных атома кислорода и используем уравнения (A25)–(A29) для случая слабого связывания:

$$Q_{\text{AB(X)}} = a_{\text{X}} + b_{\text{X}}, \quad (\text{A25})$$

$$a_{\text{X}} = a'^2(a' + 2b')/(a' + b')^2, \quad (\text{A26})$$

$$b_{\text{X}} = b'^2(b' + 2a')/(a' + b')^2, \quad (\text{A27})$$

$$a' = Q_{\text{OA(X)}} = Q_{\text{OA}}^2/(Q_{\text{OA}} + D_{\text{AX}}), \quad (\text{A28})$$

$$b' = Q_{\text{OB(X)}} = Q_{\text{OB}}^2/(Q_{\text{OB}} + D_{\text{BX}}). \quad (\text{A29})$$

В приближении “полной энергии связей” не выделяют энергий двухцентровых связей D_{AX} и D_{BX} , и поэтому мы просто будем полагать, что $D_{\text{AX}} = D_{\text{BX}} = 0.5D_{\text{AXB}}$. В то же время различают два атома кислорода по их константам Q_{OA} и Q_{OB} ; то есть, $Q_{\text{OA}} = Q_{\text{OO}}$ и $Q_{\text{OB}} = Q_{\text{OO}}(1 - [Q_{\text{OH}}/(Q_{\text{OH}} + Q_{\text{OO}})]^2)$. Полагая $D_{\text{AX}} = D_{\text{BX}} = 0.5D_{\text{НСООН}} = 0.5 \times 481 \sim 240$ ккал/моль, для Pt(111) получаем следующие параметры: $Q_{\text{OO}} = 51$, $Q_{\text{OH}} = 36.6$, $Q_{\text{OA}} = 51$, $Q_{\text{OB}} = 42.1$, $a' = 8.9$, $b' = 6.3$, $a_{\text{X}} = 7.4$, $b_{\text{X}} = 4.1$ ккал/моль, и энергия связывания $Q_{\text{НСООН}} = 11.5$ ккал/моль, что ниже, чем величина, полученная с использованием схемы распределения энергии по связям (15 ккал/моль).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ziegahn P.E.M., Blomberg M.R.A., Swensson M. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 208. P. 359.
2. Parr R.G., Young W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford University Press, 1989.
3. Dreizler R.M., Gross E.K.V. Density Functional Theory. Berlin: Springer, 1990.
4. Density Functional Methods in Chemistry. N.Y.: Springer, 1991.
5. Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995.

6. Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1995.
7. Recent Applications and Developments of Modern Density Functional Theory. Amsterdam: Elsevier, 1996.
8. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 12974.
9. Head-Gordon M. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13231.
10. Koch W., Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd ed. N.Y.: Wiley-VCH, 2001.
11. Dobson J.F., Vignale G., Das M.P. Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions. N.Y.: Plenum Press, 1998.
12. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864.
13. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. P. 1133.
14. Greeley J.G., Norskov J.K., Mavrikakis M. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2002. V. 53. P. 319.
15. Kurth S., Perdew J.P., Blaha P. // Int. J. Quantum Chem. 1999. V. 75. P. 889 and references therein.
16. Jiang D.E., Carter E.A. // Surf. Sci. 2004. V. 570. P. 167 and references therein.
17. Jonsson H., Mills G., Jacobsen K.W. NEB Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions // Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations. / Ed by B.T. Berne, Singapore: World Scientific, 1998. P. 385.
18. Henkelman G., Johannesson G., Jonsson H. // Progress in Theoretical Chemistry. / Ed. by S.D. Schwartz, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. P. 269.
19. Norskov J.K., Bligaard T., Logadottir A. et al. // J. Catal. 2002. V. 209. P. 275.
20. Van Santen R.A., Neurock M. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1995. V. 37. P. 557.
21. Hammer B., Norskov J.K. // Adv. Catal. 2000. V. 45. P. 71.
22. Hammer B., Hansen L.B., Norskov J.K. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 7413.
23. Bengaard H.S., Norskov J.K., Sehested J. et al. // J. Catal. 2002. V. 209. P. 365.
24. Ge Q., Kose R., King D.A. // Adv. Catal. 2000. V. 45. P. 207.
25. Eley D.D. // Disc. Faraday. Soc. 1950. V. 8. P. 34.
26. Stevenson D.P. // J. Chem. Phys. 1995. V. 23. P. 203.
27. Shustorovich E., Sellers H. // Surf. Sci. Rep. 1998. V. 31. P. 1.
28. Sellers H., Shustorovich E. // Surf. Sci. 2002. V. 504. P. 167.
29. Shustorovich E. // Adv. Catal. 1990. V. 37. P. 101.
30. Shustorovich E. // Surf. Sci. Rep. 1986. V. 6. P. 1.
31. Shustorovich E. // Acc. Chem. Res. 1988. V. 21. P. 183.
32. Wang G., Zhao Y., Cai Z. et al. // Surf. Sci. 2000. V. 465. P. 51.
33. Hei M.J., Chen H.B., Yi J. et al. // Surf. Sci. 1998. V. 417. P. 82.

34. Zeigarnik A.V., Valdés-Pérez R.E., Myatkovskaya O.N. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 10578.
35. Зейгарник А.В., Мятковская О.Н. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. С. 464.
36. Gislason J., Xia W., Sellers H. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 767.
37. Shen B., Chen X., Fan K., Deng J.-F. // Surf. Sci. 1998. V. 408. P. 128.
38. Zeigarnik A.V., Valdés-Pérez R.E., Egorova N.I. // Surf. Sci. 2001. V. 487. P. 146.
39. Зейгарник А.В., Кэллахан К., Датта Р. и др. // Кинетика и катализ. В печати.
40. Azizian S., Iloukhani H. // Surf. Rev. Lett. 2003. V. 10. P. 585.
41. Azizian S., Gopal F. // Langmuir. 2001. V. 17. P. 583.
42. Azizian S., Gopal F. // Ibid. 2000. V. 16. P. 8095.
43. Azizian S., Gopal F. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2000. V. 153. P. 191.
44. Wang G., Zhao Y., Cai Z. et al. // Surf. Sci. 2000. V. 465. P. 51.
45. Aghalayam P., Park Y.K., Vlachos D.G. // AIChE. J. 2000. V. 46. P. 2017.
46. Park Y.K., Aghalayam P., Vlachos D.G. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 8101.
47. Gopal F., Azizian S. // J. Mol. Catal. A. Chem. 1998. V. 136. P. 169.
48. Gislason J., Xia W., Sellers H. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 767.
49. Callaghan C., Fishtik I., Datta R. et al. // Surf. Sci. 2003. V. 541. P. 21.
50. Fishtik I., Datta R. // Ibid. 2002. V. 512. P. 229.
51. Aghalayam P., Park Y.K., Fernandes N. et al. // J. Catal. 2003. V. 213. P. 23.
52. Deshmukh S.R., Mhadeshwar A.B., Vlachos D.G. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 6153.
53. Кузьмин И.В., Зейгарник А.В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. С. 595.
54. Mhadeshwar A.B., Vlachos D.G. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 15246.
55. Morse P.M. // Phys. Rev. 1929. V. 34. P. 57.
56. Shustorovich E., Zeigarnik A.V. // Surf. Sci. 2003. V. 527. P. 137.
57. Shustorovich E. // Russ. J. Phys. Chem. 1994. V. 68. P. 1996.
58. Barth J.V. // Surf. Sci. Rep. 2000. V. 40. P. 75.
59. Yamagishi S., Jenkins S.J., King D.A. // Surf. Sci. 2003. V. 534. P. 12.
60. Cipriani G., Loffreda D., Dal Corso A. et al. // Ibid. 2002. V. 501. P. 182.
61. Baranov S.P., Abramova L.A., Zeigarnik A.V., Shustorovich E. // Surf. Sci. 2004. V. 555. P. 20.
62. Li W.-X., Stampfl C., Scheffer M. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 075407.
63. Xu Y., Mavrikakis M. // Surf. Sci. 2001. V. 494. P. 131.
64. Wang Y.W., Jia L., Wang W., Fan K. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 3662.
65. Siegbahn P.E.M., Wahlgren U. // Int. J. Quant. Chem. 1992. V. 42. P. 1149.
66. Lynch M., Hu P. // Surf. Sci. 2000. V. 548. P. 1.
67. Jacob T., Muller R.P., Goddard W.A. III // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 9465.
68. Volpilhac G., Busnengo H.F., Dong W., Salin A. // Surf. Sci. 2003. V. 544. P. 329.
69. Mavrikakis M., Rempel J., Greeley J., Hansen L.B., Nørskov J.K. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 6737.
70. Kreckelberg W.P., Greeley J., Mavrikakis M. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 987.
71. Feibelman P.J. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 2327.
72. Stuckless J.T., Wartnaby C.E., Al-Sarrat N. et al. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 2012.
73. Jacob T., Muller R.P., Goddard W.A. III. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 9465.
74. Campbell C.T. // Surf. Sci. 1986. V. 173. P. L641.
75. Xu Y., Mavrikakis M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 107. P. 9298.
76. Sellers H. // Surf. Sci. 2003. V. 524. P. 29.
77. Zeigarnik A.V., Abramova L.A., Baranov S.P., Shustorovich E. // Ibid. 2003. V. 541. P. 76, 2004. V. 548. P. 342.
78. Baros R.B., Garcia A.R., Ilharco L.M. // Surf. Sci. 2004. V. 572. P. 277.
79. Siegbahn P.E.M., Wahlgren U. // Metal-Surface Reaction Energetics: Theory and Applications to Heterogeneous Catalysis, Chemisorption, and Surface Diffusion / Ed. by E. Shustorovich, N.Y.: VCH, 1991. P. 1.
80. Shustorovich E. // Catal. Lett. 1990. V. 7. P. 107.
81. Shustorovich E. // Surf. Sci. 1991. V. 248. P. 359.
82. Shustorovich E., Bell A. // J. Catal. 1988. V. 113. P. 341.
83. Bell A., Shustorovich E. // Ibid. 1990. V. 121. P. 1.
84. Feibelman P.J., Hammer B., Nørskov J.K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 4018.
85. Christoffersen E., Stolze P., Nørskov J.K. // Surf. Sci. 2002. V. 505. P. 200.
86. Sautet P., Rose M.K., Dunphy J.C. et al. // Surf. Sci. 2000. V. 453. P. 23.
87. Zhu J.F., Kinne M., Fuhrmann T. et al. // Ibid. 2003. V. 529. P. 384.
88. Zhu P., Shimada T., Kondoh H. et al. // Ibid. 2004. V. 565. P. 232.
89. Grinberg I., Yordshahyan Y., Rappe A.M. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 2264.
90. Ample F., Clotet A., Ricart J.M. // Surf. Sci. 2004. V. 558. P. 111.
91. Gil A., Clotet A., Ricart J.M., Kresse G., Garcia-Hernandez M., Rosch N., Sautet // Ibid. 2003. V. 530. P. 71.
92. Orita H., Itoh N., Inada Y. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 384. P. 271.
93. Doll K. // Surf. Sci. 2004. V. 573. P. 464.
94. Yeo Y.Y., Vatuone L., King D.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 392.
95. Ertl G., Neumann M., Streit K.M. // Surf. Sci. 1977. V. 64. P. 393.
96. McEwen J.-S., Payne S.H., Kreuzer H.J. et al. // Ibid. 2003. V. 545. P. 47.
97. Geschke D., Bastug T., Jacob T. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 235411.
98. Sexton B.A., Hughes A.E. // Surf. Sci. 1984. V. 140. P. 227.

99. *Solymosi F., Berk A., Tapnoczy T.I.* // *Ibid.* 1984. V. 141. P. 553.
100. *Fujimoto G.T., Selwyn G.S., Kelser J.T., Lin M.C.* // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. P. 1906.
101. *Anton A.B., Cadogan D.C.* // *Surf. Sci.* 1990. V. 239. P. L548.
102. *Bange K., Madey T.E., Sass J.K., Stuve E.M.* // *Ibid.* 1987. V. 183. P. 334.
103. *Thiel P.A., Madey T.E.* // *Surf. Sci. Rep.* 1987. V. 7. P. 211.
104. *Stulen R.H., Thiel P.A.* // *Surf. Sci.* 1985. V. 157. P. 99.
105. *Madey T.E., Netzer F.P.* // *Ibid.* 1982. V. 117. P. 549.
106. *Campbell C.T., Daube K.A.* // *J. Catal.* 1987. V. 104. P. 109.
107. *Ertl. G.* // *The Nature of the Surface Chemical Bond* / Ed. by G. Ertl. Amsterdam: North-Holland, 1979.
108. *Gland J.L., Sexton B.A., Fischer G.B.* // *Surf. Sci.* 1980. V. 95. P. 587.
109. *Niewenhuis B.E.* // *Ibid.* 1981. V. 105. P. 505.
110. *Dubois L.H., Nuzzo R.G.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1992. V. 43. P. 437.
111. *Klauber C., Alvey M.D., Yates J.T., Jr.* // *Surf. Sci.* 1985. V. 154. P. 139.
112. *Tsai W., Vajo J.J., Weinberg W.H.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 4926.
113. *Vajo J.J., Tsai W., Weinberg W.H.* // *Ibid.* 1985. V. 89. P. 3243.
114. *Outka D.A., Madix R.J.* // *Surf. Sci.* 1987. V. 181. P. 361.
115. *Outka D.A., Madix R.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 1708.
116. *Patrino E.M., Paredas Olivera P., Sellers H.* // *Surf. Sci.* 1994. V. 306. P. 447.
117. *Shustorovich E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 6479.
118. *Abramova L.A., Zeigarnik A.V., Baranov S.P., Shustorovich E.* // *Surf. Sci.* 2004. V. 563. P. 45.
119. *Shustorovich E., Bell A.T.* // *Ibid.* 1991. V. 248. P. 359.
120. *Shustorovich E., Bell A.T.* // *Ibid.* 1991. V. 259. P. L791.
121. *Shustorovich E., Bell A.T.* // *Ibid.* 1991. V. 253. P. 386.
122. *Paredas Olivera P., Patrino E.M., Sellers H.* // *Ibid.* 1995. V. 327. P. 330.
123. *Shustorovich E., Bell A.T.* // *Surf. Sci.* 1992. V. 268. P. 397.
124. *Campbell C.T., Sun Y.-K., Weinberg W.H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 179. P. 53.
125. *Beebe T.P., Jr., Goodman D.W., Kay B.D., Yates J.T.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 2305.
126. *Lee M.B., Yang Q.Y., Tang S.L., Ceyer S.T.* // *Ibid.* 1986. V. 85. P. 1693.
127. *Lee M.B., Yang Q.Y., Ceyer S.T.* // *Ibid.* 1987. V. 87. P. 2724.
128. *Beckerle J.D., Jonhnson A.D., Yang Q.Y., Ceyer S.T.* // *Ibid.* 1989. V. 91. P. 5756.
129. *Schoofs G.R., Arumainayagam C.R., McMaster M.C., Madix R.J.* // *Surf. Sci.* 1989. V. 215. P. 1.
130. *Klier K., Hess J.S., Herman R.G.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 4033.
131. *Goodman D.W., Peebles D.E., White J.M.* // *Surf. Sci.* 1984. V. 140. P. L239.
132. *Ertl G.* // *Catalysis – Science and Technology* / Ed. by J.R. Anderson and M. Boudart. Berlin: Springer, 1983. V. 4. Chapter 3.
133. *Root T.W., Schmidt L.D., Fisher G.B.* // *Surf. Sci.* 1983. V. 30. P. 134.
134. *Comrie C.M., Weinberg W.H., Lambert R.M.* // *Ibid.* 1976. V. 57. P. 619.
135. *Brønsted N.* // *Chem. Rev.* 1928. V. 5. P. 231.
136. *Evans M.G., Polanyi N.P.* // *Trans. Faraday Soc.* 1936. V. 32. P. 1333.
137. *Michaelides A., Liu Z.-P., Zhang C.J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 3704.
138. *Van Santen R.A., Niemantsverdriet J.W.* *Chemical Kinetics and Catalysis*. N.Y.: Plenum Press, 1995.
139. *Bjorgum E., Chen D., Bakken M.G., Christensen K.O., Holman A., Lytken O., Chorkendorff I.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 2360.
140. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / Ed. by D.R. Lide, 75th ed. Boca Raton: CRC Press, 1995. P. 9.
141. *Lange's Handbook of Chemistry*. / Ed. by J.A. Dean, 14th Edition, N.Y.: McGraw-Hill, 1992. P. 4.31.
142. *Tysoe W.T., Nyberg G.L., Lambert R.M.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 1960.
143. *Ge Q., Neurock M.* // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 358. P. 377.
144. *Stacchiola D., Burkholder L., Tysoe W.T.* // *Surf. Sci.* 2002. V. 511. P. 215.
145. *Windham R.G., Bartram M.E., Koel B.E.* // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 2862.
146. *Kubota J., Ichihara S., Kondo J.N. et al.* // *Surf. Sci.* 1996. V. 357–358. P. 634.
147. *Zhou X.L., Zhu X.-Y., White J.M.* // *Ibid.* 1988. V. 193. P. 387.
148. *Teplyakov A.V., Gurevich A.B., Yang M.X. et al.* // *Ibid.* 1998. V. 396. P. 340.
149. *Huang W.X., White J.M.* // *Ibid.* 2002. V. 513. P. 399.
150. *Davis K.A., Goodman D.W.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 8557.
151. *Clotet A., Pacchioni G.* // *Surf. Sci.* 1996. V. 346. P. 91.
152. *Tysoe W.T., Nyberg G.L., Lambert R.M.* // *Ibid.* 1983. V. 135. P. 128.
153. *Cerny S.* // *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*. / Ed. by D.A. King and D.P. Woodruff. N.Y.: Elsevier, 1983. V. 2. P. 42, 43, 51, 52.
154. *Shustorovich E.* // *Surf. Sci.* 1987. V. 181. P. L205.
155. *Sparks S.C., Szabo A., Szulczewski G.J. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 8315.
156. *Wu G., Stacchiola, Collins M., Tysoe W.T.* // *Surf. Rev. Lett.* 2000. V. 7. P. 271.
157. *Abbas N.M., Madix R.J.* // *Appl. Surf. Sci.* 1981. V. 7. P. 241.
158. *Avery N.R., Weinberg W.H., Anton A.B., Toby B.H.* // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 51. P. 682.
159. *Zhao H., Kim J., Koel B.E.* // *Surf. Sci.* 2003. V. 538. P. 147.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

АНАЛИЗ ПРИБЛИЖЕНИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВКЛАДА В ЭНЕРГИЮ ГИББСА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ

© 2006 г. В. А. Андреев, А. Ю. Власов, Н. А. Смирнова

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: smirnova@nonel.pu.ru

Поступила в редакцию 12.01.2005 г.

Обсуждены приближения для электростатического вклада в энергию Гиббса мицеллообразования (рассмотрение их проводится в связи с задачей описания влияния солевой добавки на агрегацию в водных растворах ионных поверхностно-активных веществ). Проанализированы известные в литературе приближенные решения уравнения Пуассона–Больцмана для искривленных заряженных поверхностей (сфер и цилиндров) в присутствии электролита. Предложена оценка электростатической энергии Гиббса, полученная из выражения Митчелла и Нинхэма для поверхностного электрического потенциала. Зависимости оценок энергии Гиббса от радиуса поверхности и поверхностной плотности заряда сопоставлены с результатами точного численного решения уравнения Пуассона–Больцмана для сфер и цилиндров в широком диапазоне концентрации фоновой соли. Даны рекомендации по выбору приближения для оценки электростатического вклада с учетом размера и формы мицелл, ионной силы раствора и зарядовой плотности мицеллярной поверхности. Два приближения, дающих лучшее описание точного решения во всем диапазоне рассмотренных условий, использованы в рамках молекулярно-термодинамической модели агрегации для расчета критической концентрации мицеллообразования и размера агрегатов в зависимости от содержания соли в водных растворах додецилсульфата натрия.

Добавка соли к водному раствору ионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) оказывает значительное влияние на физико-химические свойства этой системы: меняется поверхностное натяжение, вязкость, стабильность мицелл и др. Это создает дополнительную возможность управлять термодинамическими, структурными и реологическими свойствами растворов ионных ПАВ путем изменения природы и концентрации солевой добавки. Благодаря этому водно-солевые растворы ПАВ имеют широкий круг приложений: в технологии нефтедобычи в качестве жидкостей для гидроразрыва (fracturing fluids); как жидкости, снижающие гидравлическое давление в магистральных трубопроводах (drag-reducing fluids); при производстве моющих и косметических средств и др. [1].

Актуальна задача развития молекулярно-статистических моделей, последовательно учитывающих влияние соли на агрегативное поведение растворов ПАВ. Представляют интерес также упрощенные полупеномонологические подходы, направленные на прикладные расчеты термодинамических и структурных характеристик мицеллярных растворов с добавками соли. Успешными в установлении связей между молекулярной архитектурой ПАВ, составом раствора и агрегативным поведением оказались модели, опирающиеся на квазихимический подход и представляющие энергию Гиббса мицеллообразования в виде суммы

нескольких вкладов, каждый из которых связан с определенными физическими явлениями при переносе молекул ПАВ из растворителя в мицеллу [2–5].

Одним из важнейших для растворов ионных ПАВ является электростатический вклад. Он сильно зависит от концентрации электролита и весьма чувствителен к форме и размеру мицелл. Достаточно точная оценка этого вклада необходима для адекватного описания влияния соли на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), форму и размер мицелл. Оценка электростатической составляющей энергии Гиббса мицеллы основана на решении уравнения Пуассона–Больцмана для искривленных поверхностей, причем наиболее часто рассматриваются сферы и цилиндры. Аналитического решения этого уравнения для искривленных поверхностей не существует [6], и в моделях агрегации используют различные приближенные решения [7–13]. Систематический анализ точности и области применимости приближений ранее не проводился. В настоящей работе выполнены расчеты вклада электростатических взаимодействий в энергию Гиббса мицеллообразования на основе известных в литературе приближений, а также с использованием полученного точного численного решения уравнения Пуассона–Больцмана для сфер и цилиндров разного размера и зарядовой плотности при разном содержании электролита. Оценен также отклик ККМ и размера мицелл на ионную силу раствора в разных

приближениях. Предложена модификация алгоритма расчета электростатической энергии Гиббса на основе приближенного решения [11], хорошо работающая для сфер и цилиндров, как при малых, так и при значительных зарядовых плотностях.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для изучения свойств водно-солевых растворов ПАВ в данной работе использован вариант квазихимической модели мицеллообразования [2], основанный на приближении идеально ассоциированной смеси. Энергия Гиббса мицеллообразования в этой модели представляется суммой следующих вкладов: переноса углеводородного хвоста молекулы ПАВ из водного окружения в ядро мицеллы (гидрофобный вклад), деформации углеводородных хвостов в ядре мицеллы, создания частично экранированной полярными головами поверхности раздела углеводородное ядро–вода, стерических взаимодействий полярных голов на поверхности мицеллы, электростатических взаимодействий в двойном электрическом слое вокруг мицеллы.

Учитывается образование мицелл двух типов: сферических и стержнеобразных. Стержнеобразные мицеллы моделируются сфероцилиндром, состоящим из двух полусферических окончаний и центральной цилиндрической части; радиусы окончаний и центральной части изменяются независимо [3]. Молекулярными параметрами модели являются: эффективная площадь полярной головы (a^{eff}), наименьшее расстояние от центра противоиона до поверхности ядра мицеллы (δ), количество атомов углерода в углеводородном хвосте (n_C).

Запишем уравнение Пуассона–Больцмана в безразмерных переменных для сферической или цилиндрической мицеллы в растворе 1 : 1 электролита [14]

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{m}{x} \frac{dy}{dx} = \text{sh } y, \quad (1)$$

где $m = 2$ для сферы и $m = 1$ для цилиндра, $y = e_0 \Psi / kT$, Ψ – электрический потенциал, e_0 – положительный элементарный заряд, k – постоянная Больцмана, T – температура, $x = kr$, r – радиальная координата, $\kappa = \left(\frac{2e_0^2 \rho_0}{\epsilon \epsilon_0 k T} \right)^{1/2}$ – обратная длина Де-

бая, $\rho_0 = 10^3 N_A c_{\text{эл}}$, N_A – постоянная Авогадро, $c_{\text{эл}}$ – молярная концентрация электролита, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная. Диффузная часть двойного электрического слоя вокруг мицеллы начинается с расстояния R от ее центра. Заряд полярных голов предполагается равномерно распределенным с плотностью σ по поверхности соответствующей геометрии и радиуса R . Граничные условия при решении уравнения (1) следующие:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_0} = -\frac{\sigma e_0}{\kappa \epsilon \epsilon_0 k T} = -s, \quad \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=\infty} = 0, \\ y|_{x=\infty} = 0,$$

где $x_0 = \kappa R$. Первое граничное условие – это закон Гаусса, второе – условие электронейтральности системы в целом, третье – выбор начала отсчета потенциала.

Первый интеграл уравнения (1) определяет связь поверхностного электрического потенциала y_0 и поверхностной плотности заряда σ , что позволяет рассчитать электростатическую энергию Гиббса (отнесенную к одному поверхностному заряду), используя формулу [8, 15]

$$g_{\text{el}} = \frac{kT}{s} \int_0^s y_0(s') ds'. \quad (2)$$

Аналитически первый интеграл уравнения (1) для сфер и цилиндров не может быть получен [6], и его находят или приближенно, или численно. Обычный способ нахождения приближенного аналитического выражения для первого интеграла (1) состоит в использовании точного выражения для плоскости и затем последовательном внесении поправок, учитывающих кривизну агрегата [7–13].

В первом приближении производную dy/dx на определенном расстоянии от искривленной поверхности агрегата приравнивают ее значению на таком же расстоянии от плоской поверхности [7–9]. В работе [10] первое приближение учета кривизны строится несколько иначе: полагают, что отношение $(dy/dx) : (dy/dx)_{x=x_0}$ для любого расстояния от искривленной поверхности совпадает со значением этого отношения для плоскости. Подстановка явного выражения для dy/dx в дифференциальное уравнение (1) позволяет получить его первый интеграл в квадратурах. В приближениях второго порядка производную dy/dx уравнения (1) оценивают с использованием первого интеграла, полученного в рамках приближения первого порядка [8, 11]. Не во всех приближениях из зависимости $y_0(s)$ можно аналитически вычислить g_{el} по формуле (2). Поэтому приходится принимать дополнительные приближения [7, 11] или привлекать численные процедуры [10, 12].

Приведем конечные выражения для электростатической энергии Гиббса, полученной на основе различных приближений [7–12]:

1. Линеаризованное уравнение Пуассона–Больцмана приводит к следующим оценкам электростатической энергии Гиббса (уравнения (A1) и (A3) работы [12])

$$\frac{g_{el}}{kT} = \frac{s}{2} \frac{x_0}{1+x_0} - \text{для сфер,}$$

$$\frac{g_{el}}{kT} = \frac{s K_0(x_0)}{2 K_1(x_0)} - \text{для цилиндров,}$$

где K_0 и K_1 – модифицированные функции Бесселя второго рода нулевого и первого порядка соответственно.

2. Приближение первого порядка, полученное Эвансом и Нинхэмом в [7] (формула (11))

$$\frac{g_{el}}{kT} = 2 \ln[s/2 + (1 + (s/2)^2)^{1/2}] + \frac{4}{s} [1 - (1 + (s/2)^2)^{1/2}] - \frac{4m}{x_0 s} \ln \left[\frac{1}{2} (1 + (1 + (s/2)^2)^{1/2}) \right].$$

3. Приближение первого порядка, полученное Эвансом и соавт. в [9] (формула (A11))

$$\begin{aligned} \frac{g_{el}}{kT} = & 2 \operatorname{arccch}(z) - 2 \left(\frac{z+1}{z-1} \right)^{1/2} + \frac{8}{s} \left(1 + \frac{m}{x_0} \right)^{1/2} - \\ & - \frac{8m}{x_0 s} \left\{ \ln \left[(z+1)^{1/2} + \frac{s}{2(z-1)^{1/2}} \right] - \right. \\ & \left. - \ln \left[\sqrt{2} + \left(2 + \frac{2m}{x_0} \right)^{1/2} \right] \right\}, \end{aligned}$$

$$\text{где } z = \left(\left(1 + \frac{m}{x_0} \right)^2 + \frac{s^2}{4} \right)^{1/2} - \frac{m}{x_0}.$$

4. Приближение второго порядка, полученное Митчеллом и Нинхэмом в работе [11] (формула (A14))

$$\begin{aligned} \frac{g_{el}}{kT} = & 2 \ln[s/2 + (1 + (s/2)^2)^{1/2}] + \\ & + \frac{4}{s} [1 - (1 + (s/2)^2)^{1/2}] - \\ & - \frac{4m}{x_0 s} \ln \left[\frac{1}{2} (1 + (1 + (s/2)^2)^{1/2}) \right] + \\ & + \frac{m^2}{x_0^2} \left[\frac{1}{s} - \frac{8}{s^3} + \frac{8}{s^3 (1 + (s/2)^2)^{1/2}} \right] - \\ & - \frac{2m(m-1)}{x_0^2 s} D_1 \left(\ln \left[\frac{1}{2} (1 + (1 + (s/2)^2)^{1/2}) \right] \right), \end{aligned}$$

$$\text{где } D_1(u) = \int_0^u \frac{t dt}{e^t - 1}.$$

5. На основании той же зависимости $y_0(s)$ второго порядка, что была использована при получении приближения 4 в работе [11] (формула (A10)), можно предложить другой способ расчета g_{el} . А именно: проинтегрируем (2) по частям, а затем используем явную зависимость $s(y_0)$

$$\begin{aligned} & 16 \operatorname{sh}^2(y_0/4) \left[\operatorname{ch}^2(y_0/4) + \frac{m}{x_0} \right] + \\ & + \frac{16m(m-1)}{x_0^2} \ln[\operatorname{ch}(y_0/4)] = s^2, \end{aligned} \quad (3)$$

тогда получим

$$\begin{aligned} \frac{g_{el}}{kT} &= y_0 - \int_0^{y_0} s dy'_0 = \\ &= y_0 - \int_0^{y_0} \left(16 \operatorname{sh}^2(y'_0/4) \left[\operatorname{ch}^2(y'_0/4) + \frac{m}{x_0} \right] + \right. \\ & \quad \left. + \frac{16m(m-1)}{x_0^2} \ln[\operatorname{ch}(y'_0/4)] \right)^{1/2} dy'_0, \end{aligned}$$

где интеграл правой части вычисляется численно, а y_0 определяется решением уравнения (3). Следует отметить, что для $m = 1$ этот подход совпадает с подходом 3, который является аналитическим.

6. Таким же образом можно получить g_{el} на основании зависимости $y_0(s)$ первого порядка, предложенной Ошимой и соавт. для сфер в [8] (уравнение (18)) и аналогичной зависимости для цилиндров [12] (уравнение (20))

$$\begin{aligned} \frac{g_{el}}{kT} &= y_0 - \int_0^{y_0} s dy'_0 = y_0 - \frac{1}{s} \left[4 \operatorname{ch}(y_0/2) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{8m}{x_0} \ln[\operatorname{ch}(y_0/4)] - 4 \right], \end{aligned}$$

где y_0 является решением следующего уравнения

$$2 \operatorname{sh}(y_0/2) + \frac{2m}{x_0} \operatorname{th}(y_0/4) = s.$$

Этот подход, по сути, совпадает с подходом, использованным в работе [12], но является более экономичным по сравнению с прямым численным интегрированием (2), использованным в [12].

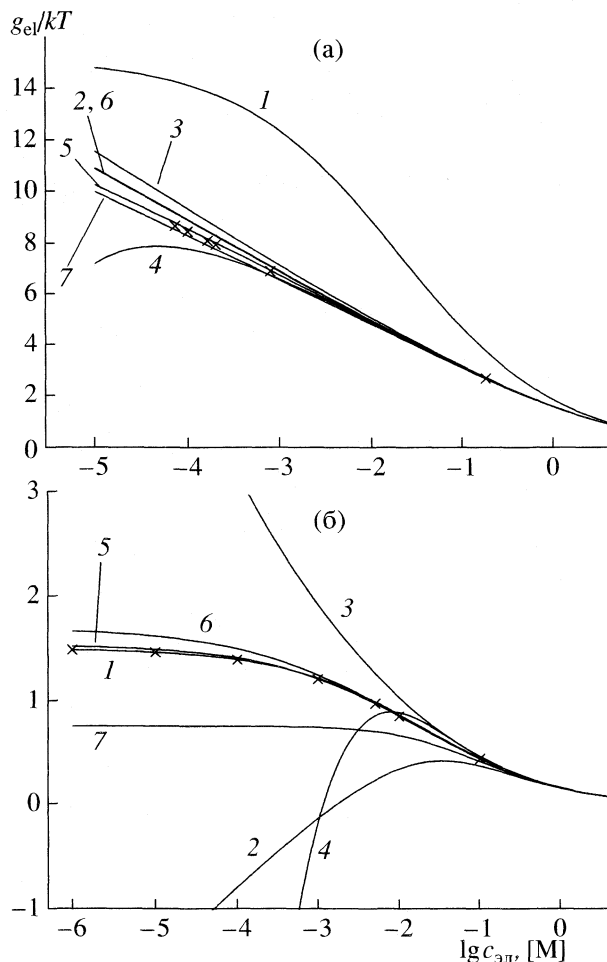


Рис. 1. Зависимости электростатической энергии Гиббса от содержания электролита для двух сферических поверхностей с радиусом 2.15 нм и разной плотностью заряда: 0.25 (а) и 0.025 Кл/м² (б). Точки – численное решение, линии 1–7 – соответствующее приближенное решение (1–7 см. текст).

7. Приближение первого порядка, полученное Хайтером в [10] (формула (13))

$$\frac{g_{el}}{kT} = y_0 - \frac{4}{x_0 s} \left\{ (m^2 + 4w^2)^{1/2} - (m^2 + 4x_0^2)^{1/2} + m \ln \left[\frac{w^2(m + (m^2 + 4x_0^2)^{1/2})}{x_0^2(m + (m^2 + 4w^2)^{1/2})} \right] \right\},$$

где $w = \frac{x_0 [\text{ch}(y_0/2) + 1]}{2}$ и y_0 определяется из уравнения

$$4 \text{sh}^2(y_0/2) + \frac{4ms \text{ch}(y_0/2) - 1}{x_0 \text{sh}(y_0/2)} = s^2.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты зависимости электростатической энергии Гиббса мицеллообразования от содержания электролита выполнены на основании приведенных подходов, а также путем численного решения уравнения (1). Изучались мицеллярные поверхности сферической и цилиндрической геометрии в диапазоне плотностей заряда 0.012–0.25 Кл/м² и 0.018–0.38 Кл/м² соответственно. Радиус поверхностей R изменялся от 0.6 до 2.15 нм, концентрация электролита составляла от 10^{-5} до 4 М. Таким образом, охватывается диапазон радиусов, плотностей заряда и содержания электролита, характерный для растворов ионных ПАВ с длиной углеводородного радикала n_C примерно от 8 до 16.

В используемой модели величина R складывается из двух составляющих: радиуса углеводородного ядра мицеллы $R_{\text{ядро}}$ и величины δ , учитывающей суммарный эффективный размер полярных голов ПАВ и противоионов. Плотность заряда на поверхности радиуса R может быть выражена через эти величины с использованием условия упаковки углеводородных хвостов в ядре мицеллы

$$\sigma = \frac{qR_{\text{ядро}}}{(m+1)v_s} \left(\frac{R_{\text{ядро}}}{R_{\text{ядро}} + \delta} \right)^m, \quad (4)$$

где q – средний эффективный заряд поверхности, приходящийся на одну молекулу ПАВ, v_s – объем углеводородного хвоста ПАВ.

Пример влияния плотности заряда σ на зависимость g_{el} от концентрации электролита представлен на рисунках 1а и 1б для случая сферической мицеллы с радиусом $R = 2.15$ нм. Данный радиус соответствует мицелле с числом агрегации 91, $n_C = 16$ и $\delta = 0$. Плотности заряда поверхностей на рис. 1а, б получены для $q = e_0$ и $q = 0.1e_0$ соответственно. Для поверхности с высокой плотностью заряда (рис. 1а) все подходы, кроме 1 и 4, дают хорошее приближение к точному решению, причем наиболее точны приближения 5 и 7. При уменьшении плотности заряда (рис. 1б) подходы 5 и 6 по-прежнему удовлетворительно описывают точное решение. Подходы 2 и 4 при низком содержании электролита начинают неправильно предсказывать даже знак g_{el} . Подход 1, основанный на линеаризованном уравнении Пуассона–Больцмана, хорошо работает, как и следовало ожидать, при достаточно низких плотностях заряда (а, следовательно, и низких потенциалах), когда справедлива линеаризация. Такие низкие значения плотности заряда, как на рис. 1б, могут наблюдаться, например, для смешанных мицелл, образованных противоположно заряженными ионами ПАВ, или для мицелл, заряд которых сильно экранирован специфически адсорбированными на поверхности противоионами. К уменьшению плотности заряда на поверхности может также вести, в соответствии с (4), уменьшение радиуса мицеллярного ядра $R_{\text{ядро}}$

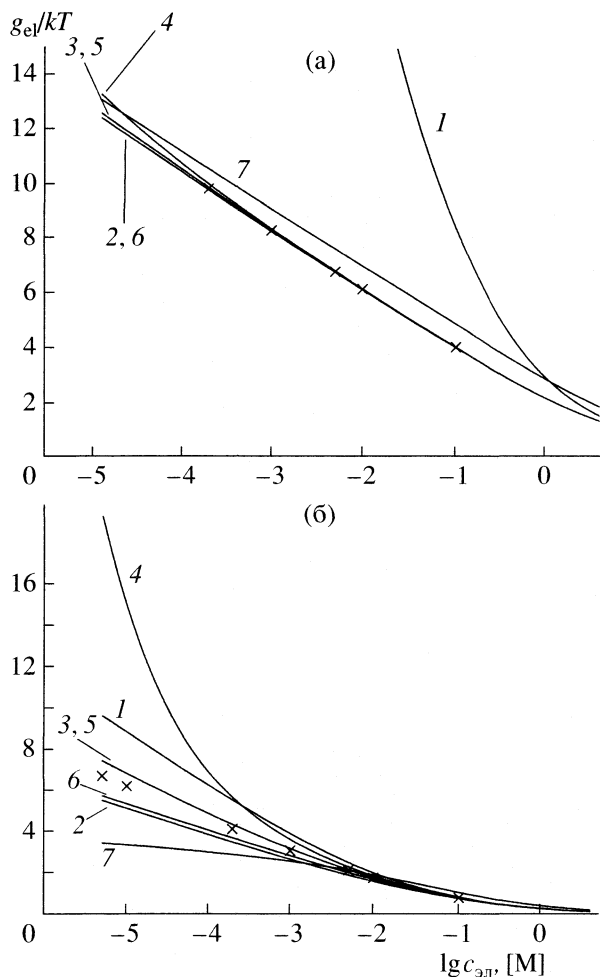


Рис. 2. Зависимости электростатической энергии Гиббса от содержания электролита для двух цилиндрических поверхностей с радиусом 2.15 нм и разной плотностью заряда: 0.38 (а) и 0.038 Кл/м² (б). Точки – численное решение, линии 1–7 – соответствующее приближенное решение (1–7 см. текст).

и увеличение δ . Уменьшение n_c , а, следовательно, и v_s , при фиксированных величинах $R_{\text{ядро}}$ и δ , напротив, ведет к росту плотности заряда.

Влияние радиуса R на g_{el} проявляется не только через изменение σ , но и непосредственно (через величину x_0). Это влияние можно проследить, если изменять R при фиксированной плотности заряда. Тогда, при уменьшении радиуса от рассмотренной величины $R = 2.15$ нм, адекватное описание точного решения достигается, как и в случае уменьшения плотности заряда, приближениями 1, 5 и 6. Таким образом, удовлетворительное описание зависимости g_{el} от концентрации электролита для сферической мицеллы в широком диапазоне радиусов и плотностей заряда достигается только приближениями 5 и 6. Подход 5 является более точным, но требует выполнения численного интегрирования, тогда как 6 сочетает простоту использования и точность описания.

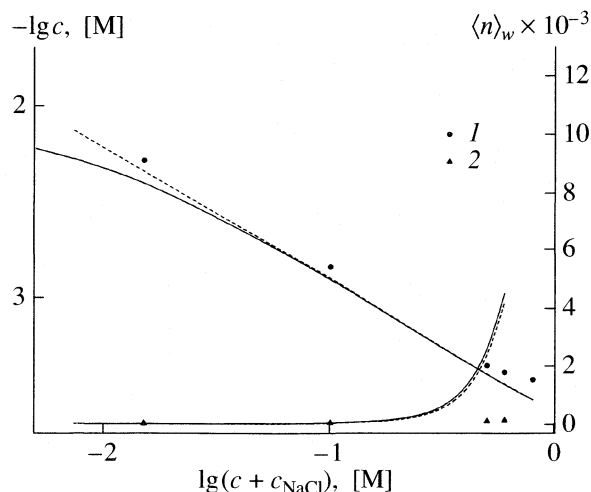


Рис. 3. Зависимости ККМ (c) и средневесовых чисел агрегации $\langle n \rangle_w$ при ККМ от содержания электролита для системы SDS + NaCl + H₂O при 298.15 К. Пунктирные линии – расчет согласно подходу 5, сплошные линии – расчет с использованием подхода 6, 1 – экспериментальные данные для ККМ и 2 – для средних чисел агрегации [16].

Результаты расчетов для цилиндрической мицеллярной поверхности с тем же радиусом 2.15 нм и теми же значениями $q = e_0$ и $q = 0.1e_0$, что рассмотрены выше для сферических мицелл, представлены на рис. 2а, б. Из уравнения (4) следует, что при равных q , $R_{\text{ядро}}$, v_s и δ плотность заряда на цилиндре выше, чем на сфере. При одинаковой плотности заряда потенциал на поверхности цилиндра также выше, чем на поверхности сферы. Для поверхности с высокой плотностью заряда (рис. 2а) все подходы, кроме подходов 1 и 7, дают хорошее описание точного решения. В случае поверхности с низкой плотностью заряда (рис. 2б) наилучшее описание в равной степени дают приближения 3 (для цилиндров совпадает с 5) и 6. Уменьшение радиуса R при фиксированной плотности заряда σ приводит к тому, что точное решение по-прежнему удовлетворительно описывается приближениями 3 и 6, а при достаточно малом радиусе также и приближением 1. Таким образом, в случае цилиндрической мицеллы в рассмотренном интервале плотностей заряда и радиусов, только приближения 3 и 6 обеспечивают хорошее описание численного решения. Эти приближения являются сопоставимыми по точности, но приближение 3 полностью аналитическое, а приближение 6 требует численного решения нелинейного уравнения.

Наиболее точные приближения для электростатической составляющей энергии Гиббса мицеллообразования 5 и 6 были использованы в рамках молекулярно-термодинамической модели мицеллообразования [2] для расчета ККМ и средневесовых чисел агрегации (при ККМ) в водном

растворе NaCl и додецилсульфата натрия (SDS) при 298.15 К (рис. 3). Молекулярные параметры для SDS: $\delta = 0.545$ нм, $a^{\text{eff}} = 0.17$ нм², $n_c = 12$ [2]. Из рис. 3 видно, что модель позволяет количественно предсказывать влияние концентрации соли на ККМ для SDS, при этом выбор подхода для электростатического вклада (5 или 6) не оказывает существенного влияния на результаты. Средние числа агрегации модель сильно переоценивает, правильно предсказывая только тенденцию. Но и в этом случае результаты подходов 5 и 6 практически совпадают. Обнаруженные расхождения с экспериментом в данном случае, очевидно, обусловлены не погрешностями в оценке электростатического вклада при заданных параметрах мицеллярного агрегата (размеры, плотность заряда), а приближенным характером самой модели агрегации.

Таким образом, проделанные расчеты позволяют оценить точность и область применимости предложенных в литературе приближений для расчета электростатического вклада в энергию Гиббса мицеллообразования, а также рекомендовать некоторые модификации. По точности и простоте расчетов оптимальным является приближение 6, сформулированное в работах [8] и [12]. Безусловно, задача адекватного описания электростатического вклада в термодинамические характеристики мицеллообразования не сводится лишь к достаточно точному решению уравнения Пуассона–Больцмана для искривленных поверхностей с заданной плотностью заряда. Важно также правильно оценить плотность заряда, а на нее может влиять ряд факторов и, прежде всего, специфическая адсорбция противоионов. Роль этого эффекта, а также явления высаливания углеводородных цепей из водно-солевой среды будет обсуждена в следующем сообщении.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-33050), федеральной программой “Ведущие научные школы РФ” (проект НШ-676.2003.3) и фондом CRDF (проект RCO-1237B).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang J. // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2002. V. 7. P. 276.
2. Nagarajan R., Ruckenstein E. // *Langmuir*. 1991. V. 7. P. 2934.
3. Puvvada S., Blankschtein D. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 3710.
4. Heinld A., Kohler H.-H. // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 2464.
5. Eriksson J.C., Ljunggren S. // *Ibid.* 1990. V. 6. P. 895.
6. Hunter R.J. // *Foundations of Colloid Science*. N.Y.: Oxford University Press, 2001.
7. Evans D.F., Ninham B.W. // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. P. 5025.
8. Ohshima H., Healy T.W., White L.R. // *J. Coll. Int. Sci.* 1982. V. 90. P. 17.
9. Evans D.F., Mitchell D.J., Ninham B.W. // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 6344.
10. Hayter J.B. // *Langmuir*. 1992. V. 8. P. 2873.
11. Mitchell D.J., Ninham B.W. // *Ibid.* 1989. V. 5. P. 1121.
12. Shiloach A., Blankschtein D. // *Ibid.* 1998. V. 14. P. 1618.
13. Lekkerkerker H.N.W. // *Physica A*. 1989. V. 159. P. 319.
14. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. // *Modern Electrochemistry*. N. Y.: Plenum, 1970.
15. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. // *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Mineola, N.Y.: Dover, 1948.
16. Hayashi S., Ikeda S. // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. P. 744.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНОБОРАТА КАЛЬЦИЯ

© 2006 г. Н. Г. Черноруков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина,
Т. А. Быкова, А. В. Ершова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 13.01.2005 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования при 298.15 К кристаллического $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2$ (-4491.0 ± 3.5 кДж/моль). Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 7–304 К изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции этого соединения. Вычислена его стандартная энтропия (-887.1 ± 2.1 Дж/(моль К)) и функция Гиббса образования (-4226.5 ± 4.0 кДж/моль) при 298.15 К. Вычислены и проанализированы стандартные термодинамические функции реакций синтеза уранобората кальция.

Структурная информация о ураноборате кальция представлена в работе [1], в то время как результаты физико-химических и термодинамических исследований данного соединения в литературе отсутствуют.

Ураноборат кальция получали твердофазной реакцией оксида урана (VI), оксида бора и нитрата кальция [2]. Синтез проводили в платиновом тигле, в который помещали реакционную смесь в атомном соотношении $2\text{U} + 1\text{Ca} + 2\text{B}$. Смесь прокачивали при 850°C в течение 20 ч, подвергая ее диспергированию через каждые 5 ч.

Элементный анализ проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 ат. %. Результаты химического анализа $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2$ в пересчете на оксиды (%) приведены ниже:

Оксид	CaO	UO ₃	B ₂ O ₃
Найдено	8.0	82.0	10.0
Вычислено	8.04	81.98	9.98

По данным элементного анализа, состав полученного соединения отвечал формульной единице $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2$. Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0, FeK_α -излучение. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа [1], ураноборат кальция имеет псевдослоистое строение, атом кальция входит в состав слоя $[\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2]_{2\infty}^0$, содержащего полиэдры урана в форме пентагональных бипирамид, соединенных между собой по общему ребру в димеры U_2O_{12} , а также октаэдры UO_6 , которые совместно с димерами U_2O_{12} образуют цепи урановых полиэдров. Цепи объединены между собой октаэдрами UO_6 и треугольниками BO_3 в

форме димеров B_2O_5 . Атом кальция в составе слоя формирует свой координационный полиэдр в форме пентагональной бипирамиды из экваториальных атомов кислорода слоя, входящих в состав координационных полиэдров бора и урана того же слоя, и двух атомов кислорода прилежащих слоев. Все слои связаны между собой связями $\text{Ca}-\text{O}$, и структура в целом имеет каркасных характер. Индексирование рентгенограммы соединения в целях его фазовой идентификации было выполнено нами в моноклинных осях. Параметры моноклинной элементарной ячейки $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2$ оказались равными: $a = 16.510$ (3), $b = 8.171$ (2), $c = 6.581$ Å (1), $\beta = 97.0(1)^\circ$, что находится в соответствии со структурными данными [1].

ТЕРМОХИМИЯ УРАНОБОРАТА КАЛЬЦИЯ

Экспериментальный термохимический материал получен с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [3]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего ($V = 5$ см³), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего ($V = 40$ см³) с раствором хлороводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Ш-516. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Систематическую погрешность измерений оценивали в серии опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации “ос.ч.” в бидистиллированной воде. Энтальпия растворения KCl (0.2 М) составила $\Delta_r H^\circ(298) = 17.53 \pm 0.04$ кДж/моль. Суммарная погрешность определения энтальпий изу-

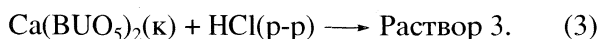
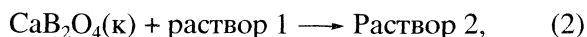
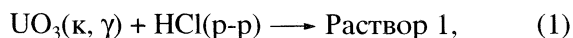
Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2$ в 11.6 М растворе хлороводородной кислоты при 298.15 К

№	m , г	$\Delta t_{\text{оп}}$, К	$\Delta t_{\text{н}}$, К	q , Дж	C_p , Дж/К	$-\Delta_r h^\circ(298)$, Дж	$-\Delta_r H^\circ(298)$, кДж/моль
1	0.10000	0.146	0.149	32.47	217.9	31.81	222.0
2	0.10100	0.144	0.148	32.41	219.0	31.54	217.9
3	0.10045	0.147	0.149	32.49	218.1	32.06	222.7

Обозначения: m – масса вещества; $\Delta t_{\text{оп}}$ – подъем температуры в результате химической реакции; $\Delta t_{\text{н}}$ – подъем температуры в результате пропускания электрического тока через нагреватель; q – количество электрической энергии, прошедшей через нагреватель; C_p – энергетический эквивалент калориметрической системы; $\Delta_r h^\circ(298)$ – стандартная энтальпия химической реакции в расчете на указанную навеску вещества.

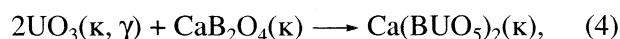
ченных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты определения энтальпии растворения $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2$ в 11.6 М водном растворе хлороводородной кислоты при 298.15 К. В качестве погрешности энтальпии растворения рассчитывали среднеквадратичные отклонения.

Для расчета стандартной энтальпии образования уранобората кальция была выбрана приведенная ниже термохимическая схема. При 298.15 К определяли энтальпии следующих реакций взаимодействия соединений с хлороводородной кислотой (11.6 М HCl) (табл. 2).



По данным [4, 5], комплексобразование в растворах 2 и 3 приводит к практически полному смещению равновесия реакций (2), (3) вправо с образованием борной кислоты и ионов кальция. Реакция (1) в условиях калориметрического опыта также идет до конца с образованием иона уранила в водно-кислотном растворе [6]. Поскольку атомные соотношения элементов в левых частях уравнений (1)–(3) одинаковы, полагали, что составы образующихся растворов 2 и 3 идентичны. С учетом этих замечаний вычитание суммы урав-

нений (1) и (2) из уравнения (3) приводит к схеме реакции:



энтальпия которой по закону Гесса равна:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_4^\circ(298) &= 2\Delta_r H_1^\circ(298) + \Delta_r H_2^\circ(298) - \\ &- \Delta_r H_3^\circ(298) = -12.2 \pm 1.7 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

По величине $\Delta_r H_4^\circ(298)$ и известным энтальпиям образования кристаллических $\text{UO}_3(\gamma)$ (-1223.8 ± 1.2) [7] и CaB_2O_4 (-2031.1 ± 1.5) [8] вычисляли стандартную энтальпию образования при 298.15 К кристаллического уранобората кальция: $\Delta_r H^\circ(298, \text{Ca}(\text{BUO}_5)_2, \kappa) = -4491.0 \pm 3.5$ кДж/моль.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ УРАНОБОРАТА КАЛЬЦИЯ

Для изучения температурной зависимости теплоемкости в области 7–304 К использовали полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр [9]. По результатам калибровок и проверок калориметра выявлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах находится в пределах 2%, при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.5% и становится равной 0.2% при $T > 40$ К. Разброс экспериментальных значений теплоемкости исследуемого вещества относительно усредняющей кривой в соответствующих областях температур не превышал погрешности измерений. Всего в 11 сериях получено 122 экспериментальных значений теплоемкости (C_p) уранобората кальция (табл. 3), которая монотонно возрастает в интервале 7–304 К, не проявляя видимых аномалий. Теплоемкость в интервале 0–7 К получена экстраполяцией экспериментальных данных по функции теплоемкости твердых тел Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T),$$

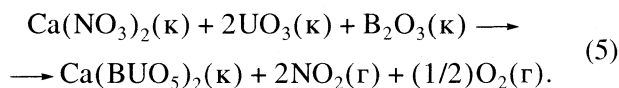
Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения соединений в водном растворе 11.6 М хлороводородной кислоты при 298.15 К (кДж/моль)

Реакция	$-\Delta_r H^\circ(298)$	$-\Delta_r H_{\text{ср}}^\circ$
(1)	71.0, 69.6, 70.0	70.2 ± 0.4
(2)	93.6, 91.1, 93.4	92.7 ± 0.8
(3)	222.0, 217.9, 222.7	220.9 ± 1.5

где D – символ функции Дебая, $n = 3$ и $\Theta_D = 109.56$ К – специально подобранные параметры. Коэффициенты в этом уравнении подбирали таким образом, чтобы оно описывало теплоемкость вещества в интервале 8–12 К с погрешностью, не превышающей 2%. Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии исследуемого вещества. Функцию Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости вещества для ряда температур приведены в табл. 4.

По абсолютным энтропиям уранобората кальция и соответствующих простых веществ ($41.59 \pm \pm 0.42$ Ca [8]; 5.86 ± 0.29 В [10]; 50.21 ± 0.17 U [11]; 205.037 ± 0.033 O₂ [7]) вычисляли стандартную энтропию образования исследуемого соединения при 298.15 К: $\Delta_f S^\circ(298, \text{Ca}(\text{BUO}_5)_2, \text{к}) = -887.1 \pm \pm 2.1$ Дж/(моль К). По этой величине и стандартной энтальпии образования вычисляли стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К уранобората кальция: $\Delta_f G^\circ(298, \text{Ca}(\text{BUO}_5)_2, \text{к}) = -4226.5 \pm 4.0$ кДж/моль.

По полученным нами и литературным данным [7, 8, 10, 11] вычисляли стандартные термодинамические функции реакции синтеза кристаллического уранобората кальция.



В расчетах принимали алгебраическую сумму теплоемкости реагентов $[\Delta(vC_p)]$ постоянной [12]:

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(298) + \Delta(vC_p)(T - 298.15),$$

$$\Delta_f S^\circ(T) = \Delta_f S^\circ(298) + \Delta(vC_p) \ln(T/298.15),$$

$$\Delta_f H_3^\circ(298) = 235.0 \pm 4.0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f S_3^\circ(298) = 430.1 \pm 2.2 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$\Delta_f G_3^\circ(298) = 107.0 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}.$$

Далее рассмотрим зависимость термодинамических функций реакции (5) от температуры, которые приведены в табл. 5 ($\Delta_f G_3^\circ = (228.59 - 0.4112T)$ кДж/моль). По полученному уравнению вычисляли температуру, начиная с которой термодинамически разрешена данная реакция синтеза: $T = 556 \pm 10$ К. С помощью высокотемпературной рентгенографии нами определены тем-

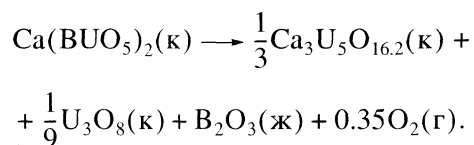
Таблица 3. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости кристаллического $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2$ (Дж/(моль К))

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
Серия 1		Серия 4		Серия 7	
6.60	0.1944	70.75	83.66	176.34	186.1
7.51	0.3864	72.78	86.50	179.61	188.2
8.72	0.9218	75.29	90.05	183.04	190.3
9.38	1.194	77.75	94.04	186.44	192.6
9.99	1.471	80.21	97.30	189.83	194.6
10.56	1.724	82.67	100.8	193.23	196.4
11.11	2.041	85.13	104.5	196.61	198.9
11.63	2.297	Серия 5		Серия 8	
12.12	2.610	78.38	95.39	200.22	209.6
12.75	2.933	81.03	97.53	200.92	201.5
Серия 2		83.44	100.3	203.79	211.9
12.62	2.868	85.80	103.1	204.33	203.4
13.18	3.239	88.16	106.3	207.69	204.9
13.93	3.715	90.51	109.3	211.03	207.0
14.66	4.218	92.85	112.2	214.35	209.0
15.37	4.782	95.19	115.4	217.66	210.9
16.08	5.339	97.52	118.1	220.95	212.2
16.78	5.938	99.85	120.9	224.23	214.6
17.48	6.584	102.76	124.2	Серия 9	
18.16	7.270	106.25	128.2	213.79	217.1
18.84	7.879	109.81	132.3	217.34	219.4
19.52	8.602	113.37	136.0	220.88	221.2
Серия 3		Серия 6		224.42	223.4
21.23	10.32	96.02	115.6	227.95	225.5
23.16	12.57	98.56	118.8	231.48	227.8
25.49	15.56	Серия 7		235.01	229.1
27.86	18.52	101.61	122.1	238.53	230.8
30.34	22.01	105.12	126.1	242.04	232.7
32.34	24.84	108.57	129.7	Серия 10	
34.75	28.31	112.02	133.4	245.40	232.8
35.24	29.02	115.47	137.0	246.03	232.6
37.28	32.02	118.93	140.5	249.42	234.0
39.71	35.59	122.38	143.8	249.47	233.7
42.15	39.29	125.83	147.2	253.38	235.6
Серия 4		129.28	150.4	257.34	237.3
40.94	37.49	132.73	153.5	261.29	238.8
43.01	40.70	136.19	156.9	Серия 11	
45.08	43.92	139.64	159.5	270.62	242.0
47.17	47.06	145.52	164.4	274.49	243.7
49.62	50.85	149.01	166.6	278.36	245.0
52.07	54.88	152.44	169.1	282.20	247.0
53.29	56.94	155.86	172.0	286.03	248.2
56.27	61.37	159.29	173.8	289.81	250.3
60.51	67.84	162.70	175.7	293.57	251.4
62.64	71.09	166.11	178.4	297.33	252.7
63.70	73.02	169.52	181.6	301.04	253.8
65.83	76.09	172.93	183.8	304.76	255.2
68.29	79.93				

Таблица 4. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2$

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль K})$	$H(T) - H(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S(T), \text{Дж}/(\text{моль K})$	$-[G(T) - H(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
0	0	0	0	0
5	0.1848	0.00020	0.0616	0.000077
10	1.470	0.0035	0.4681	0.001146
15	4.430	0.0176	1.567	0.005951
20	8.941	0.0507	3.433	0.01801
25	14.89	0.1097	6.039	0.04133
30	21.56	0.2006	9.336	0.07951
35	28.66	0.3259	13.19	0.1357
40	36.07	0.4876	17.50	0.2124
45	43.73	0.6871	22.19	0.3114
50	51.54	0.9252	27.20	0.4347
60	67.21	1.519	37.99	0.7600
70	82.42	2.268	49.50	1.197
80	97.03	3.166	61.46	1.751
90	109.0	4.198	73.61	2.427
100	120.4	5.346	85.69	3.223
110	132.2	6.612	97.75	4.141
120	143.1	7.989	109.7	5.178
130	153.6	9.474	121.6	6.335
140	163.0	11.06	133.3	7.610
150	171.1	12.73	144.9	9.001
160	179.0	14.48	156.2	10.51
170	186.6	16.31	167.2	12.12
180	194.0	18.21	178.1	13.85
190	201.0	20.19	188.8	15.69
200	208.2	22.23	199.3	17.63
210	214.7	24.35	209.6	19.67
220	220.9	26.53	219.7	21.82
230	226.6	28.76	229.7	24.06
240	231.1	31.05	239.4	26.41
250	234.6	33.38	248.9	28.85
260	237.9	35.75	258.2	31.39
270	241.8	38.14	267.3	34.02
273.15	243.1	38.91	270.1	34.86
280	246.0	40.58	276.1	36.73
290	250.1	43.06	284.8	39.54
298.15	252.9	45.11	291.8	41.89
300	253.5	45.58	293.4	42.43
304	254.9	46.60	296.7	43.61

пература ($T_{\text{расп}} = 1463 \pm 5 \text{ K}$) и схема реакции распада:



Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования кристаллического $\text{Ca}(\text{BUO}_5)_2$. По полученным результатам вычислены и проанализированы термодинамические функции реакций синтеза изученного соединения.

Таблица 5. Термодинамические функции реакции (5)

T, K	$\Delta_r H^\circ(T), \text{кДж/моль}$	$\Delta_r S^\circ(T), \text{Дж/(моль К)}$	$\Delta_r G^\circ(T), \text{кДж/моль}$	K_a
298.15	235.0 ± 4.0	430.1 ± 2.2	107.0 ± 4.5	1.8×10^{-19}
350	233.5	424.0	85.0	2.2×10^{-13}
400	231.5	419.0	64.0	4.7×10^{-9}
450	229.5	414.5	43.0	1.0×10^{-5}
500	227.5	410.5	22.5	4.6×10^{-3}
550	225.5	406.5	2.0	6.6×10^{-1}
600	223.5	403.5	-18.5	3.95×10
650	222.0	400.5	-38.5	1.2×10^3
700	220.0	397.5	-58.5	2.3×10^4

 Примечание. Значение $\Delta \nu C_p = -38.34 \text{ Дж/К}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gasperin M. // Acta Crystallographica C. 1987. V. 43. P. 1247.
2. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 5. С. 427.
3. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. С. 184.
4. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора ${}^{10,8}_{11}$. М.: Наука, 1964. С. 283.
5. Эристави Д.И., Броучек Ф.И. Аналитические методы определения бора. Тбилиси: Мецниереба, 1965. С. 127.
6. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 504 с.
7. Codata Key Values // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 7. № 1. P. 1.
8. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1979. Вып. IX. 574 с.
9. Мальцев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
10. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. V. 529 с.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. VIII. Ч. I. 527 с.
12. Карякин Н.В. Химическая термодинамика. Н. Новгород, 1992. Ч. 2. 191 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЛИЗА 2,5-ДИМЕТИЛ-2,5-ДИ-(*м*-КАРБОРАНОИЛПЕРОКСИ)-3-ГЕКСИНА И 1,1-ДИМЕТИЛ-2-ПРОПИН-1-ИЛОВОГО ДИПЕРОКСИЭФИРА *м*-КАРБОРАН-1,7-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2006 г. В. Н. Дибривный*, Н. А. Бутылина*, В. В. Кочубей*,
Ю. Я. Ван-Чин-Сян*, А. П. Ювченко**

*Национальный университет “Львовская политехника”

E-mail: vdibriv@polynet.lviv.ua

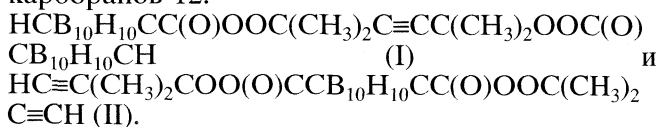
**Национальная академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 13.01.2005 г.

Впервые определены стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H_{298.15}^\circ$ и образования $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ 2,5-диметил-2,5-диметил-2,5-ди-(*м*-карбораноилперокси)-3-гексина и 1,1-диметил-2-пропин-1-илового дипероксиэфира *м*-карборан-1,7-дикарбоновой кислоты в твердом состоянии, а также эффективная энергия активации $E_{эф}$ процесса их термолитиза.

Использование карборановых ядер в качестве инициаторов радикальной полимеризации увеличивает термическую устойчивость синтезируемых полимеров [1], применяемых в качестве термостойких теплозащитных материалов, клеевых композиций и антифрикционных пластмасс [1]. Введение пероксисодержащих карборанов в полимерные цепи повышает их устойчивость не только к термоокислительной деструкции, но и к УФ- и γ -облучению [2–4]. В то же время сведения о термодинамических свойствах пероксидсодержащих карборанов практически отсутствуют, что усложняет разработку технологий получения новых полимерных материалов с пероксикарборановыми фрагментами в цепи.

В данной работе впервые экспериментально определены термодинамические свойства и кинетические характеристики термолитиза двух кристаллических пероксисодержащих производных карборанов-12:

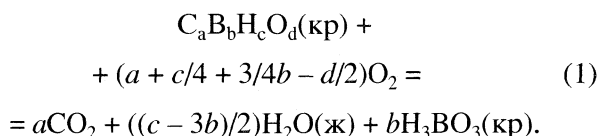


ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза соединений и сведения об их очистке и термической устойчивости приведены в [5, 6]. Образцы очищали низкотемпературной перекристаллизацией из пентана. Строение веществ подтверждали результатами элементного анализа на содержание углерода, бора, активного

кислорода и данными ИК-спектроскопии, а их индивидуальность – методом тонкослойной хроматографии.

Энтальпии сгорания соединений определяли по методике с неполным сгоранием, разработанной в лаборатории термохимии МГУ [7] с некоторыми преобразованиями конструкции бомбы и с нетрадиционной обработкой результатов экспериментов [8]. Сжигание веществ для увеличения его полноты проводили в платиновой сетке, а электроды защищали платиновыми экранами. Используемая методика обеспечивает воспроизводимость качественного состава продуктов сгорания в бомбе. При этом реакция сгорания соединений описывается уравнением общего вида:



После сжигания, кроме продуктов, указанных в уравнении, в бомбе находили ~1 мл насыщенного водного раствора H_3BO_3 и небольшие количества бора, углерода и карбида бора. При сгорании объем бомбы заполнялся образованным оксидом бора и водяным паром, которые в результате взрыва достаточно равномерно оседали на внутренней поверхности бомбы. Поскольку перед опытом в бомбу вводили 1 мл воды, то часть образовавшейся борной кислоты растворялась в избытке воды. При этом ввиду малой растворимости H_3BO_3 образовывался ее насыщенный раствор. Кроме того, при сжигании соединения I для

образования борной кислоты, согласно уравнению (1), требовалось дополнительное количество воды. Его учитывали вычитанием из предварительно введенного 1 мл воды.

Взрывной характер горения карборанового ядра и пероксидной группы использовали как благоприятный фактор. Для этого кристаллические вещества готовили растиранием в халцедоновой ступке с последующим просеиванием через сито. Затем их герметизировали в териленовых дисках. Диск помещали на платиновую сетку с марлевой полоской для одновременного поджигания всего образца. Мелкодисперсные частицы порошка успевали сгореть в объеме бомбы, не успев достигнуть ее холодных стенок.

Энтальпии сгорания пероксидов определяли на калориметре В-06 М, оснащенном изотермической (± 0.003 К) оболочкой. Энергетический эквивалент калориметрической системы (W) определяли при сжигании эталонной бензойной кислоты марки К-1 (содержание основного компонента – 99.995 мол. %, теплота сгорания с учетом фактора Джессупа -26426.9 Дж/г); в серии из восьми опытов он составил 14835 ± 13 Дж/В. Начальное давление кислорода, предварительно очищенного от горючих примесей, углекислого газа и воды, составляло 2.94×10^6 Па. Начальная температура главного периода во всех экспериментах составляла 298.15 К, продолжительность главного периода – 35 мин. При такой продолжительности процессы гидратации оксида бора и растворения борной кислоты успевали завершиться. Об этом свидетельствовало совпадение температурного хода в конечных периодах при сжигании карборанов и бензойной кислоты.

После каждого сжигания проводили количественный анализ продуктов сгорания на присутствие диоксида углерода, борной и азотной кислоты; HNO_3 образуется вследствие наличия некоторого количества азота в использованном кислороде. Количество образовавшегося диоксида углерода определяли по методу Россини [9] с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$ г. Надежность газового анализа подтверждена серией экспериментов по сжиганию стандартной бензойной кислоты. Содержание монооксида углерода контролировали в отдельных опытах при помощи индикаторных трубок с точностью $\pm 1 \times 10^{-6}$ г. Содержание азотной кислоты определяли потенциометрическим титрованием, а борной кислоты – титрованием щелочью в присутствии маннита.

Хроматографическое определение жидких продуктов распада проводили на хроматографе ЛХМ-72 с пламенно-ионизационным детектором с использованием в качестве неподвижной фазы Хроматона N-AW-DMCS (15%), нанесенного на Apieson-L + 5% ПЕГ-2000. Длина колонки 3 м, диаметр 2 мм, температура колонки 80°C, темпера-

тура испарителя 150°C, газ носитель – гелий. Анализ газообразных продуктов распада проводили на хроматографе ЛХМ-72. Использовали колонку (длиной 3 м, диаметром 4 мм), заполненную триэтиленгликольбутиратом (20 мас. %) и этиленгликолем (3 мас. %) на хроматоне-N.

Расчет энергии сгорания (Дж/г) исследованных веществ проводили по уравнению:

$$-\Delta U^0 = (Q_{\Sigma} - q_{\text{тер}} - q_{\text{марли}} - q_{\text{HNO}_3} + q_{\text{H}_3\text{BO}_3} + q_{\text{B}} + q_{\text{C}} - \Delta U_{\text{w}})/m. \quad (2)$$

При расчете учитывали поправки на сгорание териленовой ампулы ($q_{\text{тер}}$), хлопчатобумажной марли с нитью ($q_{\text{марли}}$), на образование в бомбе раствора азотной кислоты (q_{HNO_3}), на частичное растворение борной кислоты ($q_{\text{H}_3\text{BO}_3}$), на сгорание свободного бора до борной кислоты (q_{B}), на сгорание углерода (графита) до углекислого газа (q_{C}) и поправку Уошберна (ΔU_{w}), используя следующие данные по теплотам сгорания (Дж/г) в условиях бомбы: терилен 22944.2 [10]; хлопчатобумажная марля и нить 16704.2 [11]; бор – 61379 (до H_3BO_3 (кр.)) [7]; углерод – 32763 (до CO_2 (г)) [12]; образование азотной кислоты 59 кДж/моль [12]; образование насыщенного раствора борной кислоты – 21836 Дж/моль [13]. Поправку Уошберна рассчитывали согласно [12, 14], она составила 5.0 и 3.9 Дж/г для соединений I и II соответственно. Количество углекислого газа, который образуется при сжигании 1 г терилена и хлопчатобумажной нити составляет соответственно 2.2872 и 1.6284 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения энергий сгорания ΔU исследованных пероксидов представлены в табл. 1 (кроме перечисленных там использованы обозначения: m – масса исходного образца, ΔT – истинный подъем температуры в опыте, Q_{Σ} – общее количество выделенной энергии, B и C – полнота сгорания по бору и углероду соответственно).

Анализ полученных результатов показал, что существует связь между энергией сгорания и полнотой сгорания веществ. Мы объясняем это наличием в продуктах сгорания карбида бора, количество которого определить практически невозможно. Отсутствие поправки на образование карбида бора автоматически приводит к завышенным поправкам на образование свободного бора и углерода и, как следствие, – к завышенным величинам энергий сгорания. Аппроксимация зависимости энергии сгорания веществ от полноты их сгорания по углероду ($100 - C$) уравнением прямой линии $\Delta U^0 = a + b(100 - C)$ приводит к неплохим результатам (коэффициент корреляции r составляет

Таблица 1. Результаты экспериментального определения энергий сгорания исследованных соединений

<i>m</i> , г	ΔT , В	Q_{Σ} , Дж	$q_{\text{Марли}}$, Дж	$q_{\text{тер}}$, Дж	$q_{\text{В}}$, Дж	$q_{\text{С}}$, Дж	$q_{\text{H}_3\text{BO}_3}$, Дж	q_{HNO_3} , Дж	<i>B</i> , %	<i>C</i> , %	$-\Delta U^\circ$, Дж/г
0.09314	0.3288	4878.1	127.6	611.5	21.1	3.0	15.6	3.1	99.12	99.70	44779
0.09101	0.3096	4592.7	116.9	450.3	33.8	9.8	15.6	0.9	98.56	98.99	44817
0.09031	0.3200	4746.7	140.3	606.9	44.0	13.5	15.6	1.7	98.11	98.60	45021
0.10236	0.3581	5312.8	110.8	663.4	131.5	48.0	15.5	1.5	95.02	95.62	46181
0.11344	0.3869	5740.4	108.2	598.1	29.6	5.5	15.4	2.0	98.99	99.55	44760
0.08297	0.2970	4406.6	123.1	596.6	66.9	26.5	15.6	2.0	96.87	97.01	45669
Соединение I $-\Delta U^\circ = (44567 \pm 54) + (363 \pm 24)(100 - C)$ $\rho = 99.16\%$ $-\Delta U_{100}^\circ = 44567 \pm 54$ Дж/г											
0.11168	0.3302	4898.0	123.11	596.5	53.8	36.0	16.0	1.7	97.12	97.68	38311
0.07845	0.2399	3558.9	107.7	516.9	22.5	16.7	16.1	1.2	98.29	98.47	38043
0.09750	0.2914	4322.3	127.8	554.2	54.2	36.7	16.1	2.0	96.68	97.29	38373
0.08631	0.2639	3914.4	135.0	559.7	44.6	28.9	16.1	1.4	96.91	97.59	38280
0.09720	0.2948	4373.9	126.9	624.8	21.3	10.8	16.1	1.8	98.69	99.20	37703
0.11389	0.3386	5023.2	108.2	662.0	78.7	57.0	16.0	2.0	95.87	96.45	38623
0.11145	0.3312	4913.3	129.7	629.5	54.5	37.5	16.0	1.9	97.08	97.58	38190
Соединение II $-\Delta U^\circ = (37490 \pm 66) + (323 \pm 28)(100 - C)$ $\rho = 97.25\%$ $-\Delta U_{100}^\circ = 37490 \pm 66$ Дж/г											

99.16 и 97.25% для соединений I и II соответственно). Величина *a* в уравнении представляет энергию при сгорании вещества на 100% по углероду ΔU_{100}° . Коэффициенты уравнений прямых определили по методу наименьших квадратов (табл. 1). Стандартные отклонения энергии сгорания от прямолинейных зависимостей рассчитали с учетом коэффициента Стьюдента для уровня значимости 0.05. Хорошее совпадение ранее полученных результатов для о- и м-карборанов по уравнениям прямых [8] и по методике [7] свидетельствует о допустимости такого подхода и позволяет сохранить результаты опытов с относительно невысокой полнотой сгорания.

Стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H_{298.15}^\circ$ пероксидов вычислены на основе теплот сгорания с учетом поправки на работу расширения ΔnRT . Для расчета стандартных энтальпий образования $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ исследованных соединений в конденсированном состоянии использовались следующие ключевые величины: $\Delta_f H_{298.15}^\circ$, кДж/моль: $-285.830 \pm \pm 0.042$ (H_2O , ж); -393.514 ± 0.046 (CO_2 , г) [15];

Таблица 2. Стандартные энтальпии сгорания и образования исследованных пероксидов (кДж/моль)

Соединение	ΔU°	$-\Delta nRT$	$-\Delta_c H_{298.15}^\circ$	$-\Delta_f H_{298.15}^\circ$
I	22936 ± 28	51	22987 ± 28	706 ± 28
II	14863 ± 26	26	14889 ± 26	713 ± 26

-1094.99 ± 1.3 (H_3BO_3 , кр) [16]. Величины стандартных энергий сгорания, энтальпий сгорания, энтальпий образования и поправки на работу расширения представлены в табл. 2.

На дифференциальном сканирующем калориметре Perkin-Elmer DSC-1B определили температуры плавления $T_{\text{пл}}$ (343 и 338 К), а также энтальпии плавления $\Delta_{\text{пл}} H$ (18.7 и 30.2 кДж/моль) соединений I и II соответственно при атмосферном давлении. Диапазон рабочих температур калориметра составлял 315–450 К, скорость сканирования температуры – 4 К/мин, средний подъем температуры, создаваемый одним сигналом схемы – 10 К, время продолжительности сигнала 2–3 мин.

При попытке определения температурной зависимости давления насыщенного пара интегральным эффузионным методом Кнудсена исследованных веществ установлены следующие закономерности.

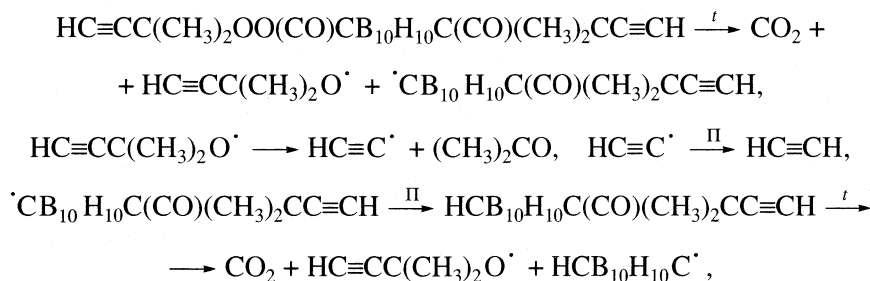
1. В кристаллическом состоянии вещества нелетучи вплоть до температур их плавления. Масса эффузионной камеры с веществом I не изменилась после 10-часового эксперимента при 338 К, а с веществом II – после семичасового эксперимента при 333 К.

2. Начало заметной потери массы образцов удалось зафиксировать при температурах, превышающих их температуры плавления.

3. После эффузионных измерений отмечено изменение цвета остатка веществ в камере. ИК-спектры остатка показали исчезновение пероксидных групп в продуктах распада (отсутствие полос поглощения C–O (1000 см^{-1}) и пероксидного кислородного мостика (850 см^{-1})), сохранение це-

лостности карборанового ядра (остались неизменными полосы поглощения 2615, 735 и 3068 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями связей В–Н, В–В, С–Н в карборановом ядре соответственно). О наличии кетонов в продуктах распада свидетельствует смещение полосы колебания группы С=О в область более низких частот от 1800 до 1720 см⁻¹.

Для окончательного подтверждения факта термолитического соединения II герметизировали и выдерживали в течение 70 ч при 353 К, что соответствует временному и температурному режимам эффузионных экспериментов. После этого проводили хроматографический анализ содержимого ампулы. В продуктах термолитического соединения обнаружены СО₂ и ацетон. Результаты анализов позволили нам предложить следующую схему термолитического



где II – пероксид.

Поскольку процесс разложения протекает в отсутствие растворителя, то он в значительной степени усложнен индуцированным распадом, тем более что непредельные пероксиэфиры более, чем пероксиэфиры предельных карбоновых кислот, склонны к индуцированному распаду [17].

После проведенных анализов можно констатировать, что взамен ожидаемых температурных зависимостей давления насыщенного пара веществ были измерены температурные зависимости скорости их разложения v , по которым установлены кинетические характеристики процесса термолитического. Температурную зависимость скорости потери массы жидких соединений I и II определяли в диапазонах температур 345–372 и 345–356 К соответственно. Конструкция установки, особенности изготовления камеры и мембраны, методика проведения опытов выбраны согласно [18, 19]. Вакуумная система установки обеспечивала достижение разрежения 0.1 Па за 35 ± 5 с. Точности термостатирования, измерения температуры и времени составили: ±0.1 К, ±0.05 К и ±0.5 с соответственно. Массу эффундировавшего в опыте вещества Δm определяли по разности массы эффузионной камеры до и после опыта с точностью ±5 × 10⁻⁶ г. Эффективное время эффузии (расчетное время эффузии в стационарном режиме, при котором масса эффундировавшего вещества равна таковой в нестационарном режиме) принимали равным нулю вследствие большой продолжительности опытов (2 и 7 ч у соединений I и II соответственно).

Первичные результаты эффузионных измерений исследованных веществ: Δm – потеря массы, T – температура опыта и t – время эффузии представлены в табл. 3. Результаты измерений обра-

батывали методом наименьших квадратов при 95%-ном доверительном интервале с учетом критерия Стьюдента и представляли в форме линейных уравнений: $\ln v = A - B/T$. Константы уравнения A и B , коэффициент корреляции r и эффективная энергия активации $E_{\text{эф}}$, средняя в исследованном интервале температур ΔT , приведены в табл. 4.

Имеющиеся данные по энтальпиям испарения карборанов [7, 20] и органических пероксидов [21] позволяют оценить эти величины для изучен-

Таблица 3. Результаты экспериментального определения температурной зависимости давления насыщенного пара исследованных соединений

$t \times 10^{-3}$, с	$\Delta m \times 10^6$, кг	T , К	$v \times 10^{11}$, кг/с
Соединение I			
25.202	0.750	345.4	2.976
25.202	0.950	348.4	3.769
25.202	1.400	352.3	5.556
25.200	2.250	358.2	8.929
25.202	2.400	358.4	9.523
25.202	8.131	372.0	32.264
Соединение II			
7.202	0.590	345.2	8.192
7.203	0.575	345.2	7.982
7.202	0.580	345.2	8.052
7.201	0.850	349.2	11.801
7.201	0.820	349.2	11.390
7.201	1.010	351.0	14.032
7.201	1.000	351.0	13.890
7.201	1.540	356.2	21.391
7.202	1.550	356.2	21.523

Таблица 4. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости скорости потери массы и эффективная энергия активации термолита исследованных соединений ($E_{эф}$, кДж/моль)

Соединение	ΔT , К	A	$-B \times 10^{-3}$, К	ρ , %	$E_{эф}$
I	345–372	9.17 ± 0.63	11.55 ± 0.22	99.91	96.0 ± 6.7
II	345–356	8.29 ± 0.48	10.88 ± 0.17	99.92	90.5 ± 5.1

ных соединений (165–168 кДж/моль). Их сопоставление с энергиями активации (91 и 96 кДж/моль) свидетельствует о том, что энтальпии испарения изученных соединений принципиально не могли быть определены экспериментально, так как энергетический барьер разрыва молекулы по пероксидной связи существенно ниже энергетического барьера разрыва межмолекулярных сил процесса испарения соединений.

Полученные результаты термолита имеют прикладное значение, так как позволяют оценивать степень разложения пероксидов (потерю активного кислорода) за определенный период времени при температуре хранения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова С.В., Валецкий П.М., Кабачий Ю.А. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 390.
2. Ольдекоп Ю.А., Наумова С.Ф., Чуркина Л.А. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1979. № 1. С. 45.
3. Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1981. № 3. С. 125.
4. Чуркина Л.А., Наумова С.Ф., Зверева Т.Д. и др. // Там же. 1982. № 3. С. 108.
5. Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Жуковская И.А. и др. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 4. С. 855.
6. Зверева Т.Д., Ювченко А.П., Чуркина Л.А. и др. // Там же. 1991. Т. 61. № 8. С. 1804.
7. Гальченко Г.А. // Химическая термодинамика / Под ред. Я.И. Герасимова, П.А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1984. 320 с.
8. Дибривный В.Н., Пистун З.Е., Зверева Т.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1581.
9. Rossini F.D. // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1931. V. 6. P. 37.
10. Пименова С.М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1981. 16 с.
11. Мельник Г.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. С-Пб., 2000. 18 с.
12. Experimental Thermochemistry. Interscience Publishers / Ed. by F.D. Rossini. N. Y.; L., 1956. V. 2. 326 p.
13. Гальченко Г.Л., Варущенко Р.М. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 11. С. 2513.
14. Experimental Chemical Thermodynamics. V. 1. Combustion calorimetry / Ed. by S. Sunner, M. Mansson. N.Y. etc.: Pergamon Press, 1979. 459 p.
15. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics 1977 // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. № 10. P. 903.
16. Johnson J.K., Hubbard W.N. // Ibid. 1969. V. 1. P. 495.
17. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979. 390 с.
18. Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M. // Thermochim. Acta. 1990. V. 171. P. 169.
19. Красулин А.П., Козыро А.А., Кабо Г.Я. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 6. № 1. С. 104.
20. Дибривный В.Н., Пистун З.Е., Ван-Чин-Сян Ю.Я. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2257.
21. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ "Академкнига", 2003. 391 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ ИТТРИЯ И ДИСПРОЗИЯ

© 2006 г. М. Л. Ковба, Ю. Я. Сколис, Е. С. Веряева

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

E-mail: max@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.01.2005 г.

Методом ЭДС с фтор-ионным электролитом определены температурные зависимости энергии Гиббса реакций образования RMnO_3 ($R = \text{Y, Dy}$) из сосуществующих фаз: $\text{R}_2\text{O}_3 + 2\text{RMn}_2\text{O}_5 = 4\text{RMnO}_3 + 0.5\text{O}_2$. Объединенным методом гетерогенных равновесий и ЭДС с кислород-ионным электролитом определены температурные зависимости $\lg P(\text{O}_2)$ реакций диссоциации: $\text{RMn}_2\text{O}_5 \Rightarrow \text{RMnO}_3 + (1/3)\text{Mn}_3\text{O}_4 + (1/3)\text{O}_2$ и $\text{Mn}_2\text{O}_3 \Rightarrow (2/3)\text{Mn}_3\text{O}_4 + (1/6)\text{O}_2$. Из полученных данных рассчитаны стандартные термодинамические функции реакций образования манганитов иттрия и диспрозия из простых оксидов.

Интерес к сложным оксидам марганца и редкоземельных металлов (РЗМ) во многом вызван наличием у них целого комплекса необычных физических свойств – зарядовое и орбитальное упорядочение, электронное разделение фаз, эффект колоссального магнитосопротивления. Все эти свойства обусловлены спецификой электронного состояния марганца, т.е. степенью окисления, наличием или отсутствием кислородной нестехиометрии. Поиск оптимальных условий синтеза таких соединений и материалов на их основе во многом определяется знанием термодинамических свойств манганитов редкоземельных элементов. Однако на этом пути имеется ряд трудностей, связанных, в первую очередь, с различной термической устойчивостью соединений RMnO_3 и RMn_2O_5 .

Так, соединения RMn_2O_5 диссоциируют на воздухе уже при относительно невысоких температурах (980–1100°C). Определение температурных зависимостей $P(\text{O}_2)$ для таких равновесий приходится проводить при еще более низких температурах, что может существенно исказить результаты, полученные динамическими методами (например, ДТА [1], определение температуры распада фазы по изменению электросопротивления [2]). В то же время соединения RMnO_3 устойчивы при указанных температурах вплоть до давлений 10^{-10} – 10^{-15} атм. Это вынуждает использовать при исследовании их диссоциации газ-восстановитель [3], что также может служить источником систематических погрешностей. В связи с этим изучение термодинамических свойств манганитов редкоземельных элементов ограничивается для RMn_2O_5 данными [1], для RMnO_3 данными [4] (метод ЭДС с кислород-ионным электролитом). Наибольшее число работ посвящено изучению манганитов неодима. Помимо работ [1, 2, 4] – это также результаты, полученные с использованием различных ва-

риантов метода ЭДС с кислород-ионным электролитом [5, 6]). Данные указанных работ не всегда хорошо согласуются между собой, особенно для RMn_2O_5 . Все это требует поиска новых методов исследования.

В настоящей работе для определения термодинамических свойств манганитов иттрия и диспрозия использованы метод ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом [7, 8] и оригинальная экспериментальная методика, подробно описанная нами в работе [9], объединяющая в себе методы гетерогенных равновесий и ЭДС с кислород-ионным электролитом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Исследуемые манганиты синтезировали из R_2O_3 “ос.ч.” и Mn_2O_3 “ос.ч.” стандартным керамическим методом – отжиг при 1000–1100°C в течение 240 ч с трехкратным промежуточным перетиранием. Использованные в электрохимических опытах оксифториды ROF и $\text{Dy}_7\text{O}_6\text{F}_9$ синтезировали из R_2O_3 “ос.ч.” и RF_3 “ос.ч.” отжигом в вакуумированных (10^{-7} атм) кварцевых ампулах при 850°C в течение 100 ч. Фазовый состав синтезированных соединений, исследуемых электродов и продуктов диссоциации контролировали рентгенографически, используя камеру Гинье и автоматический дифрактометр STADI-P (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$).

Проведение эксперимента. Рентгенофазовый анализ электродных смесей $\text{RMnO}_3 + \text{RMn}_2\text{O}_5 + \text{ROF}$ ($R = \text{Y, Dy}$), прокаленных в токе осушенного кислорода при 900°C (72 ч), показал неизменность их фазового состава. Это позволило использовать для определения температурных зависимостей энергии Гиббса реакций образования RMnO_3 из

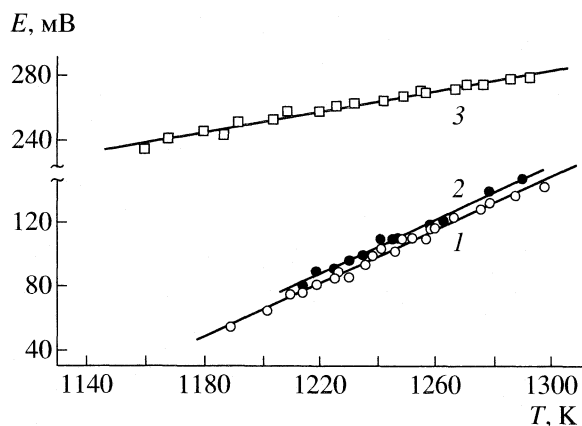
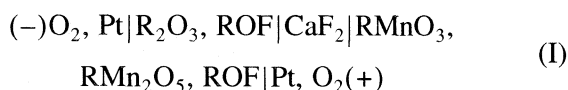
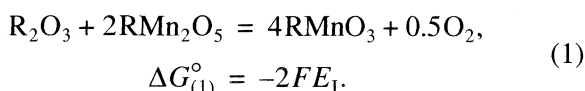


Рис. 1. Температурные зависимости ЭДС ячеек: 1, 2 – (I), 3 – (II), R = Y (1) и Dy (2, 3).

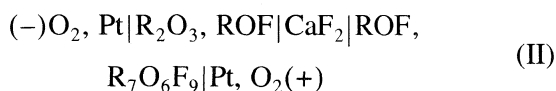
сосуществующих фаз электрохимическую ячейку типа:



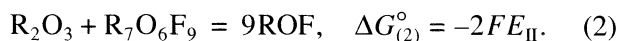
с потенциалообразующей реакцией



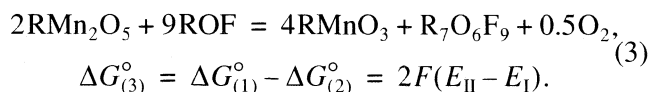
Результаты измерений представлены на рис. 1 и в табл. 1. Измеряемые значения ЭДС хорошо воспроизводились при повышении и понижении температуры, совпадали в параллельных опытах. Равновесность электродной смеси $RMnO_3$, RMn_2O_5 , ROF может быть подтверждена сопоставлением измеряемых значений ЭДС ячейки (I) и ЭДС ячейки



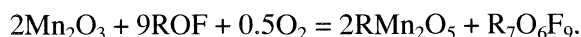
с потенциалообразующей реакцией



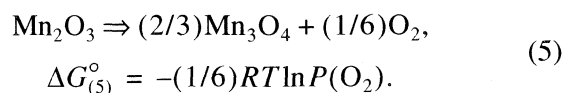
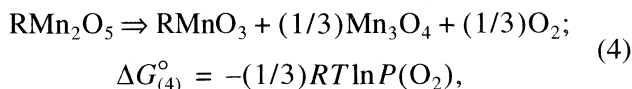
Очевидно, что измеряемые значения E_1 должны быть меньше E_{II} , в противном случае неизбежно протекание реакции



Существование соединений типа $R_7O_6F_9$ отмечено для многих редкоземельных элементов, однако, термодинамические свойства определены только для $Y_7O_6F_9$ [10]. Поэтому нами была измерена температурная зависимость ЭДС ячейки (II) на основе оксифторидов диспрозия и определены термодинамические свойства $Dy_7O_6F_9$. Результаты приведены на рис. 1 и в табл. 1. Сопоставление полученных данных свидетельствует о соблюдении требования $\Delta G_3 > 0$. В то же время аналогичные отжиги электродных смесей $RMn_2O_5 + Mn_2O_3 + ROF$ показали невозможность использования данной методики для определения термодинамических свойств RMn_2O_5 вследствие протекания реакции



Поэтому для определения термодинамических свойств RMn_2O_5 нами была применена методика, основанная на сочетании методов гетерогенных равновесий и ЭДС с кислород-ионным электролитом, подробно описанная в [9]. Это позволило определить температурные зависимости парциального давления кислорода для реакций



Все полученные зависимости приведены на рис. 2 и в табл. 2. Определенные нами значения $\lg P(O_2)$ для реакции (5) хорошо согласуются с имеющимися в литературе [11–13], что подтверждает надежность использованной методики и достоверность полученных для реакции (4) экспериментальных данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать значения термодинамических функций реакций образования $RMnO_3$ и RMn_2O_5 из простых оксидов:

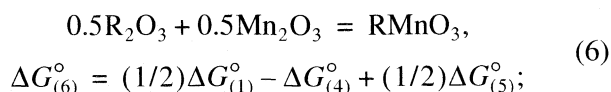
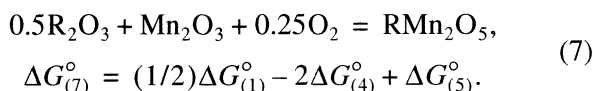


Таблица 1. Коэффициенты уравнений E (мВ) = $a + bT$ для ячеек (I) и (II)

Ячейка	R	$a \pm t_{0.05}S_a$	$b \times t_{0.05}S_b \times 10^3$	$\pm t_{0.05}S_0$	n	T_1-T_2 , К
(I)	Y	-962.7 ± 70.4	860.97 ± 56.6	4.5	13	1214–1290
	Dy	-947.1 ± 50.1	843.4 ± 40.2	5.2	22	1189–1298
(II)	Dy	-133.1 ± 27.9	320.2 ± 22.6	3.9	19	1160–1293



Результаты представлены в табл. 3. К сожалению, погрешности коэффициентов определенных нами температурных зависимостей энергии Гиббса несколько превышают значения, обычно характерные для метода ЭДС с фтор-ионным электролитом. Это, в основном, обусловлено невозможностью расширить температурные интервалы измерений. Так, при $T < 1200$ К равновесные значения E_1 устанавливаются крайне медленно или не устанавливаются вовсе. При $T > 1300$ К начинается необратимое падение E_1 , по-видимому, вследствие взаимодействия фторсодержащих компонентов электродов и электролита со следами влаги, неизбежно присутствующими в газовой фазе. При изучении равновесия (4) нижний температурный предел ограничен крайне низкой скоростью установления равновесных значений $P(\text{O}_2)$, верхний – техническими возможностями установки. Определенные нами температурные зависимости $\lg P(\text{O}_2)$ для реакции (4) удовлетворительно согласуются с результатами работы [1], которые получены методом ДТА для шести значений $P(\text{O}_2)$ (от 1 до 3×10^{-2} атм) в интервале 1250–1540 К (погрешности измерений не приведены). В работе [4] были получены температурные зависимости энергии Гиббса реакций диссоциации RMnO_3 на R_2O_3 , MnO и O_2 . Из этих величин, используя данные для оксидов марганца [12], легко рассчитать значения ΔG° для реакции (6), а используя данные [4, 12], – рассчитать из данных [1] значения $\Delta G^\circ(7)$ (см. табл. 3).

Как видно из табл. 3, величины $\Delta G^\circ(6)$, рассчитанные нами из данных [4], и величины $\Delta G^\circ(7)$, рассчитанные из [1, 4], удовлетворительно согласуются с полученными в настоящей работе. К сожалению, коэффициенты температурных зависимостей энергии Гиббса реакций (6) и (7) согласуются значительно хуже. Температурные интервалы измерений, выполненных в настоящей работе и в

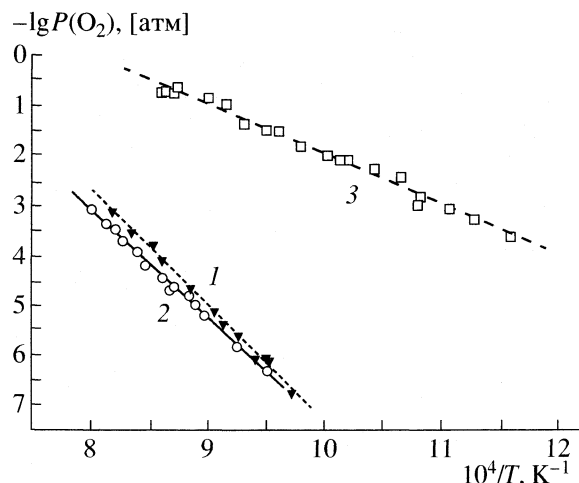


Рис. 2. Температурные зависимости парциального давления кислорода реакций: 1, 2 – (4), 3 – (5), R = Y (1) и Dy (2, 3).

[1, 4], практически не перекрываются. Все это, по-видимому, требует проведения дополнительных исследований, в первую очередь определения теплот образования и теплоемкостей, и последующего согласования всех имеющихся данных. Использование первичных экспериментальных данных, а не их линейных аппроксимаций, заметно повышает точность таких согласований. Поэтому мы также приводим таблицу величин ΔG° реакций (1) и (4), рассчитанных из экспериментальных значений ЭДС и $\lg P(\text{O}_2)$ (табл. 4).

Рассчитанная нами температура диссоциации DyMn_2O_5 на воздухе (1173°C) хорошо согласуется с приведенной в [14] (1160°C). Из полученных данных видно, что при $t < 850^\circ\text{C}$ величины $\Delta G_{(1)}^\circ$ становятся положительными, и соединения RMnO_3 должны окисляться в атмосфере кислорода с образованием R_2O_3 и RMn_2O_5 . Это подтверждает обоснованность усилий авторов [15] по экспериментальному определению этой температуры.

Таблица 2. Коэффициенты уравнений $\lg P(\text{O}_2)$ [атм] = $A + B/T$ для реакций (4) и (5) по нашим и литературным данным

Реакция	R	$A \pm t_{0.05}S_A$	$-B \pm t_{0.05}S_B \times 10^{-3}$	$\pm t_{0.05}S_0$	n	T_1-T_2 , К	Источник
(4)	Y	15.99 ± 0.95	23.307 ± 1.05	0.18	12	1029–1222	[1]
		14.52	22.12			1250–1540	
	Dy	14.47 ± 0.82	21.911 ± 0.95	0.15	14	1052–1248	[1]
		16.21	24.85			1250–1540	
(5)		7.70 ± 0.6	9.663 ± 0.598	0.39	21	862–1163	[11] [12] [13]
		7.61	9.529			1000–1200	
		7.64	9.699			700–1500	
		8.129	9.878			700–1500	

Таблица 3. Термодинамические функции реакций образования манганитов иттрия и диспрозия по нашим и литературным данным

Реакция	R	$-\Delta H_{1150\text{ K}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta S_{1150\text{ K}}^{\circ}$, Дж/(моль К)	$\pm \delta \Delta G_{1150\text{ K}}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta G^{\circ}$, кДж/моль		Источник
					1050 К	1250 К	
6	Y	40.4 ± 9.7 26.1 ± 0.2	-6.7 ± 8.3 3.86 ± 0.2	1.9	33.6 30.2	32.0 31.0	[4]
	Dy	33.0 ± 7.9 36.3 ± 0.1	1.3 ± 6.7 -4.14 ± 0.1	1.3	34.4 32.0	34.6 31.2	
7	Y	173.8 ± 15.3 152.9	-96.5 ± 13.6 -76.7	2.6	72.5 72.4	53.2 57.0	[1, 4]
	Dy	157.5 ± 13.4 180.5	-78.7 ± 11.5 -95.5	2.4	74.8 80.2	59.0 61.1	

Таблица 4. Экспериментальные значения энергии Гиббса (кДж/моль) реакций (1) и (4)

T, К	$-\Delta G^{\circ}$	T, К	$-\Delta G^{\circ}$	T, К	$-\Delta G^{\circ}$	T, К	ΔG°	T, К	ΔG°
Реакция (1), R = Y		Реакция (1), R = Dy				Реакция (4), R = Y		Реакция (4), R = Dy	
1214	15.48	1189	10.56	1246	19.68	1029	44.26	1052	42.50
1219	17.34	1202	12.48	1248	21.21	1049	40.91	1080	40.12
1225	17.60	1210	14.43	1252	21.32	1051	40.72	1115	37.22
1230	18.52	1214	14.65	1257	21.17	1063	41.18	1123	35.69
1230	18.55	1219	15.53	1258	22.37	1080	38.46	1133	34.71
1235	19.24	1225	16.41	1260	22.67	1095	37.32	1148	33.92
1241	21.19	1226	17.22	1267	23.79	1104	35.94	1154	34.54
1245	21.21	1230	16.60	1276	24.87	1130	33.61	1161	32.90
1247	21.29	1236	18.11	1279	25.76	1163	30.14	1180	31.33
1258	22.91	1238	19.05	1288	26.50	1173	28.22	1191	29.80
1263	23.50	1241	19.99	1298	27.71	1197	26.74	1208	28.53
1279	27.04					1222	24.26	1217	26.80
1290	28.60							1229	26.28
								1248	24.37

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32707).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Satoh H., Suzuki S., Yamamoto K., Kamegashira N. // J. Alloys. Comp. 1996. V. 234. P. 1.
2. Kamegashira N., Miyazaki Y., Hiyoshi Y. // Mater. Chem. Phys. 1984. V. 10. P. 299.
3. Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Голиков Ю.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 428.
4. Atsumi T., Ohgushi T., Kamtashira N. // J. Alloys Comp. 1996. V. 238. P. 35.
5. Jacob K.T., Attaluri M., Fützner K. // Calpad. 2002. V. 26. № 3. P. 313.
6. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Petrov A.N. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. P. 229.
7. Levitskii V.A. // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. P. 9.
8. Левицкий В.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. С. 107.
9. Ковба М.Л., Лысенко В.А. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 10.
10. Сколис Ю.Я., Пашина С.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 1938.
11. Kubashevski O., Alcock C.B. Metallurgical Thermochemistry. Fifth Edition. Oxford: Pergamon Press, 1979. 499 p.
12. Wang M., Sundman B. // Metall. Trans. B. 1992. V. 23. P. 821.
13. Grundy N.A., Hallstedt B., Gauckler L.J. // J. Phase Equilib. 2003. V. 24. № 1. P. 21.
14. Балакирев В.Ф., Голиков Ю.В., Титова С.Г. и др. // Докл. АН. 1999. Т. 367. № 4. С. 507.
15. Федорова О.М., Титова С.Г., Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2094.

ПСЕВДОБИНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ И СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА ПОЛИМОРФНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ В ЗАКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

© 2006 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

E-mail: shablov@gstu.gomel.by

shabl@gstu.gomel.by

Поступила в редакцию 27.01.2005 г.

Предложена модель псевдобинарной структуры полиморфного кристаллического соединения. На ее основе для двадцати четырех неорганических соединений и двух металлов выполнен расчет критических показателей, что позволило дать единообразное аналитическое описание сингулярных температурных зависимостей изобарической теплоемкости, теплового расширения, сжимаемости и кривизны линии равновесия полиморфных модификаций в докритической и в закритической областях фазовых диаграмм рассмотренных веществ.

Существование полиморфных модификаций кристалла определяется возможностью реализации в зависимости от условий опыта – температуры T и давления p – альтернативных конфигураций структурных единиц: упорядоченная конфигурация соответствует низкосимметричной модификации, а разупорядоченная – высокосимметричной модификации [1]. Далее, как обычно [1, 2], подразумевается, что низкотемпературная структурная модификация является низкосимметричной, а высокотемпературная модификация – высокосимметричной; обратное соотношение симметрии структур кристаллических модификаций вещества встречается крайне редко (см. [3]).

В качестве параметра q , характеризующего полиморфное превращение кристалла, предпочтительно использовать абсолютное значение какого-либо из инвариантов неприводимого представления группы симметрии прототипной структурной модификации, соответствующего понижению симметрии структуры при данном способе ее упорядочения [4]. При этом разупорядоченной структуре соответствует $q = 0$. Такой подход отождествляет полиморфное превращение с переходом “упорядоченная структура $\rightleftharpoons$ разупорядоченная структура” и правомочен во всей докритической области фазовой диаграммы (ОФД), т.е. при условии, что точка полиморфного превращения (p_λ , T_λ) лежит на докритическом участке линии равновесия полиморфных модификаций. Вместе с тем, закритическое полиморфное превращение происходит не как переход “упорядоченная структура $\rightleftharpoons$ разупорядоченная структура”, а как переход “упорядоченная структура $\rightleftharpoons$ частично упорядоченная структура”. Поэтому в закритической ОФД необходимо учитывать не

только перестройку дальнего кристаллического порядка, но и влияние ближнего упорядочения. Настоящая работа продолжает исследования [3, 5] и ставит целью выявление закономерностей полиморфных превращений на закритическом участке линии равновесия полиморфных модификаций (λ -линии).

Естественной моделью полиморфного кристалла является система структурных ячеек – фрагментов разупорядоченной решетки, кратных (или тождественных) ее элементарной ячейке и трансформирующихся при упорядочении кристаллической структуры в элементарные ячейки решетки низкосимметричной модификации. По определению, система обладает дальним порядком при условии взаимно однозначной корреляции между конфигурациями ее структурных единиц в любых двух точках занимаемой этой системой трехмерной области. Поэтому о дальней упорядоченности кристаллической структуры говорят в том случае, когда система ячеек обладает трансляционной симметрией (см., например, [6]). Альтернативный случай – нескоррелированность состояний структурных ячеек, конфигурации которых не подчинены трансляционной симметрии, так как могут с определенной вероятностью находиться как в упорядоченном, так и в разупорядоченном положении – мы условимся рассматривать как состояние ближней упорядоченности кристаллической структуры.

Термодинамический потенциал (ϕ) полиморфного кристалла в докритической ОФД выражается в виде [7]

$$\begin{aligned}\varphi(T, p, q) &= [\varphi] + \{\varphi\} = \\ &= [\varphi] - T f_T(q) + p f_p(q) + f(q),\end{aligned}\quad (1)$$

где $f_T(q)$, $f_p(q)$ и $f(q)$ – аналитические функции, удовлетворяющие требованию

$$f_T(q=0) = f_p(q=0) = f(q=0) = 0, \quad (2)$$

а слагаемое $[\varphi]$ не зависит от q . Из (1) следует, что энтропия (S) и молярный объем (V) полиморфного кристалла выражаются суммами вида

$$S = -\left(\frac{\partial[\varphi]}{\partial T}\right)_p + f_T(q) = [S] + \{S\}, \quad (3)$$

$$V = \left(\frac{\partial[\varphi]}{\partial p}\right)_T + f_p(q) = [V] + \{V\},$$

где

$$[S] = S|_{q=0}, \quad [V] = V|_{q=0}. \quad (4)$$

Величины $\{S\}$ и $\{V\}$ – приращения энтропии и молярного объема, обусловленные упорядочением. Термодинамические координаты аддитивны, если соответствующие им части системы независимы. Поэтому, исходя из равенства (3), полиморфное превращение кристалла в докритической ОФД можно рассматривать как его переход между состояниями, одно из которых – структурно-упорядоченное – является псевдобинарным, так как в этом состоянии решетку кристалла образуют две ориентационно обособленные подсистемы структурных единиц:

1) остов решетки, нечувствительный к структурной перестройке;

2) подрешетка “двухпозиционных” структурных элементов, имеющих два альтернативных конфигурационных состояния – упорядоченное и разупорядоченное.

Состояние остова решетки описывается не зависящими от q регулярными составляющими $[\varphi]$, $[S]$, $[V]$, а группа кристаллографической симметрии остова совпадает с группой симметрии высокотемпературной модификации. Двухпозиционные структурные элементы (ДПСЭ) в разупорядоченном состоянии ($q=0$) кристаллографически эквивалентны структурным единицам остова. При упорядочении ДПСЭ ориентационно обособляются, занимая позиции, кристаллографически неэквивалентные структурным единицам остова, и образуя низкосимметричную подрешетку, конфигурационному состоянию которой соответствует $q \neq 0$. Появление этой подрешетки при $T \leq T_\lambda$ обеспечивает понижение симметрии структуры кристалла, а ее вырождение при $T \geq T_\lambda$ – переход кристалла в модификацию со структурой более высокой симметрии. Эту подрешетку ДПСЭ мы будем рассматривать как структурный псевдокомпонент, обуславливающий возникновение при $T \leq T_\lambda$

аномальной составляющей $\{\varphi\} \neq 0$ и вносящий тем самым аддитивный вклад в результирующую величину той или иной термодинамической характеристики низкосимметричной модификации вещества.

В свете сказанного естественно рассматривать ближнее упорядочение как “остаточное содержание” структурного псевдокомпонента в виде фрагментов подрешетки ДПСЭ, частично сохранившихся при $T > T_\lambda$ свою ориентационную обособленность от остова. Другими словами, мы полагаем, что для состояния ближней упорядоченности кристаллической структуры верны равенства

$$\varphi = [\varphi] + \langle \varphi \rangle, \quad (5)$$

$$\langle \varphi \rangle|_{\langle q \rangle=0} = 0, \quad (6)$$

где $\langle q \rangle$ – вспомогательный параметр, которому мы придаем смысл концентрации структурного псевдокомпонента в высокотемпературной фазе за критической ОФД подобно тому, как параметр q в силу соотношений (2)–(4) эквивалентен концентрации структурного псевдокомпонента в низкотемпературной фазе докритической ОФД.

Обозначим $Q = (\partial\varphi/\partial q)_{p,T}$. Величина Q представляет собой обобщенную термодинамическую силу, сопряженную параметру q , поэтому при $T > T_\lambda$ воздействием поля Q на кристалл достигается упорядочение его структуры, имеющее ту же кристаллохимическую природу, что и спонтанное упорядочение структуры этого кристалла в низкотемпературной фазе. Это означает, что при $T > T_\lambda$

$$q|_{Q \neq 0} \neq 0 \quad (7)$$

как в докритической, так и в за критической ОФД. В силу (7) в за критической ОФД конфигурационная восприимчивость $\chi = (\partial Q/\partial q)_{p,T}$ заведомо не зависит от $\langle q \rangle$. В то же время, поскольку $\chi = (\partial^2\varphi/\partial q^2)_{p,T} = (\partial^2\{\varphi\}/\partial q^2)_{p,T}$, а параметры q и $\langle q \rangle$ – концентрации одного и того же псевдокомпонента (в докритической и в за критической ОФД действует один и тот же механизм упорядочения структуры), в за критической ОФД при $T > T_\lambda$ должно выполняться равенство $\chi = (\partial^2\langle\varphi\rangle/\partial\langle q\rangle^2)_{p,T}$. Отсюда с учетом (6) получаем:

$$\langle \varphi \rangle = a_\varphi \langle q \rangle + \chi \frac{\langle q \rangle^2}{2}, \quad (8)$$

где множитель a_φ не зависит от $\langle q \rangle$.

Применяя предложенный в [7] подход, можно убедиться, что выражение функциональной зависимости $\langle \varphi \rangle$ от $\langle q \rangle$ должно обладать тем же свойством, что и зависимость $\{\varphi\}$ от q [см. (1)], а именно, линейностью по p и по T . Вместе с тем, доказано [3], что за критический участок λ -линии – прямая

$$T_\lambda(p) = T_c + \gamma_c(p - p_c), \quad (9)$$

где величина $\gamma_c = \left. \frac{dT_\lambda}{dp} \right|_{p=p_c}$ выражает предельный (критический) наклон докритического участка λ -линии, т.е. ее наклон в критической точке (p_c, T_c) – точке вырождения фазового равновесия I рода. С учетом сказанного, мы полагаем

$$a_\varphi = a'_\varphi(T - T_\lambda(p)), \quad (10)$$

где a'_φ – положительная константа. Эмпирически установлено, что при $T \geq T_\lambda$

$$\chi = M \left(\frac{T - T_\lambda}{T_\lambda} \right)^{\tau_\chi}, \quad (11)$$

где τ_χ – положительная константа, а множитель M не зависит от температуры. Из (8)–(11) вытекает следующее выражение для температурной зависимости параметра $\langle q \rangle$:

$$\langle q \rangle = a_q \left(\frac{T - T_\lambda}{T_\lambda} \right)^{1 - \tau_\chi}, \quad T \geq T_\lambda, \quad (12)$$

где $a_q = a'_q/M$.

Теперь обсудим изобарическую теплоемкость C_p , тепловое расширение $\alpha = (\partial V / \partial T)_p$ и объемную сжимаемость $\beta = -(\partial V / \partial p)_T$ полиморфного кристалла, обозначая $\{Z\}$ аномальную составляющую величины Z (где $Z = C_p/T$, α либо β), обусловленную упорядочением структуры низкотемпературной модификации кристалла, $\langle Z \rangle$ – аномальную составляющую той же величины, обусловленную ближним упорядочением структуры высокотемпературной закритической модификации кристалла.

Доказано [4, 5]: закритический участок λ -линии – геометрическое место точек фазовых переходов III рода, т.е. точек критического тождества структурных фаз, граничащих вдоль λ -линии. Это нетривиальное обстоятельство приводит к тому, что в закритической ОФД выражение для $q(T)$ по своей аналитической структуре должно совпадать с выражением для $q(T)|_{p=p_c}$, а выражение для $\{Z\}$ – с выражением для предельного (критического) значения $\{Z\}|_{(p-T) \rightarrow (p_c, T_c)}$ аномальной составляющей той же величины Z в низкотемпературной фазе докритической ОФД. Исходя из этого, в равенстве (1), преобразованном к виду

$$\begin{aligned} \varphi(T, p, q) = & [\varphi] + (T - T_c) f'_T(q) + \\ & + (p - p_c) f'_p(q) + f'(q), \end{aligned} \quad (13)$$

(где функции $f'_T(q)$, $f'_p(q)$, $f'(q)$ подчиняются тем же ограничениям, что и $f_T(q)$, $f_p(q)$, $f(q)$ (см. (2)), мы положим

$$f'_T(q) = A_T q^\theta, \quad f'_p(q) = A_p q^\pi, \quad f'(q) = K q^b, \quad (14)$$

где A_T , A_p , K , π и θ положительные константы, $b > 2$ – четное натуральное число. При этом оказывается возможным описать температурное поведение $\{Z\}$ и $\langle Z \rangle$ единообразно – степенными зависимостями типа (11), (12): в докритической ОФД

$$\{Z\} = M_Z(p) \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{\tau_Z}, \quad T \leq T_\lambda \leq T_c;$$

а в закритической ОФД

$$\{Z\} = M_Z(p) \left(\frac{T_\lambda - T}{T_\lambda} \right)^{\tau_Z}, \quad T \leq T_\lambda;$$

$$\langle Z \rangle = \tilde{M}_Z(p) \left(\frac{T - T_\lambda}{T_\lambda} \right)^{\tilde{\tau}_Z}, \quad T \geq T_\lambda.$$

При этом $\{Z\} = 0$ для $T > T_\lambda$.

Здесь мы не будем приводить выражения для M_Z и $\tilde{M}_Z$ ввиду отсутствия в современной литературе экспериментальных данных, необходимых для расчета этих множителей. Далее мы сосредоточим внимание на расчете показателей τ_Z и $\tilde{\tau}_Z$, часто называемых критическими показателями.

Из (8)–(10), (12)–(14) находим:

$$\tilde{\tau}_{C/T} = \tilde{\tau}_\alpha = \tilde{\tau}_\beta = \tilde{\tau} = 1 - \tau_\chi, \quad (15)$$

$$\tau_q = 1/(b - \theta), \quad \tau_\chi = \tau_q(b - 2), \quad (16)$$

$$\tau_{C/T} = 2\tau_q + \tau_\chi - 2,$$

$$\tau_\alpha = \tau_q \left(2 - \frac{1}{\xi_q} \right) + \tau_\chi - 1, \quad (17)$$

$$\tau_\beta = 2\tau_q \left(1 - \frac{1}{\xi_q} \right) + \tau_\chi,$$

где

$$\xi_q = 1/(b - \pi).$$

Кроме этого, на докритическом участке λ -линии

$$T_\lambda = T_c + L(p_c - p_\lambda)^l, \quad (18)$$

где

$$l = (b - \theta)/(b - \pi), \quad L = [M_\beta(p_\lambda)/M_{C/T}(p_\lambda)]^{1/2}.$$

В случае, когда $l = 1$ (т.е. когда λ -линия – прямая), верны равенства

$$\tau_{C/T} = \tau_\alpha = \tau_\beta, \quad (19)$$

аналогичные (15). Этого и следовало ожидать, поскольку совпадение $\tilde{\tau}_{C/T}$, $\tilde{\tau}_\alpha$ и $\tilde{\tau}_\beta$ обусловлено прямолинейностью закритического участка λ -линии (см. (9)).

Результаты расчетов по формулам (15)–(17) представлены в таблице. В расчетах были использованы экспериментальные данные [8–46].

Критические показатели некоторых полиморфных веществ

Вещество	ψ	τ_q	τ_χ	$-\tau_{CT}$	$-\tau_\alpha$	$-\tau_\beta$	$\tilde{\tau}$
CrO ₂	5.75 [8]	0.33 [8]	1.6 [8]	0.26	—	—	–0.6
CrBr ₃	4.28 [9]	0.368 [9]	1.215 [9]	0.05	—	—	–0.215
EuO	4.46 [10]	0.368 [10]	1.29 [10]	0.026 {0.026} [11]	0.026	0.026	–0.29
EuO _{1.001}	4.50 [12]	0.33 [13]	1.15 [13]	0.19 {0.20} [13]	—	—	–0.15
FeBO ₃	3.9 [14]	≈0.35 [14]	1.2 [14]	0.1	—	—	–0.2
YFeO ₃	≈4.2 [14]	0.36 [14]	1.0 [14]	0.28	—	—	≈0
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	4.4 [14]	≈0.375 [14]	1.33 [14]	0.08	—	—	0.33
Dy ₃ Al ₅ O ₁₂	2.13 [15]	0.35	1.0 [15]	0.3 {0.3 ± 0.2} [16]	—	—	≈0
KH ₂ PO ₄	≈5.0 [17]	0.235 [17]	1.0 [17]	0.53 {0.5} [17]	0.57 {0.52} [19]	0.62	≈0
RbH ₂ PO ₄	3.0 [17]	0.5 [17]	1.0 [20]	0 {0} [17]	—	—	≈0
RbHSO ₄	3.0 [17]	0.498 [21]	0.95 [21]	0.054	—	—	0.05
KH ₃ (SeO ₃) ₂	3.0 [22]	0.25 [23]	1.1 [24]	0.4	—	—	–0.1
KD ₃ (SeO ₃) ₂	3.0 [22]	0.25 [23]	1.04 [24]	0.46	—	—	–0.04
Ni	4.58 [9]	0.378 [9]	1.34 [9]	0.096 {0.10} [25]	0.096	0.096	–0.34
Gd	4.0 [9]	≈0.34 [9]	1.33 [9]	0.01	0.01	0.01	–0.33
SbSI	—	0.27 [26]	1.0 [26]	0.46	0.46 {0.41} [27]	0.46 {0.48} [27]	≈0
SrTiO ₃	—	0.33 [28]	1.34	0 {0} [29]	0	0	–0.34
KMnF ₃	—	0.33 [28]	0.84	0.5 [30]	—	—	0.16
LiTaO ₃	—	0.52 [31]	1.03 [32]	0.01 {0.01} [31]	—	—	–0.03
La ₂ CuO ₄	—	0.275 [33]	1.23 [33]	0.22	—	—	–0.23
Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	—	0.24 [34]	1.0 [35]	0.52	—	—	≈0
NH ₄ Cl	—	0.34 [36]	0.88 [37]	0.44 {≈0.4} [38]	0.51–0.67 [36]	—	0.12
NH ₄ Br	—	0.13 [39]	1.32 [40]	0.42 {≈0.5} [41]	0.42	0.42	–0.32
NaNH ₄ SeO ₄ ·2H ₂ O	—	0.25 [42]	1.0 [42]	0.44 {0.45} [43]	0.44	0.44	≈0
Cs ₂ NaYBr ₄	—	0.25 [44]	1.0	0.5 [44]	—	—	≈0
SiO ₂	—	0.16 [45]	0.66 [46]	1.02	—	—	–0.34

При этом ввиду отсутствия данных о параметрах b , π и θ применялись равенства (19) и соотношение [47]

$$\tau_q(1 + \psi) - \tau_{CT} = 2,$$

где ψ – показатель критического изобарно-изотермического процесса $q|_{T=T_c} \sim Q^{1/\psi}$, легко выражающийся из (13), (14):

$$\psi = b - 1. \quad (20)$$

В таблице рассчитанные значения критического показателя сопоставлены с экспериментальными данными (величины в фигурных скобках). Для некоторых веществ получено $\tilde{\tau} \approx 0$, что указывает на отсутствие у температурной зависимости соответствующей величины при $T > T_\lambda$ сингулярности в точке T_λ , т.е. на отсутствие в закритической ОФД таких веществ проявлений ближнего упорядочения.

Таким образом, итогом проведенного исследования явилась модель псевдобинарной структуры полиморфного вещества, позволившая предложить единое феноменологическое истолкование закономерностей полиморфного превращения на докритическом и на закритическом участках линии равновесия кристаллических модификаций вещества (формулы (5), (8), (12)–(20)). На основе предложенной модели для двадцати четырех неорганических соединений и двух металлов выполнен расчет критических показателей сингулярных температурных зависимостей изобарической теплоемкости, теплового расширения и сжимаемости в докритической и в закритической областях фазовых диаграмм рассмотренных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стефанович С.Ю., Калинин В.Б., Герман К.Э., Эль-Ваер С.М. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 2200.

2. Стефанович С.Ю., Мосунов А.В., Милль Б.В., Бу-ташин А.В. // Там же. 1995. Т. 40. № 6. С. 899.
3. Шабловский Я.О. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1198.
4. Шабловский Я.О. // Там же. 2004. Т. 78. № 9. С. 1551.
5. Шабловский Я.О. // Там же. 2005. Т. 79. № 4. С. 629.
6. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. С. 96.
7. Шабловский Я.О. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1217.
8. Kadanoff L., Götze W., Hambleton D. et al // Rev. Mod. Phys. 1967. V. 39. № 2. P. 395.
9. Монтролл Э. // Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. С. 92.
10. Menyuk N., Dwight K., Reed T. // Physical Review B 1971. V. 3. № 5. P. 1689.
11. Salamon M. // Solid State Communications. 1973. V. 13. № 10. P. 1741.
12. Гельд П.В., Борухович А.С. // Физическая химия окислов металлов. М.: Наука, 1981. С. 188.
13. Борухович А.С., Маруня М.С., Игнатъева Н.И., Гельд П.В. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 2. С. 556.
14. Иришинский А.Л., Ожогин В.И., Черепанов В.М., Якимов С.С. // Там же. 1979. Т. 76. № 3. С. 1111.
15. Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Запрудский В.М. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 133. № 1. С. 103.
16. Achiam Y., Imry Y. // J. Phys. Ser. C. 1977. V. 10. № 1. P. 39.
17. Струков Б.А., Коржуев М.А., Копчик В.А. // Изв. АН СССР. Серия физ. 1971. Т. 35. № 9. С. 1846.
18. Александров И.В., Зисман А.Н., Стишов С.М. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 3. С. 719.
19. Зисман А.Н., Качинский В.Н., Стишов С.М. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. № 3. С. 172.
20. Гладкий В.В., Сидненко Е.В. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 6. С. 1642.
21. Зайцева М.П., Шабанова Л.А., Жеребцова Л.И. // Там же. 1979. Т. 21. № 8. С. 2308.
22. Иванов Н.Р., Шувалов А.А. // Изв. АН СССР. Се-рия физ. 1977. Т. 41. № 4. С. 656.
23. Иванов Н.Р. // Там же. 1979. Т. 43. № 8. С. 1706.
24. Гриднев С.А., Даринский Б.М., Прасолов Б.Н., Шу-валов Л.А. // Там же. 1979. Т. 43. № 8. С. 1713.
25. Connely D., Loomis J., Mapother D. // Physical Review. B. 1971. V. 3. № 3. P. 924.
26. Александрова И.П., Москалев А.К. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 4. С. 1421.
27. Зисман А.Н., Качинский В.Н., Ляховицкая В.А., Стишов С.М. // Там же. 1979. Т. 77. № 2. С. 640.
28. Савада Ш., Сузуки Т. // Изв. АН СССР. Серия физ. 1977. Т. 41. № 3. С. 501.
29. Струков Б.А., Скоморохова Т.Л., Рождествен-ская М.В. // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 6. С. 1256.
30. Флеров И.Н., Искорнев И.М., Гусар Ю.П. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 3. С. 772.
31. Glass A. // Physical Review. 1968. V. 172. № 2. P. 564.
32. Ballman A., Levinstein H., Capio C., Brown H. // J. Amer. Ceramic Soc. 1967. V. 50. № 12. P. 657.
33. Соколов А.И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 304.
34. Iwasaki H., Miyasawa S., Koizumi H. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 4907.
35. Исаев Г.П., Качалов Н.П., Поландов И.Н. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1979. Т. 20. № 6. С. 564.
36. Амитин Е.Б., Набутовская О.А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1159.
37. Garland C., Pollina R. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 11. P. 5002.
38. Амитин Е.Б., Ковалевская Ю.А., Лебедева Э.Г., Пауков И.Е. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 9. С. 2549.
39. Press W., Eckert J., Cox D. // Physical Review. B. V. 14. № 5. P. 1983.
40. Garland C., Yarnell C.F. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 3. 1112.
41. Костина Э.Н., Мильнер Г.А. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 11. С. 3459.
42. Зайцева М.П., Жеребцова Л.И., Шабанова Л.А. // Изв. АН СССР. Серия физ. 1971. Т. 35. № 9. С. 1890.
43. Александров К.С., Хлюстов В.Г., Флеров И.Н., Безносикова Н.В. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 11. С. 3374.
44. Горев М.В., Усачев А.Е., Флеров И.Н. // Там же. 1990. Т. 32. № 3. С. 733.
45. Banda E., Graven R., Parks R. // Solid State Commun. 1975. V. 17. № 1. P. 11.
46. Адхамов А.А., Анисьев А.А., Умаров Б.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 606.
47. Griffiths R.B. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 6. P. 1958.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.351:544.332:544.355–128

ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ ГИДРАТАЦИИ БРОМИДОВ АММОНИЯ И ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

© 2006 г. А. В. Кустов, В. П. Королев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: kustov@isuct.ru

Поступила в редакцию 31.01.2005 г.

Измерены тепловые эффекты растворения бромидов аммония, тетраэтил- и тетрабутиламмония в воде в интервале температур 277.15–328.15 К. В рамках теории Дебая–Хюккеля во втором приближении рассчитаны стандартные энтальпии растворения. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися литературными данными по энтальпиям растворения бромидов тетрабутил- и тетрапентиламмония. Проанализированы результаты применения различных уравнений к описанию температурной зависимости энтальпийных характеристик. Рассчитаны и обсуждены изменения теплостойкости в процессе гидратации солей, а также температурные изменения энтропий гидратации.

Исследование термодинамических свойств водных растворов электролитов в широком интервале температур представляет значительный научный и практический интерес. Достаточно большой экспериментальный материал накоплен по водным растворам неорганических электролитов [1], а также неводным системам [2–4], однако, тепловые свойства водных растворов гидрофобных органических электролитов в широком интервале температур мало изучены [5–9]. Вместе с тем исследование подобных систем позволяет получить сведения о важнейших характеристиках сольватационных процессов, таких как энтальпии и теплостойкости гидратации, а также температурных изменениях энтропийных характеристик, знание которых необходимо для понимания природы гидрофобной гидратации. В этом плане значительный интерес представляет сопоставление свойств водных растворов солей аммония и тетраалкиламмония с общим анионом, которые уже достаточно давно используются как модельные системы для изучения гидрофобных эффектов [10–12]. Заметим, что знание температурных изменений стандартных энтальпий растворения имеет особое значение для расчета теплостойкостей, поскольку экстраполяция кажущихся теплостойкостей на бесконечное разведение из области малых концентраций растворенного вещества неоднозначна вследствие значительного разброса экспериментальных данных [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые эффекты растворения измеряли на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Конструкция калориметра и методика работы подробно рассмотрены нами

ранее [13–15]. Работу калориметра проверяли посредством измерения энтальпий растворения хлорида калия и бромида тетрабутиламмония в воде при 298.15 К. Полученные результаты находятся в согласии с наиболее надежными литературными данными [16].

Бромид аммония (ч) двукратно перекристаллизовывали из бидистиллята и высушивали при 363 К в вакууме до постоянной массы. Бромиды тетраэтил- и тетрабутиламмония (ч) перекристаллизовывали из смеси этанол–эфир и высушивали в вакууме при 343 К до постоянной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины интегральных энтальпий растворения солей ($\Delta_r H^m$) приведены в табл. 1. Стандартные значения энтальпий растворения рассчитывали из соотношения:

$$\Delta_r H^o = \Delta_r H^m + \Delta_{\text{разб}} H^m \rightarrow 0, \quad (1)$$

где энтальпии разбавления растворов $\Delta_{\text{разб}} H^m \rightarrow 0$ рассчитывали в рамках теории Дебая–Хюккеля во втором приближении согласно [17]. Величины стандартных энтальпий растворения приведены в табл. 2, зависимости стандартных энтальпий растворения от температуры – на рис. 1, 2. Полученные нами данные сопоставлены с результатами работ [6, 7], где были измерены тепловые эффекты растворения бромидов тетрабутил- и тетрапентиламмония. Как видно, что два набора данных для бромида тетрабутиламмония хорошо согласуются.

Из рис. 1, 2 следует, что с увеличением температуры растворение бромида аммония становится менее эндотермичным, как и для подавляющего большинства неорганических электролитов

Таблица 1. Интегральные энтальпии растворения бромидов аммония, тетраэтил- и тетрабутиламмония в воде при различных температурах

NH ₄ Br		Et ₄ NBr		Bu ₄ NBr	
<i>m</i>	$\Delta_p H^m$	<i>m</i>	$\Delta_p H^m$	<i>m</i>	$\Delta_p H^m$
277.15 K					
0.06499	20.59	0.01683	3.63	0.01683	–24.15
0.04990	20.60	0.01032	3.96	0.00987	–24.85
0.06570	20.60	0.00810	3.57	0.00976	–23.76
0.03551	20.51	0.009511	3.71	0.00981	–23.82
				0.01058	–24.46
				0.01104	–24.61
				0.01323	–24.09
				0.02334	–24.24
288.15 K					
0.024710	18.41	0.016160	4.93	0.004885	–15.96
0.030840	18.47	0.014100	4.75	0.003503	–15.79
0.023100	18.46	0.016400	4.93	0.006200	–16.01
0.042500	18.49	0.011600	4.86	0.008300	–15.83
313.15 K					
		0.01150	8.35	0.00470	2.77
		0.02210	8.22	0.00430	2.92
		0.02393	8.55	0.00330	2.76
		0.02566	8.52	0.00180	2.75
		0.04937	8.40		
319.15 K					
0.07210	14.60	0.01223	9.25	0.01223	6.64
0.05195	14.48	0.02270	9.23	0.01431	6.57
0.0606	14.65	0.01515	9.21	0.01047	6.59
0.04842	14.54	0.01886	9.41	0.01737	6.82
0.05954	14.52	0.03055	9.34	0.01158	6.86
		0.009970	9.28		
328.15 K					
0.1100	13.51	0.01897	10.49	0.007170	12.89
0.09676	13.49	0.01971	10.75	0.01086	12.85
0.11310	13.42	0.03706	10.46	0.02139	12.87
0.08077	13.35	0.03413	10.46	0.008881	12.90
0.1099	13.48	0.02969	10.34		

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения бромидов аммония, тетраэтил- и тетрабутиламмония в воде при различных температурах ($\Delta_p H^\circ$, кДж/моль)

T , К	NH_4Br	Et_4NBr	Bu_4NBr
277.15	20.30 ± 0.02	3.58 ± 0.12	-24.41 ± 0.23
288.15	18.22 ± 0.03	4.71 ± 0.04	-16.01 ± 0.11
298.15	16.85 ± 0.03 [14]	6.02 ± 0.04 [13]	-8.59 ± 0.04 [13]
313.15	14.55 ± 0.04 [14]	8.11 ± 0.10	2.67 ± 0.07
319.15	14.07 ± 0.05	9.01 ± 0.06	6.46 ± 0.11
328.15	12.76 ± 0.04	10.13 ± 0.16	12.62 ± 0.07

Примечание. Погрешности выражены в виде удвоенного стандартного отклонения от среднего результата.

[1], в то время как и растворение гидрофобных тетраалкиламмониевых солей становится более эндотермичным, как в случае неэлектролитов [18], в частности, гидрофобного бензола. Как видно, во всех случаях зависимости $\Delta_p H^\circ$ от T хорошо аппроксимируются полиномами первой степени, и, казалось бы, на этом анализ данных может быть завершен. Понятно, что подобное описание пред-

полагает, что изменение теплоемкости в процессе растворения ΔC_p° в исследуемом температурном интервале будет постоянным. Температурная производная стандартной энтальпии растворения (изменение теплоемкости ΔC_p° в процессе переноса 1 моля электролита из твердого состояния в воду с образованием бесконечно разбавленного раствора) связана с парциальной мольной теплоемкостью растворенного вещества при бесконечном разбавлении $\bar{C}_p^\circ$ соотношением:

$$d\Delta_p H^\circ/dT = \Delta C_p^\circ = \bar{C}_p^\circ - C_{\text{кр}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{кр}}$ – теплоемкость кристаллической соли. Из уравнения (2) видно, что величина ΔC_p° не зависит от температуры, если оба члена в правой части не зависят от температуры, либо их температурные изменения компенсируют друг друга. Однако, поскольку эксперимент показывает, что $\bar{C}_p^\circ$ и $C_{\text{кр}}$ изменяются с температурой [1], то первое объяснение отпадает, и появляется необходимость проверить, действительно ли линейное описание является наилучшим. Поскольку вид функциональной зависимости как энтальпийных, так и теплоемкостных характеристик от темпера-

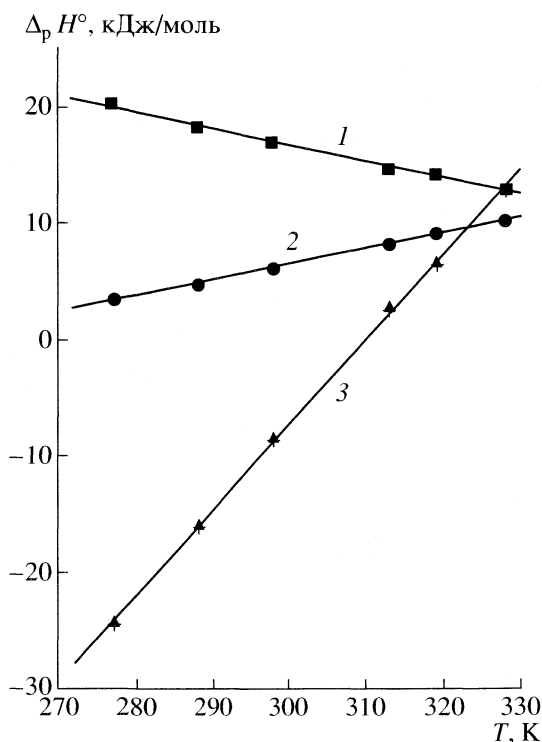


Рис. 1. Энтальпии растворения бромидов аммония (1), тетраэтил- (2) и тетрабутиламмония (3) в воде при различных температурах. Линии соответствуют полиномам первой степени.

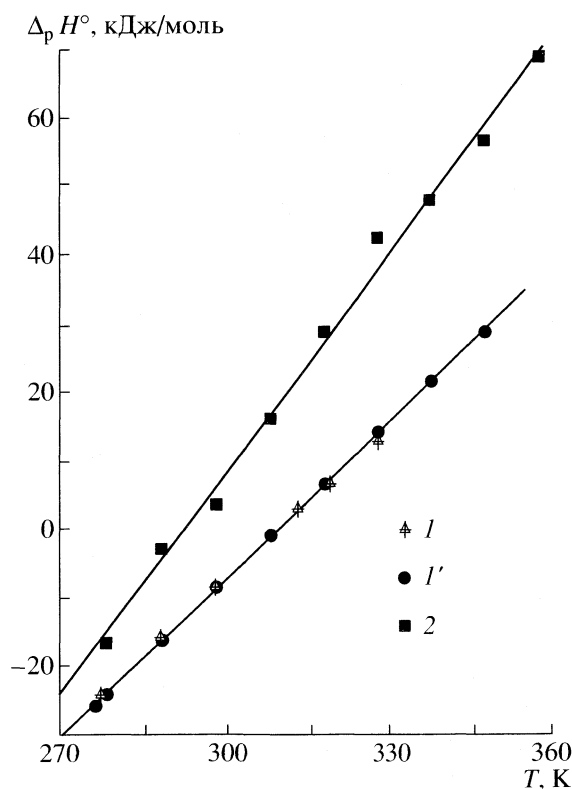


Рис. 2. Энтальпии растворения бромидов тетрабутил- (1, 1') и тетрапентаммония (2) в воде при различных температурах; 1 – наши данные, 1', 2 – [6, 7]. Линии соответствуют полиномам первой степени.

Таблица 3. Энтальпии растворения ($\Delta_r H^\circ(\Theta)$, кДж/моль) и изменения теплоемкости в процессе растворения (ΔC_p° , Дж/(моль К)) солей, рассчитанные по уравнениям (3)–(5)

T, K	NH ₄ Br					
	$\Delta_p H^\circ(\Theta)$	ΔC_p°	$\Delta_p H^\circ(\Theta)$	ΔC_p°	$\Delta_p H^\circ(\Theta)$	ΔC_p°
	(3), $s_f = 0.24$ кДж/моль		(4), $s_f = 0.14$ кДж/моль		(5), $s_f = 0.19$ кДж/моль	
277.15	20.02 (0.18)	-145(6)	20.19 (0.11)	-172(4)	20.11 (0.14)	-158(5)
298.15	16.97 (0.1)		16.83 (0.06)	-149(3)	16.90 (0.08)	-147(4)
328.15	12.62 (0.17)		12.77 (0.10)	-123(3)	12.69 (0.13)	-134(4)
348.15	9.71 (0.26)		10.46 (0.14)	-109(3)	10.09 (0.19)	-126(4)
	Et ₄ NBr		Bu ₄ NBr		Pen ₄ NBr	
	(3), $s_f = 0.13$ кДж/моль		(3), $s_f = 0.43$ кДж/моль		(5), $s_f = 2.20$ кДж/моль	
277.15	3.41 (0.1)	131(3)	-24.65 (0.19)	751(5)	-18.23 (1.42)	1211(33)
298.15	6.17 (0.06)		-8.79 (0.13)		6.28 (0.92)	1126(30)
328.15	10.11 (0.09)		13.60 (0.16)		38.45 (0.80)	1023(27)
348.15	12.73 (0.15)		28.64 (0.24)		58.30 (1.12)	964(26)

Примечание. В скобках – величины стандартных отклонений от среднего результата. Для Pen₄NBr при расчете по уравнению (5) использованы данные работы [7]. В случае Bu₄NBr проведено совместное описание полученных в настоящей работе и введенных в [6] данных.

туры а priori не известен, то выбор того или иного уравнения в значительной степени субъективен. В нашем случае мы использовали соотношения, приведенные в классической работе [19] для анализа температурной зависимости растворимости неполярных частиц в воде. В случае энтальпии растворения данные уравнения запишутся следующим образом:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(\Theta) + \Delta C_p^\circ \Theta (T/\Theta - 1), \quad (3)$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(\Theta) + \Delta C_p^\circ \Theta (1 - \Theta/T), \quad (4)$$

где $\Delta_r H^\circ(T)$ и T являются переменными, а $\Delta_r H^\circ(\Theta)$ и ΔC_p° – искомые параметры при данной температуре Θ . Также для анализа было использовано уравнение, предложенное одним из нас ранее [20] для описания температурных изменений энтальпийных характеристик взаимодействий в системах вода–спирт–ксенон:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(\Theta) + \Delta C_p^\circ \Theta \ln(T/\Theta). \quad (5)$$

Как легко видеть, уравнение (3) предполагает, что величина ΔC_p° не зависит от температуры, уравнение (4) – что теплоемкость растворения будет пропорциональна T^{-2} , а уравнение (5), что она с ростом температуры будет уменьшаться пропорционально T^{-1} . Важным преимуществом приведенных соотношений является то, что параметры уравнений представляют собой термодинамические функции, погрешность расчета которых может легко быть оценена. Понятно, что в середине температурного интервала все три уравнения будут давать близкие значения теплоемкости,

которые, однако, будут заметно различаться на его концах.

Рассмотрим результаты применения соотношений (3)–(5) на примере бромида аммония. Из табл. 3 следует, что все три уравнения в целом удовлетворительно описывают эксперимент. Однако очевидно, что уравнение (4) дает меньшую величину стандартного отклонения s_f и более точное совпадение расчетных и экспериментальных энтальпий растворения. Таким образом, мы выбираем уравнение (4) и считаем, что для бромида аммония теплоемкость растворения пропорциональна T^{-2} . Аналогичный анализ для гидрофобных бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония показывает, что уравнение (3) наиболее адекватно описывает эксперимент, и, таким образом, теплоемкость их растворения не зависит от температуры. Для бромида тетрапентиламмония все три уравнения не слишком удачно передают особенности зависимости $\Delta_r H^\circ = f(T)$. Использование полиномов второй степени, впрочем, также не улучшает описания, причем погрешность коэффициента при квадратичном члене едва ли не превышает его величину. Наименьшее расхождение с опытом дает уравнение (5), и поэтому, на основании выбранного критерия, считаем, что теплоемкость растворения бромида тетрапентиламмония уменьшается пропорционально $1/T$ (см. табл. 3). Заметим, что исключение из рассмотрения двух значений энтальпий растворения при 288 К и особенно при 328 К заметно улучшает описание, однако, нет оснований считать полученный при данных температурах эксперимент артефактом, на что указывают и сами авторы [7]. Возмож-

Таблица 4. Изменения теплоемкости в процессе растворения (ΔC_p° , Дж/(моль К)) и парциальные молярные теплоемкости при бесконечном разбавлении ($\bar{C}_p^\circ$, Дж/(моль К)) бромидов аммония, тетраэтил-, тетрабутил- и тетрапентиламмония в воде при различных температурах

T, К	$-\Delta C_p^\circ$	$-\bar{C}_p^\circ$	ΔC_p°	$\bar{C}_p^\circ$	ΔC_p°	$\bar{C}_p^\circ$	ΔC_p°	$\bar{C}_p^\circ$
	NH ₄ Br		Et ₄ NBr		Bu ₄ NBr		Pen ₄ NBr	
280.15	169	81	131	375	751	1211	1198	1718
290.15	157	69	131	382	751	1223	1157	1690
300.15	147	59 (61)	131	389 (380)	751	1235 (1210)	1118	1665 (1543)
310.15	138	50	131	396	751	1247	1082	1643
320.15	129	41	131	403	751	1259	1048	1622
330.15	122	34	131	410	751	1271	1016	1603
340.15	114	26	131	418	751	1283	987	1588

Примечание. В скобках – данные работы [23] при 298.15 К.

но, в подобном поведении бромида тетрапентиламмония скрыта некая структурная информация, поскольку наиболее резкое отклонение энтальпий растворения от линейности возникает в области, где изотермическая сжимаемость воды проходит через минимум [18]. Однако, вопрос, почему это не проявляется для других растворенных веществ, остается открытым.

В табл. 4 приведены величины теплоемкостей растворения при различных температурах, а так-

же значения парциальных молярных теплоемкостей солей, рассчитанные по уравнению (2). Данные по теплоемкостям кристаллических тетраалкиламмониевых солей при различных температурах взяты из [21]. В случае бромида аммония использовали значение при 298.15 К [22]. Это вполне оправдано, поскольку теплоемкости кристаллических бромидов лития и натрия в пределах погрешности измерения в интервале температур 223–328 К постоянны [21].

В табл. 4 сравниваются полученные нами и приведенные в работе [23] значения парциальных молярных теплоемкостей электролитов в воде. Как видно, два набора данных хорошо согласуются. Это удивительно в связи с некорректностью определения величин теплоемкости при бесконечном разбавлении в рамках обоих методов расчета. По-видимому, погрешность в экстраполяции теплоемкости растворов, измеренной в области концентраций больше 0.1 моль/кг на бесконечное разведение [23], компенсируется погрешностью, получаемой при математически некорректной процедуре дифференцирования энтальпий растворения, вследствие чего оба метода расчета дают близкие результаты.

Из табл. 4 видно, что парциальные молярные теплоемкости растворенных веществ имеют разные знаки: для гидрофильного бромида аммония $\bar{C}_p^\circ < 0$, в то время как парциальные молярные теплоемкости гидрофобных тетраалкиламмониевых солей положительны и весьма велики. Отметим, что их значения возрастают с увеличением T для бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония, но уменьшаются для бромида тетрапентиламмония. Подобное поведение $\bar{C}_p^\circ$ определяется разными темпами температурных изменений теплоемкостей растворения и теплоемкостей кристаллических солей. Так, для последней соли уменьшение величины теплоемкости растворения с увеличе-

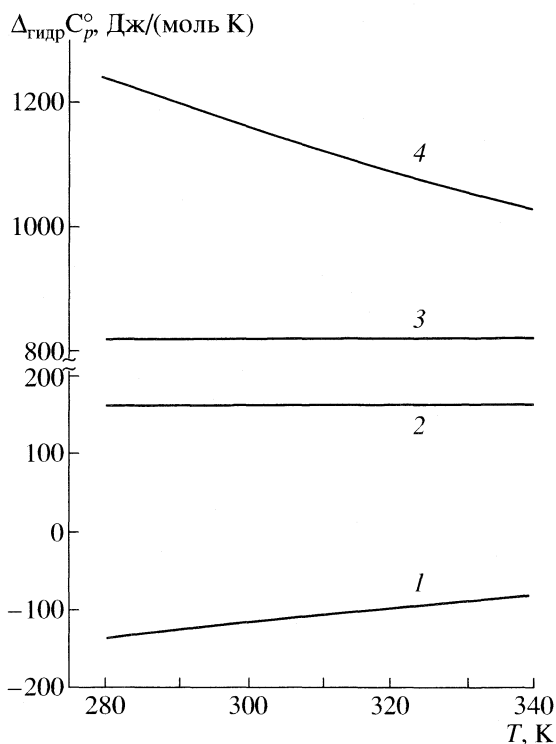


Рис. 3. Теплоемкости гидратации бромидов аммония (1), тетраэтил- (2), тетрабутил- (3) и тетрапентиламмония (4).

нием температуры не компенсируется возрастанием теплоемкости твердой соли и значение $\bar{C}_p^\circ$ уменьшается.

Перейдем к анализу изменения теплоемкостей в процессе гидратации (изменение теплоемкости $\Delta_{\text{гидр}} C_p^\circ$ в процессе переноса 1 моля электролита из состояния идеального газа в воду с образованием бесконечно разбавленного раствора), которые могут быть рассчитаны по соотношению [23]:

$$\Delta_{\text{гидр}} C_p^\circ = \bar{C}_p^\circ - C_{p(\text{газ})}^\circ \quad (6)$$

Величины $C_{p(\text{газ})}^\circ$ были взяты из работы [21]. Полученные в ней значения при 298.15 К хорошо согласуются с данными [23]. Рассчитанные величины $\Delta_{\text{гидр}} C_p^\circ$ приведены на рис. 3. Как видно, поведение гидрофобных и гидрофильных электролитов кардинально различается. Если теплоемкость гидратации бромида аммония отрицательна и становится более положительной с увеличением температуры, то величины $\Delta_{\text{гидр}} C_p^\circ$ бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония положительны и не зависят от температуры. Теплоемкость гидратации бромида тетрапентиламмония положительна, значительна по величине, но уменьшается с ростом T . Таким образом, смена вида гидратации с гидрофильной для иона аммония, на гидрофобную для катионов тетраалкиламмония приводит к смене знака теплоемкости с минуса на плюс и значительному увеличению их абсолютных значений, что наблюдалось выше для $\bar{C}_p^\circ$.

Ранее считалось [24], что высокие значения теплоемкости гидратации неполярных частиц и в частности тетраалкиламмониевых солей вызваны образованием кластеров из молекул воды, состояние которых более упорядочено, чем в объеме. Более частная модель, предполагающая образование усредненных по времени клатратоподобных структур вокруг неполярных частиц, является некоей конкретизацией кластерной модели [25]. В пользу такой конкретизации свидетельствуют некоторые экспериментальные факты. Действительно, многие гидрофобные частицы (благородные газы, тетраалкиламмониевые соли, тетрагидрофуран, ацетон, гексаметилфосфортриамид) образуют клатраты различного состава. Так, в системе бромид тетрабутиламмония–вода образуются четыре полигидрата, содержащие от 24 до 36 молей воды на 1 моль соли [26]. Поэтому, казалось бы, наблюдаемые на опыте большие величины теплоемкости могут быть отнесены к клатратообразованию.

Однако подобное объяснение не может непротиворечивым образом объяснить наблюдаемые явления. Во-первых, гипотеза об образовании квазиклатратных структур вокруг неполярных частиц

(молекул благородных газов, углеводов) в целом не поддерживается результатами компьютерного эксперимента последних лет [27, 28] и данными нейтронографии [10, 11]. В системе Н-связей разбавленных водных растворов не обнаружено сколько-нибудь заметного повышения содержания пятичленных циклов, наблюдаемых в клатратных каркасах [27]. Во-вторых, как было показано в [25], эффект заполнения гидрофобными частицами пустых клатратных решеток, теплоемкость которых близка к таковой для льда, увеличивает теплоемкость смеси на величину, которая значительно меньше значения теплоемкости гидратации. И, таким образом, непонятно откуда возникают столь значительные величины $\Delta_{\text{гидр}} C_p^\circ$. В-третьих, если мы обратимся к рис. 3, то увидим, что теплоемкости гидратации бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония постоянны в исследуемом интервале температур, а величины $\bar{C}_p^\circ$ к тому же еще и увеличиваются. Поскольку устойчивость клатратных соединений падает с ростом температуры, то их разрушение должно вызывать уменьшение теплоемкости гидратации хотя бы бромида тетрабутиламмония, для которого зафиксировано наличие четырех соединений. Этого на опыте не наблюдается. Следовательно, образованием клатратных структур высокие значения теплоемкости гидратации галогенидов тетраалкиламмония вряд ли можно объяснить.

Более вероятное чисто качественное объяснение заключается в том, что, размещаясь в пустотах сетки Н-связей воды, тетраалкиламмониевые катионы не вызывают сколько-нибудь заметного ее изменения, однако, часть конфигурационного пространства для жидкости становится при этом недоступной. Это вызывает ее упорядочение, которое выражается в ограничении трансляционной и, прежде всего, вращательной подвижности [29], причем указанный эффект, по-видимому, затрагивает не только первую гидратную сферу катиона, что и определяет высокие значения теплоемкости.

Теплоемкость гидратации электролита определяется суммой теплоемкостей составляющих его ионов. Полученные данные показывают, что различие в теплоемкостях гидратации Bu_4NBr и Et_4NBr постоянно и составляет ~650 Дж/(моль К). В первом приближении данную величину можно принять равной вкладу восьми гидрофобных метиленовых групп в теплоемкость сольватации бромида тетрабутиламмония. Тогда, если считать, что атом азота в ионе тетрабутиламмония существенного вклада в теплоемкость гидратации не дает, а четыре метиловых и 12 метиленовых групп катиона эквивалентны 18 метиленовым группам [30], то легко увидеть, что катион и анион вносят различные по знаку вклады в величины теплоемкости, т.е. теплоемкость гидрата-

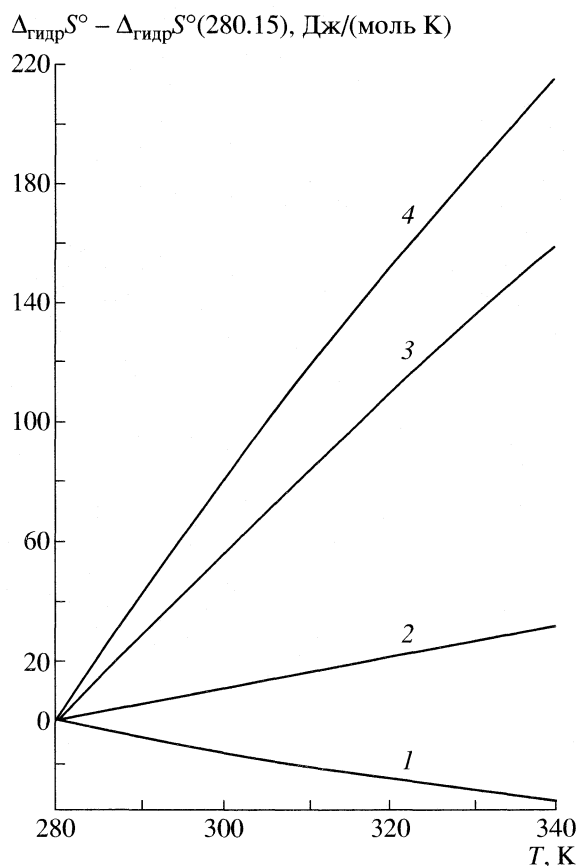


Рис. 4. Температурные изменения энтропий гидратации бромидов аммония (1), тетраэтил- (2), тетрабутил- (3) и тетрапентиламмония (4).

ции катионов тетраалкиламмония положительна и велика, а бромид-иона отрицательна. Этот вывод находится в согласии с результатами [23], основанными на допущении равенства парциальных мольных теплоемкостей ионов тетрафенилбората и тетрафенилфосфония.

Известное термодинамическое соотношение связывает теплоемкость и температурные изменения энтропии гидратации:

$$\Delta_{\text{гидр}}S^{\circ}(T_1) - \Delta_{\text{гидр}}S^{\circ}(T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{гидр}}C_p^{\circ}}{T} dT. \quad (7)$$

Полученные результаты представлены на рис. 4. Как видно, температурные изменения энтропий гидратации растворенных веществ ведут себя аналогично теплоемкостям гидратации. В случае бромид-иона они отрицательны и несколько увеличиваются по абсолютной величине с ростом температуры. Наоборот, для бромидов тетрабутил- и тетрапентиламмония они положительны, но увеличиваются с ростом T . Бромид тетраэтиламмония занимает промежуточное положение, причем температурные изменения энтропии гид-

ратации данной соли близки к нулю. Очевидно, что в этом случае влияние гидрофобного катиона тетраэтиламмония почти полностью компенсируется анионом. Объяснение подобного поведения соли принципиально то же, что и в случае теплоемкости гидратации – катион тетраэтиламмония и бромид-ион имеют разные по знаку температурные изменения энтропий гидратации, которые почти полностью компенсируют друг друга.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-32520, МАС 03-03-06582 и № 05-03-96401рег.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
2. Колкер А.М., Крестов Г.А. Сольватационные эффекты в неводных растворителях при пониженных температурах // Современные проблемы химии растворов / Под. ред. Б.Д. Березина. М.: Наука, 1986. 264 с.
3. Крестов Г.А. Химические аспекты ионной сольватации // Ионная сольватация / Под. ред. О.А. Голубчикова и А.И. Максимова. М.: Наука, 1987. 320 с.
4. Колкер А.М., Сафонова Л.П., Кинчин А.Н. и др. // Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов / Под. ред. А.М. Кутепова. Иваново, 2001. С. 32.
5. Subramanian S., Ahluwalia J.C. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 7. P. 2525.
6. Sarma T.S., Ahluwalia J.C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1971. V. 67. P. 2528.
7. Mohanty R.K., Sunder S., Ahluwalia J.C. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 18. P. 2577.
8. Levine A.S., Wood R.H. // Ibid. 1973. V. 77. № 20. P. 2390.
9. Манин Н.Г., Кустов А.В., Королёв В.П. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 1. С. 141.
10. Tuner J. Z., Soper A.K. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 6116.
11. Tuner J.Z., Finney J.L., Soper A.K. // Ibid. 1995 V. 102. P. 5438.
12. Polydorou N.G., Wicks J.D., Tuner J.Z. // Ibid. 1997. V. 107. P. 197.
13. Kustov A.V., Bekeneva A.V., Savel'ev V.I., Korolev V.P. // J. Solution Chem. 2002. V. 30. № 1. P. 71.
14. Кустов А.В., Антонова О.А., Королёв В.П. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 6. P. 944.
15. Кустов А.В., Манин Н.Г., Королёв В.П. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. 1954.
16. Kustov A.V., Alifanova E.N., Lapina O.Yu., Korolev V.P. // Thermochim. Acta. 2003. V. 406. № 1–2. P. 185.
17. Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф. Относительно использования теории Дебая–Хюккеля для расчета энтальпий разбавления неводных

- растворов электролитов. М., 1976. 13 с. – Деп. ВИНТИ. № 2101–76.
18. Белоусов В.П., Панов А.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 263 с.
19. Benson B.B., Krause D.(Jr.) // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 689.
20. Королев В.П. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1359.
21. Кинчин А.Н. Влияние температуры на термодинамические характеристики сольватации индивидуальных ионов (тетраалкиламмония, щелочных металлов и галогенов) в одноатомных спиртах в интервале 223–328 К. Иваново. ИХНР АН СССР, 1988. 145 с.
22. Лебедева Е.Ю. Термодинамика ионной сольватации в разбавленных и концентрированных растворов 1–1 электролитов в N,N-диметилформамиде: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 1998. 121 с.
23. Abraham M.H., Marcus Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82. P. 3255.
24. Frank H.S., Wen W.Y. // Disc. Faraday Soc. 1957. № 24. P. 133.
25. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
26. Дядин Ю.А., Гуцин А.Л. // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 3. С. 55.
27. Бушуев Ю.Г., Королев В.П. // Концентрированные и насыщенные растворы / Под. ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2002. С. 255–313.
28. Pratt L.R. // Ann. Rev. Phys. Chem. 2002. V. 52. P. 1.
29. Лященко А.К., Харьков В.С., Гончаров В.С., Ястремский П.С. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2494.
30. Savage J.J., Wood R.H. // J. Solut. Chem. 1976. V. 5. P. 733.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ ОКСИДЕ ЖЕЛЕЗА В МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ

© 2006 г. А. А. Ахлебинина, И. Ф. Московская, В. В. Ющенко, Б. В. Романовский

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

E-mail: aangilina@yandex.ru, bvromanovsky@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2005 г.

Исследованы каталитические свойства высокодисперсного оксида железа, нанесенного методом термоокислительной дегградации *in situ* различных соединений-предшественников на микро- и мезопористые молекулярные сита. Показано, что атомная каталитическая активность полученных материалов в окислении метанола зависит как от концентрации железа, так и от доступности частиц его оксида.

Каталитические свойства железосодержащих цеолитов, полученных методами ионного обмена, разложения адсорбированных солей или изоморфным замещением, были подробно изучены еще в 1950-х годах. Интерес к этим катализаторам, вновь возросший в последнее десятилетие, связан с появлением новых синтетических подходов, где в качестве прекурсоров используют полиядерные кластерные или комплексные соединения, а также привитые к поверхности изолированные металлоорганические молекулы [1, 2]. Кроме того, осуществленный в начале 1990-х годов синтез мезопористых молекулярных сит типа MCM-41 открыл возможности получения на их основе нанокомпозитных материалов, каталитически активных в окислении не только малых молекул (CO , SO_2 и др.), но и крупных органических.

В связи с этим в настоящей работе исследованы железосодержащие катализаторы окисления, полученные на основе микро- и мезопористых молекулярных сит с использованием разного типа прекурсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей использовали цеолит NaY, имеющий диаметр входных окон ~ 8 Å, и мезопористое молекулярное сито MCM-41 с каналами размером 35 Å, синтезированное по методике, приведенной в работе [3]. Для сравнения железозаносили также на макропористый силикагель SiO_2 со средним размером пор ~ 300 Å.

Серия образцов с содержанием железа до 1 мас. % (в расчете на металлическое железо) на основе микропористого цеолита NaY, мезопористого молекулярного сита MCM-41 и широкопористого силикагеля C-120 была получена с использованием в качестве прекурсора додекакар-

бонилла железа $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Для получения образцов с содержанием железа выше 1 мас. % использовали ацетилацетонат железа $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Нанесение прекурсоров проводили тремя способами: так называемой “пропиткой по влагеомкости”, адсорбцией прекурсора из толуольного раствора, а также нанесением суспензии гидроксида железа в толуольном растворе ацетилацетоната железа [4]. Образцы, пропитанные раствором прекурсоров после высушивания на воздухе прокачивали в токе воздуха при 550°C в течение 6 ч. Железосодержащие катализаторы на основе молекулярных сит и силикагеля, полученные таким образом, далее обозначены как $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NaY}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Термическое разложение ацетилацетонатного и карбонильного комплексов, введенных в носитель, исследовали на дериватографе STA 449 фирмы NETZSCH. Кривые ДТА–ТГ регистрировали в режиме линейного подъема температуры со скоростью 10 К/мин в интервале температур 20 – 800°C в токе воздуха.

Адсорбционные измерения проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2000N фирмы Micromeritics. Расчет удельной поверхности по БЭТ, объема и среднего диаметра пор проводили по изотермам адсорбции азота при 77 К с помощью пакета программ этой же фирмы. ИК-спектры образцов регистрировали в диапазоне 400 – 4000 cm^{-1} на фурье-спектрометре Nicolet Protege 460 E.S.P. Образцы исследовали в виде таблеток, спрессованных с KBr.

Температурно-программированное восстановление (ТПВ) образцов водородом проводили смесью аргона с 3.5 об. % H_2 ; по поглощению водорода в режиме линейного подъема температуры

Таблица 1. Характеристики образцов Fe₂O₃/NaY

№	Способ введения	c, %	Fe, мас. %	s _{уд} , м ² /г
1	I	0.5	0.12	690
2	A	0.5	0.16	680
3	II	1	0.40	670
4	III	1	0.62	660
5	III	1	0.70	660
6	C	40/60	9.1	600

Примечание. Удельная поверхность (s_{уд}) носителя (цеолита NaY) составляет 660 м²/г.

Для образцов 1–5 прекурсор – Fe₃(CO)₁₂, для 6 – Fe(acac)₃ + Fe(OH)₃. Способ введения прекурсора: I – однократная, II – двукратная, III – трехкратная пропитка раствором концентрации c, A – адсорбция из раствора концентрации c при перемешивании, C – сорбция из суспензии Fe(OH)₃ (40%) в растворе Fe(acac)₃ (60%) в толуоле.

(8 К/мин) регистрировали скорость восстановления образца в интервале 20–1000°C. Количество водорода, израсходованного на восстановление, определяли по площади под кривой ТПВ.

В качестве модельной каталитической реакции выбрали полное окисление метанола. Окисление проводили в проточном реакторе при 250°C и атмосферном давлении. Непосредственно перед опытом образец катализатора нагревали в токе сухого воздуха до 550°C и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. Метанол подавали в реактор в смеси с воздухом (1 : 30 по объему). Основным продуктом окисления метанола был диоксид углерода. Образование монооксида углерода обнаружено не было ни в одном из опытов. Состав жидких продуктов реакции определяли методом ГЖХ на колонке с Карбоваксом-20М при 80°C. Выход диметилового эфира и формальдегида, т.е. продуктов дегидратации, дегидрогенизации или парциального окисления метилового спирта, составлял не более 1%.

Поскольку превращение метанола при более чем 10-кратном разбавлении его воздухом можно формально рассматривать как реакцию первого

порядка, то для оценки атомной каталитической активности (по Борескову) использовали величину

$$A = \frac{v_0}{m} \ln \frac{100}{100 - y},$$

где v₀ – скорость подачи метанола, мкмоль/с; m – количество металла в навеске катализатора, мкмоль; y – общая конверсия метанола, %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ кривых ДТА–ТГ для носителей, содержащих адсорбированные прекурсоры, показал, что полное разложение комплексов, предварительно введенных в поры носителей, происходит при температурах ниже 500°C. Следовательно, температура термоокисления 550°C обеспечивает полное превращение карбонильного и ацетилацетонатного прекурсоров в оксид. В случае нитратного прекурсора полноту его разложения оценивали методом ИК-спектроскопии по отсутствию характеристической полосы группы NO₃[–] при 1340 см^{–1} в спектре образца, окисленного при 550°C.

В табл. 1, 2 приведены данные по содержанию железа в образцах Fe₂O₃/NaY и Fe₂O₃/MCM-41, а также их текстурные характеристики. Как видно из табл. 1, при нанесении на цеолит NaY менее 1 мас. % Fe из додекакарбонила железа удельная поверхность остается неизменной, что свидетельствует об отсутствии блокировки устьев пор и распределении частиц оксида железа внутри пор носителя. При нанесении додекакарбонила железа и ацетилацетоната железа на MCM-41 (табл. 2) площадь поверхности и объем пор образца уменьшаются незначительно – до 10%. Этот результат косвенно может свидетельствовать о том, что образовавшиеся частицы оксида железа находятся внутри пор носителя и не блокируют каналы. Однако при использовании в качестве прекурсора нитрата железа (образец с 3.4 мас. % Fe) и смешанном нанесении (9 мас. % Fe) поверхность и объем пор уменьшаются на 30–40%. По-видимому, этот результат связан с блокировкой пор массивными частицами оксида железа, находящимися на внешней поверхности носителя.

Таблица 2. Характеристики образцов Fe₂O₃/MCM-41

Прекурсор	Способ введение прекурсора	Fe, мас. %	s _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	d _{пор} , Å
Fe ₃ (CO) ₁₂	Однократная пропитка 1%-ным раствором	0.85	950	0.86	36
Fe(acac) ₃	Адсорбция из 1%-ного раствора	2.99	930	0.81	35
Fe(acac) ₃ + Fe(OH) ₃	Обработка суспензией при перемешивании	9.0	640	0.52	33
Fe(NO ₃) ₃	Адсорбция из 1%-ного раствора	3.41	710	0.56	32

Примечание. Удельная поверхность (s_{уд}), объем (V_{пор}) и диаметр пор (d_{пор}) носителя молекулярного сита MCM-41 составляют 1045 м²/г, 0.93 см³/г и 35 Å соответственно.

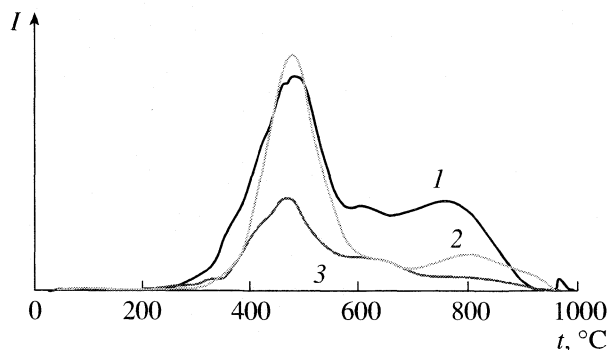


Рис. 1. Кривые ТПВ- H_2 образцов Fe_2O_3/NaY , содержащих 0.7 (1), 0.40 (2) и 0.12 мас. % Fe (3), I – интенсивность сигнала детектора.

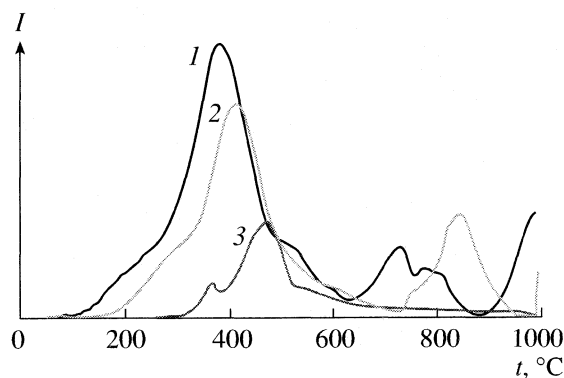


Рис. 2. Кривые ТПВ- H_2 образцов $Fe_2O_3/MCM-41$, содержащих 3.40 (1), 2.99 (2), 0.85 мас. % Fe (3).

Результаты по восстановлению нанесенных частиц оксида железа водородом, полученные в режиме температурного программирования, для образцов Fe_2O_3/NaY и $Fe_2O_3/MCM-41$ с различным содержанием приведены на рис. 1 и 2 и в табл. 3; здесь же даны результаты, полученные с массивным оксидом Fe_2O_3 .

По данным [5] на кривых ТПВ для образцов Fe_2O_3 четко обнаруживаются две температурные области поглощения водорода, которые соответствуют двухстадийному восстановлению фазы оксида железа: при 380–397°C оксид Fe_2O_3 восстанавливается в Fe_3O_4 , а восстановление Fe_3O_4 в металлическое железо протекает в более высокой температурной области (465–597°C). Можно полагать, что для нанесенных образцов низкотемпературная область на кривых ТПВ также соответствует первой стадии восстановления, а второй максимум отвечает восстановлению в металлическое железо. В то же время наблюдается заметный сдвиг максимумов пиков ТПВ в область более высоких температур по сравнению с наблюдаемыми для индивидуального оксида. Очевидно,

что для восстановления нанесенных частиц Fe_3O_4 требуются более жесткие условия, чем для объемной фазы. Такой результат, как отмечалось в работах [5–8], может указывать на высокую дисперсность частиц оксида, которые, скорее всего, локализованы внутри пористой структуры носителей и не образуют крупных агрегатов на их внешней поверхности.

Следует отметить, что для образцов $Fe_2O_3/MCM-41$ восстановление оксида железа до металла заметно “растянуто” по температуре (высокотемпературное плечо и дополнительные пики в области 500–900°C на рис. 2) и не заканчивается даже при 980°C. О неполном восстановлении свидетельствует и приведенное в табл. 3 мольное отношение количества поглощенного H_2 к содержанию Fe, которое значительно меньше найденного для объемной фазы ($H_2 : Fe = 3 : 2$). Поэтому в случае $Fe_2O_3/MCM-41$ возможно альтернативное объяснение высокотемпературного сдвига пиков на кривых ТПВ: затрудненное восстановление образцов с нанесенным оксидом железа связано с образованием поверхностных силикатов, которые восстанавливаются до металлического железа при значительно более высоких температурах. На возможность образования связи $Fe-O-Si$ в аналогичных композитных материалах указывалось в работе [9], при этом нанесенный оксид железа вступает в реакцию с ОН-группами носителя МСМ-41, входящими в состав так называемых “силанольных гнезд” [6, 10]. На такое взаимодействие в случае наших образцов $Fe_2O_3/MCM-41$ указывает отсутствие полосы 960 см^{-1} в ИК-спектре, характерной для исходного образца МСМ-41.

Довольно неожиданный результат был нами получен при восстановлении образцов Fe_2O_3/NaY , содержащих до 1 мас. % железа. В отличие от образцов $Fe_2O_3/MCM-41$ наблюдался сверхстехиометрический расход водорода, при этом тем больший, чем ниже содержание оксида железа в образце (см. табл. 3). В контрольном эксперименте

Таблица 3. Температурно-программированное восстановление образцов $Fe_2O_3/MCM-41$, Fe_2O_3/NaY и массивного Fe_2O_3

Fe, мас. %	$t_{\max}$, °C	$H_2 : Fe$
$Fe_2O_3/MCM-41$		
0.85	363; 468; 737	1.00
2.99	380; 409; 839	0.91
3.41	380; 724; 772	1.00
Fe_2O_3/NaY		
0.12	335; 470; 479	3.5
0.41	479; 800	2.5
0.72	486; 605; 758; 971	1.7
Fe_2O_3		
70	382; 464	1.50

с носителем NaY, не содержащим нанесенного железа, измеримое поглощение водорода отсутствовало. Поэтому можно полагать, что обнаруженный нами эффект, который ранее не отмечался в литературе для нанесенных Fe-содержащих систем, связан с ультрадисперсным состоянием оксида железа и образующихся из него частиц восстановленного металлического железа в микропорах цеолитного носителя.

Действительно, при малом содержании железа наноразмерные частицы оксида, равномерно распределенные по объему матрицы, удалены друг от друга на значительные расстояния и при восстановлении не могут образовывать протяженных структур металла. В то же время известно, что частицы металлического железа, имеющие размер менее 2 нм, утрачивают свойства объемной фазы и приобретают способность образовывать с водородом твердые растворы [11], а также гидриды [12]. Поэтому можно предполагать, что сверхстехиометрический расход водорода связан именно с его растворением в ультрадисперсных частицах восстановленного железа. При содержании железа более 1 мас. % размер металлических кластеров уже достаточно велик, и образующиеся агрегаты утрачивают способность поглощать нестехиометрический водород.

Результаты исследования каталитической активности полученных железосодержащих образцов приведены в табл. 4, и на рис. 3. На рис. 3 представлена зависимость величин A от количества железа в образцах, полученных из трехъядерного карбонила железа на трех разных носителях. Как видно, наибольшее значение A , т.е. каталитической активности, отнесенной к общему содержанию Fe, имеют образцы с минимальным содержанием железа. Вполне очевидно, что снижение A при возрастании общего содержания активной фазы связано с уменьшением дисперсности оксидных частиц и, как следствие, с уменьшением доли поверхностных атомов Fe, принимающих участие в каталитическом окислении.

Заметное изменение каталитической активности в ряду $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NaY} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (см. рис. 3) обусловлено структурными особенностями используемых матриц. Более активные катализаторы получаются при использовании в качестве матрицы микропористого цеолита NaY и додекакарбонила железа как прекурсора. Небольшой диаметр входных "окон" в цеолите Y не позволяет частицам активной фазы оксида агрегировать и обеспечивает равномерное распределение его частиц по объему носителя, а в больших полостях цеолита NaY рост оксидных частиц ограничен размерами этих полостей. Напротив, канальная текстура мезопористого носителя MCM-41, хотя и не обеспечивает равномерного распределения частиц по всему его объему, но не

Таблица 4. Каталитическая активность (A) образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NaY}$, полученных из различных прекурсоров (Y – конверсия)

Прекурсор	Fe, мас. %	Y , %	$A \times 10^2$, с ⁻¹
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	0.23	60	7.2
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0.28	22.8	2.6
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.24	38	1.9

препятствует образованию мелких частиц в мезопорах. Их рост в этом носителе может продолжаться до размеров 3.5 нм, что, как видно из рис. 3, неблагоприятно влияет на каталитическую активность.

При нанесении прекурсора на макропористый силикагель наблюдается наиболее низкая каталитическая активность. Широкое распределение пор по размерам не ограничивает рост частиц активной фазы и способствует их агрегации.

Таким образом, каталитическая активность образцов с нанесенной активной фазой зависит от типа носителя, применяемого для их получения, упорядоченная структура, размер и форма пор которого определяют характер "расселения" и размер наночастиц активной фазы.

Необходимо отметить, что ранее додекакарбонил железа в качестве прекурсора не использовался. Поэтому представлялось интересным сопоставить результаты, полученные при его использовании, с данными для традиционных прекурсоров – нитрата и ацетилацетоната железа. В табл. 4 сопоставлена каталитическая активность образцов на основе микропористого носителя NaY, полученных из трех разных прекурсоров при одинако-

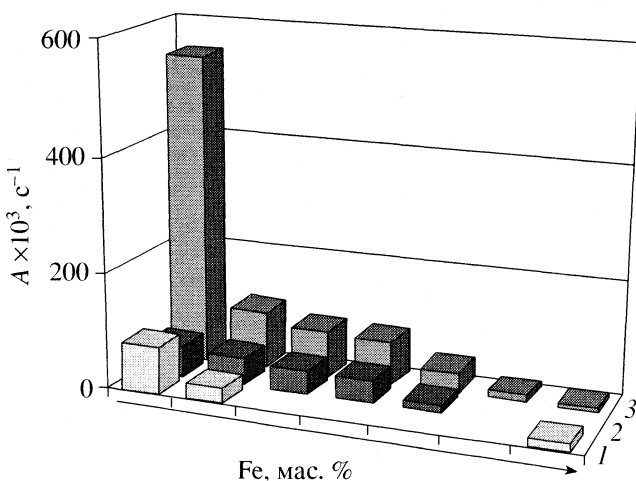


Рис. 3. Зависимость каталитической активности нанесенного на различные носители (1 – $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, 2 – $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, 3 – $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NaY}$) оксида железа из додекакарбонила железа (образцы расположены в порядке возрастания общего содержания железа).

вом содержании железа. Как видно из табл. 4, наиболее эффективным катализатором является образец, приготовленный из трехъядерного карбонила железа. Хотя нитрат железа свободно проникает в полости цеолита NaY, при термообработке он легко образует агрегированные частицы. В то же время агрегация крупных молекул прекурсоров – додекакарбонила и в несколько меньшей степени ацетилацетоната – заметно затруднена.

В случае широкопористого носителя SiO₂ каталитическая активность образцов, полученных из Fe₃(CO)₁₂ и Fe(C₅H₇O₂)₃, при малых нанесениях практически одинакова. Однако с ростом содержания Fe вероятность агрегации малых частиц оксида возрастает, особенно в случае Fe(NO₃)₃, и активность заметно снижается.

Из всех исследованных в настоящей работе образцов наибольшую каталитическую активность проявляют образцы с содержанием железа 0.2 мас. %, которые были получены из додекакарбонила железа и цеолита NaY. Такое содержание соответствует одному атому железа на две элементарные ячейки цеолита. Таким образом, применение трехъядерного додекакарбонила железа в качестве прекурсора предпочтительнее, так как размер молекулы (0.83 нм) соизмерим с диаметром входных “окон” цеолита Y. Этим обеспечивается вход и локализация внутри цеолитной полости только одной молекулы додекакарбонила железа, что способствует равномерному распределению активного компонента по объему носителя.

Существенное влияние на дисперсность и, следовательно, на активность оксидных частиц, формирующихся в каналах и полостях носителей, оказывает способ введения прекурсора в матрицу. В настоящей работе было использовано три способа нанесения: метод “пропитки по влагеомкости”, метод адсорбции из раствора и смешанное нанесение из двух прекурсоров [13]. Наибольшую активность проявляет образец, полученный однократным нанесением прекурсора методом “пропитки по влагеомкости”. Такой способ получения Fe-содержащих катализаторов обеспечивает высокую дисперсность и высокую каталитическую активность.

Таким образом, полученные в настоящей работе данные позволяют сделать вывод, что тер-

моокислительное разложение трехъядерного додекакарбонила железа в микропорах цеолитного носителя NaY приводит к образованию высокодисперсных частиц оксида железа, которые проявляют высокую активность и стабильность в окислении метанола. Если использовать как носитель мезопористое молекулярное сито MCM-41, то распределение оксидных частиц по размерам оказывается более широким. Атомная каталитическая активность Fe-содержащих образцов в окислении метанола зависит как от общего содержания железа и типа носителя, так и от типа прекурсора и способа введения его в носитель.

Настоящая работа выполнена в рамках Программы поддержки ведущих научных школ РФ (грант НШ-1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kustov A.L., Kessler V.G., Romanovsky B.V. et al. // J. Molecular Catal. A: Chemical. 2004. V. 216. P. 101.
2. Романовский Б.В. // Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. М.: Изд-во ГНЦ РФ НИФХ им. Л.Я. Карпова, 2002. С. 58.
3. Gruen M., Unger K.K., Matsumoto A., Tsutsumi K. // Micropor. Mesopor. Mater. 1999. V. 27. P. 207.
4. Schuth F., Wingen A., Sauer J. // Ibid. 2001. V. 44–45. P. 465.
5. Okamoto Y., Kikuta H., Ohto Y. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 105. P. 2051.
6. Stockenhuber M., Joyner R.W., Dixon J.M. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2001. V. 44–45. P. 367.
7. Kohn R., Paneva D., Dimitrov M. et al. // Ibid. 2003. V. 63. P. 125.
8. Чернавский П.А. // Топохимические процессы в металланесенных катализаторах: Дис. ... докт. хим. наук. М., 2001.
9. Wong S.T., Lee J.F., Cheng S., Mou C.Y. // Appl. Catal. A. 2000. V. 198. P. 115.
10. Jentys A., Pham N.H., Vinek H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 3287.
11. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978.
12. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1969. 2 т.
13. Ахлебинина А.А., Ламонье Ж.-Ф., Московская И.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ БУТЕНА-1 НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КАТАЛИЗАТОРА ФЕРРИТ НИКЕЛЯ/ γ - Al_2O_3

© 2006 г. С. М. Эюбова*, А. Н. Амирбеков*, С. А. Мамедова*,
Ф. В. Алиев*, В. Д. Ягодовский**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева, Баку

**Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 08.02.2005 г.

Изучено влияние реакции окислительного дегидрирования бутена-1 на фазовый состав ферритсодержащего катализатора на γ - Al_2O_3 с атомным отношением $\text{Ni} : \text{Fe} = 1 : 4$. С помощью методов РФА, ЭПР, ИК-спектров поглощения и дериватографии установлено, что при различных условиях контакта олефина и реакционной смеси с поверхностью катализатора происходит восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} и образование фазы магнетита Fe_3O_4 . Показано, что обработка катализатора реакционной смесью и его окисление уменьшают степень дефектности шпинельной фазы.

Из литературных данных последних лет следует, что ферритные катализаторы продолжают оставаться предметом лабораторных исследований и промышленного применения. В работах [1–15], посвященных получению и исследованию активности ферритных катализаторов, отмечается их практическая ценность в различных промышленных реакциях. В [4, 6, 14] изучено окисление аммиака, получение стирола и дегидрирование этилбензола [7], окисление CO [8, 9], окислительное дегидрирование бутенов [10, 11], глубокое окисление топлив, CO и углеводородов [12, 15], дегидрирование парафинов и олефинов [13]. В связи со сказанным представляет интерес получение информации о зависимости фазового состава указанных катализаторов от действия реакционной среды и его влияния на каталитическую активность.

Ранее [16–18] изучалось влияние реакции окислительного дегидрирования бутенов на магний и цинк ферритсодержащих компактных и нанесенных на γ - Al_2O_3 катализаторах, на их фазовый состав; при этом было обнаружено изменение этого состава.

Цель данной работы – исследовать действие реакционной среды в реакции окислительного дегидрирования бутена-1 на фазовый состав наиболее активного в этой реакции [19], нанесенного на оксид алюминия никельферритсодержащего катализатора с атомным отношением $\text{Ni} : \text{Fe} = 1 : 4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения компактного образца ферритсодержащего катализатора состава $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$, обладающего шпинельной структурой, описана в [19]. Нанесенный образец получен трехкратной

пропиткой носителя γ - Al_2O_3 солями азотнокислого никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Образец высушивали при 373–378 К и прокаливали в течение 1 ч при 773 К. Поверхность носителя содержит 30–40% активной массы оксидов никеля и железа. Поверхность исходных образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CoK_α -излучения при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ на воздухе методом порошка. Термический анализ образцов проводили на дериватографе системы МОМ (Венгрия) в интервале 293–1273 К со скоростью подъема температуры 10 К/мин. Навеску катализатора 200–400 мг помещали в платиновый тигель. Цена одного деления весов 1 мг.

ИК-спектры поглощения образцов $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в исходном состоянии и после различных обработок регистрировали на просвет в интервале волновых чисел 200–4000 cm^{-1} на спектрометре “Perkin-Elmer-577” в условиях дифференциальной записи (в канале сравнения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Тонкие пластинки образцов получали их смешиванием с порошком иодида цезия (1 мг катализатора на 300 мг CsI) и последующим прессованием под давлением 40–50 kg/cm^2 .

Спектры ферримагнитного резонанса катализаторов регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301 (при 300 К, $\lambda = 3.2$ см). Настройка по внутреннему стандарту поля – ДФПГ (дифенилпикрилгидразил, g -фактор – 2.037). Напряженность поля электромагнита определяли по линиям СТС иона Mn^{2+} в образцах мела.

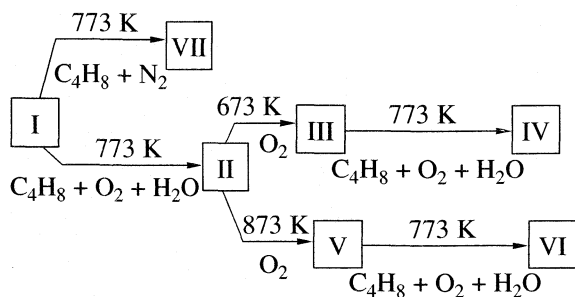


Рис. 1. Последовательность обработок реакционной смесью, кислородом и бутеном-1 исходного феррит-содержащего катализатора NiO–Fe₂O₃/γ-Al₂O₃.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величина удельной поверхности исходного компактного образца катализатора составляла 22.5 м²/г, а после нанесения на поверхность γ-Al₂O₃ – 71.3 м²/г. Образец, нанесенный на оксид алюминия, подвергался обработке реакционной смесью с последующими реокислениями при различных температурах, а также восстановлению бутеном. На рис. 1 показана схема последовательности обработок с указанием их условий и температур. Номерами II–VII обозначены состояния образцов после соответствующих обработок. Состояние I – исходный образец NiO–Fe₂O₃/γ-Al₂O₃.

Рентгенофазовый анализ. Результаты рентгенофазового анализа для состояний I–VII, а также для компактного образца приведены в табл. 1. Представлены шесть наиболее интенсивных линий.

Сопоставление экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных ин-

тенсивностей с литературными данными [20, 21] позволяет заключить, что компактный NiO–Fe₂O₃ с большой вероятностью содержит фазу шпинели NiFe₂O₄ с кубической сингонией и параметром ячейки $a = 8.339 \text{ \AA}$, ($d = 2.47, 2.06, 1.46 \text{ \AA}$), а также фазу α-Fe₂O₃ ($d = 2.65, 2.47, 1.82, 1.46 \text{ \AA}$). В случае нанесенного образца на поверхность γ-Al₂O₃ (состояние I) помимо обнаруженных фаз шпинели NiFe₂O₄ и α-Fe₂O₃ наблюдаются фазы алюминатов никеля и железа (NiAl₂O₄ и FeAl₂O₄), а также γ-Al₂O₃. После обработки образца реакционной смесью (состояние II) образец сохраняет те же фазы, кроме фазы α-Fe₂O₃. Отсутствие линий этой фазы и рост интенсивностей линий ферритной фазы позволяет предположить образование фазы магнетита Fe₃O₄, поскольку значения межплоскостных расстояний этой фазы практически совпадают с величинами d фазы NiFe₂O₄.

После контакта образца в состоянии II с реакционной смесью и последующим окислением при 673 К наблюдалось снижение интенсивностей линий шпинельной фазы, по-видимому, за счет перехода мелкодисперсной фазы Fe₃O₄ в фазу α-Fe₂O₃ (состояние III). Состояние IV, полученное после контакта с реакционной смесью, мало отличается от состояния III. После окисления образца в состоянии II при 873 К (состояние V) и последующей обработки образца в этом состоянии реакционной смесью получилось состояние VI, обогащенное шпинельной фазой, близкое к состоянию II.

Восстановление исходного образца смесью бутена-1 и азота увеличивает содержание ферритной фазы за счет образования Fe₃O₄ (состояние VII).

Термический анализ. Кривая ДТА исходного образца (состояние I) характеризуется слабым эндотермическим эффектом при 363 К и очень слабым экзоэффектом при 623 К. После обработок катализатора в состояниях II–VI наблюдаются те же эффекты. В случае состояния VII эндотермический максимум выражен более четко.

Потеря веса для всех состояний образца составляла 5–7%. Низкотемпературный эндоэффект, сопровождающийся потерей веса, связан с удалением адсорбированной воды, а экзоэффект и потеря веса при 523 и 573 К обусловлен выгоранием “кокса”, отложившимся на поверхности после обработки катализатора реакционной смесью. Бескислородная обработка образца (состояние VII) повышает содержание “кокса”, поэтому при выгорании наблюдается увеличение потери веса.

ИК-спектры. ИК-спектры поглощения NiO–Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ в состояниях I–VII и те же спектры в присутствии γ-Al₂O₃ в канале сравнения представлены на рис. 2.

Согласно [22, 23] широкие полосы поглощения (п.п.) в области 330–900 см^{–1} можно отнести к

Таблица 1. Межплоскостные расстояния (d , Å) и относительные интенсивности (I/I_0 , в скобках) для состояний I–VII и компактного образца NiO–Fe₂O₃

Образец	d , Å, (I/I_0)
I	2.64 (38), 2.46 (45), 2.01 (100), 1.96 (41), 1.81 (22), 1.39 (49)
II	2.46 (92), 2.04 (28), 2.01 (100), 1.96 (40), 1.58 (23), 1.39 (47)
III	2.46 (85), 2.04 (25), 2.01 (100), 1.96 (42), 1.58 (26), 1.39 (54)
IV	2.47 (89), 2.05 (26), 2.01 (100), 1.96 (40), 1.58 (23), 1.39 (47)
V	2.46 (89), 2.05 (25), 2.01 (100), 1.96 (40), 1.58 (27), 1.39 (52)
VI	2.47 (100), 2.06 (28), 2.01 (94), 1.96 (43), 1.59 (23), 1.39 (56)
VII	2.49 (90), 2.06 (27), 2.02 (100), 1.96 (44), 1.59 (21), 1.39 (54)
NiO–Fe ₂ O ₃	2.65 (24), 2.47 (100), 2.06 (29), 1.82 (14), 1.59 (37), 1.46 (23)

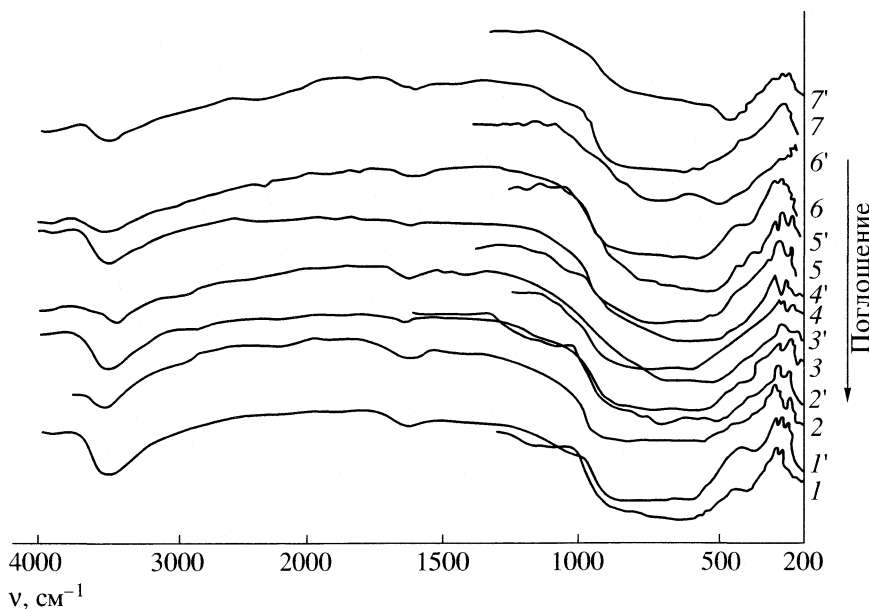


Рис. 2. ИК-спектры (1–7) поглощения образца $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в различных состояниях (I–VII соответственно); 1'–7' – те же спектры при $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в канале сравнения.

основным колебаниям ионов кристаллической решетки. Из рис. 2 видно, что интенсивность п.п. в интервале $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ уменьшается после обработки исходного образца реакционной смесью (переход I $\rightarrow$ II). Все остальные типы обработок (состояния III – VII) не вызывают существенных изменений в данной области спектра. Упомянутое выше снижение интенсивности п.п. по аналогии с данными [18] и с учетом наших результатов по РФА следует связать с появлением ионов Fe^{2+} в фазе магнетита. В широкой области поглощения $1500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям гидроксильных групп и адсорбированной воды.

Спектры ферримагнитного резонанса (ФР). На рис. 3 показаны спектры ФР компактного катализатора $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ (1) и нанесенного на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора (2) до обработок (состояние I). Наблюдаемая асимметричная форма сигналов сохраняется и для всех остальных состояний II–VII. Результаты анализа спектров ФР всех состояний нанесенного и компактного образцов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что значения полуширины линий ΔH велики. Это можно объяснить тем, что источником сигнала служат не изолированные ионы Fe^{3+} , а магнитная ферритная фаза катализатора. Существенно более высокая величина ΔH у компактного образца может быть связана с повышенным содержанием ионов Fe^{2+} и другими факторами [24]. Уменьшение значения ΔH после окисления образца (состояние III) можно объяснить окислением ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} . Изменения

величины ΔH при переходе к состояниям IV и VI объясняются аналогичным образом.

При обработке образца смесью бутена-1 с азотом наблюдается значительное увеличение ΔH . По аналогии с данными [24] это можно объяснить тем, что адсорбированный бутен-1 образует координационную связь с ионами Fe^{3+} , занимающими октаэдрические позиции; в результате образования такой связи спиновая плотность на ионах увеличивается, что приводит к росту суммарного магнитного момента, за счет которого происходит резкое увеличение интенсивности сигнала, как это видно из сравнения состояний I и VII (табл. 2).

Изменение значений g -фактора после различных обработок катализатора можно объяснить

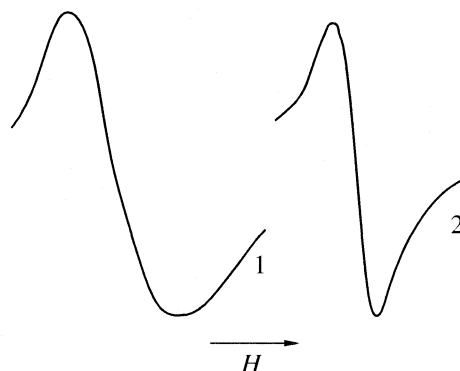


Рис. 3. ФР-спектры ферритсодержащего катализатора: 1 – исходный компактный образец $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$, 2 – $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$, нанесенный на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 2. Параметры спектров ФР компактного ($\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$) и нанесенного образцов в состояниях I–VII

Состояния	ΔH , Э	g -фактор	I'
I	730	2.12	0.023
II	730	2.16	1.53
III	615	2.16	1.48
IV	730	2.18	2.29
V	500	2.19	2.82
VI	850	2.29	1.96
VII	890	2.18	2.59
$\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$	1620	2.97	6.64

Обозначения: ΔH – полуширина линии, I' – интенсивность сигнала, отнесенная к единице массы образца (m) ($\text{мм Э}^2/\text{г}$); $I' = I(\Delta H)^2 \times 10^{-8}/m$.

следующим образом. Согласно [25] ориентацию спинов в тетраэдрической и октаэдрической подрешетках ферритмагнитной шпинели можно представить схемой (рис. 4). Из [25] также следует, что взаимодействие между подрешетками А и В больше, чем внутри подрешеток В' и В'', при взаимном параллельном расположении спинов в подрешетках эффективное значение g -фактора равно

$$g_{\text{эф}} = 2\{(M_{\text{полн}})_{\text{В}} - (M_{\text{полн}})_{\text{А}}\} / \{(M_{\text{спин}})_{\text{В}} - (M_{\text{спин}})_{\text{А}}\},$$

где $M_{\text{полн}}$ – полная намагниченность подрешетки, $M_{\text{спин}}$ – намагниченность за счет спиновой составляющей.

Если ферритная фаза образца обладает повышенной дефектностью, то орбитальный вклад в намагниченность практически отсутствует и поэтому $g_{\text{эф}} = 2$.

Увеличение g -фактора при переходе образца из состояния I в состояния II и III, сопровождающееся ростом интенсивности сигнала, можно связать с уменьшением дефектности образца при обработках реакционной смесью и при его окислении, например, за счет исчезновения кислородных вакансий (табл. 2). Аналогичным образом можно объяснить изменение величин g и I при переходе к состояниям IV и V, а также от состояния I к состоянию VII. На изменение интенсивности сигнала

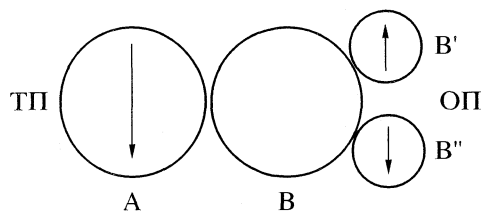


Рис. 4. Схема магнитного взаимодействия между тетраэдрической (ТП) и октаэдрической (ОП) подрешетками в шпинели по [25].

ла может оказать влияние также изменение степени обращенности шпинельной структуры при использовавшихся обработках, если принять во внимание результаты работ [26, 27], относящихся к ферриту никеля.

Таким образом показано, что исходный катализатор $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит две фазы – феррит никеля в форме шпинели и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (без учета образующихся неактивных алюминатов). Согласно [8, 9, 11, 18, 26] данные фазы являются носителями каталитической активности в реакциях окисления СО, окислительного дегидрирования бутена-1, изомеризации бутена-2 в бутен-1. В данной работе установлено, что восстановительное действие реакционной среды ($\text{C}_4\text{H}_8 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{N}_2$) превращает малоактивную фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в более каталитически активную фазу магнетита Fe_3O_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.М., Баранов А.И. // Докл. РАН. 1997. Т. 352. № 3. С. 355.
2. Громов О.Г., Кузьмин А.П., Кунишина Г.Б. и др. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. Вып. 2. С. 237.
3. Усупова Л.А., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 132.
4. Захарченко Н.И. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. Вып. 12. С. 1960.
5. Захарченко Н.И. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 5. С. 747.
6. Захарченко Н.И. // Там же. 2002. Т. 43. № 1. С. 104.
7. Котельников Г.Р., Качалов Д.В. // Там же. 2001. Т. 42. № 5. С. 790.
8. Эюбова С.М., Ягдовский В.Д. // Тез. докл. симпозиума “Экология-95”. Уфа, 1995. С. 47.
9. Euyubova S.M., Yagodovskii V.D. // Proceeding of the fourth Baku International Congress on Energy, Ecology, Economy. Baku. September 23–26. 1997. P. 103.
10. Эюбова С.М., Мамедова С.А., Гусейнова М.К. // Тез. докл. III Бакинской международной нефтехимической конф., посвященной памяти Ю.Г. Мамедалиева. Баку, 1996. С. 36.
11. Эюбова С.М., Амирбеков Э.Н., Алиев Ф.В., Ягдовский В.Д. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1195.
12. Шибанова М.Д., Голубьев А.В., Максимов Ю.В. и др. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 124.
13. Буянов Р.А., Пахомов Н.А. // Там же. 2001. Т. 42. № 1. С. 72.
14. Захарченко Н.И., Середенко В.В. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. Вып. 6. С. 941.
15. Курина Л.Н., Водянкин А.Ю. // Там же. 1997. Т. 70. № 8. С. 1389.
16. Алиев Ф.В., Амирбеков Э.Н., Кулиев А.Д. и др. // Кинетика и катализ. Т. 1981. Т. 27. № 5. С. 1313.
17. Алиев Ф.В., Кулиев А.Д., Алиев В.С. и др. // Азерб. хим. журн. 1982. № 4. С. 13.

18. Амирбеков Э.Н. Комплексное исследование процессов формирования магний- и цинкферритных катализаторов и окислительного дегидрирования бутенов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1981. 161 с.
19. Мамедова С.Э., Алиев Ф.В., Алхазов Т.Г. // Нефтехимия. 1977. Т. 17. № 5. С. 683.
20. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры. 1961.
21. Powder Diffraction File. USA, 1977.
22. Waldrom R.D. // Phys. Rev. 1955. V. 99. № 6. P. 1727.
23. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука, 1981. 141 с.
24. Амирбеков Э.Н., Самуйлова О.К., Алиев Ф.В., Ягодовский В.Д. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 465.
25. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 504 с.
26. Petro-tex chemical corporation Manganese ferrite oxidative dehydrogenation Catalysts. Pat USA № 3751385, 1970.
27. Алиев Ф.В., Мамедова С.А., Алиев В.С., Кулиев А.Д. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 1. С. 28.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.11+541.124+541.126+541.128

ЦЕПНОЙ ХАРАКТЕР ТРЕТЬЕГО ПРЕДЕЛА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ И РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2006 г. В. В. Азатян

*Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения,
Черноголовка Московской области*

E-mail: azatyan@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 10.02.2005 г.

Показано, что в условиях третьего предела самовоспламенения характерное время реакции водорода с кислородом без участия реакционных цепей в тысячи раз превышает характерное время теплоотвода из реактора, в результате чего саморазогрев реакционной смеси не превышает несколько градусов и, вопреки сложившимся представлениям, не может привести к тепловому воспламенению. Показано также, что причиной самовоспламенения в этих условиях является превышение скорости разветвления цепей над скоростью их обрыва, приводящее к цепной лавине; по той же причине цепным является и послойное воспламенение в ламинарном распространении пламени. Установлено, что саморазогрев возникает в ходе развития цепного горения и усиливает цепную лавину. Сделан вывод, что ингибирование взрыва и детонации служит показателем важной роли цепной лавины в этих процессах.

Третье критическое давление (третий предел) самовоспламенения смесей водорода с кислородом (выше 400 Торр) – характерная особенность их горения (см., например, [1–3]). Горение водорода часто рассматривается в качестве модельного процесса. Поэтому выяснение особенностей этого критического явления и природы определяющих его факторов представляют большой интерес для теории химической кинетики и практики управления процессами горения и взрыва. Кроме того, поскольку ламинарное распространение пламени – по существу непрерывное послойное воспламенение [1–3], то механизм самовоспламенения на третьем пределе непосредственно относится также к явлению распространения пламени водорода при атмосферном и повышенных давлениях.

Воспламенение и развивающееся горение протекают в кинетическом режиме, который характеризуется усиливающимся во времени самоускорением, приводящим к большим скоростям реакции (например, [1, 2]). Известно, что к воспламенению способны привести как лавинное размножение активных промежуточных продуктов в их многократно повторяющихся реакциях с исходными реагентами и иногда также между собой (цепное воспламенение), так и прогрессирующее ускорение накопления тепловой энергии в реакционной системе по ходу возрастания температуры (тепловое воспламенение, рассматриваемое в тепловой теории горения) [1, 2].

В области давлений, заметно превышающих первый предел самовоспламенения, т.е. выше со-

тых долей атмосферного давления, развившееся горение сопровождается существенным повышением температуры реакционной смеси. Саморазогрев горячей смеси особенно большой при давлениях в области третьего предела и выше.

Выяснение природы факторов и особенностей механизма, определяющих закономерности газозафазного горения в различных его кинетических и макрокинетических режимах в условиях саморазогрева реакционной системы – одна из важнейших проблем химической кинетики. Определение вклада цепной лавины в горение газов при атмосферном и повышенных давлениях, а также во взрыв и детонацию, непосредственно относится и к важной научно-технической проблеме химического управления этими процессами.

В течение длительного времени было принято считать, что при наличии саморазогрева реагирующей смеси (т.е. за исключением области низких (≤ 1 кПа) давлений) воспламенение и горение – результат только повышения температуры [1–6]. Роль цепной лавины в горении при давлениях в области третьего предела также отрицалась [1–3]. В монографиях, энциклопедиях, курсах химической кинетики и в статьях область давлений, соответствующую разветвленно-цепному механизму горения, ограничивают первым и вторым критическими давлениями самовоспламенения (см., например, [1–3, 7–12]), что в десятки и сотни раз ниже 1 бар. Одна из часто встречающихся форм отрицания роли цепной лавины – утверждение о согласии экспериментальных данных с расчетом,

проведенным без учета конкуренции разветвления и обрыва цепей.

Действительно, такое утверждение равносильно тому, что неучтенный цепной фактор не играет никакой роли. Между тем, указанное согласие наблюдается лишь при рассмотрении той или иной частной закономерности в узкой области условий протекания процесса, особенно когда число входных расчетных параметров велико или в расчетах используется эмпирическая величина, определенная в том же эксперименте. Записи реакции горения в виде одностадийного процесса часто соответствуют эмпирические параметры, лишенные физического смысла (например, предэкспоненциальный множитель, намного превышающий число столкновений). В работе [13] отрицалось даже основное положение теории разветвленно-цепных процессов (РЦП): способность цепной лавины привести к воспламенению без необходимости саморазогрева реакционной системы.

При численном моделировании процессов горения нередко в кинетическую схему наряду с большим числом всевозможных, в основном несущественных реакций, включают также такие, из которых в принципе можно составить реакционные цепи. Однако при этом относительные роли цепного и теплового факторов не рассматривают или же, если давление превышает второй предел воспламенения, и саморазогрев становится значительным, характер воспламенения и горения считают нецепным, а тепловым [11, 12]. В качестве мотивировки отрицания роли лавинного размножения активных частиц в горении при наличии саморазогрева приводится утверждение, что скорость реакции зависит от температуры экспоненциально, в то время как зависимость скорости от концентраций реагентов – лишь степенная функция [2, 3, 14].

В работах [15–17], однако, было показано, что с повышением температуры роль цепной лавины в горении не уменьшается, а наоборот, возрастает. Вызвано это усилением темпа роста концентрации активных промежуточных частиц во времени по ходу саморазогрева реакционной смеси. В специальном эксперименте при изучении горения вблизи первого предела самовоспламенения было также показано, что саморазогрев не только не является необходимым для цепного воспламенения, но в условиях, в которых разветвление цепей превалирует над обрывом, цепное воспламенение происходит даже в монотонно охлаждаемой смеси [18, 19]. Было установлено также, что все режимы горения и распространения пламени смесей водорода с воздухом при атмосферном давлении ингибируются [19], причем эффективность воздействия ингибитора определяется практически только его способностью прореагировать с активными промежуточными частицами (в основ-

ном с атомарным водородом) и в итоге привести к обрыву реакционных цепей [20]. Показателем цепного характера горения являются также зависимость пределов распространения пламени от химических свойств поверхности реактора, их гистерезис [19]. В работе [19] в качестве примеров приведен ряд важных закономерностей горения, не укладывающихся в представления о несущественной роли цепной лавины при саморазогреве.

Заметим, что утверждение о степенном характере зависимости скорости реакции горения от концентраций реагентов, приводимое в качестве мотивировки игнорирования цепной лавины, не только не учитывает резкого усиления этой лавины в ходе саморазогрева реакционной смеси, но само по себе является лишь допущением о нецепном характере реакции. Действительно, степенной характер зависимости скорости реакции от концентраций реализуется только в реакциях самых простых типов. Однако в разветвленно-цепных реакциях концентрации носителей цепей сильно (фактически экспоненциально) зависят от концентраций исходных реагентов [1, 16]. Поэтому зависимость скорости этого типа реакций от концентраций никак не может быть степенной функцией.

В настоящей работе представлены результаты сравнения характерного времени (t_p) тепловыделения в реакции окисления водорода по нецепному пути с характерным временем теплоотвода (t_T) из реактора при давлении 1 бар на третьем пределе самовоспламенения. Очевидно, что саморазогрев тем больше, чем t_p меньше t_T . По известным из монографий [1] (рис. 68) и [3] (рис. 1) экспериментальным данным при атмосферном давлении на третьем пределе самовоспламенения стехиометрической смеси H_2 с O_2 в сферическом реакторе диаметром 7.4 см температура равна 825 К (552°C).

Для расчета времени теплоотвода воспользуемся формулой Энштейна–Смолуховского:

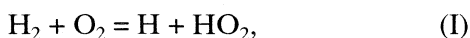
$$t_T = r^2/6\kappa, \quad (1)$$

где r – радиус сферического реактора, κ – коэффициент температуропроводности, для газов численно ненамного (в ≈ 1.5 раза) превышающий коэффициент диффузии D [21]. Известные из литературы величины D [21, 22] для рассматриваемых смесей более точны, чем κ . Поэтому в наших расчетах используется D . В той мере, в какой такая замена приводит к занижению величины отношения t_p/t_T , завышается рассматриваемый максимально возможный саморазогрев, вызванный нецепной реакцией. Это лишь увеличивает достоверность выводов.

Для водородокислородной смеси при 295 К и 1 бар коэффициент диффузии равен $D_0 = 0.67 \text{ см}^2/\text{с}$ [22]. С учетом роста D , вызванного переходом к

825 К, а также уменьшением плотности газа, сопровождающим это нагревание, получаем $D = 3.5 \text{ см}^2/\text{с}$. Подставив значения r и D в выражение (1), получаем $t_T = 0.65 \text{ с}$.

Скорость газозафазного нецепного процесса между H_2 и O_2 лимитируется скоростью реакции непосредственно между этими молекулярными реагентами. Эти реакции являются как гомогенными, так и гетерогенными – на нагретой поверхности. Совершенно очевидно, что саморазогрев газовой смеси вызывается лишь гомогенной реакцией, поскольку тепло гетерогенного процесса непосредственно отводится стенками реактора. Молекулярными реакциями между H_2 и O_2 являются



Приводимые в литературе константы скорости газозафазной реакции (I) в зависимости от условий определения варьируют от $1.45 \times 10^{14} \exp(-28500/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [23] до $3 \times 10^{13} \exp(-31703/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [24]. Для константы скорости реакции (II) приводятся величины от $2.5 \times 10^{12} \exp(-19625/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [25] до $1.7 \times 10^{13} \exp(-24230/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [26] соответственно. Все эти данные получены с использованием метода ударных волн, и поэтому можно считать, что они относятся практически только к гомогенной реакции.

Видно, что величины, относящиеся к константе скорости реакции (I) намного меньше относящихся к константе скорости реакции (II). Поскольку нас интересует максимально возможная величина саморазогрева и, значит, минимально возможное характеристическое время реакции, то выбираем наибольшую из приведенных величин k_2 : $115 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 825 К. В рассматриваемых условиях $[\text{O}_2]_0 = 4.9 \times 10^{-6} \text{ моль}/\text{см}^3$. Полученным значениям $[\text{O}_2]_0$ и k_2 соответствует $t_p = 1.8 \times 10^3 \text{ с}$, отсюда имеем $(t_p/t_T)_{\min} = 2730$.

Таким образом, даже если принять наибольшую из констант скорости нецепной реакции, то видно, что характерное время тепловыделения более, чем в 2700 раз превышает характерное время теплоотвода из реактора. Это значит, что максимально возможная величина саморазогрева, вызванного нецепной реакцией, не превышает нескольких градусов, и поэтому тепловое воспламенение никак не может осуществиться.

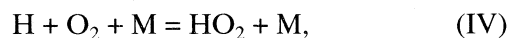
Отметим, что при использовании приведенной в [1] величины константы скорости реакции (II), относящейся к суммарному гомогенному и гетерогенному процессу, величина t_p/t_T , являющаяся в этом случае еще более заниженной, все же превышает 1800, даже если не считать некоторого превышения численного значения k над величиной D . Если же при сопоставлении величин t_p и t_T использовать не самую большую из известных

констант скорости гомогенной реакции H_2 с O_2 , то отношение t_p/t_T значительно больше. Поэтому совершенно очевидно, что если бы реакция была нецепной, то вследствие ее чрезвычайно малой скорости не было бы ни сколько-нибудь заметного саморазогрева и, ни тем более, теплового воспламенения на третьем пределе.

В отличие от нецепной реакции разветвленно-цепной механизм процесса обеспечивает воспламенение, поскольку необходимое условие цепного воспламенения, а именно превышение скорости разветвления цепей над скоростью обрыва в данных условиях выполняется, и для развития начавшегося горения никакого саморазогрева, т.е. дополнительного повышения температуры не требуется. Действительно, хорошо известная константа скорости реакции разветвления:

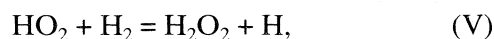


равна $1.5 \times 10^{14} \exp(-8850/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [27]. Константа же скорости реакции



приводящей к обрыву цепей, согласно данным [27], в стехиометрической смеси H_2 с O_2 равна $1.5 \times 10^{18} T^{-0.8} \text{ см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ с}^{-1}$. В этой реакции рекомбинации M – любая третья частица, отнимающая избыток энергии у образующегося радикала HO_2 .

При расчете предела следует учитывать, что радикалы HO_2 не только адсорбируются на стенках реактора, но и реагируют с H_2 :



тем самым частично регенерируя разветвляющие цепь атомы H . Поэтому к обрыву приводит не каждая реакция (IV), а лишь те, за которыми не следует реакция (V). Соответственно критическое условие получается в виде:

$$2k_1 \geq k_2 c_3 \beta, \quad (2)$$

где c_3 – концентрация смеси H_2 , O_2 и N_2 на третьем пределе, β – доля радикалов HO_2 , не вступающих в реакцию (V) и приводящих к обрыву цепей, например, в результате адсорбции на стенках реактора. Рассчитав по описанному в работе [1] методу константу скорости гетерогенной гибели радикалов HO_2 , протекающей в диффузионной области, и пользуясь приведенной в [27] величиной константы скорости реакции (V), равной $7.3 \times 10^{11} \exp(-3950/T) \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, получаем величину β , оказавшуюся в десятки раз меньше единицы. Таким образом, убеждаемся в выполнении критического условия (2), т.е. в цепном характере третьего предела воспламенения. Другой показатель цепного характера воспламенения при этих давлениях – зависимость предела и кинетики процесса от свойств поверхности, в том числе их гистерезисы, вызванные гетерогенным развитием реакционных цепей [19].

Таким образом, из сравнения характерных времен тепловыделения в нецепной реакции и теплоотвода из реактора однозначно следует, что в области третьего предела без реализации цепной лавины сколько-нибудь заметный саморазогрев смеси невозможен. Без цепной лавины тем более невозможно воспламенение. Кроме того, рассмотрение критического условия разветвленно-цепного самовоспламенения показывает, что наблюдаемое самовоспламенение водородокислородных смесей в области третьего предела вызвано цепной лавиной, и третий предел является типично цепным. Развивающееся цепное горение сопровождается саморазогревом, который усиливает цепную лавину. В определенных условиях горение переходит в режим, в котором на базе развивающейся цепной лавины реализуется также условие теплового взрыва (цепно-тепловой взрыв) [16, 19].

Анализ экспериментальных данных и кинетических уравнений показывает, что в смесях H_2 с O_2 , находящихся вне области самовоспламенения, но вблизи предела, скорость цепного процесса также превышает скорость нецепного горения. В этих условиях разветвление цепей лишь ненамного медленнее обрыва. Кроме того, известно, что от температуры скорость разветвления зависит сильнее, чем скорость обрыва цепей. Поэтому уже при небольшом саморазогреве скорость разветвления превалирует над скоростью обрыва, т.е. выполняется условие (2), и смесь, оказавшись внутри области цепного самовоспламенения, возгорается.

Отметим, что в работе [2] в качестве показателя теплового характера третьего предела указывается на согласие измеренных температур третьего предела с рассчитанными по формуле, полученной для критического условия теплового взрыва:

$$QEr^2W/RT_0^2\lambda = d_{кр}, \quad (3)$$

где Q – тепловой эффект реакции, E – энергия активации, r – радиус реактора, W – скорость реакции, R – газовая постоянная, T_0 – начальная температура, λ – коэффициент теплопроводности газовой смеси; $d_{кр}$ – безразмерный критический параметр, в случае цилиндрического реактора $d_{кр} = 2$ [2].

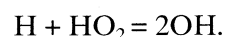
Расчет по формуле (3) проводился с использованием эмпирических эффективных величин E и W . Нами, однако, было обращено внимание на то, что поскольку формула (3) получена без каких либо ограничивающих условий относительно типа или механизма реакции, то она относится также к разветвленно-цепным процессам. Поэтому согласие результатов расчетов по этой формуле с экспериментальными данными можно с равным основанием считать показателем разветвленно-цепного механизма [19, 28].

Рассмотрим теперь распространение пламени, например, в горизонтальной трубе диаметром 5.5 см водородовоздушной смеси, содержащей 7% H_2 (на 2% больше водорода, чем на нижнем концентрационном пределе). Рассчитаем сначала максимально возможную температуру пламени, полагая, что в адиабатических условиях выгорают все 7% H_2 . В этом случае максимальная величина саморазогрева равна

$$\Delta T_{\max} = -\Delta Hf/C_p,$$

где f – мольная доля водорода в исходной смеси, равная 0.07; ΔH – энтальпия реакции, равная -238.5 кДж/моль [3]; C_p – усредненная по компонентам теплоемкость смеси продуктов, при 800–850 К равная 33 Дж/(моль К). Подставив эти величины в последнее выражение, получаем $\Delta T_{\max} \approx 505$ К и соответственно $T_{\max} \approx 800$ К.

Проведенный аналогично описанному выше расчет характерного времени реакции и времени теплоотвода через боковые стенки реакционной трубы с учетом цилиндрической формы реактора показывает, что для распространения пламени в рассматриваемых условиях даже при использовании наибольшей из приведенных выше констант скорости гомогенного процесса отношение $t_p/t_T > 3900$, и, значит, послойное воспламенение при распространении пламени никак не является тепловым. Учет же критического условия цепного воспламенения (3) показывает, что при 800 К в рассматриваемой водородно-воздушной смеси происходит цепное воспламенение. По существу такой же результат получается при рассмотрении смесей, содержащих, например, 10 и 15% H_2 . Таким образом, послойное воспламенение при ламинарном распространении пламени водородокислородных и в водородно-воздушных смесях является не тепловым, а разветвленно-цепным воспламенением, вызванным разогревом слоя свежей смеси теплом цепного горения соседнего слоя. В режиме распространения пламени воспламенение свежих слоев смеси несколько облегчается в результате реакции диффундирующих из зоны горения атомов Н с радикалами HO_2 , протекающей в основном по пути регенерации активных носителей реакционных цепей:



В невозможности горения водорода нецепным путем при атмосферном давлении убеждает также сравнение полученных из эксперимента величин скорости реакции горения со значениями, рассчитанными с использованием известных из литературы констант скорости реакций (I) или (II).

Рассмотрение отношения величин t_p и t_T , аналогичное описанному выше, показывает, что ламинарное распространение пламени смесей углеводородов с воздухом также является результатом цепной лавины, а не тепловой. Подобно

смесям водорода с воздухом в этих реакционных системах нет такой быстрой нецепной реакции, которая была бы способна обеспечить лавинное накопление тепла и послойное самовоспламенение. Меньшая скорость горения углеводородов и более узкие концентрационные пределы распространения их пламени по сравнению с соответствующими характеристиками горения водорода вызваны тем, что эффективные константы скорости разветвления цепей процессов горения этих соединений меньше константы скорости разветвления цепей в реакции горения H_2 . Кроме того, молекулы углеводородов наряду с участием в развитии реакционных цепей участвуют также в обрыве, вступая в быстрые реакции с атомарным водородом и гидроксильными радикалами (реакции самоторможения) [31].

Осуществленное нами ингибирование газофазных процессов воспламенения, распространения пламени, взрыва, возникновения и распространения детонации [19, 20, 28–31] свидетельствует о ведущей роли цепной лавины в этих режимах горения. Поскольку цепная лавина и саморазогрев как ускоряющие реакцию факторы различны по своей сущности, то закономерности, вызванные их совместным действием, сильно отличаются от присущих нецепному, “чисто” тепловому горению. Из цепной природы газофазного горения при атмосферном и повышенных давлениях следует, что при рассмотрении указанных процессов необходимо учитывать в первую очередь конкурирующие между собой реакции разветвления и обрыва реакционных цепей. От этой конкуренции сильно зависят не только скорость цепного процесса и критические условия воспламенения, но и температурная зависимость скорости реакции, отличная от закона Аррениуса, а также особенности саморазогрева, критические условия перехода цепного горения в режим цепно-теплого взрыва [16, 19], градиенты температуры и концентраций,

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32993), Программе фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 7) и фонду ИНТАС (грант № 03-51-4736) за финансовую поддержку исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
- Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
- Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.; L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
- Schwenz R.W., Gilbert J.V., Coombe R.D. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 207. P. 526.
- Korzhavin A.A., Bunev V.A., Babkin V.S. et al. // Gaseous and Heterogeneous Detonations. Science to Applications. Moscow: ENAS Publishers, 1999. P. 255.
- Longning H.E. // Combust. Flame. 1997. V. 108. № 4. P. 401.
- Физическая энциклопедия. М.: Изд-во Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 267.
- Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000. 566 с.
- Химическая энциклопедия. М.: Рос. энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 345.
- Пурмаль А.П. А, Б, В ... химической кинетики. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. 295 с.
- Гонтьковская В.Т., Гордополова И.С., Озерковская Н.И. // Физика горения и взрыва, 1988. Т. 24. № 1. С. 53.
- Варнатц Ю., Маас У., Дибба Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты. М.: Физматлит, 2003. 351 с.
- Саркисов О.М., Веденеев В.И., Гершензон Ю.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 1. С. 116.
- Новожилов Б.В. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 1. С. 35.
- Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 533.
- Азатян В.В. // Там же. 1977. Т. 18. № 2. С. 282.
- Азатян В.В., Шавард А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 2460.
- Азатян В.В., Калканов В.А., Мержанов А.Г., Шавард А.А. // Хим. физика. 1987. Т. 7. № 12. С. 1696.
- Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 812.
- Азатян В.В., Калачев В.И., Масалова В.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1432.
- Телеснин Р.В. Молекулярная физика. М.: Высш. школа, 1973. 360 с.
- Чепман С., Каоулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 401 с.
- Tzang W., Hampson R.F. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 1087.
- Skinner G.B., Lifshitz A., Scheller K., Burkat A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3853.
- Jachimovski C.J., Houghton W.M. // Comb. Flame. 1971. V. 17. P. 25.
- Riplay D.I., Gardiner W.C.J. // Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 2285.
- Химия горения / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988.
- Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 512.
- Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гвоздева Л.Г. и др. // Докл. РАН 2001. Т. 378. № 1. С. 55.
- Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Ведешкин Г.К. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1036.
- Азатян В.В., Болодьян И.А., Навценя В.Ю., Шебеко Ю.Н. // Там же. 2002. Т. 76. С. 775.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.11

КИНЕТИКА ПРЕОДОЛЕНИЯ “ЭНТРОПИЙНОГО БАРЬЕРА”

© 2006 г. В. Ю. Зицерман*, А. М. Бережковский**, Ю. А. Махновский***

*Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

**Center for Information Technology, National Institutes of Health, Maryland, Bethesda, USA

***Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: vz1941@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2005 г.

В качестве модели преодоления энтропийного барьера рассмотрен процесс выхода точечной частицы из полости произвольной конфигурации через малое отверстие в стенке, при этом динамика частицы определяется столкновениями со стенкой и диссипативным воздействием среды. Показано, что в зависимости от интенсивности трения, можно выделить, как и в реакциях с преодолением энергетического барьера (теория Крамерса), три характерных режима: диффузионный, промежуточный и область слабого трения. Для каждого из них получена аналитическая зависимость константы скорости от параметров задачи. Процедура сшивки решений, аналогичная применяемой в теории Крамерса, дает единое выражение для трансмиссионного фактора во всем диапазоне трения. В режиме слабого трения преодоление энтропийного барьера приводит в общем случае к неэкспоненциальной кинетике.

Под энтропийным барьером (ЭБ) в химической кинетике понимается препятствие в виде узкого горла, разделяющее в конфигурационном пространстве области реагентов и продуктов [1]. Так же, как и в случае энергетического барьера, большая высота ЭБ означает малую вероятность достижения отверстия. При этом равновесие в области реагентов устанавливается за времена много меньшие времени преодоления барьера, откуда следовало бы ожидать, что кинетика процесса экспоненциальна, т.е. $P(t) = \exp(-kt)$, где $P(t)$ – вероятность для системы остаться в зоне реагентов (вероятность выживания). Константа скорости k отличается от обычной константы скорости химической реакции отсутствием аррениуссовской зависимости, поскольку здесь $k \propto \exp(\Delta S/k_B)$, где ΔS – высота барьера, k_B – постоянная Больцмана, т.е., k пропорциональна вероятности попадания системы в малую область конфигурационного пространства.

Как и в теории Крамерса [2–4], где закономерности процесса выявлены на одномерной модели броуновского движения частицы, преодолевающей энергетический барьер, специфику преодоления ЭБ целесообразно изучать на простейшей модели, в качестве которой может рассматриваться выход точечной частицы из полости через малое отверстие в ее стенке. При малом размере отверстия частица попадает в него с малой вероятностью, что и означает большую высоту ЭБ. Динамика частицы определяется трением и случайной силой, которые частица испытывает со стороны среды, заполняющей полость, а также столкновениями с ее стенкой. Два вопроса явля-

ются ключевыми: 1) какова кинетика процесса или иначе, при каких условиях имеет место (а при каких нарушается) экспоненциальный кинетический закон; 2) как зависит константа скорости от параметров модели.

Подобная задача поставлена впервые Жоу и Цванцигом [1], но для весьма искусственной геометрии – двумерная область, ограниченная четырьмя отражающими дисками. Столь “вычурная” геометрия понадобилась, чтобы в предельном случае баллистического процесса, когда отсутствует диссипация, обеспечить эргодичность системы, т.е. способность достичь термодинамического равновесия при закрытом отверстии. Для реалистической геометрии (полость произвольной конфигурации в трехмерном пространстве) задача решена авторами [5] в предположении, что движение частицы в полости является диффузионным, которое оправдано при достаточно большом трении. В данной работе кинетика преодоления ЭБ рассматривается во всем диапазоне возможных значений трения, т.е., при изменении типа движения от баллистического до диффузионного. Полученные результаты пригодны для полости произвольной конфигурации. Важно лишь, чтобы ее поверхность была достаточно гладкой, так чтобы в любой ее точке радиус кривизны заметно превосходил размер отверстия.

Качественный анализ

В нашей модели принято, что движение частицы внутри полости описывается уравнением Ланжевена

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \xi \mathbf{v} = \mathbf{f}(t), \quad (1)$$

где $\mathbf{v}$, m , ξ – вектор скорости, масса и коэффициент трения частицы, $\mathbf{f}(t)$ – гауссова случайная сила с нулевым средним, удовлетворяющая флуктуационно-диссипационной теореме (ФДТ)

$$\langle f_i(t) f_j(t + \tau) \rangle = 2k_B T \xi \delta_{ij} \delta(\tau), \quad (2)$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j, \end{cases}$$

f_i, f_j – компоненты вектора силы в направлении одной из координат (x, y, z), T – температура среды. Три параметра m, ξ, T определяют динамику, а два масштаба $L \sim V^{1/3}$ и a (V – объем полости, $a \ll L$ – радиус круглого отверстия) характеризуют геометрию задачи.

В принципе, можно записать эквивалентное (1) уравнение Фоккера–Планка (ФП) для функции распределения в шестимерном фазовом пространстве $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ [2–4]. Однако, аналитически решить его невозможно даже для простейшей геометрии (сфера) из-за неоднородности граничных условий (ГУ): поглощение в отверстии и отражение на остальной поверхности. С другой стороны, численное моделирование уравнения Ланжевена без опоры и сопоставления с аналитическими оценками дает результаты, жестко привязанные к конкретной геометрии, не проясняющие качественные зависимости от параметров. Решить эту проблему можно, используя стратегию Крамерса и его последователей [2–4], примененную в задаче о переходе через энергетический барьер. Ее суть состоит в получении из (1) частных моделей (диффузионная, слабое трение и т.п.), которые допускают в узком диапазоне параметров аналитические решения, с их последующей сшивкой.

Выделение отдельных диапазонов производится путем сопоставления характерных масштабов длины (или времени). Помимо упомянутых двух масштабов L, a , из тройки параметров m, ξ, T можно сконструировать масштабы скорости $v_T = (k_B T/m)^{1/2}$ (тепловая скорость), времени $\tau_v = \gamma^{-1} = m/\xi$ и длины $l_v = v_T \tau_v$. Два последних определяют время и длину релаксации скорости.

Диффузионный режим. Если длина релаксации $l_v \ll a$ (или $\gamma \gg v_T/a$), из уравнения ФП, эквивалентного (1), можно вывести диффузионное уравнение

$$\partial f / \partial t = D \Delta f, \quad (3)$$

где $f(\mathbf{r}, t)$ функция распределения в конфигурационном пространстве, полученная в предположении мгновенной релаксации по скорости, $D = k_B T / \xi$ коэффициент диффузии. Так же, как и уравнение ФП, аналитически решить это уравнение не удастся. Однако, используя малость размера a , ско-

рость диффузионно-контролируемого выхода можно оценить, исходя из решения другой задачи, о гибели мишени в виде диска, расположенного на бесконечной плоскости (предполагается, что плоскость контактирует с раствором, в котором находятся диффундирующие частицы с концентрацией c). Константа скорости для гибели диска (радиуса a) при первом контакте с одной из частиц определяется соотношением

$$k = k_H c, \quad (4)$$

где найденная в работе Хилла [6] величина $k_H = 4Da$. Полагая, что условие $a \ll L$ позволяет рассматривать отверстие как расположенный на плоскости диск, можно применить эту формулу для скорости выхода диффундирующей частицы, если принять, что $c = V^{-1}$, и частица, оказавшаяся в отверстии, уходит из полости с вероятностью, равной единице. При этом выражение (4) принимает вид [5]

$$k = 4Da/V. \quad (5)$$

Малость отверстия $a \ll L$ означает также, что время диффузионной релаксации L^2/D оказывается много меньше времени выхода $k^{-1} \sim V/Da$. В результате в большей части полости имеет место термодинамическое равновесие (в малой области около отверстия равновесие нарушено), а кинетика имеет экспоненциальный характер. По аналогии с теорией Крамерса этот режим, когда $\gamma \gg v_T/a$, можно назвать режимом *сильного трения*. Его специфика – пропорциональность константы скорости размеру отверстия, а не площади πa^2 , как для других режимов, см. далее (7).

Режим TST.¹ При снижении трения формула (5) предсказывает неограниченный рост константы скорости в противоречии с тем фактом, что для нее имеется максимальное значение k_{TST} [5], достигаемое в условиях полного термодинамического равновесия. Так же, как и в задаче Крамерса [4], два механизма ответственны за отклонения от режима переходного состояния: возвраты частиц, движущихся в зону продуктов (рекроссинги), и обеднение заселенности состояний с высокими скоростями за счет более быстрого ухода таких частиц через отверстие. В диффузионном случае действует в основном первый механизм, роль которого снижается по мере снижения трения. При $\gamma \ll v_T/a$ константа скорости должна приближаться к оценке, следующей из теории переходного состояния [5]

$$k_{\text{TST}} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} v_T a^2 c = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} \frac{v_T a^2}{V}. \quad (6)$$

При дальнейшем уменьшении трения ($\gamma \rightarrow 0$) слабое взаимодействие со средой обедняет засе-

¹ Аббревиатура TST (transition state theory) означает теорию переходного состояния.

ленность при скоростях частиц $v \sim v_T$, что снова (как и в диффузионном режиме) снижает константу скорости. Описать эту картину можно, выделив на оси γ две характерные границы γ_1 и γ_2 ($\gamma_1 < \gamma_2$), значения которых уточняются дальше. В интервале $\gamma_1 \ll \gamma \ll \gamma_2$ отклонения от равновесия выражены слабо, и константа скорости приближается к величине (6), следующей из теории переходного состояния. Степень этой близости, как мы увидим дальше, определяется шириной интервала (γ_1, γ_2). Вне этого интервала константа скорости меньше k_{TST} за счет указанных механизмов нарушения равновесия.

Слабое трение. Условие $\gamma \ll v_T/a$ дает верхнюю границу указанного интервала $\gamma_2 = v_T/a$. Из сопоставления параметров γ и k_{TST} можно оценить и нижнюю границу, определяющую переход к, так называемому, слабому трению. Поддержание равновесия требует, чтобы время максвеллизации τ_v было много меньше, чем время выхода, что имеет место при $\gamma \gg k_{TST}$ или $l_v \ll V/a^2$. Режим слабого трения возникает, когда параметр $\gamma/k_{TST} \ll 1$, так что $\gamma_1 = k_{TST}$. Специфика этого режима – замедленность релаксации в сравнении со временем выхода. В итоге устанавливается квазистационарное распределение $f(v, t)$, где v – модуль скорости. Тот факт, что эволюция в фазовом пространстве $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ сводится к одномерной модели, открывает принципиальную возможность получить аналитическую оценку. Уравнение для этой модели и его решение приведены ниже.

Здесь мы обсудим качественные особенности режима слабого трения, не используя каких-либо уравнений для функций распределения. Прежде всего, заметим, что замедленность максвеллизации на фоне относительно быстрого процесса выхода означает, что не выполнено основное условие экспоненциальной кинетики: быстрая релаксация на фоне медленного перехода через барьер. Пусть, например, в начальный момент модуль скорости равен v ; пренебрегая медленной эволюцией скорости за счет влияния среды, мы получим закон распада

$$P(t|v) = \exp\left(-\frac{\pi v a^2 t}{4V}\right), \quad (7)$$

где константа скорости оценивается в предположении однородного распределения по координатам и изотропного распределения по скоростям. Тогда при произвольном начальном распределении $f(v, 0)$ имеет место неэкспоненциальный распад

$$P(t) = \int_0^\infty dv v^2 f(v, 0) \exp\left(-\frac{\pi v a^2 t}{4V}\right) / \int_0^\infty dv v^2 f(v, 0). \quad (8)$$

Хотя эта оценка получена в предположении, что $\gamma = 0$, вывод в отношении кинетического закона справедлив во всем диапазоне слабого трения, по-

ка $\gamma \ll$ скорости выхода. Если в качестве начального принять максвелловское распределение $f_{eq}(v) \propto \exp(-v^2/2v_T^2)$, то оценки, использующие соотношение (8), показывают, что время выхода составляет величину порядка $k_{TST}^{-1} \tau^2$, что и оправдывает использование неравенства $\gamma \ll k_{TST}$ для выделения диапазона слабого трения. Обратим внимание, что само понятие “константа скорости” здесь достаточно условно, поэтому при произвольной зависимости $P(t)$ под константой скорости разумно понимать величину, обратную среднему времени жизни

$$k = \tau^{-1}, \quad \tau = \int_0^\infty dt P(t), \quad (9)$$

которое, согласно (8), зависит от начального распределения по скоростям. Итак, отличия в переходе ЭБ при слабом трении от аналогичного режима в задаче Крамерса проявляются в двух моментах: 1) неэкспоненциальность кинетики; 2) конечная величина константы скорости (порядка k_{TST}) в баллистическом режиме, $\gamma = 0$. При этом, как и в задаче Крамерса, удастся выделить три диапазона по параметру γ , в каждом из которых возможны аналитические оценки: $\gamma \ll \gamma_1 = k_{TST}$ (слабое трение); $\gamma_1 \ll \gamma \ll \gamma_2$ (область, где константа скорости близка к TST-оценке); $\gamma \gg \gamma_2 = v_T/a$ (сильное трение или диффузионный режим). Для первого из них кинетика неэкспоненциальна. Второй и третий диапазоны характеризуются экспоненциальным спадом $P(t)$, так что для описания процесса достаточно лишь оценить константу скорости. Для промежуточных зон (между выделенными режимами) ниже получены интерполяционные формулы.

Кинетика перехода через ЭБ в режиме слабого трения

Уравнение со стоком. В пределе слабого трения уравнение ФП, описывающее эволюцию распределения в фазовом пространстве, после интегрирования по координатам частицы и ориентации ее вектора скорости может быть сведено к уравнению для редуцированной функции

$$f(v, t) = \frac{1}{4\pi V} \int d\Omega_v \int d\mathbf{r} F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (10)$$

зависящей только от модуля скорости $v = \sqrt{\mathbf{v}^2}$

² Это следует из приведенного ниже соотношения (14) для вероятности выживания в баллистическом режиме.

$$\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = \gamma \frac{v_T^2}{v^2} \frac{\partial}{\partial v} v^2 \exp\left(-\frac{v^2}{2v_T^2}\right) \frac{\partial}{\partial v} \times$$

$$\times \exp\left(\frac{v^2}{2v_T^2}\right) f(v, t) - J, \quad (11)$$

где последнее слагаемое справа обозначает поток через отверстие. Для оценки этого слагаемого воспользуемся формулой (7) и примем, что $J = k(v)f(v, t)$, где $k(v) = \pi v a^2 / 4V$. При быстром достижении равновесия (т.е., при $\gamma \rightarrow \infty$) из (11) следует экспоненциальный распад с константой скорости

$$k_{\text{TST}} = \int_0^\infty k(v) v^2 f_{\text{eq}}(v) (dv) / \int_0^\infty v^2 f_{\text{eq}}(v) dv, \quad (12)$$

совпадающей с оценкой (6) по теории переходного состояния. Это позволяет записать вместо (11) замкнутое одномерное уравнение со стоком

$$\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} = \gamma \frac{v_T^2}{v^2} \frac{\partial}{\partial v} v^2 \exp\left(-\frac{v^2}{2v_T^2}\right) \frac{\partial}{\partial v} \times$$

$$\times \exp\left(\frac{v^2}{2v_T^2}\right) f(v, t) - k(v)f(v, t), \quad (13)$$

которое учитывает конкуренцию двух процессов: релаксации по скоростям к максвелловскому распределению и “гибели” частиц, уходящих через отверстие.

Поскольку уравнение (13) при $\gamma \rightarrow 0$ дает прежний результат (7), а при $\gamma \rightarrow \infty$ из него следует экспоненциальный распад со скоростью (12), можно принять, что оно охватывает весь диапазон от слабого трения вплоть до тех промежуточных значений, где скорость релаксации достаточна для установления равновесия. Уравнение вида (13) было подробно изучено в работе [7] в связи с задачей о кинетике реакций, контролируемых ланжевеновской динамикой. Проведенное в [7] сопоставление оценок, полученных на основе уравнения (13), с данными численного моделирования подтверждает обоснованность подхода, используемого при выводе уравнения со стоком.

Баллистический режим. В отсутствие диссипации из уравнения (13) следуют выражения для вероятности выживания, приведенные ранее в формулах (7), (8). Вычисляя интеграл для максвелловского распределения $f(v, 0) = f_{\text{eq}}(v)$, получим из (8) явное выражение

$$P(t) = (1 + \chi^2) \exp\left(\frac{\chi^2}{2}\right) \text{erfc}\left(\frac{\chi}{\sqrt{2}}\right) - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \chi, \quad (14)$$

$$\chi = k(v_T)t = \frac{\pi v_T a^2 t}{4V},$$

где $\text{erfc}(x)$ – дополнительный интеграл вероятности [8]. Если теперь проинтегрировать (14) по времени, то в соответствии с (9), будем иметь время жизни, усредненное по начальному максвелловскому распределению

$$\langle \tau(v) \rangle_{\text{eq}} = \int_0^\infty P(t) dt = \int_0^\infty \frac{1}{k(v)} \frac{4\pi v^2}{(2\pi v_T^2)^{3/2}} \times$$

$$\times \exp(-v^2/2v_T^2) dv = \frac{4\sqrt{2}}{\pi^{3/2}} \frac{V}{v_T a^2} = \left(\frac{\pi}{4} k_{\text{TST}}\right)^{-1}. \quad (15)$$

Расчет подтверждает сделанный ранее вывод, что в баллистическом режиме скорость выхода близка к той, что имеет место при оценке по теории переходного состояния. Однако, это справедливо при равновесном начальном распределении, причем в этом случае константа скорости составляет примерно $0.8k_{\text{TST}}$. При другом начальном распределении константа скорости может заметно отличаться от k_{TST} . Так, согласно формуле (7), скорость выхода из полости заметно отличается от TST-оценки, если начальная скорость заметно отличается от тепловой v_T .

Оценки для времени выживания. Аналитически уравнение со стоком (13) удастся решить только при $\gamma = 0$ (соотношения (8), (14), (15)) и при $\gamma \gg k_{\text{TST}}$, где $P(t) = \exp(-k_{\text{TST}}t)$. При малых, но отличных от нуля значениях γ оценки удастся получить только для времени выживания. Для этого, следуя методу, изложенному в [7], перейдем от уравнения (13) к сопряженному уравнению для функции $\tau(v)$, времени жизни частицы как функции от модуля начальной скорости v

$$\gamma \frac{v_T^2}{v^2} \exp\left(\frac{v^2}{2v_T^2}\right) \frac{d}{dv} \left[v^2 \exp\left(-\frac{v^2}{2v_T^2}\right) \frac{d\tau(v)}{dv} \right] -$$

$$- k(v)\tau(v) = -1. \quad (16)$$

При $\gamma \rightarrow \infty$ из (16) следует, что время жизни $\tau = k_{\text{TST}}^{-1}$ и не зависит от скорости, как и при решении уравнения (13). В режиме слабого трения ($\gamma \ll k_{\text{TST}}$) можно убедиться, что достаточно ограничить анализ функции $\tau(v)$ областью малых скоростей, $v \ll v_T$, когда факторы $\exp(\pm v^2/2v_T^2) \approx 1$. При этом уравнение (16) принимает вид

$$\lambda \frac{v_T^2}{v^2} \frac{d}{dv} \left[v^2 \frac{d\tau(v)}{dv} \right] - \left(\frac{\pi}{8} \right)^{1/2} \frac{v}{v_T} \tau(v) = -\frac{1}{k_{\text{TST}}}, \quad (17)$$

$$\lambda = \gamma/k_{\text{TST}}.$$

Нетрудно понять и вид ГУ для уравнений (16), (17). При $v=0$ процесс максвеллизации постепенно размывает начальное распределение $f(v, 0) \propto \delta(v)$, что обеспечивает выход из полости за конечное время, т.е. время $\tau(v=0)$ конечно. Напротив, при $v \rightarrow \infty$ время жизни в полости $\tau(v \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Этот вывод, следующий из (8) при $\lambda=0$, остается справедливым и при $0 < \lambda \leq 1$, поскольку выход происходит много раньше, чем заканчивается процесс максвеллизации внутри полости. Решение (17), удовлетворяющее обоим ГУ, имеет вид

$$\tau(v) = \left(\frac{8}{\pi} \right)^{1/2} \left[1 - \frac{\text{Ai}(z)}{\text{Ai}(0)} \right] \frac{v_T}{k_{\text{TST}} v}, \quad (18)$$

где $\text{Ai}(z)$ функция Эйри [8] от параметра

$$z = \frac{\pi^{1/6}}{\sqrt{2}\lambda^{1/3}} \frac{v}{v_T}. \quad (19)$$

Использование упрощенного уравнения (17) оправдано, поскольку переход к пределу $\tau(v \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ наступает при скоростях $v \ll v_T$.

После того, как найдена зависимость $\tau(v)$, константа скорости, определяемая через среднее время жизни $\langle \tau(v) \rangle$, может быть найдена из соотношения

$$k_{\text{low}} = \left[\int_0^\infty \tau(v) v^2 f(v, 0) dv / \int_0^\infty v^2 f(v, 0) dv \right], \quad (20)$$

в котором фигурирует произвольное начальное распределение $f(v, 0)$. В частном случае, когда начальное распределение совпадает с максвелловским, из соотношений (18)–(20) следует формула

$$\frac{k_{\text{low}}}{k_{\text{TST}}} = \frac{\pi}{4} + b\lambda^{2/3}, \quad b = \frac{3^{5/6}}{4\pi^{1/3}} [\Gamma(2/3)]^2. \quad (21)$$

Расчет подтверждает сделанный выше вывод, что при $\gamma \rightarrow 0$ $k_{\text{low}} \sim k_{\text{TST}}$, хотя конкретные цифры зависят от начального распределения; только при максвелловском распределении константа скорости $k_{\text{low}} = (\pi/4)k_{\text{TST}} \approx 0.8k_{\text{TST}}$.

Специфика ЭБ, проявляющаяся в неэкспоненциальности распада и конечном времени жизни, связана с тем, что частица с любой заданной энергией (кроме $\varepsilon=0$) гарантированно выходит из отверстия. Наличие в распределении $f(v, 0)$ некоторой доли частиц с нулевой энергией, как видно из соотношения (8), “подавляется” фактором v^2 , происхождение которого связано с движением в трехмерном пространстве. В то же время преодоление энергетического барьера ΔE для частиц с

энергией $\varepsilon = mv^2/2 < \Delta E$ без теплового влияния среды невозможно. Поэтому в задаче Крамерса константа скорости $k \propto \gamma$, а закон $P(t) = \exp(-kt)$ сохраняет силу вплоть до значений $\gamma \rightarrow 0$.

Интерполяционные оценки для промежуточных диапазонов

Приведенные выше решения справедливы в достаточно узких диапазонах. Выражение (5) для константы скорости справедливо при $\gamma \gg \gamma_2 = v_T/a$, выражение (21) – при $\gamma \ll k_{\text{TST}}$ (в режиме слабого трения), TST-оценка (6) – близка к значениям константы скорости в диапазоне $k_{\text{TST}} \ll \gamma \ll v_T/a$. Здесь мы будем использовать эффективную процедуру интерполяции для промежуточных диапазонов, разработанную в теории активационных процессов [2–4, 9, 10] и неоднократно подтвержденную при численных расчетах.

Для этого, прежде всего, построим формулы, позволяющие сделать гладкий переход от режимов сильного и слабого трения к режиму переходного состояния. В задаче Крамерса [2] переход от сильного трения к режиму, где может быть справедлива оценка по теории переходного состояния, дает соотношение

$$\kappa = \left(1 + \left(\frac{\gamma}{2\omega_b} \right)^2 \right)^{1/2} - \frac{\gamma}{2\omega_b}. \quad (22)$$

Здесь $\kappa = k/k_{\text{TST}}$ – трансмиссионный коэффициент, ω_b – барьерная частота для параболического потенциала в окрестности вершины барьера

$$U(x) = \Delta E - m\omega_b^2(x - x_b)^2/2, \quad (23)$$

где ΔE , x_b – высота и положение вершины барьера. Согласно (22), трансмиссионный коэффициент во всем диапазоне зависит только от одного фактора γ/ω_b , при малых значениях которого $\kappa=1$, а при больших (сильное трение) $\kappa = \omega_b/\gamma$. Заметим, кстати, что соотношение (22) получено Крамерсом не интерполяцией, а путем точного решения уравнения ФП в предположении параболическости барьера [2].

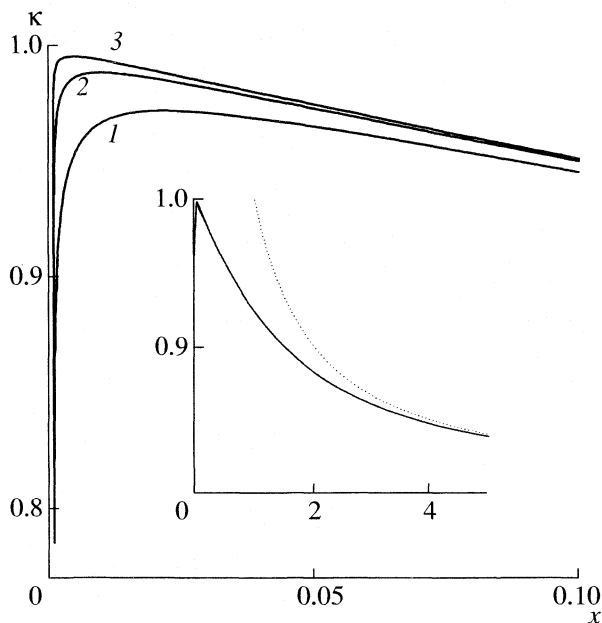
Формально эти соотношения можно перенести в задачу об ЭБ, если в соответствии с (5) и (6) записать трансмиссионный фактор для диффузионного режима

$$k_{\text{high}} = \frac{4Da}{Vk_{\text{TST}}} = \left(\frac{32}{\pi} \right)^{1/2} \frac{v_T}{a\gamma} \quad (24)$$

и принять за “барьерную частоту” величину

$$\omega_{\text{eff}} = \left(\frac{32}{\pi} \right)^{1/2} \frac{v_T}{a}. \quad (25)$$

Тогда построим интерполяционную формулу, аналогичную (22)



Зависимость трансмиссионного коэффициента (29) от параметра трения $x = (\pi/32)^{1/2} a/l_v$; величина $V/a^3 = 100$ (1), 1000 (2), 10000 (3). На вставке показана та же зависимость для более широкого диапазона аргумента. Здесь начальный участок, отвечающий первому сомножителю в (29), достаточно мал, и кривые практически совпадают. Пунктирная линия, отвечающая зависимости $1/x$, показывает, что при больших значениях аргумента трансмиссионный коэффициент $\kappa \rightarrow 1/x$, что отвечает выходу на диффузионный режим.

$$\kappa_{\text{int-high}} = \left(1 + \left(\frac{x}{2}\right)^2\right)^{1/2} - \frac{x}{2}, \quad (26)$$

$$x = \frac{\gamma}{\omega_{\text{eff}}} = \left(\frac{\pi}{32}\right)^{1/2} \frac{\gamma a}{v_T} = \left(\frac{\pi}{32}\right)^{1/2} \frac{a}{l_v},$$

где выражение “int-high” означает диапазон, включающий промежуточное и сильное трение. Тот факт, что при наличии трех масштабов длины (L, a, l_v) трансмиссионный коэффициент зависит от одного аргумента a/l_v , связан с малостью параметра a/L .

Переход от слабого трения, где применима оценка (21), к режиму, где справедлива TST-оценка ($\kappa = 1$), можно описать посредством Паде-аппроксиманты [7]

$$\kappa_{\text{low-int}} = \frac{\pi/4 + b_1 \lambda^{2/3}}{1 + b_1 \lambda^{2/3}} \quad (27)$$

при значении параметра

$$b_1 = \frac{b}{1 - \pi/4} = \frac{3^{5/6} [\Gamma(2/3)]^2}{\pi^{1/3} (4 - \pi)} = 3.643. \quad (28)$$

Выражение “low-int” в формуле (27) означает диапазон, включающий слабое и промежуточное трение.

Из формул (26) и (27) видно, что режим, в котором применима теория переходного состояния, реализуется при одновременном соблюдении неравенств $\gamma \gg k_{\text{TST}}, \gamma \ll v_T/a$, что в свою очередь требует достаточно большого расстояния между границами $\gamma_1 = k_{\text{TST}}$ и $\gamma_2 = v_T/a$. Их отношение $\gamma_1/\gamma_2 \sim a^3/V$, так что размер отверстия определяет ширину зоны, где может реализоваться равновесный режим. Если параметр a^3/V не слишком мал, расстояние между границами $\gamma_{1,2}$ недостаточно велико, чтобы обеспечить одновременное выполнение неравенств $\gamma \gg \gamma_1, \gamma \ll \gamma_2$. В этом случае ни при каком трении режим переходного состояния не реализуется.

Поведение трансмиссионного фактора $\kappa(\gamma)$ во всем диапазоне изменения параметра трения легко описать, используя способ интерполяции, предложенный в работах Вишера [9] и Мельникова и Мешкова [10] в связи с задачей о преодолении энергетического барьера. Они предложили трансмиссионный фактор представить как произведение двух сомножителей $\kappa = \kappa_{\text{low-int}} \kappa_{\text{int-high}}$. Используя соотношения (26) и (27), полученные здесь для ЭБ, будем иметь выражение, применимое во всем диапазоне γ

$$\kappa = \frac{\pi/4 + b_1 \lambda^{2/3}}{1 + b_1 \lambda^{2/3}} \left[\left(1 + \left(\frac{x}{2}\right)^2\right)^{1/2} - \frac{x}{2} \right]. \quad (29)$$

Напомним, что первый сомножитель (а значит и трансмиссионный фактор в целом) рассчитан в предположении, что начальное распределение по скоростям является максвелловским.

При заданном отношении V/a^3 справедливо соотношение

$$\lambda = (8V/\pi a^3) x, \quad (30)$$

так что выражение (29) может рассматриваться как функция одного аргумента. Графики на рисунке показывают, что максимальное значение $\kappa(x) < 1$, а зона, где $k = k_{\text{TST}}$, отсутствует. Максимум величины $\kappa(x)$ приближается к единице только, когда параметр V/a^3 достигает 10^4 – 10^5 . С другой стороны, вся изложенная теория оправдана лишь при достаточно малых отверстиях, скажем, при $a/L < 0.05$ – 0.1 , так что параметр V/a^3 не может быть меньше значений 10^3 – 10^4 .

В этом плане картина преодоления ЭБ напоминает ту, что имеет место в задаче Крамерса [2, 9, 10], где теория переходного состояния применима только при весьма высоких барьерах, $\Delta E \gg k_B T$; в противном случае, максимальное значение константы скорости k_{max} заметно меньше k_{TST} . Отсюда, кстати, следует, что высоту ЭБ можно оценивать, следуя соотношению

$$a^3/V = \exp(\Delta S/k_B), \quad (31)$$

где $\Delta S < 0$, а с учетом малого размера отверстия ($a^3/V \ll 1$) высота барьера $|\Delta S|/k_B \gg 1$. Используя определение (31), можно переписать формулы (5) и (6) для константы скорости в виде

$$k = \omega \exp(\Delta S/k_B), \quad (32)$$

где предэкспонент $\omega = 4D/a^2$ в режиме сильного трения, а в области применения теории переходного состояния $\omega = (\pi/2)^{1/2} v_T/a$.

Соотношения (21) и (29) показывают, что при переходе к баллистическому режиму константа скорости спадает только до уровня, примерно равного $0.8k_{\text{TST}}$, в то время, как в задаче Крамерса константа скорости спадает до нуля. Таким образом, немонотонность в поведении $k(\gamma)$ (*turnover*) выражена здесь весьма слабо.

Заметим, что авторам [1], которые исследовали кинетику выхода на двумерной модели, вообще не удалось выявить *turnover*. По их данным зависимость типа (26) с плавным переходом к характерному для диффузии поведению константы скорости $k \propto \gamma^{-1}$ имеет место во всем диапазоне трения. Напомним также, что оценка (27) для слабого трения получена при равновесном начальном распределении и может измениться при любом другом. Так, если начальная скорость частицы $v \gg v_T$, скорость выхода близка к величине $k(v) = \pi v a^2 / 4V \gg k_{\text{TST}}$.

Таким образом, в работе дано приближенное аналитическое описание выхода ланжевеновской частицы через малое отверстие в стенке полости, простейшей модели распространенных в химии процессов перехода через ЭБ. Выражения для константы скорости получены в диффузионном пределе, в режиме слабого трения и в условиях применимости теории переходного состояния. Хотя выделение отдельных режимов и способы интерполяции заимствованы из работ по теории активационных процессов [2–4, 9, 10], картины преодоления энергетического и энтропийного ба-

рьеров существенно различны. Для последнего характерна неэкспоненциальность кинетики при слабом трении и конечная скорость выхода в баллистическом режиме.

Аргументация в пользу предложенного описания связана с наличием численных данных для режима сильного трения [5], а также сопоставлением оценок с данными моделирования транспортно-контролируемых реакций ланжевеновских частиц [7], процесса, кинетика которого оказалось близкой к динамике выхода из полости. В дальнейшей работе планируется проверка предложенных соотношений непосредственно для динамики движения ланжевеновской частицы в полости простейшей конфигурации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32658).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou H.-X., Zwanzig R. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 9. P. 6147.
2. Kramers H. // Physica. 1940. V. 7. № 4. P. 284.
3. Hanggi P., Talkner P., Borkovec M. // Rev. Mod. Phys. 1990. V. 62. № 2. P. 251.
4. Nitzan A., Schuss Z. Activated Barrier Crossing. Applications in Physics, Chemistry and Biology / Ed. by Gr.R. Fleming, P. Hanggi. World Scientific, 1993. P. 42.
5. Grigoriev I.V., Makhnovskii Yu.A., Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 22. P. 9574.
6. Hill T.L. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1975. V. 72. № 12. P. 4918.
7. Bicout D.J., Berezhkovskii A.M., Szabo A. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 5. P. 2293.
8. Абрамовиц М., Струган И. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами. М.: Наука, 1979.
9. Visscher P.B. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 3272.
10. Melnikov V.T., Meshkov S.V. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 2. P. 1018.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:539:266

СТРУКТУРА ВОДНОГО РАСТВОРА ПЕРХЛОРАТА ГАЛЛИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ИЗ ДАННЫХ ПО ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

© 2006 г. П. Р. Смирнов*, Т. Ямагучи**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Фукуокский университет, Япония

E-mail: prs@isuct.ru

Поступила в редакцию 25.01.2005 г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследован водный раствор 1.85 М $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ – 4.1 М HClO_4 при 273, 298 и 333 К. Установлено, что в исследованной температурной области ион Ga^{3+} координирует шесть молекул воды на среднем расстоянии 0.195 нм и формирует вторую координационную сферу на расстоянии 0.401 нм; в растворе образуются неконтактные ионные пары, причем их количество возрастает как при охлаждении, так и при нагревании.

Структура водных растворов электролитов вызывает повышенный интерес исследователей по многим причинам. Одна из них – протекание большинства химических реакций в жидких средах. Из этого следует необходимость понимания таких структурных параметров гидратных комплексов ионов, как координационные числа (КЧ), межчастичные расстояния и особенности образования ионных пар (ИП). Перечисленные характеристики уже получены для значительного количества водных растворов электролитов при стандартных условиях и обобщены в различных обзорных статьях [1–3]. Возрастает интерес к структуре конденсированных систем в условиях, отличных от стандартных, например, при нагревании и охлаждении. В этом направлении проведено гораздо меньше исследований, что вызвано сложностью аппаратного оформления экспериментов.

Изучение структуры водных растворов 1–1-электролитов при низких и повышенных температурах было осуществлено в работах [4–10], 2–1-электролитов – в [11–14] и 3–1-электролитов в [15]. Таким образом, очевидна актуальность дальнейшего изучения растворов с целью набора статистики по различным системам, в частности 3–1-электролитам, при различных температурах.

Цель настоящей работы – рентгенографическое исследование водного раствора перхлората галлия, как при нагревании, так и при охлаждении с целью понимания особенностей структурного поведения системы при изменении внешних условий.

Ион Ga^{3+} расположен в третьей группе ПСЭ, и его взаимодействия в растворах могут носить как ионный, так и ковалентный характер. Структура

водных растворов солей галлия является малоизученной, а литературная информация по интересующим нас вопросам – достаточно скупой. Так, 1.5 М раствор перхлората галлия был исследован при стандартных условиях методом РСА [16]. В рамках этого же проекта методом EXAFS анализировались разбавленные растворы $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ в интервале концентраций 0.005–1.0 М. Было установлено, что ион Ga^{3+} координирует в первой сфере шесть молекул воды, расположенных на расстоянии 0.1955 нм, и двенадцать молекул воды – во второй, на расстоянии 0.405 нм.

Согласно выводам данного исследования, ни концентрация, ни вид противоиона (рассматривались также растворы нитратов) не влияют на структурные параметры гидратации катиона. На основании результатов спектроскопии КР в интервале температур 296–373 К было установлено наличие в 0.5, 1.0, 1.5 и 2.0 М растворах перхлората галлия устойчивых гексааквакатионов и отсутствие каких-либо ассоциатов с противоионами во всем исследованном диапазоне концентраций и температур [17–18]. В растворах нитрата галлия в концентрационном диапазоне 0.167–3.01 М получено, что большинство катионов находится в системах в виде неконтактных ионных пар, исчезающих при разбавлении. Для перенасыщенного раствора характерно присутствие незначительного количества контактных ассоциатов. В растворах сульфата галлия, напротив, формируются галлий-сульфатные комплексы, причем их количество увеличивается с ростом температуры [18]. В этих же работах методом *ab initio* оптимизации показано образование кластера $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}^{3+}$. Отмечено образование молекулами воды первой координационной сферы сильных водородных свя-

зей с молекулами воды второй сферы, что, по мнению авторов, вызвано сильным поляризующим эффектом катиона. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) установлено, что в растворах галогенидов галлия при стандартных условиях присутствуют как октаэдрически гидратированные ионы Ga^{3+} , так и тетраэдрические комплексы $[\text{GaX}_4]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) [19, 20]. На основе этого сделан вывод, что в исследованных растворах происходит существенное конфигурационное изменение от тетраэдрического иона $[\text{GaX}_4]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) в жидком состоянии при стандартных условиях к октаэдрическому гидратному комплексу $[\text{Ga}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ в стеклообразном состоянии. Установлено, что ион $[\text{Ga}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ более стабилен при низких температурах, чем ион $[\text{GaX}_4]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$).

В [21] методами спектроскопии КР, EXAFS и РСА исследованы 1.69 и 2.01 М водные растворы GaBr_3 в широком температурном интервале. Установлено наличие в системах равновесия между гидратированными ионами Ga^{3+} и комплексами $[\text{GaBr}_4]^-$, смещающееся в сторону преимущественного образования гидратокомплексов при охлаждении. Расстояние $\text{Ga}^{3+}-\text{OH}_2$ в октаэдрических гидратокомплексах равно 0.196 ± 0.002 нм. Ион Ga^{3+} формирует вторую координационную сферу на расстоянии 0.403 ± 0.003 нм.

Что касается структурных параметров гидратации перхлорат-иона, то здесь литературная информация представлена значительно шире, что, впрочем, не ведет к однозначным результатам. Прежде всего, необходимо отметить, что перхлорат-ион имеет форму правильного тетраэдра с расстояниями $\text{Cl}-\text{O}$, значение которых для кристаллогидрата $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определено равным 0.148 нм [22], а для водных растворов – 0.143 нм [23, 24]. Следовательно, расстояние $\text{O}-\text{O}$ по ребру тетраэдра в перхлорат-ионе будет 0.234 нм. Из результатов расчета по методу молекулярной динамики (МД) для 2.2 м водного раствора NaClO_4 следует, что гидратная оболочка иона ClO_4^- состоит из восьми молекул воды с расстояниями $\text{Cl}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, равными 0.368 нм [25]. При этом отмечается, что распределение молекул воды вокруг иона однородно, что, по мнению авторов, позволяет говорить о его низкой гидратирующей способности.

На основе анализа спектров комбинационного рассеяния света водных растворов ряда перхлоратов металлов в диапазоне концентраций от 1 М до 8 М делается вывод, что ион ClO_4^- обладает малой склонностью к ассоциации и взаимодействует с противоионами исключительно через гидратные оболочки [26]. Низкая способность к ассоциации обсуждаемых анионов также отмечена при изучении коэффициентов активности перхлорат-ионов в водных растворах [27].

На основании результатов по самодиффузии молекул воды в растворах электролитов установлено, что КЧ иона ClO_4^- в зависимости от концентрации равно либо 8, либо 12 [28], а при анализе геометрических моделей гидратации [29] это значение определено в интервале 6–8. Изучение растворов перхлоратов различных лантаноидов в интервале концентраций 1–3 М методом дифракции рентгеновских лучей позволило заключить, что перхлорат-ионы не образуют контактных ионных пар с катионами, но в концентрированных растворах вероятно образование сольваторазделенных ионных пар. В плане гидратации иона ClO_4^- постулировалось координационное число, равное восьми, и расстояние $\text{Cl}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$, равное 0.380 нм [30]. В [24] нейтронографически исследована структура воды около перхлорат-иона в 3.25 м растворе NaClO_4 . Установлено, что четыре–пять молекул в его ближнем окружении расположены на расстоянии 0.37 нм. Отмечается также, что по действию на структуру растворителя ион ClO_4^- идентичен нитрат-иону.

Водные растворы хлорной кислоты и перхлоратов лития, натрия и магния были рентгенографически исследованы в работах [31–33], что позволило сделать следующие выводы. КЧ перхлорат-иона является переменной величиной и зависит как от концентрации электролита, так и от вида противоионов. При разбавлении КЧ иона ClO_4^- увеличивается от четырех до десяти в растворах хлорной кислоты, от восьми до двенадцати в растворах перхлората лития и от шести до десяти в растворах перхлоратов натрия и магния. Это свидетельствует о способности перхлорат-иона координировать в максимальном значении до двенадцати молекул воды, но такая способность реализуется не всегда. Сильная зависимость КЧ иона ClO_4^- от различных факторов вызвана, на наш взгляд, как сильным разупорядочивающим действием иона на структуру растворителя, так и невысокой его способностью к координированию молекул воды. Расстояние $\text{Cl}(\text{ClO}_4^-)-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ с разбавлением увеличивается незначительно (за исключением растворов хлорной кислоты). Установленный для всех исследованных систем факт независимой гидратации перхлорат-иона (за исключением раствора $\text{NaClO}_4 : 5\text{H}_2\text{O}$) подтверждает незначительную склонность иона к ассоциации. Образование же контактных ионных пар в системе $\text{NaClO}_4 : 5\text{H}_2\text{O}$, являясь следствием дефицита растворителя, хорошо согласуется с аномальной электропроводностью в растворах перхлоратов высоких концентраций [34].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ готовился следующим образом. Порошкообразный GaCl_3 (Aldrich, 99.999%) растворяли в дистиллированной воде, после чего добавляли водный аммиачный раствор. В результате образовывался белый осадок гидроксида галлия, который тщательно промывали дистиллированной водой для удаления ионов хлора и затем фильтровали под вакуумом. Полученный порошок, очищенный от хлорид-ионов, растворяли в перхлорной кислоте. Концентрацию ионов Ga^{3+} определяли титрованием со стандартным 0.01 М раствором EDTA с использованием PV-индикатора (пирокатехин фиолетовый). Концентрацию перхлорат-ионов определяли методом ионного обмена с последующим кислотно-основным титрованием. Плотность экспериментального раствора измеряли денсиметром DMA 35 (ANTON Paar K.G.).

Рентгенодифракционные эксперименты осуществлялись на θ - θ -дифрактометре [35, 36] в Фукуокском университете (Япония). Кривые интенсивности рассеянного рентгеновского излучения снимались со свободной горизонтальной поверхности жидкости. Использовали MoK_α -излучение ($\lambda = 0.71$ нм). Монохроматизацию рентгеновского излучения осуществляли кристаллом фторида лития (200), установленным на дифрагированном пучке. Диапазон экспериментальных углов θ составил $1\text{--}70^\circ$, что соответствует интервалу значений волнового вектора $3.11 \leq S \leq 166 \text{ нм}^{-1}$. Применяли режим работы по набору постоянного числа импульсов. В каждой экспериментальной точке фиксировали время по набору восьмидесяти тысяч импульсов при стандартной температуре и срока тысяч – при охлаждении и нагревании. Эксперимент по каждой исследуемой системе с целью набора статистики повторяли три раза.

Создание низких температур достигалось при использовании специально разработанного криостата со смесью твердого диоксида углерода и этанола в качестве хладагента. Измерение температуры в рабочей зоне осуществляли с помощью медно-константановой термодпары. Точность термостатирования составляла ± 0.2 К [5]. Компенсацию охлаждения проводили двумя нагревателями и поддерживали автоматическим контроллером.

Для достижения повышенных температур кювету дополнительно закрывали тонкой алюминиевой фольгой (7 мкм) с целью увеличения химической стойкости и механической прочности герметизирующего покрытия. Во избежание конденсации раствора на окнах держателя образца снаружи была установлена инфракрасная лампа, расположенная таким образом, чтобы не мешать движениям гониометра и не нагревать оптические щели. Интенсивность нагрева лампой контролировали реостатом и подбирали так, чтобы температура снаружи окон соответствовала экспериментальной.

Экспериментальные данные исправлялись на фон, поляризацию и поглощение в образце. Методика обработки результатов и математический аппарат метода неоднократно описывались в предыдущих работах [11, 15, 21]. Для обработки экспериментальных результатов использовали программу KURVLR (Швеция) [37].

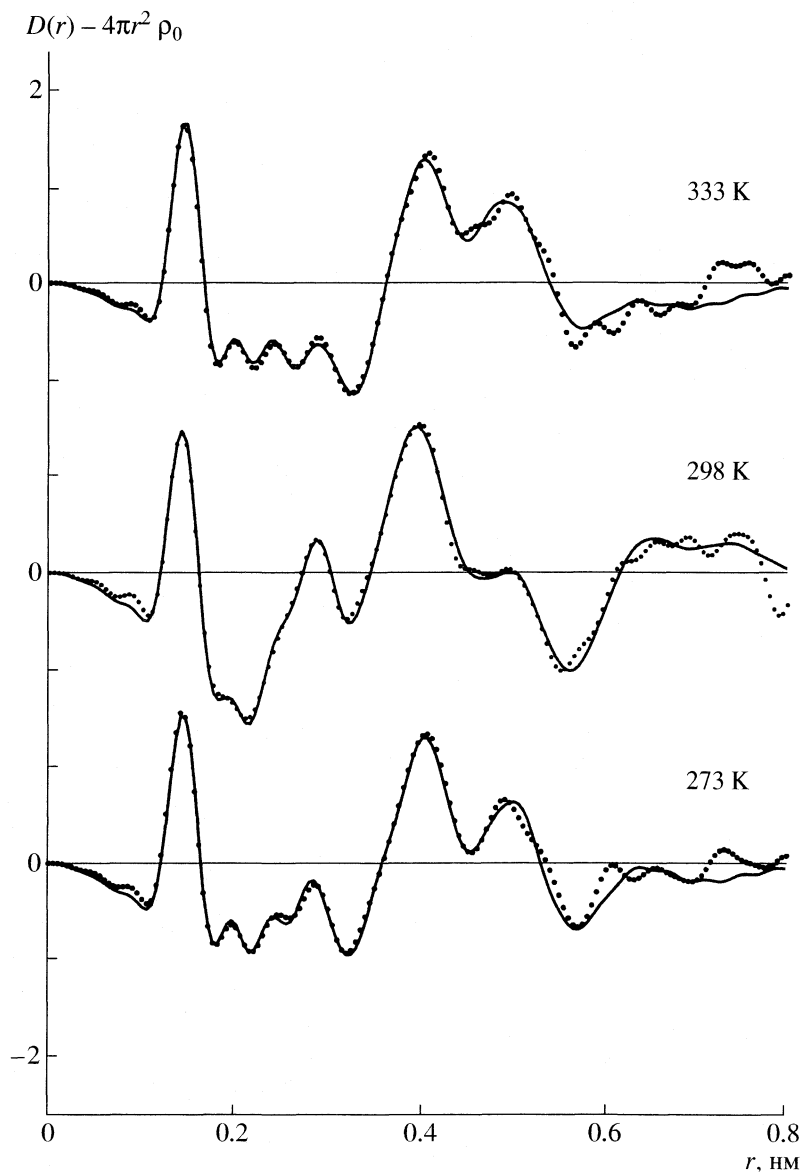
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные корреляционные функции для системы 1.85 М $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ –4.1 М HClO_4 при различных температурах представлены на рисунке. Все функции имеют схожий набор экспериментальных пиков, которые, тем не менее, различаются по интенсивности.

Корреляционная функция раствора при стандартных условиях имеет первый интенсивный пик при 0.145 нм, соответствующий длине связи Cl–O в перхлорат-ионе. Этот пик практически не изменяется по интенсивности при различных температурах, так как определяется только концентрацией перхлорат-иона в растворе. Расстояния O–O в анионе по ребру тетраэдра проявляются в виде пика или плеча на расстоянии 0.240 нм.

Пик при 0.195 нм отражает расстояния между ионом Ga^{3+} и координированными молекулами воды ($\text{Ga}^{3+}\text{--H}_2\text{O}$) первой сферы. Его интенсивность незначительно возрастает при изменениях температуры, что свидетельствует о некотором влиянии температуры на гидратацию иона Ga^{3+} . Пик при 0.290 нм является типичным для воды и водных растворов и включает вклады от любых рассеивающих групп кислород-кислород, таких как ближайшие расстояния вода–вода, расстояния $\text{O}(\text{ClO}_4^-)\text{--H}_2\text{O}$ при гидратации перхлорат-иона и расстояния между молекулами воды первой и второй координационных сфер. Обращает на себя внимание уменьшение его интенсивности при изменении температуры, что вызвано уменьшением удельного веса названных вкладов.

Интенсивный пик при 0.403 нм отражает расстояния между катионом и молекулами воды второй координационной сферы ($\text{Ga}^{3+}\text{--H}_2\text{O}_{II}$). Вклад от взаимодействия между анионом и молекулами воды $\text{Cl}(\text{ClO}_4^-)\text{--H}_2\text{O}$, реализующийся на среднем расстоянии 0.370 нм, также включается в этот пик. Взаимодействия вода–вода при 0.450 нм, являющиеся характеристическими для собственной структуры растворителя, вероятно, также входят в обсуждаемый пик. Максимум при 0.495–0.505 нм, возможно, отражает взаимодействия $\text{Ga}^{3+}\text{--Cl}(\text{ClO}_4^-)$ в неконтактной ионной паре. В этом случае в соответствующий пик будет включаться и вклад от расстояний от иона Ga^{3+} до удаленных атомов кислорода перхлорат-иона. Неконтактные ионные пары с подобными межчастичными расстоя-



Нормированные корреляционные функции водного раствора 1.85 M $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ –4.10 M HClO_4 при различных температурах. Экспериментальные величины показаны точками, а функции, рассчитанные для оптимальных моделей, сплошными линиями.

ниями были также обнаружены методом РСА в 1 М и 3 М водных растворах перхлората скандия [15]. Данный пик увеличивается по интенсивности как при нагревании, так и при охлаждении системы. Это позволяет предположить, что формирование неконтактных ионных пар предпочтительно как при повышенной, так и при пониженной температурах.

Для количественного анализа экспериментальных результатов использовался модельный подход, в котором перхлорат-ион задавался при расчетах в виде правильного тетраэдра с расстояниями Cl–O и O–O 0.143 нм и 0.237 нм, соответственно. В разрабатываемых моделях варьировали

КЧ ионов, межчастичные расстояния и параметры второй координационной сферы катиона. Были также разработаны модели как в виде независимо гидратированных ионов, так и ионных пар контактного и неконтактного типа. Параметры моделей, показавших наилучшее соответствие теоретических и экспериментальных структурных функций для раствора при различных температурах, оптимизировались по программе NLPLSQ [38]. Поэтому в итоге были получены значения взаимодействий l , отличающиеся от целочисленных. Это показывает, что при определении параметров диффузионно-усредненной структуры, т.е. при усреднении по всему объему раствора, свой

Оптимизированные структурные параметры водного раствора 1.85 М $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ –4.1 М HClO_4 при различных температурах

Параметр	273 К	298 К	333 К
$\text{Ga}^{3+}-(\text{H}_2\text{O})_1$			
r	0.195(2)	0.194(2)	0.196(2)
$b/10^3$	5	5	5
n	6.2(2)	5.8(2)	6.2(2)
$\text{Ga}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}, \text{Ga}^{3+}-\text{O}(\text{ClO}_4^-)$			
r	0.403(3)	0.400(3)	0.403(3)
$b/10^3$	20	20	20
n	18	18	18
$\text{Cl}(\text{ClO}_4^-)-\text{H}_2\text{O}$			
r	0.370(2)	0.370(2)	0.370(2)
$b/10^3$	18	18	18
n	5.0(1)	6.0(1)	4.9(1)
$\text{Ga}^{3+}-\text{Cl}(\text{ClO}_4^-)$			
r	0.495(3)	0.498(3)	0.498(3)
$b/10^3$	20	20	20
n	1.3(1)	1.0(1)	1.3(1)
$\text{Ga}^{3+}-\text{O}(\text{ClO}_4^-)$			
r	0.530(5)	0.530(5)	0.530(5)
$b/10^3$	20	20	20
n	2.6(1)	2.0(1)	2.6(1)
$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$			
r	0.290(2)	0.285(2)	0.287(2)
$b/10^3$	9	9	9
n	1.6(1)	2.0(1)	1.0(1)
$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$			
r	0.450(3)	0.450(3)	0.455(3)
$b/10^3$	22	22	22
n	2.5(1)	2.3(1)	2.3(1)

Обозначения: r , нм – межчастичное расстояние, b , нм² – температурный фактор; n – число взаимодействий. Величины в скобках представляют стандартные отклонения последнего знака.

вклад вносят все структурные фрагменты, в том числе и отличающиеся от преобладающих.

В качестве оптимальных для раствора при исследованных температурах выявились модели в виде неконтактной ионной пары $\text{Ga}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6-\text{OClO}_4^-$, параметры которых сведены в таблицу, а рассчитанные по ним нормированные корреляционные функции показаны на рисунке.

Среднее КЧ иона Ga^{3+} близко к шести с расстоянием до ближайших молекул воды 0.194–0.196 нм. Набор основных расстояний в неконтактных ионных парах: $\text{Ga}^{3+}-\text{O}$ (до ближайшего атома кислорода иона ClO_4^-) = 0.403 нм; $\text{Ga}^{3+}-\text{Cl}$ =

= 0.498 нм и $\text{Ga}^{3+}-\text{O}$ (до двух удаленных атомов кислорода иона ClO_4^-) = 0.480 нм. Четвертый атом кислорода перхлорат-иона при такой конфигурации ионной пары располагается на расстоянии примерно 0.600 нм. Пик при 0.495 нм хорошо виден на экспериментальных корреляционных функциях при 273 и 333 К. Результаты модельного анализа также подтверждают предпочтительность образования неконтактных ионных пар при повышенной и пониженной температурах. Аналогичный эффект был обнаружен и для водных растворов перхлората скандия, где тоже было установлено увеличение количества ионных пар при охлаждении и нагревании [15]. В случае нагревания раствора данный факт может объясняться возрастанием теплового движения молекул, влекущим за собой частичную дегидратацию анионов, что может способствовать формированию ионных пар. При понижении температуры, возможно, происходит микрогетерогенизация раствора, ведущая к локальной конденсации электролита и увеличению ионной ассоциации. Гидратационное окружение перхлорат-иона при стандартной температуре характеризуется шестью молекулами воды на расстоянии 0.370 нм. Число молекул растворителя, гидратирующих анион, уменьшается до пяти при изменении температуры.

Катион формирует вторую координационную сферу на расстоянии 0.400–0.403 нм. Большое число молекул воды во второй сфере катиона, объясняется, вероятно, высокой плотностью заряда иона Ga^{3+} . Можно предположить, что каждая молекула воды первой сферы образует по три водородные связи с молекулами воды второй сферы. Такой вид структурной конфигурации рассматривался как предпочтительный, например, для ионов Li^+ в водных растворах [2].

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что ион Ga^{3+} в исследованном растворе во всем интервале температур имеет КЧ шесть с расстоянием до координированных молекул воды 0.195 ± 0.002 нм и формирует вторую координационную сферу на расстоянии 0.401 ± 0.003 нм. Структуру раствора определяют неконтактные ионные пары, количество которых увеличивается как при нагревании, так и при охлаждении системы. Перхлорат-ион гидратирован примерно пятью–шестью молекулами воды на расстоянии 0.370 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marcus Y. // Chem. Rev. 1988. V. 88. № 8. P. 1475.
2. Ohtaki H., Radnai T. // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 3. P. 1157.
3. Виноградов Е.В., Смирнов П.П., Тростин В.Н. // Изв. РАН. Серия хим. 2003. Т. 52. № 6. С. 1186.

4. *Yamanaka K., Yamagami M., Takamuku T. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 41. P. 10835.
5. *Yamagami M., Yamaguchi T., Wakita H.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 4. P. 3122.
6. *Yamaguchi T., Yamagami M., Wakita H., Soper A.K.* // J. Mol. Liq. 1995. V. 65/66. № 1–2. P. 91.
7. *Prevel B., Jal J.F., Dupuy-Philon J., Soper A.K.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 5. P. 1886.
8. *Prevel B., Jal J.F., Dupuy-Philon J., Soper A.K.* // Ibid. 1995. V. 103. № 5. P. 1897.
9. *Dupuy-Philon J., Jal J.F., Prevel B.* // J. Mol. Liq. 1995. V. 64. № 1–2. P. 13.
10. *Prevel B., Dupuy-Philon J., Jal J.F. et al.* // J. Physics: Condens. Matter. 1994. V. 6. № 7. P. 1279.
11. *Smirnov P.R., Yamagami M., Wakita H., Yamaguchi T.* // J. Mol. Liq. 1997. V. 73/74. № 3–4. P. 305.
12. *Takamuku T., Yamaguchi T., Wakita H.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 24. P. 10098.
13. *Takamuku T., Hirano T., Yamaguchi T., Wakita H.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 22. P. 9487.
14. *Takamuku T., Ihara M., Yamaguchi T., Wakita H.* // Z. Naturforsch. 1992. B. 47a. № 8. S. 841.
15. *Smirnov P., Wakita H., Yamaguchi T.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 24. P. 4802.
16. *Lindqvist-Reis P., Munoz-Paez A., Diaz-Moreno S. et al.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 24. P. 6675.
17. *Rudolf W.W., Pye C.C., Irmer G.* // J. Raman Spectrosc. 2002. V. 33. № 1. P. 177.
18. *Rudolf W.W., Pye C.C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 20. P. 4319.
19. *Kanno H., Hiraishi J.* // J. Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. № 1. P. 46.
20. *Kanno H., Hiraishi J.* // J. Memoirs of the National Defense Academy, Japan, 1987. V. 27. № 1. P. 11.
21. *Smirnov P.R., Wakita H., Nomura M., Yamaguchi T.* // J. Solut. Chem. 2004. V. 33. № 6. P. 899.
22. *Ормонт Б.Ф.* / Структуры неорганических веществ. М.-Л.: Гос. изд-во научно-технич. литературы, 1956. 968 с.
23. *Ohtaki H., Yamaguchi T., Maeda M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1976. V. 49. № 3. P. 701.
24. *Neilson G.W., Shioberg D., Luck W.A.P.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 122. № 5. P. 475.
25. *Heije G., Luck W.A.P., Heinzinger K.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 2. P. 331.
26. *Глебовский Д.М., Латышева В.А., Мюнд Л.А.* / В сб. Молекуляр. физ. и биофиз. водных систем. Вып. 1. Л.: Ленингр. ун-т, 1973. С. 84.
27. *Хохлова А.И., Шишин Л.П., Черникова Г.Е.* // Журн. структур. химии. 1983. Т. 57. № 11. С. 2736.
28. *Емельянов М.И., Агишев А.Ш.* // Журн. структур. химии. 1965. Т. 6. № 6. С. 909.
29. *Лилеев А.С.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981.
30. *Johansson G., Wakita H.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 19. P. 3047.
31. *Виноградов Е.В., Тростин В.Н.* // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 6. С. 88–92.
32. *Виноградов Е.В., Тростин В.Н., Крестов Г.А.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 3. С. 627.
33. *Виноградов Е.В., Тростин В.Н., Крестов Г.А.* // Журн. общ. химии. 1993. Т. 62. № 3. С. 546.
34. *Della M.M., Ceglie A., Agostiano A.* // Electrochem. Acta. 1984. V. 29. № 7. P. 933.
35. *Yamaguchi T., Johansson G., Holmberg B. et al.* // Acta Chem. Scand. 1984. V. 38a. № 6. P. 437.
36. *Wakita H., Ichihashi M., Mibuchi T., Masuda I.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. № 4. P. 817.
37. *Johansson G., Sandström M.* // Chem. Scr. 1973. V. 4. № 5. P. 195.
38. *Yamaguchi T.* Doctoral Thesis. Tokyo Institute of Technology, 1978.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.831.7–145.2:546.47]:547.368.2

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЦИНК(II)–8-ОКСИХИНОЛИН В ВОДНОМ И МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2006 г. Л. М. Раменская, О. В. Краева

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: LMR@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 04.02.2005 г.

Из данных рН-метрического титрования методом математического моделирования рассчитаны значения констант диссоциации (pK_1 и pK_2) и комплексообразования ($\lg \beta_1$ и $\lg \beta_2$) 8-оксихинолина с ионами цинка в водном растворе нитрата натрия при 293 К. Значения $\lg \beta$ получены в условиях совместного существования комплексов в растворе при оптимальных значениях ионной силы и концентрационных соотношениях металла и лиганда. Рассчитаны значения “кажущихся” констант диссоциации и комплексообразования 8-оксихинолина с ионами цинка в 0.01 М растворе додецилсульфата натрия. Увеличение pK и $\lg \beta$ объяснены стабилизацией различных форм лиганда и его комплексов в мицеллярной фазе поверхностно-активного вещества.

8-Оксихинолин (НОх) осаждает ионы большинства металлов в виде малорастворимых комплексов [1], используется для микроконцентрирования, определения и удаления следов тяжелых металлов, детоксикации воды [2]. Для дозированного применения НОх необходимо иметь надежные величины констант образования их комплексов в различных средах. На примере ионов меди установлено, что в 0.01 М растворе анионного поверхностно-активного вещества (АПВ) додецилсульфата натрия (NaDS) “кажущаяся” константа устойчивости CuOx_2 растет [3], растворимость комплекса увеличивается [4].

Сведения об устойчивости оксихинолятов металлов в водных средах ограничены и противоречивы. Для ионов цинка приведены следующие константы образования $\lg \beta_1$ монокомплекса ZnOx^+ : 8.56 ± 0.02 (293 К, $I = 0$) [5], 8.10 (298 К, $I = 0.1$) [6], 9.30 ± 0.03 (298 К, $I = 0$) [7]. Литературные данные об устойчивости бис-комплекса ZnOx_2 и комплексообразовании в среде ПАВ отсутствуют. Цель настоящего исследования – получение надежных значений констант образования ZnOx^+ и ZnOx_2 в водных растворах электролитов, изучение влияния мицелл додецилсульфата натрия на комплексообразование 8-оксихинолина с ионами Zn^{2+} .

Диоксихинолят цинка мало растворим в воде. Из раствора, содержащего 1 мМ Zn^{2+} и 1–2 мМ НОх он осаждается при pH 4.4–4.6. При этом доля ZnOx_2 в растворе по данным [7] не превышает 3%, что не позволило авторам определить значение $\lg \beta_2$. Известно, что скорость осаждения оксидно-

нолятов уменьшается при уменьшении концентрации металла и увеличивается в присутствии электролита за счет эффекта “высаливания” [8]. Уменьшение концентрации металла и лиганда позволяет снизить концентрацию “фоновой” электролита и увеличить содержание второго комплекса в растворе до образования осадка. В настоящей работе рН-метрические измерения проводились при $I \leq 0.1$ для низкоконтентрированных растворов 8-оксихинолина в широких пределах соотношений металла и лиганда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

8-Оксихинолин ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) и додецилсульфат натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$) марки “ч.д.а.” перед использованием очищали двойной перекристаллизацией из спирта [9]. Нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “х.ч.”, соли NaNO_3 , NaCl и KNO_3 марки “х.ч.” или “ч.д.а.”, NaOH марки “ч.д.а.” и 0.1 М HCl марки “фиксанал” или концентрированная HCl марки “х.ч.” использовали без предварительной очистки. Исходные растворы готовили весовым методом, рабочие растворы – точным разбавлением исходных растворов. Концентрацию Zn^{2+} (4.80 мМ) определяли трилометрически, раствор бескарбонатной щелочи готовили по методике [10] и титровали по фенолфталеину и метилоранжу. Все растворы готовили в калиброванной посуде с использованием дистиллированной воды.

Для определения pK_1 и pK_2 титровали растворы НОх (4.5 и 0.8 мМ) с pH 4–4.5 и 9–9.3. Для определения $\lg \beta_1$ и $\lg \beta_2$ рабочий раствор содержал

НОх (0.2, 0.4, 0.5 и 1.5 мМ), ион Zn^{2+} при соотношениях металла и лиганда (6 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3), фоновый электролит или 0.01 М NaDS. Исходное значение pH-раствора в зависимости от концентрационных условий составляло 2.8–4.2. Титрование проводили при постоянной ионной силе (0.01, 0.02, 0.05 и 0.1 М NaNO_3) раствором щелочи, содержащим тот же электролит, что и рабочий раствор. Титрование заканчивали при помутнении раствора. Объем добавленного титранта измеряли микробюреткой, потенциал определяемой системы измеряли на приборе pH METER OP-211/1 со стеклянным индикаторным и хлрсеребряным электродом сравнения. Электроды калибровали по стандартным буферным растворам. Все исследования проводили при постоянной температуре (293 ± 0.2 К).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены некоторые данные pH-метрического титрования растворов 8-оксихинолина в присутствии и отсутствии Zn^{2+} и 0.01 М NaDS. Разрыв кривых обусловлен тем, что значения pK_1 и pK_2 определяли из отдельных титрований в кислой и щелочной средах. Смещение кривых титрования в кислую область при добавлении сульфата цинка (кривые 1, 5) свидетельствует о вытеснении протона и связывании катионов металла и лиганда. Введение в изучаемую систему мицеллярного ПАВ приводит к смещению комплексообразования (кривые 5, 6) и диссоциации НОх по первой ступени (кривые 1, 3) в щелочную область и практически не влияет на диссоциацию НОх по второй ступени (кривые 2, 4).

При расчете констант комплексообразования необходимо вводить поправку на диссоциацию лиганда. Для получения pK_1 и pK_2 данные pH-метрического титрования НОх обрабатывали по программе "PHMETR" [11]. Значение pK_1 рассчиты-

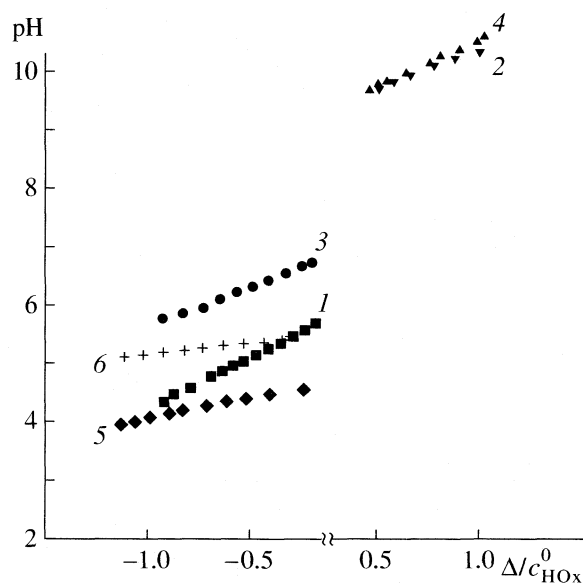
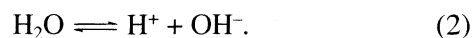
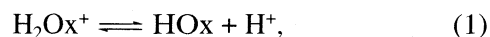


Рис. 1. Кривые титрования растворов НОх (1–4) и НОх – Zn^{2+} (5, 6) щелочью в 0.02 М NaNO_3 (1, 2, 5) и 0.01 М NaDS (3, 4, 6), $c_{\text{НОх}} = 0.5$ мМ (5, 6), 0.8 (1, 3), 4.5 (2, 4); $c_{\text{Zn}^{2+}} = 3.0$ мМ.

вывали в области pH 4.2–5.4, где диссоциацией по второй ступени (0.01%) можно пренебречь. Математическую модель записывали уравнениями:



Значение pK_2 рассчитывали при pH 9.3–10.2, где отсутствует диссоциация по первой ступени. В математическую модель вместо (1) включали равновесие:

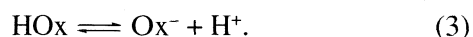


Таблица 1. Значения констант диссоциации pK и комплексообразования $\lg \beta$ 8-оксихинолина с ионами цинка в водном растворе нитрата и додецилсульфата натрия при 293 К

Электролит	$pK_{1(\text{NH}^+)}$	$pK_{2(\text{OH})}$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$
$I \rightarrow 0$	5.07 ± 0.02	9.74 ± 0.03	8.10 ± 0.30	16.18 ± 0.20
$I = 0$	5.06 ± 0.06	9.79 ± 0.07	8.14 ± 0.35	16.50 ± 0.55
0.02 М NaNO_3	$5.09 \pm 0.03^*$	9.70 ± 0.05	8.04 ± 0.20	16.26 ± 0.30
0.05 М NaNO_3	5.03 ± 0.04	9.63 ± 0.04	7.90 ± 0.20	16.39 ± 0.30
0.1 М NaNO_3	5.11 ± 0.03	9.65 ± 0.03	7.95 ± 0.25	16.56 ± 0.35
0.01 М NaDS	6.45 ± 0.10	9.68 ± 0.10	8.58 ± 0.30	18.64 ± 0.45

* При ионной силе 0.01.

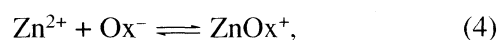
Таблица 2. Значения критериальной функции $\Sigma_{\min}$ и доли комплексов α при расчете констант устойчивости $\lg \beta$ комплексов ZnOx^+ и ZnOx_2 в растворе NaNO_3

$c_{\text{HOx}}, \text{ mM}$	$\text{Zn}^{2+} : \text{HOx}$	ZnOx^+		ZnOx_2		$\Sigma_{\min} \times 10^3$
		$\lg \beta_1$	α_1	$\lg \beta_2$	α_2	
$I = 0.02$						
0.5	6 : 1	8.08 ± 0.01	0.56	—	—	4.7061
		—	—	17.19 ± 0.08	0.29	58.922
		8.05 ± 0.03	0.39	15.95 ± 0.33	0.07	4.5238
0.4	1 : 2	8.23 ± 0.04	0.30	—	—	9.1582
		—	—	16.80 ± 0.04	0.18	5.6965
		7.91 ± 0.10	0.13	16.50 ± 0.08	0.10	1.3477
1.5	1 : 3	8.16 ± 0.04	0.19	—	—	3.6942
		—	—	16.84 ± 0.04	0.11	1.7073
		7.81 ± 0.08	0.06	16.59 ± 0.07	0.07	0.32346
$I = 0.05$						
0.5	6 : 1	8.05 ± 0.02	0.43	—	—	5.9394
		—	—	17.23 ± 0.06	0.46	18.977
		7.91 ± 0.03	0.27	16.63 ± 0.08	0.18	1.2377
0.4	1 : 2	8.00 ± 0.01	0.19	—	—	1.7718
		—	—	16.45 ± 0.02	0.10	1.1200
		7.58 ± 0.08	0.07	16.24 ± 0.05	0.07	0.20328
1.5	1 : 3	7.98 ± 0.06	0.15	—	—	4.4291
		—	—	16.63 ± 0.06	0.09	2.9346
		7.58 ± 0.2	0.06	16.39 ± 0.20	0.06	2.2095
$I = 0.10$						
0.5	6 : 1	8.01 ± 0.03	0.38	—	—	14.061
		—	—	17.18 ± 0.06	0.45	19.246
		7.83 ± 0.09	0.22	16.67 ± 0.18	0.18	8.5771
0.4	1 : 2	8.11 ± 0.03	0.24	—	—	10.959
		—	—	16.61 ± 0.01	0.14	1.6977
		7.54 ± 0.08	0.06	16.47 ± 0.03	0.11	0.74587
1.5	1 : 3	8.52 ± 0.02	0.30	—	—	8.8133
		—	—	17.34 ± 0.12	0.17	59.258
		8.50	—	9.0*	—	89.009

* Минимум не найден, погрешности не рассчитываются.

Полученные значения pK_1 и pK_2 приведены в табл. 1 как среднеарифметические величины из 3–4 независимых определений. Значения pK_1 в 0.1 М растворе NaNO_3 в пределах погрешности совпадают со значениями 5.15 ± 0.02 и 5.19 ± 0.03 , полученными соответственно в 0.1 М NaCl и KNO_3 .

При обработке данных рН-метрического титрования НОx в присутствии Zn^{2+} учитывали одновременное протекание процессов (1)–(3) в комбинации с процессами:



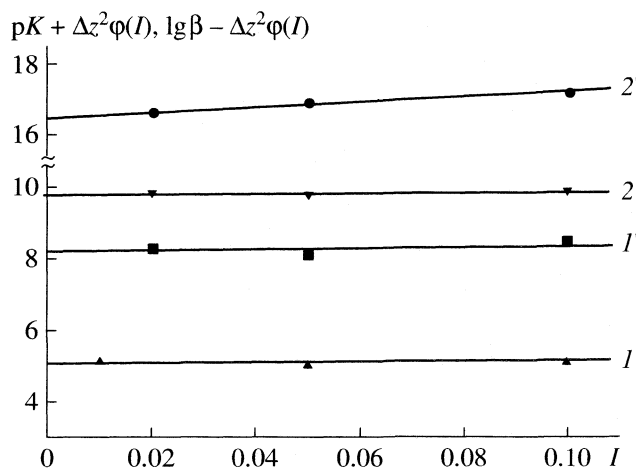
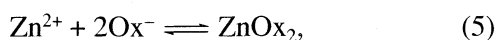


Рис. 2. Определение констант диссоциации pK_1 (1), pK_2 (2) и комплексообразования $\lg\beta_1$ (1'), $\lg\beta_2$ (2')

НОх с ионами Zn^{2+} в водном растворе при 293 К и нулевой ионной силе.



Расчет в зависимости от концентрации лиганда проводили при значениях рН (3.6–4.9), связывание ионов металла в гидроксокомплекс не превышало 0.001%. В табл. 2 приведены некоторые результаты математического моделирования комплексообразования в системе НОх – Zn^{2+} в различных концентрационных условиях. В качестве наиболее адекватной выбирали модель, которой соответствовало минимальное значение функции F :

$$F = \sum_{i=1}^n (p[H^+]_{\text{exp}} - p[H^+]_{\text{cal}})_i^2,$$

где $[H^+]_{\text{exp}}$ и $[H^+]_{\text{cal}}$ – экспериментально измеренные и рассчитанные с учетом заданной модели равновесные концентрации ионов водорода, n – число измерений. Весовые множители не учитывались, так как все измерения считали равноточными.

Из табл. 2 видно, что значение критериальной функции F уменьшается при совместном поиске констант устойчивости $ZnOx^+$ и $ZnOx_2$. Доли комплексов (~10–20%) невелики, поэтому погрешность определения $\lg\beta$ достигает 0.3 логарифмических единиц. Для ионной силы 0.02 и 0.05 наблюдается вполне удовлетворительное согласование констант, полученных при различных концентрационных соотношениях металл : лиганд. Система становится не чувствительной к определяемому параметру $\lg\beta_2$ при ионной силе 0.1 и концентрации лиганда

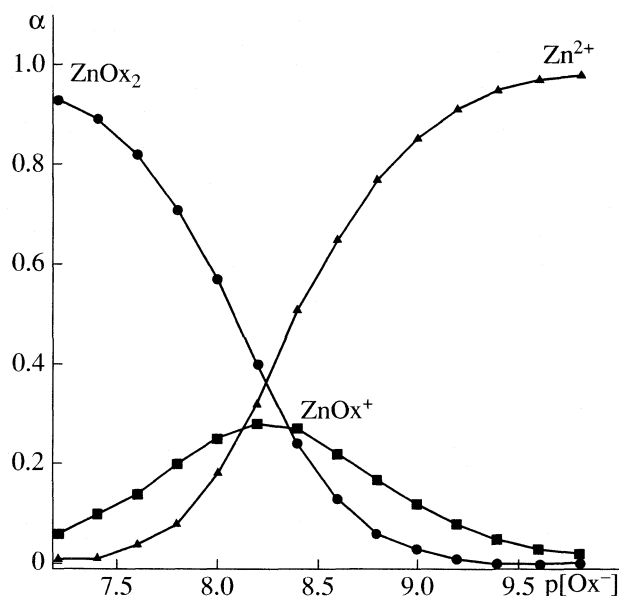


Рис. 3. Диаграмма равновесия оксихинолятов цинка в водном растворе; $I = 0$; 293 К.

1.5 мМ. При этом рассчитанное значение β_1 на порядок больше, чем значение β_1 , полученное при концентрациях лиганда <1.5 мМ, так как не учитывает присутствия в растворе второго комплекса.

Значения $\lg\beta_1$ и $\lg\beta_2$, как средние из 4–6 независимых определений приведены в табл. 1, погрешности даны как среднеквадратичные отклонения. Значения констант при нулевой ионной силе получены математической аппроксимацией по уравнению Девис [12] (рис. 2). В пределах погрешности они хорошо согласуются с константами, полученными без фонового электролита ($I \rightarrow 0$) и наиболее вероятными литературными значениями [13]. Значение $\lg\beta_2$ в водном растворе приводится впервые.

На основании полученных констант построены диаграммы равновесия оксихинолятов цинка в водном растворе (рис. 3). Видно, что первый комплекс доминирует при равновесной концентрации $[Ox^-] \leq 4 \times 10^{-10}$ М, т.е. в большом избытке металла при низких значениях рН-раствора. Как показывают расчеты, независимое определение первого комплекса возможно в 40-кратном избытке металла в интервале рН 3.8–4.1, при этом доля $ZnOx^+$ изменяется от 13 до 35%, доля $ZnOx_2$ меньше 1%.

На рис. 4 приведено долевое распределение частиц от рН раствора в опытах при $c_{Zn^{2+}} : c_{НОх} = 6 : 1$ и $1 : 2$. Из приведенных диаграмм следует, что как в избытке металла, так и в избытке лиганда до начала осаждения (рН ~ 5) доля второго комплекса в растворе больше 10%. Таким образом, в условиях, когда соотношение концентраций металл : ли-

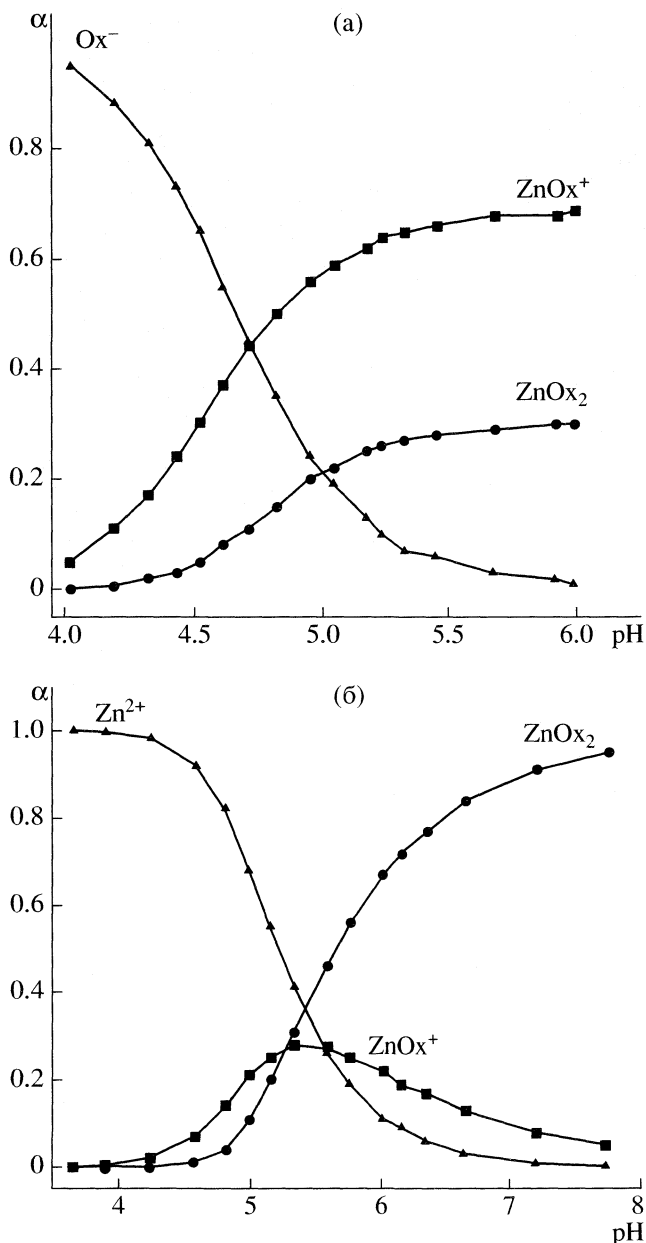


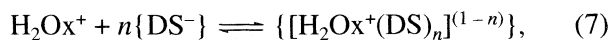
Рис. 4. Долевое распределение частиц в системе $NOx-Zn^{2+}$ при $c_{Zn^{2+}}/c_{NOx} = 6$ (а) и $1/2$ (б), $c_{NOx} = 0.5$ (а) и 0.4 мМ (б).

ганд близко к единице, независимое определение констант устойчивости оксихинолятов цинка невозможно, пренебрежение образованием второго комплекса приводит к завышенным значениям $\lg \beta_1$ [7].

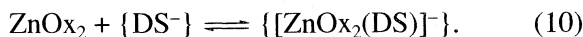
Полученные в настоящей работе значения констант устойчивости оксихинолятов цинка были использованы и дали вполне удовлетворительные результаты при расчете произведения растворимости (pL_p) $ZnOx_2$ в водном растворе [4]. Значения pL_p , полученные из прямого экспери-

мента по растворимости и рассчитанные моделированием состава насыщенного раствора с учетом $\lg \beta_1$ и $\lg \beta_2$, совпадают в пределах погрешности и хорошо согласуются с наиболее вероятным значением [5].

Смещение кривых титрования в 0.01 М NaDS в щелочную область (рис. 1) обусловлено электростатическим и гидрофобным взаимодействиями протон-содержащих частиц с головными группами мицелл [14]:



Комплексы $ZnOx^+$ и $ZnOx_2$, подобно 8-оксихинолину, взаимодействуют с мицеллами ПАВ:



Фигурные скобки означают нахождение вещества в мицеллярной фазе ПАВ. Расчеты показывают, что при введении ионов Zn^{2+} в раствор $HOx - 0.01$ М NaDS (кривые 1, 3) щелочной сдвиг ($\Delta pH/c_{NOx}$) увеличивается на 0.18 и 0.68 в начале и конце титрования ($\Delta/c_{NOx}^0 = (c_{NaOH}^0 - c_{HCl}^0)/c_{NOx}^0 = -1$ и -0.24 соответственно, c_{NaOH}^0 и c_{HCl}^0 — концентрации щелочи и кислоты (моль/л) в потенциометрической ячейке, рассчитанные с учетом разбавления). Однако величины щелочного сдвига и pH раствора должны уменьшаться, так как реакции (9) и (10) вызывают смещение вправо равновесий (1) и (3). Увеличение щелочного сдвига можно объяснить образованием в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия протонированного комплекса $\{[ZnHOx(DS)_n]^{(2-n)}\}$.

“Кажущиеся” значения pK в 0.01 М растворе NaDS рассчитаны с учетом процессов (1)–(6). Для вычисления “кажущихся” $\lg \beta$ использованы константы реакций (7), (9) [14] и мицеллярного связывания противоионов H^+ , Na^+ , Zn^{2+} [15]. Полученные значения приведены в табл. 1. Ослабление кислотных свойств 8-оксихинолина и увеличение устойчивости его комплексов вызваны стабилизацией различных форм этих соединений в мицеллярной фазе ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов А.В., Елинсон С.В. Оксихинолин. М.: Наука, 1979. С. 328.
2. Раменская Л.М., Гришина Е.П., Алексеева А.Н. // Текстильная химия. 1997. № 2. С. 85.
3. Раменская Л.М., Алексеева А.Н., Гришина Е.П. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1802.
4. Раменская Л.М., Краева О.В., Владимиров Т.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 8. С. 1433.

5. *Nasanen R., Penttinen U.* // Acta Chem. Scand. 1952. V. 6. P. 837.
6. *Watanabe S., Frantz W., Trottier D.* // Analit Biochem. 1963. V. 5. № 4. P. 345.
7. *Васильев В.П., Зайцева Г.А., Проворова Н.В. и др.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 9. С. 2085.
8. *Берг Р.* Применение о-оксихинолина в аналитической химии. М.: Хим. литература, 1937. С. 107.
9. *Mattola N.A., Friesser N.* // Talanta. 1966. V. 13. P. 55.
10. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 400.
11. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
12. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
13. *Smith R.M., Martell A.E.* Critical Stability Constants. V. 2. L.: Plenum Press, 1976.
14. *Раменская Л.М., Владимирова Т.В.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 2. С. 231.
15. *Амиров Р.Р., Санрыкова З.А., Улахович Н.А., Ибрагимова З.З.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 12. С. 1946.

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С МОНОГИДРАТОМ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА

© 2006 г. Е. С. Сашина, Н. П. Новоселов

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

E-mail: organika@sutd.ru

Поступила в редакцию 08.02.2005 г.

Методом ядерной магнитной релаксации изучено взаимодействие диметилсульфоксида с моногидратом N-метилморфолин-N-оксида (NMMO). Установлено, что уменьшение подвижности молекул ДМСО при взаимодействии их с моногидратом NMMO обусловлено образованием водородной связи между молекулами воды моногидрата и ДМСО; одновременно, подвижность протонов моногидрата аминоксида увеличивается в связи с уменьшением прочности межмолекулярной водородной связи вода–аминоксид.

Моногидрат N-метилморфолин-N-оксида (NMMO) является хорошим растворителем для древесной и хлопковой целлюлозы и переводит ее в раствор до концентраций более 10%, пригодных для технологической переработки. Этот растворитель способен растворять и другие природные полимеры [1], что позволяет получить волокна и пленки из смесей полимеров. Температура плавления моногидрата NMMO достигает 345–347 К, поэтому для предотвращения деструкции полимеров используют бинарные смеси, добавляя к моногидрату NMMO полярные органические жидкости с дипольным моментом не менее 3.5 D, самостоятельно не растворяющие целлюлозу [2–4].

От характера межмолекулярных взаимодействий в смесях моногидрат NMMO – сорастворитель зависит растворяющая способность систем. Исследование бинарных систем с различными органическими сорастворителями позволило установить [3], что потеря растворяющей способности смеси наблюдается при разном содержании органических добавок. При изучении растворимости фиброина и целлюлозы в системах NMMO – органический сорастворитель выявлено [1, 5, 6], что апротонные соединения могут быть добавлены к NMMO в большем количестве по сравнению с протолитическими без понижения растворяющей способности NMMO.

Изучение теплот смешения моногидрата NMMO с органическими жидкостями показало [7], что с протолитическими растворителями аминоксид смешивается с экзотермическим эффектом, смешение с апротонными сопровождается эндотермическим эффектом. Предполагается, что протолитические молекулы образуют водородные свя-

зи с аминоксидом, апротонные же водородных связей с NMMO не образуют, в этом случае имеет место более слабое диполь-дипольное взаимодействие. Образование водородных связей аминоксида с компонентами бинарного растворителя изменяет его растворяющую способность вплоть до полной ее потери.

Особенности взаимодействия между компонентами в различных растворяющих системах на основе NMMO до сих пор не изучены. В связи с этим важно было установить механизм взаимодействия моногидрата NMMO с апротонными соединениями. В качестве апротонного сорастворителя нами взят диметилсульфоксид, который не ухудшает растворяющей способности аминоксида в широком интервале его концентраций в бинарной смеси. В качестве метода исследования использован метод измерения ЯМР-релаксации протонов и дейтронов, а также построение квантово-химической модели взаимодействия в указанной системе. ЯМР-релаксация применяется для систем с ненулевым спином или магнитным моментом ядра. Метод состоит в возбуждении ансамбля магнитных моментов ядер переменным электромагнитным полем на частоте ядерного магнитного резонанса и наблюдении резонансного поглощения или излучения энергии в процессе установления равновесия системы (релаксации). Установление равновесия между данным ансамблем и остальной частью образца (решеткой) является спин-решеточной релаксацией и характеризуется временем t_1 . Время релаксации t_1 пропорционально подвижности молекул и чувствительно к образованию ими различных видов связей [8].

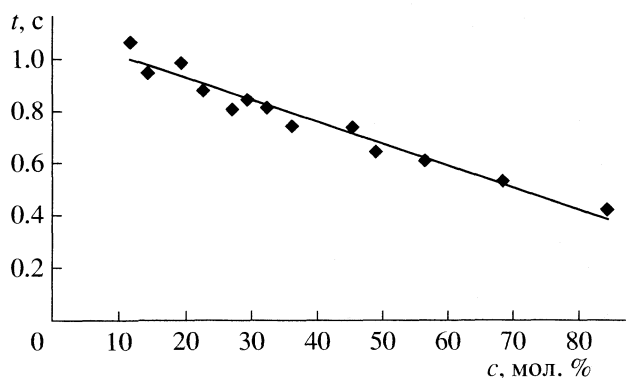


Рис. 1. Зависимость времени релаксации (t) дейтронов от содержания (c) моногидрата NMMO в смеси при 357 К.

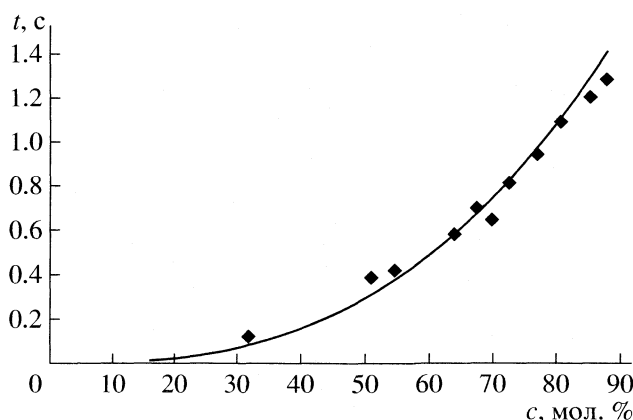


Рис. 2. Зависимость времени релаксации (t) протонов от содержания (c) ДМСО в смеси при 338 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы растворители фирмы MERCK-Schuchardt: моногидрат NMMO, дейтерированный диметилсульфоксид.

Измерения времени релаксации протонов и дейтронов в смесях моногидрат NMMO – дейтерированный ДМСО выполнены на модифицированном ЯМР-спектрометре¹ SPX 4-100 фирмы Bruker. Погрешность измерений составила 5%. Для изучения подвижности протонов в моногидрате NMMO в присутствии диметилсульфоксида времена спин-решеточной релаксации протонов измеряли при 338 К, что ниже температуры плавления чистого моногидрата. Для изучения времен релаксации дейтронов ДМСО выбрана температура 357 К, при которой структура моногидрата NMMO уже нарушена [9].

С помощью программы HyperChem6 построена модель пространственного расположения атомов в исследуемых молекулах. Z-матрица координат атомов для каждой молекулы использована в качестве начального приближения для программы GAUSSIAN-98. В рамках используемого метода рассчитаны оптимальные конфигурации и равновесные геометрические параметры молекул². Равновесная геометрия определялась минимизацией полной энергии относительно межъядерных расстояний. Для наглядного изображения молекул и их комплексов использована программа ChemCraft.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние состава бинарной смеси моногидрат NMMO – дейтерированный диметилсульфоксид на время ядерной магнитной релаксации дейтронов ДМСО и протонов моногидрата аминоксида представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Видно, что при увеличении содержания моногидрата NMMO в смеси время релаксации дейтронов, характеризующее подвижность молекул ДМСО, уменьшается (рис. 1). Известно, что в ДМСО молекулы связаны между собой преимущественно за счет дипольных взаимодействий, специфические взаимодействия составляют не более 25% от общего количества связей между молекулами [10]. В результате взаимодействия с моногидратом аминоксида молекулы ДМСО становятся менее подвижными, образуя новые более прочные связи с молекулами моногидрата, нежели между молекулами ДМСО. Предполагается, что уменьшение подвижности молекул ДМСО при его взаимодействии с моногидратом NMMO происходит не столько за счет дипольных, сколько за счет водородных связей. Поскольку моногидрат аминоксида представляет собой комплекс из молекул NMMO и воды, связанных водородной связью $O_{\text{NMMO}} \cdots H_{2O}$ [11], атом кислорода ДМСО образует водородную связь с протоном воды моногидрата.

Образование водородной связи между молекулами диметилсульфоксида и NMMO маловероятно, между ними возможны только диполь-дипольные взаимодействия. Квантово-химическое построение модели взаимодействия исследуемых молекул подтверждает это. На рис. 3 и 4 приведены, соответственно, структура комплекса NMMO–вода–ДМСО, полученная расчетным путем, и энергетически

¹ Измерения выполнены в Институте физики СПГУ при содействии проф. В.И. Чижики, образцы подготовлены Е.В. Кочановой.

² Расчеты выполнены А.П. Кузнецовой, В.Е. Петренко, Институт химии растворов РАН.

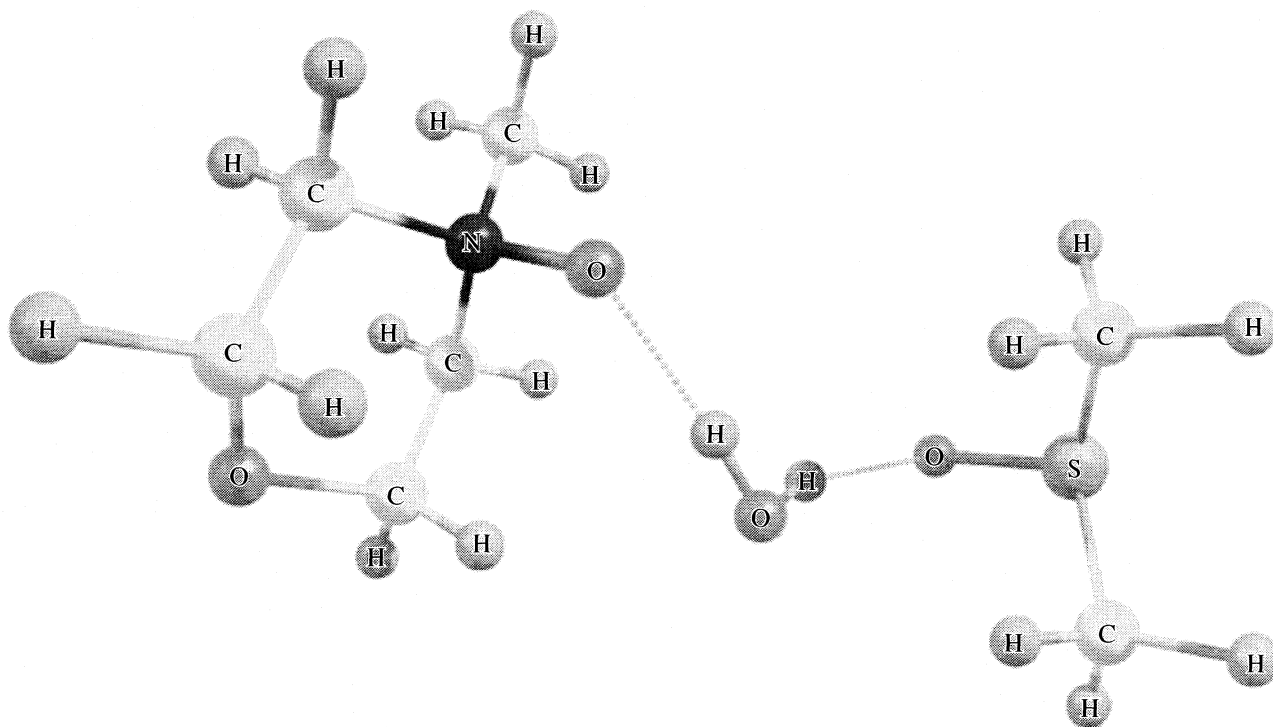


Рис. 3. Комплекс моногидрат NMMO–ДМСО.

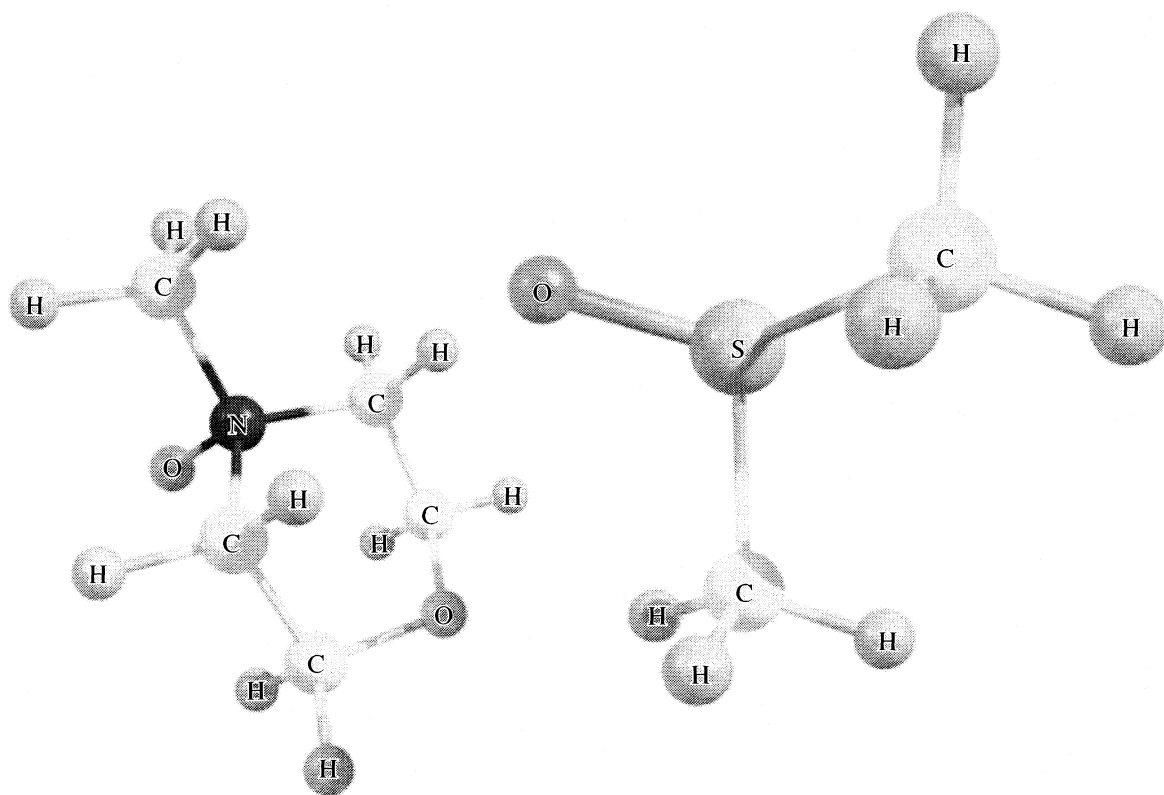


Рис. 4. Взаимное расположение молекул в системе NMMO–ДМСО.

наиболее устойчивое взаимное расположение молекул в системе NMMO–ДМСО в отсутствии воды.

Несмотря на образование молекулой ДМСО водородной связи с моногидратом NMMO, при увеличении содержания дейтерированного ДМСО подвижность протонов воды в моногидрате NMMO увеличивается, что видно из приведенной на рис. 2 зависимости времен ЯМР-релаксации протонов растворителя от концентрации ДМСО. Известно, что в моногидрате молекулы аминоксида связаны между собой через молекулы воды [11]. В присутствии ДМСО водородные связи $N \rightarrow O \cdots HOH$ в моногидрате аминоксида ослабевают, что и приводит к увеличению подвижности протонов. Это объясняет термохимические данные об эндотермичности смешения ДМСО, как и других апротонных соразвителей, с моногидратом NMMO, что связано с уменьшением структурированности растворителя и эндотермического вклада в интегральную величину теплового эффекта растворения.

Полученные данные позволяют сделать заключение о влиянии диметилсульфоксида на растворяющую способность моногидрата NMMO. Известно, что растворяющая способность безводного NMMO обусловлена образованием аминоксидным кислородом двух водородных связей с электрофильными центрами сольватируемой молекулы, например, с протонами гидроксильных групп целлобиозного звена [12, 13]. В моногидрате аминоксида одна связь кислорода расходуется на взаимодействие с водой, вторая остается свободной для взаимодействия с растворяемой молекулой. Теоретические расчеты и термохимические данные свидетельствуют о том [14], что при образовании связи с водой электронодонорные свойства аминоксида уменьшаются, тогда уменьшается и энергия взаимодействия с целлобиозным звеном. Если аминоксид, например, в форме бигидрата образует две водородные связи, он полностью теряет растворяющую способность по отношению к целлюлозе.

В исследуемой системе моногидрат NMMO–ДМСО молекула диметилсульфоксида не взаимо-

действует с аминоксидом. В связи с этим атом кислорода NMMO остается ненасыщенным и способен сольватировать электрофильный центр растворяемой молекулы. В то же время, диметилсульфоксид ослабляет связи аминоксида с водой, что увеличивает донорные свойства молекулы NMMO и делает его мобильнее для взаимодействия с целлюлозой. Это и позволяет добавлять диметилсульфоксид к моногидрату NMMO без ухудшения его растворяющей способности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сашина Е.С., Новоселов Н.П., Хайнеманн К. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 1. С. 133.
2. Pat. 4145532 USA C08B 16/00. Process for making precipitated cellulose.
3. Berger W., Kabrelian V., Keck M. // Acta Polymerica. 1990. V. 41. № 1. 81.
4. Бочек А.М., Петропавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 40. № 9. С. 2053.
5. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Козлов И.Л. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1254.
6. Новоселов Н.П., Сашина Е.С. // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 852.
7. Сашина Е.С., Новоселов Н.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 4. С. 91.
8. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. СПб.: Издательство С.-Петербургского ун-та, 2000.
9. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Козлов И.Л. и др. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 7. С. 1192.
10. Dack M.R. // J. Austr. J. Chem. 1975. V. 28. № 5. P. 1643.
11. Maia E.R., Peguy A., Perez S. // Acta Crystallogr. 1981. B37. P. 1858.
12. Гриншпан Д.Д. Неводные растворители целлюлозы. Минск: Университетское, 1991. 275 с.
13. Третьяк В.М., Новоселов Н.П., Синельников Е.В., Сашина Е.С. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 3. С. 463.
14. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Третьяк В.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 78.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРЕНА C_{70} КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

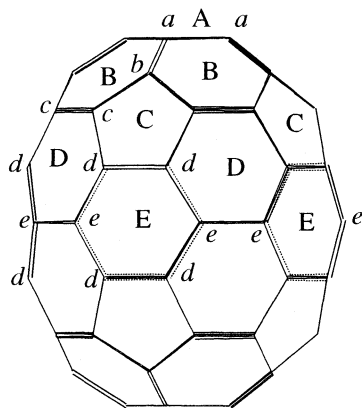
© 2006 г. В. В. Зверев, В. И. Коваленко

Российская академия наук, Казанский научный центр,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань
E-mail: zverev@iopc.knc.ru

Поступила в редакцию 17.01.2005 г.

Методами HF и DFT обнаружена акомпанарность циклов В, С, D и Е фуллерена C_{70} и исследована взаимосвязь между акомпанарностью и пирамидальностью атомов. Проведено комплексное исследование длин связей, валентных и торсионных углов, зарядов и химических сдвигов атомов фуллерена C_{70} . Основное внимание уделено анализу акомпанарности гексагонов Е ароматического пояса.

Фуллерен C_{70} является вторым после C_{60} сферическим соединением, которое отличается от C_{60} наличием дополнительного ароматического пояса из пяти гексагонов Е и имеет симметрию D_{5h} :



Геометрические и электронные параметры молекулы фуллерена C_{70} изучены методами ядерного магнитного резонанса [1–3], рентгеноструктурного анализа [4–7], электронографии [8], дифракции нейтронов [9] и квантовой химии [2, 10–14]. Обсуждаются ароматичность фуллерена C_{70} [14] и кривизна поверхности [11], но акомпанарность или акомпанарность циклов ароматического пояса не затрагивается. Рентгеноструктурные работы по C_{70} согласно [15] ограничены исследованием сольватов и молекулярных комплексов фуллерена C_{70} , а наиболее точным является исследование молекулярного комплекса $C_{70} \cdot 6S^8$ при 100 К [5]. Кристаллы $C_{70} \cdot 6S^8$ имеют симметрию C_{2v} , уточнение структуры C_{70} проведено наложением симметрии D_{5h} , причем в [5] отмечены акомпанарность только циклов D и плоская структура остальных пяти и шестичленных циклов.

Настоящая работа посвящена анализу акомпанарности циклов индивидуальных молекул фулле-

рена C_{70} методами квантовой химии (DFT, *ab initio*). Основное внимание уделено анализу акомпанарности гексагонов Е ароматического пояса. Исследована взаимосвязь между акомпанарностью циклов и пирамидальностью атомов, проведено комплексное исследование длин связей, валентных и торсионных углов, зарядов и химических сдвигов атомов C_{70} .

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Расчеты ограниченным методом Хартри–Фока и методом функционала плотности с гибридным трехпараметровым обменно-корреляционным потенциалом B3LYP [16] и неэмпирическим нелокальным функционалом PBE [17, 18] выполнены с использованием программ Gaussian 98 и Priroda. Сопоставлены базисные наборы 6–31G*, 6–311G*, 6–31(2d) и TZ2P, результаты расчетов зарядов по Малликену и интегрированием электронной плотности по Хиршфельду [19]. Заметим, что ранее метод DFT/PBE/TZ2P был использован нами для расчета конформаций, длин связей, пирамидальности атомов, химических сдвигов и дипольных моментов ряда метано- и пирролидинофуллеренов [20–23]

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Двугранные углы. Молекула фуллерена C_{70} симметрии D_{5h} содержит пять неэквивалентных атомов *a*, *b*, *c*, *d*, *e* и пять неэквивалентных циклов А, В, С, D и Е. На всех уровнях теории нами обнаружено искривление циклов C_{70} (табл. 1). Только пентагоны (А), образующие полюсные шапки эллипсоида, представляют собой плоские циклы с равными валентными углами 108 град. Остальные циклы В, С, D, Е не являются плоскими. Степень акомпанарности циклов монотонно уменьша-

Таблица 1. Двугранные углы, характеризующие акомпанарность пентагонов С и гексагонов В, D и Е фуллерена C₇₀

Цикл	Угол	RHF		B3LYP		PBE	PM3
		6-31G*	6-311G*	6-31G*	6-311G*	TZ2P	
B	<i>cbba</i>	−0.17	−0.20	−0.35	−0.37	−0.36	−0.25
C	<i>dccb</i>	1.25	1.24	1.00	1.00	0.83	0.65
D	<i>edde</i>	4.60	4.62	4.24	4.22	4.11	4.94
E	<i>deed</i>	12.67	12.70	13.29	13.33	13.48	13.32

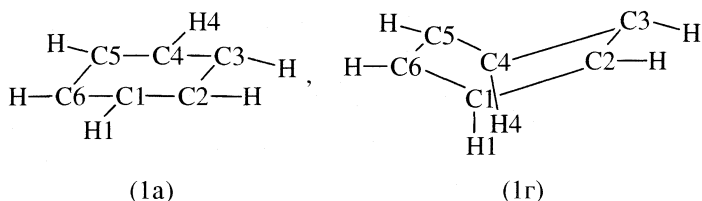
ется в ряду E, D, C, B, A по мере удаления циклов от экваториальных циклов E. Десять пентагонов C образуют конформацию конверта с незначительной вогнутостью (~1 град). Все гексагоны образуют конформацию ванны. Гексагоны В почти плоские (−0.4 град) с изломом, в отличие от остальных циклов, во внешнюю сторону оболочки. Наибольшим изломом характеризуются циклы E и D с двугранными углами $d-e-e-d = 13.5$ град и $c-d-d-e = 4.1$ град (метод DFT/PBE), вогнутые во внутреннюю область оболочки (рис. 1). Результаты, полученные разными методами, различаются не более чем на 0.6 град и близки рентгеноструктурным данным. Выполненный нами анализ экспериментальных геометрических параметров по работам [5, 6, 8], представленных в Кембриджском банке рентгеноструктурных данных [24], также приводит к двугранным углам $c-d-d-e = 3.4$ град и $d-e-e-d = 13.5$ град (для сольватов и молекулярных комплексов C₇₀), что находится в полном согласии с теоретическими результатами, полученными для индивидуальной молекулы.

Пирамидальность атомов. В табл. 2 приведены относительные величины пирамидальности $\Delta\alpha_m$ атомов C₇₀, причем величина $\Delta\alpha_m$ определена как разность суммы валентных углов атома *m* в

рассматриваемой молекуле и суммой валентных углов в фуллерене C₆₀ ($\Delta\alpha_m = \Sigma\alpha - 348$ град). Заметим, что в молекуле C₆₀ пентагоны и гексагоны представляют собой плоские циклы с валентными углами в 108 град и 120 град, сумма валентных углов у каждого атома углерода равна 348 град. Как видно из табл. 2, сопоставляемые методы дают чрезвычайно близкие результаты.

Минимально пирамидализованы атомы *e* шестиугольников E экваториального пояса, которые вместе с тем в наибольшей степени акомпанарны (табл. 1), имеют излом по линии *e...e*. Покажем, что причиной деформации геометрических параметров гексагонов E является образование 10-атомной системы с величиной угла $e...e-e = 144$ град, который является фундаментальной константой равноугольного десятиугольника, а акомпанарность циклов является следствием пространственной реорганизации молекулы, уменьшающей пирамидальность атомов и энергию напряжения.

Взаимосвязь между искривлением циклов E и пирамидальностью атомов углерода *e* рассмотрена в табл. 3 на примере молекулы бензола при последовательном деформировании структуры его молекулы



Расчеты выполнены методом DFT/PBE/TZ2P.

В табл. 3 сопоставлены результаты расчета молекулы бензола (1a) и модельных структур 1б–1г, полученных из 1a отклонением двух атомов водорода H1 и H4 от плоскости кольца на угол 36 град ($\angle C1, C4, H4 = 144$ град) при различной степени оптимизации остальных параметров. В структуре 1б фиксированы длины связей, валентные углы 120 град, плоская структура кольца сохраняется, но два атома водорода H1 и H4 отклонены от плоскости кольца на угол 36 град. Такая деформация кольца приводит к наиболее пирамидализованным

атомам C1 и C4 ($\Sigma\alpha = 347.72$) и характеризуется значительной величиной энергии напряжения

$$\Delta E_{\text{str}} = E(1б) - E(C_6H_6) = 23.45 \text{ ккал/моль.}$$

Уменьшение числа фиксированных параметров приводит к понижению полной энергии. Оптимизация валентных углов при фиксированной плоской конформации кольца (1в) дает величину $\Delta E_{\text{str}} = 21.75$ ккал/моль при незначительном увеличении пирамидальности атомов *e* (347.37 град).

Снятие ограничения на возможность деформации плоскости кольца приводит (при фиксирован-

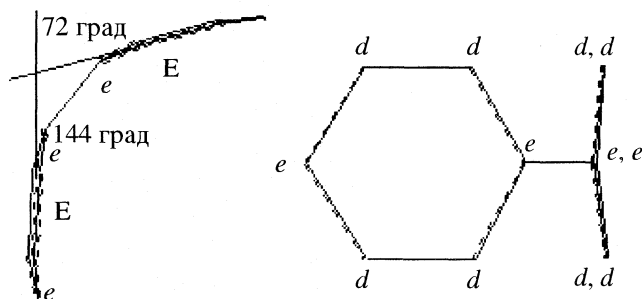


Рис. 1. Фрагменты ароматического пояса фуллера C_{70} .

ном отклонении от плоскости кольца двух атомов водорода Н1 и Н4 на угол 36 град) к акомпланарному циклу (1г) с углом $\angle C6, C1, C4, C3 = 170$ град, дальнейшему уменьшению значения ΔE_{str} (19.97 ккал/моль) и значительному уплощению атомов С1 и С4 (352.42 град). Заметим, что излом бензольного кольца по связи 1,4 уменьшает энергию напряжения на величину (~ 1.8 ккал/моль), которая на порядок меньше значения энергии $\Delta E_{str} = 21.75$ ккал/моль.

Излом цикла и уменьшение пирамидальности атомов углерода также обнаруживается в скрученной структуре бифенила и молекуле 1,4-цикло[5]фана $C_{30}H_{20}$ (рис. 2). Акомпланарность циклов является, по-видимому, общим свойством напряженных ненасыщенных структур.

Ранее отмечалось последовательное изменение пирамидальности атомов a, b, c, d, e [10, 15]. Используемые методы также показывают (табл. 2), что при движении от экватора к полюсу пирамидальность атомов увеличивается, но об относительной пирамидальности атомов a и b не дают одинаковых результатов. Согласно *ab initio* расчетам методом Хартри–Фока наиболее пирамидальным является атом a , причем с увеличением базиса различие степени пирамидальностей атомов a и b становится пренебрежимо малым (0.06 град и 0.04 град на уровне HF/6–311G* и HF/6–31(2d)). Метод DFT с функционалами B3LYP и PBE, а также метод PM3 показывают атом b наиболее пирамидальным. Хотя различие суммы ва-

лентных углов атомов a и b не велико (~ 0.25 град), этот результат достаточно важен, чтобы сделать общий вывод о том, что при удалении от ароматического кольца свойства атомов и связей C_{70} не изменяются монотонно.

Длины связей. Теоретические и экспериментальные значения длин связей фуллеренов C_{70} и C_{60} [25–27], полученные различными методами, сопоставлены в табл. 4 и 5. Ранее было отмечено, что метод Хартри–Фока недооценивает взаимодействие двойных связей фуллера C_{60} , завышает разность длин простой и двойной связи, а метод DFT с неэмпирическим функционалом PBE дает минимальную погрешность при оценке этой разности [20]. Если молекула C_{60} содержит только две неэквивалентные связи, то молекула C_{70} содержит восемь связей различной длины $aa, ab, bc, cc, cd, dd, de, ee$. Рассмотрим первоначально длины связей ee, de, dd экваториального ароматического пояса, образованного пятью гексагонами Е. Методы электронографии, дифракции нейтронов, РСА и сопоставляемые квантово-химические методы показывают, что связь $e-e$, соединяющая гексагоны Е, является наиболее длинной связью фуллера C_{70} . Расчеты дают близкие величины длины связи $e-e$ (в интервале 1.468–1.472 Å), тогда как данные экспериментальных методов существенно различаются между собой (табл. 5).

Расчеты методом PBE длины простой связи, аналогичной связи $e-e$ для C_{70} , дифенила, терфенила, пентафенила, 1,4-цикло[5]фана и C_{70} (1.484, 1.469, 1.468, 1.490 и 1.470 Å) показывают, что скручивание в замкнутый цикл приводит к незначительному увеличению длины простой связи. Расчет дифенила при замороженной величине угла $e...e-e = 144$ град и оптимизации остальных параметров также приводит к удлинению связи $e-e$ от 1.485 в дифениле до 1.508 Å в скрученной конформации. Заметим также, что при угле между соседними плоскостями 144 град двугранный угол между плоскостями соседних гексагонов Е близок к ортогональному, составляет 72 град, что сводит к минимуму сопряжение шестиугольников Е (рис. 1). Отсюда следует, что, во-первых, связь $e-e$ является наиболее длинной связью фуллера

Таблица 2. Относительные величины пирамидальности

Атом	RHF		B3LYP		PBE	PM3
	6-31G*	6-311G*	6-31G*	6-311G*	TZ2P	
<i>a</i>	–0.71	–0.69	–0.45	–0.56	–0.40	–0.59
<i>b</i>	–0.61	–0.64	–0.66	–0.68	–0.62	–0.64
<i>c</i>	0.51	0.49	0.42	0.81	0.17	0.10
<i>d</i>	2.90	2.91	2.72	2.71	2.65	2.03
<i>e</i>	5.02	5.05	5.32	5.35	5.43	5.22

Таблица 3. Длины связей, величины валентных углов, их сумма для бензола (1a), модельных напряженных структур 1б–1г, 1,4-цикло[5]фана C₃₀H₂₀, C₇₀ и величины энергии напряжения (ккал/моль)

Соединение	ΔE_{str}	l_{dd}	l_{de}	$\angle ded$	$\angle dee$	$\Sigma\alpha$
1a	0.00	1.3982	1.3982	120	120	360.00
1б	23.45	1.3982	1.3982	120	113.86	347.72
1в	21.75	1.3967	1.4062	118.51	114.43	347.37
1г	19.97	1.3990	1.4039	118.50	116.96	352.52
C ₃₀ H ₂₀		1.3919	1.4135	115.03	120.40	355.84
C ₇₀		1.4393	1.4225	116.30	118.57	353.44

Таблица 4. Теоретические значения длин связей фуллерена C₇₀ и 5,6- и 6,6-связей C₆₀ (Å)

Связь	RHF		B3LYP		PBE	PM3
	6-31*	6-311*	6-31*	6-311*	TZ2P	
C ₇₀						
<i>a</i> – <i>a</i>	1.447	1.446	1.452	1.450	1.452	1.457
<i>a</i> = <i>b</i>	1.375	1.374	1.397	1.394	1.400	1.386
<i>b</i> – <i>c</i>	1.442	1.441	1.448	1.446	1.448	1.453
<i>c</i> = <i>c</i>	1.362	1.361	1.389	1.386	1.394	1.374
<i>c</i> – <i>d</i>	1.454	1.453	1.449	1.447	1.447	1.463
<i>d</i> – <i>d</i>	1.413	1.412	1.434	1.432	1.439	1.426
<i>d</i> – <i>e</i>	1.406	1.405	1.421	1.418	1.422	1.412
<i>e</i> – <i>e</i>	1.472	1.471	1.471	1.468	1.470	1.463
C ₆₀						
5, 6	1.449	1.448	1.460	1.458	1.453	1.458
6, 6	1.373	1.372	1.398	1.395	1.399	1.384

C₇₀, более длинной по сравнению с *a*–*a*, поскольку это σ -связь двух искаженных ароматических колец, двугранный угол между которыми близок к ортогональному, и во-вторых, связь *e*–*e* входит также в состав двух гексагонов D, что упрочняет и укорачивает ее по сравнению с молекулой 1,4-цикло[5]фана.

Связь *d*–*e* является более длинной по сравнению с *d*–*d* в молекулах дифенила (1.4073 и 1.3955 Å) и

1,4-цикло[5]фана (табл. 3), но в фуллерене C₇₀ соотношение длин обратное, связь *d*–*e* является более короткой по сравнению с *d*–*d*. К этому результату приводят результаты расчетов всеми использованными нами теоретическими методами и эксперимент. Удлинение связи *d*–*d* является следствием включения ее в пентагон C, все связи которого более длинные. Среди связей пентагона C это наиболее короткая связь, включение *d*–*d* в

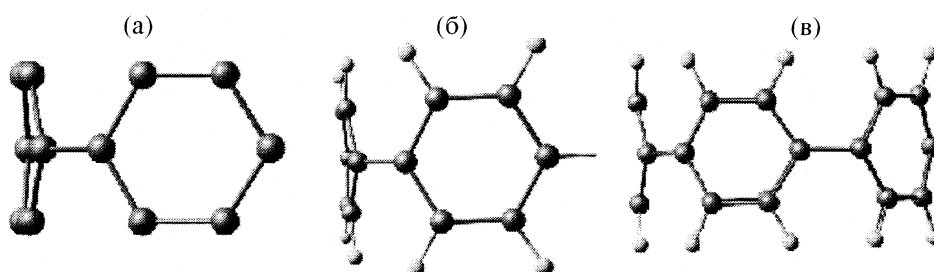
**Рис. 2.** Акопланарность шестиугольников ароматического пояса C₇₀ (а), скрученной структуры бифенила (б) и молекулы 1,4-цикло[5]фана (в).

Таблица 5. Экспериментальные и вычисленные [2, 10] длины связей C_{70} и C_{60} (Å)

Связь	РСА [4]	РСА [5]	ДЭ [8]	ДН [9]	HF/3-21 [10]	DFTB [2]
C_{70}						
$a-a$	1.463	1.453	1.461	1.459	1.452	1.447
$a=b$	1.381	1.387	1.388	1.385	1.370	1.399
$b-c$	1.453	1.445	1.453	1.449	1.447	1.444
$c=c$	1.441	1.426	1.386	1.376	1.356	1.391
$c-d$	1.432	1.447	1.468	1.46	1.458	1.445
$d-d$	1.441	1.426	1.425	1.438	1.414	1.429
$d-e$	1.423	1.414	1.405	1.417	1.403	1.417
$e-e$	1.462	1.462	1.538	1.479	1.475	1.457
C_{60}						
5, 6	1.446		1.458	1.391		
6, 6	1.389 [25]		1.401 [26]	1.444 [27]		

Таблица 6. Заряды на атомах фуллера C_{70}

Атом	RHF			B3LYP		PBE	RHF	PM3
	6-31*	6-311*	6-31(2d)	6-31*	6-311*	TZ2P	6-31*	
a	0.0053	0.0055	-0.0012	0.0034	0.0041	0.0057	0.0059	0.0052
b	0.0008	-0.0126	-0.0115	-0.0025	-0.0055	-0.0021	-0.0032	-0.0107
c	-0.0005	0.0023	0.0076	-0.0050	-0.0005	-0.0007	0.0016	0.0062
d	-0.0143	-0.0080	-0.0055	-0.0223	-0.0134	-0.0007	-0.0155	-0.0179
e	0.0293	0.0186	0.0085	0.0536	0.0292	0.0085	0.0251	0.0289

Примечание. В скобках приведены значения, рассчитанные методом HF/6-31G* с геометрическими параметрами PBE/TZ2P.

ароматический цикл укорачивает ее. Связь $d-d$ включена как в шестиугольный цикл E, так и в пятиугольный C, и поэтому ее длина является промежуточной между ароматической и простой.

Удлинение связи $c-d$ по сравнению с простой связью фуллера C_{60} дают экспериментальные методы и расчеты методом Хартри–Фока, однако метод DFT с потенциалами B3LYP и PBE показывают укорочение. Связи $c=c$, $c-b$, $a=b$ и $a-a$ образуют полюсные шапки. Все как экспериментальные, так и теоретические методы свидетельствуют, что в молекуле C_{70} связь $c=c$ укорочена по сравнению с двойной связью C_{60} . Экспериментальные методы показывают укорочение связи $a=b$ по сравнению с двойной связью молекулы C_{60} , хотя и меньшее по сравнению с $c=c$. Теоретические методы не дают столь однозначного вывода (табл. 3). Метод Хартри–Фока показывает незначительное удлинение связи $a=b$, тогда как расчеты методом DFT приводят к незначительному укорочению $a=b$. Экспериментальные и теоретические методы демонстрируют, что связь $a=b$ является более длинной по сравнению с $c=c$. Разность длин связей $a=b$ и $c=c$ составляет от 0.062 до

0.032 по РСА, 0.002 по ДЭ, 0.009 по ДН (табл. 5), 0.013 по HF/6-311G* и 0.006–0.008 (Å) по DFT (табл. 4). Методы дифракции нейтронов и DFT/PBE как и для связей C_{60} дают близкие и, по-видимому, наиболее точные оценки разности длин связей $a=b$ и $c=c$. Заметим, что ароматические связи $d-d$ и $d-e$ значительно длиннее двойных связей $a=b$ и $c=c$.

Заряды на атомах. Абсолютные значения зарядов на атомах, вычисленные сопоставляемыми методами, различаются существенно, но относительные изменения одни и те же (табл. 6). В ряду атомов e, d, c, b, a наблюдается альтернирование зарядов, увеличение и уменьшение заряда чередуются, затухая. Альтернирование заряда наглядно выражено в расчетах на уровне HF/6-311G* и HF/6-31G*/PBE/TZ2P и методом PM3, величина заряда атомов e, d, c, b, a колеблется относительно нуля, т.е. чередуются не только увеличения и уменьшения заряда, но и знак заряда $e^{+\delta}, d^{-\delta}, c^{+\delta}, b^{-\delta}, a^{+\delta}$. Отметим, что расчет C_{70} , выполненный нами методом PM3 при фиксированных пирамидальностях атомов c, b, a (348 град) и плоской структуре цикла E дает альтернирование зарядов. Заряды на атомах e, d, c, b, a составляют 0.374, -0.297,

0.169, -0.124, 0.027 а. е., при этом связь $c=c$ как и при полной оптимизации (табл. 4) оказывается более короткой по сравнению с $a=b$. Эти результаты свидетельствуют о топологической природе инверсии длин этих связей и альтернирования зарядов.

Как и электростатический потенциал [11], чередование зарядов может быть использовано при рассмотрении зарядового контроля региоселективности реакций присоединения к фуллерену C₇₀. Рассматриваемые методы приводят к положительным зарядам на атомах e , отрицательным зарядам на атомах d , положительным зарядам на атомах c , отрицательным зарядам на атомах b . Поскольку заряды на атомах a и b малы, незначительное изменение базиса изменяет знак заряда на этих атомах (табл. 5). Кроме того, расчеты методом DFT дают отрицательный малой величины заряд на атоме c . Заметим, что адекватность расчета геометрических и термодинамических свойств молекул методом DFT несомненна, тогда как точность описания электронных характеристик обсуждается [2, 28, 29].

ЯМР. Согласно эксперименту [1] наименее экранированы ядра атомов углерода a , химический сдвиг 150.07 м. д. В наибольшей степени экранированы ядра атомов e , значения химических сдвигов e аномально сдвинуты в область малых величин, причем химические сдвиги атомов e и бензола (130.28 и 130.9 м. д.) весьма близки. Можно было бы допустить, что изменения химических сдвигов ядер атомов a, b, c, d определяются изменением удаленности от ароматического пояса, непосредственно от атомов e , однако значения химических сдвигов атомов b и c инвертируют. Ядра атомов c экранированы в большей степени, нежели атома b . Объяснение инвертирования может свидетельствовать об адекватности теоретической модели.

Выполненные нами и ранее [2] расчеты констант экранирования ядер атомов a, b, c, d, e фуллера C₇₀ методом GIAO с базисами от 3-21G до 6-31G* и геометрическими параметрами, оптимизированными методом Хартри-Фока, не дают инвертирования экранирования ядер атомов b и c . Расчеты методом GIAO на уровне 6-31G*/6-31G* дают монотонное изменение химических сдвигов, инвертирование отсутствует. С увеличением базиса и при оптимизации геометрии на уровне B3LYP/6-31G* наблюдается сближение констант экранирования ядер атомов b и c . Экспериментальная величина разности $\delta C^{13}(c) - \delta C^{13}(b)$ равна 0.70 м. д., теоретические величины, вычисленные нами методом GIAO, составляют -1.12 м. д. (3-21G/3-21G), -0.85 м. д. (6-31G*/6-31G*), -0.07 м. д. (6-31G*/B3LYP/6-31G*), 0.26 м. д. (6-31G*/PBE).

Инвертирование экранирования атомов b и c в [2] получено упрощенным по сравнению с GIAO

Таблица 7. Теоретические и экспериментальные величины химических сдвигов δC^{13} фуллера C₇₀, вычисленные методом GIAO с геометрией PBE/TZ2P и тремя базисными наборами

Атом	δC^{13} [1]	3-21G/PBE	6-31G*/PBE	PBE/PBE
a	150.07	146.93	149.09	152.27
b	146.82	144.16	145.75	148.09
c	147.52	144.24	146.01	149.78
d	144.77	142.28	143.90	147.07
e	130.28	132.38	133.10	129.73

методом IGLO-DFTB [2-5] с использованием орбиталей Кона-Шэма и геометрических параметров, вычисленных модифицированным методом DFTB при масштабировании парамагнитного вклада (табл. 5). Достоинства и отрицательные стороны применения орбиталей Кона-Шэма обсуждаются [2, 30]. В то же время, как видно из табл. 7, расчеты констант экранирования атомов a, b, c, d, e методом GIAO с волновыми функциями HF/3-21G, HF/6-31G* или DFT/PBE с геометрическими параметрами, оптимизированными методом DFT/PBE, во всех случаях приводят к инвертированию экранирования ядер атомов b и c . Как и в работе [2] константы магнитного экранирования (σ_m) инвертированы в теоретические величины химических сдвигов относительно ТМС (δm) с помощью соотношения $\delta m = \delta(C_{60}) + \sigma(C_{60}) - \sigma_m$ с экспериментальной величиной $\delta_{TMS}(C_{60}) = 142.68$ м. д. [1]. Расчеты химических сдвигов с геометрией DFT/PBE/TZ2P на уровнях 6-31G*/PBE и PBE/PBE дают превосходное согласие с экспериментом. Отсюда следует вывод о том, что геометрический фактор имеет первостепенную значимость для интерпретации химических сдвигов фуллера C₇₀.

Таким образом, фуллерен C₇₀ имеет акупланарные циклы В, С, D и Е. Акупланарность циклов взаимосвязана с длинами связей, пирамидальностью атомов, зарядами на атомах и константами экранирования ядер. Отмеченные параметры при удалении от ароматического кольца не изменяются монотонно. Структурные особенности C₇₀ проявляются в химических свойствах. Наименьшая длина связи $c=c$ объясняет более высокую реакционную способность этой связи по сравнению с $a=b$ в реакциях циклоприсоединения [31], а наибольшая пирамидальность атомов a и b – предпочтительность координации палладиевых комплексов меди по этой связи [32]. Пирамидальность атомов, по-видимому, определяют взаимодействие фуллеренов со свободными радикалами, как это показано на уровне DFT/PBE/TZ2P для метано- и пирролидинофуллеренов [33]. Ароматический пояс характеризуется наименее пирамидализованными и наименее реакционными ато-

мами *d* и *e*. Геометрические параметры и химические сдвиги ядер C_{70} адекватно описываются на уровне DFT, а величины зарядов – методом Хартри–Фока. Однако заряды на атомах в отличие от дипольных моментов не являются физически наблюдаемыми величинами, и обсуждение их малых изменений проблемно. Расчеты же дипольных моментов на уровне DFT/PBE/TZ2P дают для ряда метано- и пирролидинофуллеренов хорошее согласие с экспериментальными диполями [23].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taylor R., Hare J.P., Abdul-Sada A.K., Kroto H.W. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1990. № 20. P. 1423.
2. Heine T., Buhl M., Fowler P.W., Seifert G. // Chem. Phys. Lett. 2000. 316. P. 373.
3. Heine T., Seifert G., Fowler P.W., Zerbetto F.A. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 43. P. 8738.
4. Balch A.L., Catalano V.J., Lee J.W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1991; V. 113. № 23. P. 8953.
5. Burgi H.B., Venugopaln P., Schwarzenbach D. et al. // Helv. Chim. Acta. 1993. V. 76. P. 2155.
6. Hardie M.J., Godfrey P.D., Raston C.L. // Chemistry-A European J. 1999. V. 5. P. 1828.
7. Ermer O., Robke C. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 10 077.
8. Hedberg K., Hedberg L., Buhl M. et al. // Ibid. 1997. V. 119. P. 5314.
9. Nikolaev A.V., Dennis T.I.F., Prassides K., Soper A.K. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 223. P. 143.
10. Raghavachari K., Rohlfing C.M. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5768.
11. Choho K., Langenaekew W., van de Wonde G., Geerling P. // J. Mol. Struct. (Thochem). 1995. V. 338. P. 293.
12. Aihara J. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 14. P. 4330.
13. Slanina Z., Rudzinski J., Togasi M., Osawa E. // J. Mol. Struct. 1989. V. 202. P. 169.
14. Buhl M., Hirsch A. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1153.
15. Неретин И.С., Словохотов Ю.Л. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 5. С. 492.
16. Becke A.B. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
17. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
18. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
19. Hirshfeld F.I. // Theoret. Chim. Acta. 1977. V. 44. P. 129.
20. Зверев В.В., Нуретдинов И.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1228.
21. Zverev V.V., Nuretdinov I.A. // Proceeding of Electrochemical Society. Fullerenes. 2002. V. 12. P. 788.
22. Романова И.П., Мусина Э.И., Нафикова А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 8. С. 1660.
23. Евлампиева Н.П., Зверев В.В., Дмитриева Т.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 855.
24. Allen F.H. // Acta Cryst. 2002. B. V. 58. P. 380.
25. Burgi H.B., Blanc E., Schwarzenbach D. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. P. 640.
26. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D.S. et al. // Science. 1991. V. 254. P. 410.
27. David W.I.F., Ibberson R.M. et al. // Nature. 1991. V. 353. P. 147.
28. Kryachko E.S., Ludena E.V. // Phys. Rev. 1991. A V. 43. P. 2179.
29. Kafafi S.A. // J. Phys. Chem. 1998. A. V. 102. P. 10 404.
30. Buhl M., Kaupp M., Malkina O.L., Malkin V.G. // J. Comput. Chem. 1999. V. 20. № 1. P. 91.
31. Нуретдинов И.А., Губская В.П., Шишкина Н.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 2. С. 317.
32. Olmstead M.M., Hao L., Balch A.L. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 85. P. 578.
33. Гасанов Р.Г., Туманский Б.Л., Цикалова М.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 12. С. 2531.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193+539.194+539.196.5+539.196.6

ВОЗМОЖНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ОЗОНА В ПРИСУТСТВИИ АССОЦИАТОВ ВОДЫ

© 2006 г. И. Г. Рябинкин, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

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

E-mail: ilya@phys016-amd3.chem.msu.ru

juliet@phys016-amd3.chem.msu.ru

nifest@classic.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 17.02.2005 г.

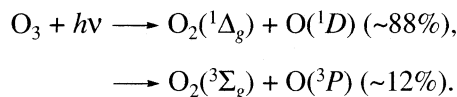
На основании результатов квантово-химических расчетов модельных систем, включающих молекулы воды и озона, в приближении многоконфигурационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве с учетом поправок по теории возмущений выявлены возможные каналы превращения озона в атмосфере в присутствии отдельных молекул или ассоциатов воды. Показано, что электронное возбуждение молекулы озона, координированной ассоциатом воды, преимущественно должно приводить к формированию сильно возбужденной молекулы пероксида водорода, легко распадающейся на два радикала ОН; альтернативный, менее вероятный канал превращения отвечает формированию радикала HO_2 и атомарного водорода; взаимодействие молекулы озона с радикалом ОН, в свою очередь, приводит к образованию радикала HO_2 и молекулы кислорода. Продемонстрирована неприменимость одноконфигурационной теории возмущений Меллера–Плессе в варианте MP2 к описанию системы HO_4 .

Зафиксированное в конце 70-х годов XX века уменьшение толщины озонового слоя над Антарктидой инициировало исследования возможных механизмов образования и разрушения озона в атмосфере. Основными “виновниками” усиленного разрушения озона в стратосфере над Антарктидой были названы хлорсодержащие углеводороды, главным образом хлор-, фтор-производные алканов – фреоны. При их активации на поверхности микрочастиц льда под воздействием солнечного ультрафиолета выделяется атомарный хлор. Далее каталитический цикл с участием атома хлора приводит к разрушению озона, смещая природное равновесие кислород–озон [1].

Несмотря на снижение суммарного содержания хлора и меньшую скорость накопления брома в атмосфере, по данным Всемирной метеорологической организации (WMO), за последнюю четверть века температура в нижних слоях атмосферы в полярных и средних широтах увеличилась на ~1.5 К. Это, как и существенно возросший за тот же период поток ультрафиолетового излучения среднего диапазона в тропосфере связывают с по-прежнему интенсивным разрушением озонового слоя. Эти процессы могут быть обусловлены не только упомянутыми хлор-, фтор- и бромсодержащими соединениями, но и непосредственно активирующими их микрочастицами воды или льда, тем более что содержание воды в стратосфере увеличилось за последнее десятилетие почти вдвое. Необходимо учитывать и природные меха-

низмы разрушения озона с участием естественных компонентов атмосферы – ОН-радикалов и, в меньшей степени, оксидов азота NO_x [1]. При этом радикалы ОН [2], могут появляться и в результате взаимодействия атомарного кислорода (первичного продукта распада озона) с молекулами воды.

Защитная функция озона состоит в поглощении среднего ультрафиолетового излучения (220–270 нм с максимумом при 255 нм, так называемая полоса Хартли) с последующей диссоциацией молекулы по двум возможным каналам [3, 4]:



В работе [5] мы проанализировали отдельные участки поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) основного и возбужденных состояний молекулы озона и построили корреляционную диаграмму первых шести ее синглетных электронных состояний с диссоциационными пределами $\{\text{O}(^1D) + \text{O}(^1\Delta_g)\}$ и $\{\text{O}(^3P) + \text{O}_2(^3\Sigma_g)\}$. Наличие ряда квазипересечений двух или даже трех одномерных адиабатических кривых, отвечающих координате диссоциации озона в основном электронном состоянии, позволило сделать вывод о значительном влиянии неадиабатических эффектов на характер эволюции молекул озона, возбужденных в энергетический интервал, отвечающий полосе поглощения Хартли. Эти эффекты во многом определяют соотношение вероятностей реа-

лизации синглетного и триплетного каналов распада озона.

Учитывая высокую реакционную способность синглетного атомарного кислорода и высокую вероятность его образования, необходимо проанализировать вторичные реакции, приводящие к его гибели и рождению частиц, которые уже не могут служить исходными реагентами в процессах атмосферного синтеза озона. В частности, при исходной координации молекулы озона кластерами молекул воды высока вероятность взаимодействия продуктов его распада с водой. В данной работе мы анализируем возможность реализации таких реакций, их продукты и отчасти те дальнейшие превращения, которые эти продукты претерпевают.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Сложность электронного спектра индивидуальной молекулы озона, характеризуемого многочисленными квазипересечениями адиабатических состояний при различных ядерных конфигурациях [5, 6] делает необходимым выход за рамки одноэлектронного приближения путем учета возбуждений высокой кратности по отношению к базовому решению задачи, получаемому методом Хартри–Фока. Надежное описание особенностей вертикального спектра возбуждения и относительно больших областей поверхностей потенциальной энергии различных электронных состояний комплексов молекул озона и воды требует применения многоконфигурационных подходов, обеспечивающих как размерную согласованность решений, так и эффективный учет возбужденных конфигураций во всех интересующих электронных состояниях. Размерно согласованными являются расчеты во втором порядке теории возмущений Релея–Шредингера с функциями нулевого приближения, полученными либо методом Хартри–Фока (теория возмущений Меллера–Плессе, MP2), либо многоконфигурационным методом самосогласованного поля (многоконфигурационная теория возмущений, MRPT).

Поскольку изучение химических процессов требует знания профиля и сечений ППЭ в относительно широких областях изменения ядерной геометрии, расчетный метод должен быть способен воспроизводить характерные особенности каждого из участков. Так, изучение диссоциационных пределов предполагает, что выбранная форма представления электронной волновой функции не имеет запретов по симметрии, допускает смену ведущей электронной конфигурации и коррелирует с интересующими диссоциационными пределами. При этом анализ механизма превращений требует наличия процедуры эффективного, например, градиентного поиска стационарных то-

чек, а сам метод должен быть относительно дешев с вычислительной точки зрения.

Суммируют все это следующие необходимые условия, которым должен удовлетворять метод расчета.

1. Возможность описывать обширные участки ППЭ интересующих систем с минимальным и, по возможности, не зависящим от ядерной конфигурации отклонением от точных значений (если под точными понимать величины, получаемые, например, методом полного конфигурационного взаимодействия или многоконфигурационным методом самосогласованного поля в большом активном пространстве). В качестве реперных можно использовать точки ППЭ, отвечающие известным устойчивым конфигурациям систем;

2. Точность оценок абсолютных энергий должна быть достаточной для корректных предсказаний интересующих энергетических разностей, характеризующих либо относительные энергии различных ядерных конфигураций системы в пределах одного электронного состояния, либо энергии электронного возбуждения системы при данной ядерной конфигурации;

3. Существование эффективной процедуры поиска стационарных точек на ППЭ системы, а также способа определения их типа (минимум, седло и т.п.).

К сожалению, сегодня в арсенале квантовой химии нет метода, который удовлетворял бы всем перечисленным условиям. Обеспечивая размерную согласованность решений, возможность исследовать энергетические разности в основном электронном состоянии при наличии градиентных методов поиска стационарных точек на ППЭ, теория возмущений Меллера–Плессе в варианте MP2 не позволяет описывать возбужденные электронные состояния молекул и надежно оценивать барьеры химических превращений в том случае, когда базовое однодетерминантное приближение недостаточно. Многоконфигурационная же теория возмущений либо не дает хорошего описания одновременно нескольких возбужденных состояний (в варианте CASPT2 [7]), либо не имеет градиентной процедуры поиска стационарных точек (в варианте MCQDPT [8]).

Поэтому мы использовали гибридный подход: топология ППЭ и пути, связывающие различные стационарные точки, исследованы в рамках многоконфигурационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF), а относительное положение точек на энергетической шкале определено затем методом многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений MCQDPT с использованием модельного пространства той же размерности, что и в расчете CASSCF. При расчете вертикальных спектров электронных состояний молекулы озона или ее

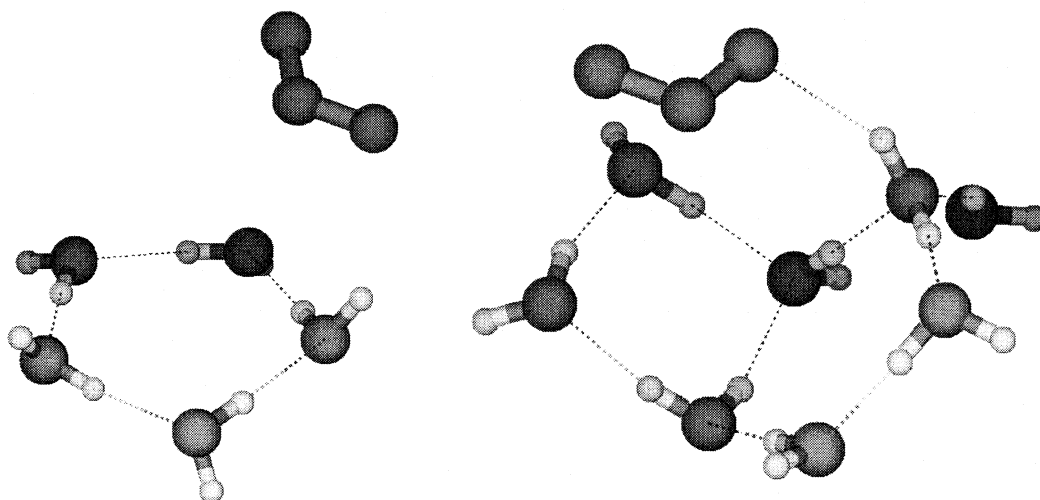


Рис. 1. Структура комплексов озона с пентамером и октамером воды.

кластеров с молекулами воды использовано усреднение с равными весами по всем включенным в расчет состояниям. Для решения проблемы вторгающихся состояний применена техника сдвига знаменателей в формулах теории возмущений.

Базисные наборы атомных функций были выбраны так, чтобы при минимальных вычислительных затратах обеспечить достаточно корректное описание интересующих кластерных систем или их фрагментов. Основными были двухэкспонентный набор гауссовых функций 6-31G, расширенный диффузными (*s* и *sp*) и поляризационными (*p* и *d*) функциями на всех ядрах (6-31++G(*d*, *p*)), и корреляционно-согласованный поляризационный трехэкспонентный набор *cc-pVTZ*, расширенный диффузными функциями (*aug-cc-pVTZ*). Согласно выполненным ранее расчетам, первый достаточен для корректного описания ассоциатов молекул воды и получения предварительных энергетических оценок для молекулы озона. Второй же необходим для корректных оценок прежде всего энергии диссоциации озона, т.е. для одновременного точного описания как молекулы озона, так и продуктов ее распада – молекулы и атома кислорода, находящихся либо в синглетном, либо в триплетном состоянии.

Детали расчетных схем в каждом конкретном случае приведены в разделах, посвященных соответствующим системам. Все вычисления выполнены с использованием программных пакетов PC GAMESS [9] и MOLCAS [10].

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОЗОНА С ВОДОЙ

Возможность упрощения задачи о динамике фотодиссоциации комплексов озона с водой осно-

вана на анализе особенностей строения этих комплексов, позволяющем с некоторой степенью достоверности разделить процесс на ряд стадий, каждая из которых может быть проанализирована отдельно. Характерное строение комплексов озона с водой определяется относительно слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием молекулы озона и кластера воды. Молекула озона не в состоянии разорвать достаточно прочные водородные связи между молекулами воды и потому координируется к “внешней поверхности” кластера, а точнее к одной или двум его молекулам, как правило, соседним в сетке водородных связей кластера. При этом образуется лишь одна связь – между одним из концевых атомов кислорода озона и атомом водорода молекулы воды с соответствующим межъядерным расстоянием 2.2–2.6 Å. Это расстояние примерно на ~0.5 Å превышает типичное для водородных связей между молекулами воды. Два же других атома кислорода озона не проявляют тенденции к образованию связей с молекулами воды.

О характерной геометрической конфигурации фрагментов $O_3 \cdots H_2O$ в молекулярных кластерах озона с водой дают представление структуры комплексов $O_3(H_2O)_n$ с $n = 5$ и 8, приведенные на рис. 1. Эти структуры, как и остальные кластеры $O_3(H_2O)_n$ с $n = 2-8$, получены нами в результате оптимизации в рамках многоконfigurационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве, образованном всеми возможными распределениями 12 электронов по девяти орбиталям. Молекула озона в этих комплексах лишь незначительно искажена по сравнению со своей равновесной конфигурацией. Одно из расстояний OO в ней (между центральным ядром кислорода и тем ядром, которое вовлечено в во-

Таблица 1. Сравнение вертикальных спектров возбуждения (эВ) индивидуальной молекулы озона и ее комплексов с тримером и пентамером воды

Система	Номер уровня				
	1	2	3	4	5
O ₃	2.12	2.24	4.50	4.75	6.46
O ₃ (H ₂ O) ₃	2.03	2.34	4.59	4.66	6.55
O ₃ (H ₂ O) ₅	2.06	2.22	4.46	5.02	6.73

дородную связь с молекулой воды кластера) увеличено на 0.01 Å.

Вертикальные спектры возбуждения и вертикальные энергии диссоциации комплексов на индивидуальные молекулы озона и ассоциаты воды были оценены в расчетах при равновесных конфигурациях кластеров (CASSCF) в приближении многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений. Энергия отрыва молекулы озона от кластеров воды, объединяющих от трех до восьми молекул, составляет 3–4 ккал/моль. Это меньше типичной энергии разрыва водородной связи между молекулами воды, но удовлетворяет энергетическому критерию образования водородных связей: быть больше 2.6 ккал/моль. Вертикальные энергии возбуждения индивидуальной молекулы озона и ее комплексов с тремя и пятью молекулами воды, отсчитываемые во всех системах от уровня основного электронного состояния соответствующей системы, приведены в табл. 1. Видно, что образование связи между молекулой озона и кластером молекул воды незначительно влияет на энергии ее электронного возбуждения.

Нижняя часть спектра возбуждений комплекса практически совпадает со спектром возбуждения индивидуальной молекулы озона. При этом, как следует из ранее выполненных (в том числе и нами) расчетов, вертикальный электронный спектр молекулы озона чрезвычайно чувствителен к вариациям ее геометрии в связи с малой энергетической щелью между вторым и третьим, а также четвертым и пятым электронным состояниями вблизи равновесной геометрии молекулы (в диапазоне 1.2–1.4 Å). Поэтому незначительные расхождения в энергии электронных состояний индивидуальной и связанной кластером молекулы озона обусловлены отмеченной выше небольшой деформацией молекулы при образовании ею водородной связи с кластером.

По мере возрастания энергии возбуждения увеличивается и энергия взаимодействия подсистем и соответственно различия в положении уровней комплекса и отдельных подсистем на энергетической шкале. Некоторую погрешность в рассчитываемые величины вносит и метод рас-

чета, поскольку используемое активное пространство имеет относительно малую размерность, что не может гарантировать полностью корректного описания кластерных систем при существенном их возбуждении.

Геометрическое строение и структура энергетических спектров кластеров озон–вода позволяют сделать следующее допущение. При поглощении кластером ультрафиолетового света с длиной волны, отвечающей приблизительно центру полосы Хартли, возбуждается исключительно молекула озона. Каналы ее распада в результате такого возбуждения известны (см. выше). Однако в рамках квантового подхода детальное рассмотрение фотодиссоциации даже изолированной молекулы озона представляет весьма сложную задачу: отсутствуют надежные данные о глобальных ППЭ возбужденных состояний и о матричных элементах их взаимодействия. Облегчает решение этой задачи та особенность процесса, что большая часть продуктов диссоциации (~90%) образуется при эволюции системы на одной ППЭ. Поэтому определенные выводы можно сделать, опираясь на рассмотрение процесса в рамках классической динамики с использованием более или менее точного приближения к реальному адиабатическому потенциалу.

Результаты такого анализа показали, что довольно большая доля избыточной энергии (~50% или от 0.15 до 0.40 эВ в зависимости от энергии возбуждения) приходится на атом кислорода. Благодаря большой крутизне ППЭ возбужденного состояния, кинетическая энергия атома выходит на асимптоту уже тогда, когда расстояние между ним и центром масс двухатомного фрагмента не превышает 3 Å. В итоге атом относительно быстро удаляется от двухатомного фрагмента O₂, который в результате структурной релаксации быстро превращается в молекулу кислорода в синглетном основном или первом возбужденном колебательном состоянии. Молекула кислорода в синглетном состоянии не реагирует с молекулами воды, так что из образующихся продуктов реакционноспособным является только атом кислорода в синглетном состоянии.

Судя по строению кластеров озон–вода, при их возбуждении наиболее вероятным будет разрыв связи между атомом кислорода, вовлеченным в водородную связь с кластером воды, и двухатомным фрагментом O₂, расположенным как бы сбоку структуры. Соответственно закону сохранения импульса атом кислорода должен приобрести момент количества движения в направлении ассоциата воды, тогда как фрагмент O₂ – от него. Учитывая “инертность” молекулы кислорода в синглетном состоянии, можно далее пренебречь ее наличием и анализировать систему O(¹D) + (H₂O)_n, причем ог-

раничиться только ее “базовым элементом” – фрагментом $O(^1D) + H_2O$.

СИСТЕМА $O(^1D) + H_2O$

На предварительном этапе анализ системы был направлен на выбор модельного пространства (при использовании базиса $6-31++G(p, d)$). Основным критерием было правильное описание геометрии всех вовлеченных в превращение частиц, т.е. реагентов H_2O и $O(^1D)$ и продуктов, которыми могут быть как молекула пероксида водорода H_2O_2 , так и два радикала OH . Оказалось, что достаточная точность достигается в рамках модели (14/11) – 14 электронов на 11 активных орбиталях. При этом максимальное отклонение в межъядерных расстояниях составляет $0.03 \text{ \AA}$, а в валентных углах – до 2 град по сравнению с определенными экспериментально структурами отдельных частиц. Частоты колебаний завышены в среднем на 10%.

Обнаруженные стационарные точки и их относительное расположение на энергетической шкале приведены на рис. 2. Типы стационарных точек определены при расчете частот нормальных колебаний. За нуль отсчета принята энергия системы $O(^1D) + H_2O$ с расстоянием между реагентами в $7 \text{ \AA}$.

Первая стадия процесса – безбарьерное приближение атома кислорода к молекуле воды, при котором расстояние $O \cdots O$ сокращается от исходного $3.43 \text{ \AA}$ (в комплексе озона с пентамером) до $1.58 \text{ \AA}$. Образующаяся в результате структура может быть названа изомерным пероксидом водорода. Понижение электронной энергии системы при образовании связи между атомом кислорода и молекулой воды приводит к появлению избыточной энергии у ядерной подсистемы ($\sim 1.3 \text{ эВ}$). Этот избыток относительно невелик для молекулы, имеющей шесть колебательных степеней свободы, причем частоты нормальных колебаний равны $679, 896, 916, 1670, 3744$ и 3866 см^{-1} . Колебание с частотой 916 см^{-1} по форме отвечает такой структурной перестройке молекулы в обычный пероксид водорода. И для преодоления соответствующего потенциального барьера высотой $\sim 0.1 \text{ эВ}$ требуется всего лишь однократное возбуждение данного колебания. Это позволяет предположить, что получающаяся в рассматриваемом процессе молекула изомерного пероксида водорода имеет очень малое время жизни, сравнимое с характеристическим временем внутримолекулярного торсионного колебания, и почти сразу должна превратиться в молекулу обычного пероксида.

Это превращение сопровождается дополнительным понижением электронной энергии на 2.2 эВ , так что суммарный избыток энергии у мо-

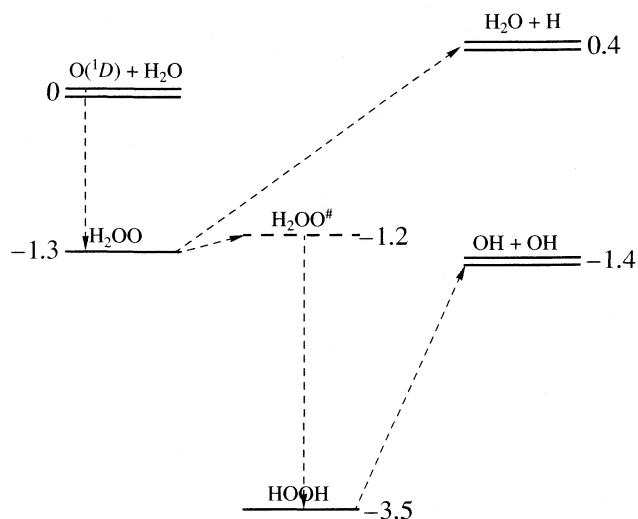


Рис. 2. Энергии стационарных точек и асимптотических пределов (эВ) системы $HOON$: полу жирные линии – устойчивые конфигурации, пунктир – седловые точки, двойные линии – асимптотические пределы.

лекулы пероксида водорода становится 3.4 эВ . Локализация такого избытка энергии на ядерных степенях свободы требует уже значительного возбуждения, по крайней мере, нескольких из шести колебательных мод молекулы, частоты которых таковы: $332, 854, 1289, 1462, 3755$ и 3771 см^{-1} . Однако, если примерно две трети этой энергии (2.1 эВ) окажутся сосредоточенными на тех модах, формы колебаний которых отвечают изменениям расстояний $O \cdots O$ (854 см^{-1}) и $H \cdots H$ (1289 и 1462 см^{-1}) при дополнительном возбуждении торсионного колебания (332 см^{-1}), то велика вероятность разрыва связи между двумя фрагментами OH молекулы и образования двух свободных гидроксил-радикалов. В остальных вариантах с достаточно большой вероятностью даже при таком большом избытке энергии молекула H_2O_2 может остаться в связанном состоянии. К некоторому снижению вероятности первого варианта может привести и то, что нормальные координаты молекулы пероксида водорода имеют различную симметрию (относительно оси второго порядка структуры), и потому перераспределение энергии между соответствующими колебательными модами должно быть затруднено. В частности, три из четырех указанных колебаний являются симметричными, а одно (с частотой 1289 см^{-1}) – антисимметричным относительно поворота C_2 . Эти предварительные выводы, основанные на анализе стационарной задачи, могут быть подтверждены либо опровергнуты только при решении соответствующей динамической задачи.

Рассмотренный канал превращения в системе $O + H_2O$ не единственно возможный. Альтернативу представляет отщепление одного из атомов во-

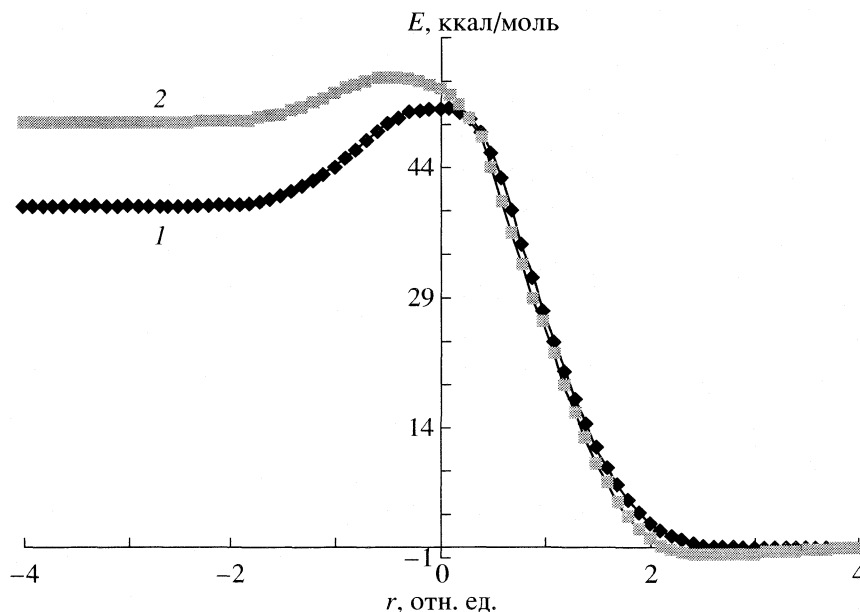


Рис. 3. Сечение потенциальной поверхности системы HOON вдоль координаты r структурной перестройки изомерной молекулы пероксида водорода OOH_2 в обычную молекулу пероксида HOON . Энергия вдоль координаты реакции определена методами CASSCF (1) и MCQDPT (2).

дорода с образованием радикала HO_2 и свободно-го атома водорода. Это превращение по существу описывается формой нормального колебания изомерного пероксида водорода с частотой 3866 см^{-1} и сопровождается уменьшением межъядерного расстояния OO до $1.38 \text{ \AA}$. Однако процесс этот (судя по положению соответствующего диссоциационного предела) требует затраты энергии $\sim 1.7 \text{ эВ}$, т.е. необходимо трех-четырёхкратное возбуждение указанного колебания. Помимо вообще малой вероятности столь заметного возбуждения выделенной высокочастотной моды, суммарная энергия, требующаяся для этого превращения, превышает энергию исходной системы $\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ на 0.4 эВ . В принципе, как было отмечено выше, образующийся при диссоциации озона атом кислорода имеет некоторый запас кинетической энергии, близкий к этой величине (от 0.2 до 0.5 эВ). Поэтому с небольшой вероятностью и такое превращение возможно.

На рис. 3 показано сечение ППЭ системы HOON вдоль координаты структурной перестройки изомерной молекулы пероксида водорода в обычный пероксид. Этой стадии предшествует безбарьерное присоединение атома кислорода к молекуле воды с образованием изомерной молекулы пероксида, а следующей за ней может быть диссоциация обычного пероксида на два радикала OH . Представленные сечения ППЭ системы H_2O_2 построены вдоль координаты реакции, определенной многоконfigurационным методом самосогласованного поля CASSCF. Метод MCQDPT использован только для корректировки оценок

энергии вдоль этого пути. Как следует из выполненного нами ранее специального исследования системы O_3 , такой способ расчета оптимален, поскольку вариации ядерной конфигурации при переходе ко второму порядку теории возмущений (не имеющей процедуры расчета аналитических градиентов энергии) незначительны, а энергии состояний изменяются существенно, причем неодинаково для состояний, определяемых разными ведущими конфигурациями.

Таким образом при диссоциации озона вблизи кластера молекул воды образуется реакционный комплекс $\text{O}(^1D) + \text{H}_2\text{O}$, который с большой вероятностью может превратиться в сильно колебательно-возбужденную молекулу пероксида водорода, способную при подходящем перераспределении энергии возбуждения диссоциировать на два гидроксил-радикала. С существенно меньшей вероятностью и при наличии у атома кислорода энергии не менее чем 0.4 эВ могут образоваться радикал HO_2 и атом водорода. Все образующиеся частицы (за исключением пероксида водорода) находятся в дублетном состоянии и с большей или меньшей вероятностью могут вступать во взаимодействие в том числе и с молекулами озона, приводя к дополнительному снижению их концентрации. Наиболее активной в этом плане частицей должен быть гидроксил-радикал.

СИСТЕМА $\text{OH} + \text{O}_3$

Для исследования этой системы был использован целый ряд методов, от одноконfigurационно-

го метода Хартри–Фока в неограниченном варианте до многоконfigurационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве. Уточнения во всех случаях были найдены с учетом поправок второго порядка по теории возмущений – в вариантах Меллера–Плессе (MP2) и многоконfigurационной квазивырожденной теории (MCQDPT).

Базисный набор во всех случаях был тот же, что и в исследованиях системы $O(^1D) + H_2O$. Критерий при выборе модельного пространства в многоконfigurационных методах также был прежний – воспроизводимость геометрических параметров тех частиц, для которых существует экспериментальная информация об их строении. Достаточным для достижения разумного согласия между теоретическими и экспериментальными оценками оказалось модельное пространство (13/10) – 13 электронов на 10 активных орбиталях.

Основные результаты, полученные в гибридной схеме MCQDPT/CASSCF (как оказалось, единственной, дающей корректное описание интересующей системы) таковы. Путь превращения $O_3 + OH \rightarrow O_2 + HO_2$ имеет одну седловую точку и два минимума, отвечающие ван-дер-ваальсовым комплексам исходных веществ и продуктов соответственно. Частоты колебаний приведены в табл. 2.

Таблица 2. Частоты нормальных колебаний (cm^{-1}) в стационарных точках системы $O_3 + OH$ и энергия нулевых колебаний (E , cm^{-1})

Колебание	$O_3...OH$	$O_2...HO_2$	Седло
1	38.5	63.0	664.0 i
2	76.9	65.2	142.7
3	141.5	72.6	198.8
4	220.5	90.6	323.0
5	269.4	213.4	496.2
6	698.3	1032.5	663.8
7	1027.6	1516.8	818.3
8	1088.8	1546.9	1091.2
9	4070.4	4078.4	4089.8
E	3815.9	4339.6	3912.0

Если за нуль отсчета выбрать энергию продуктов, т.е. ван-дер-ваальсова комплекса $\{O_2 + HO_2\}$, то энергетическая диаграмма процесса, отвечающая пути реакции с наименьшей энергией, выглядит так, как показано на рис. 4. Координата реакции в системе HO_4 , как и в случае системы H_2O_2 , определена многоконfigurационным методом самосогласованного поля CASSCF, энергия системы в этом сечении уточнена методом MCQDPT. Из рис. 4 видно, что учет энергии электронной

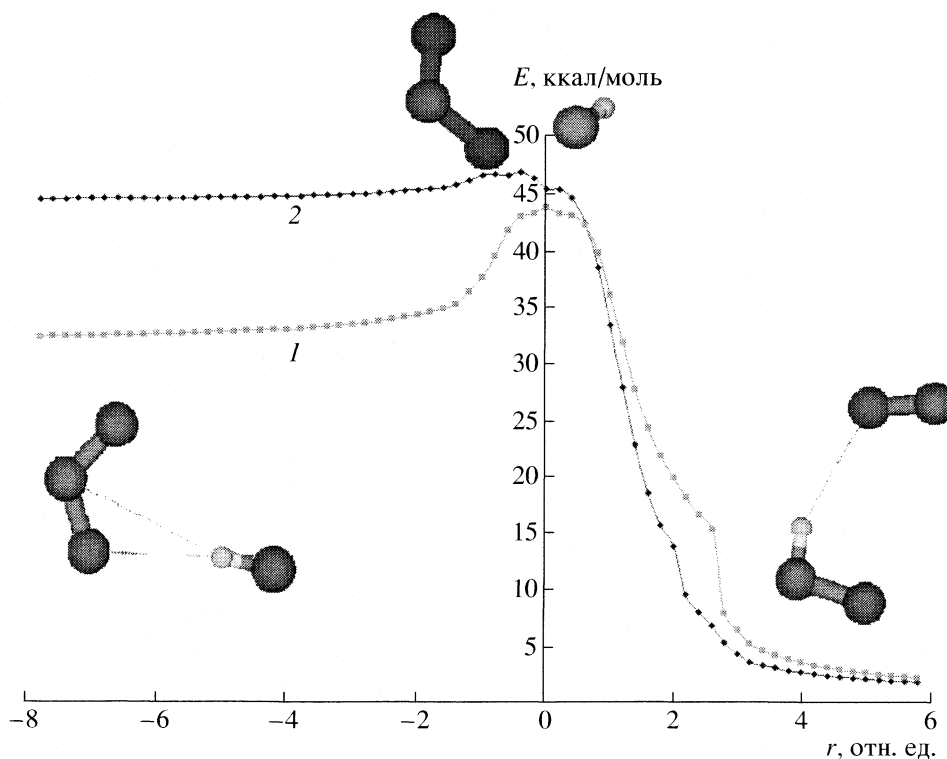


Рис. 4. Сечение потенциальной поверхности системы HO_4 вдоль координаты реакции $O_3 + OH \rightarrow O_2 + HO_2$ согласно расчету методом CASSCF (1) и уточнение энергии вдоль соответствующей координаты методом MCQDPT (2).

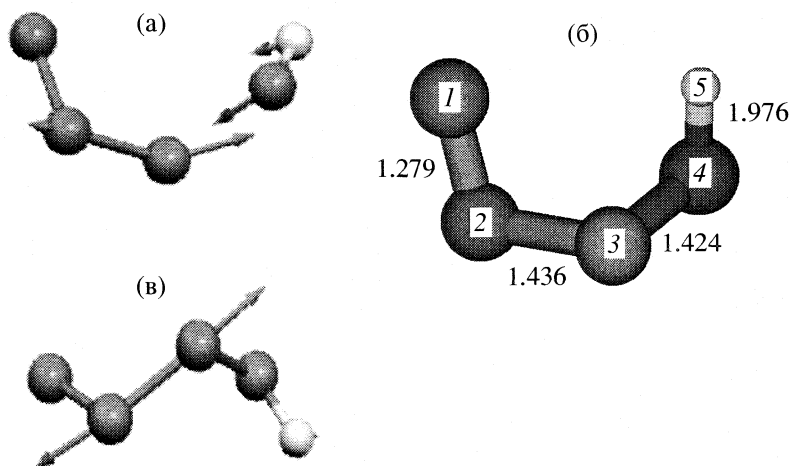


Рис. 5. Структура переходного комплекса HO_4 и форма реакционного колебания согласно расчетам в приближении CASSCF (а); строение имеющего наиболее низкую энергию изомера HO_4 в приближении неограниченного метода MP2 (б); и форма восьмого (согласно нумерации табл. 3) нормального колебания частицы HO_4 (в).

корреляции по теории возмущений значительно понижает барьер реакции со стороны реагентов ($\text{O}_3 + \text{OH}$). Возможно, дальнейшее уточнение относительного энергетического расположения точек на ППЭ, т.е. определение пути реакции в приближении MCQDPT, приведет к полному его исчезновению.

В исходном комплексе $\{\text{O}_3 + \text{OH}\}$ и молекула озона, и гидроксил-радикал лишь незначительно искажены по сравнению с их равновесными конфигурациями в свободном состоянии. В молекуле озона незначительно увеличены оба расстояния OO : до 1.289 и 1.295 Å. При этом расстояние между центрами масс озона и гидроксил-радикала, ориентированного к нему своим ядром водорода, составляет 2.4 Å, а межъядерные расстояния $\text{O}\cdots\text{H}$, отвечающие слабым межмолекулярным водородным связям этих частиц, равны 2.44 и 2.97 Å. Энергия диссоциации комплекса в приближении CASSCF равна 1.4 ккал/моль, что свидетельствует о наличии лишь слабого электростатического взаимодействия частиц.

В комплексе продуктов межъядерное расстояние $\text{O}\cdots\text{H}$, отвечающее связи радикала HO_2 и молекулы кислорода, равно 1.36 Å, т.е. близко к обычным водородным связям. Тем не менее, энергия диссоциации комплекса составляет лишь 1.5 ккал/моль. Следовательно, радикал и молекула являются, по существу, несвязанными, что вполне отчетливо демонстрируют чрезвычайно низкие частоты соответствующих нормальных колебаний (см. табл. 2).

Координату превращения $\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ задает форма нормального колебания переходного состояния с мнимой частотой $664.0i \text{ см}^{-1}$, показанная на рис. 5а. По форме этому колебанию соответствуют относительно слабые (насколько

можно судить по неэмпирическим оценкам их интенсивностей) межмолекулярные колебания исходного комплекса с частотой 76.9 см^{-1} и комплекса продуктов с частотой 90.6 см^{-1} .

Следует отметить, что в отличие от расчетов, выполненных вариационными многоконфигурационными методами, теория возмущений MP2, как и одноконфигурационный метод Хартри–Фока, предсказывает существование стационарных точек, отвечающих двум устойчивым (согласно данным колебательного анализа) изомерам связанной частицы HO_4 . Изомеры представляют собой зигзагообразную цепь атомов кислорода с атомом водорода на конце и отличаются взаимным расположением концевых атомов (*цис*- и *транс*-изомеры). Геометрическое строение изомера, имеющего в приближении неограниченного метода MP2 более низкую энергию, приведено на рис 5б. При переходе к многоконфигурационным вариантам теории полученные стационарные точки теряют устойчивость.

Заметив этот эффект, мы провели ряд дополнительных исследований природы указанных стационарных точек. Прежде всего, была исследована устойчивость вычислений по отношению к расширению базисного набора. С этой целью были проведены расчеты в приближениях CASSCF, UHF и UMP2 с использованием корреляционно-согласованного трехэкспонентного базисного набора, дополненного диффузными функциями (aug-cc-pVTZ). Размерность этого базиса примерно втрое больше, чем у исходного расширенного двухэкспонентного базиса $6\text{-}31++\text{G}^{**}$ (245 примитивных гауссовых функций против 82 функций); а экспоненты функций оптимизированы на основании расчетов с учетом электронной корреляции. Тем не менее, указанные изомеры по-прежнему

оказывались устойчивыми в расчетах методами UHF и UMP2 и “исчезали” при переходе к методу CASSCF. В табл. 3 сопоставлены немасштабированные частоты наиболее стабильного “*цис*-изомера” частицы HO_4 согласно расчетам одноконфигурационными методами с разными базисными наборами.

Колебательный анализ выявил одну интересную особенность данной системы. При сравнении частот гармонических колебаний, упорядоченных (как в табл. 3) соответственно их величинам, видно, что, колебания с номерами 8 и, в меньшей степени, 7, в методе UMP2 имеют частоты, завышенные по сравнению с хартри-фоковскими. Для остальных же колебаний наблюдается систематическое занижение частот, оцененных в рамках теории возмущений. Заметим, что понижение частот колебаний при переходе от приближения Хартри–Фока к методу MP2 типично практически для всех молекул, в то время как *повышение* частот – явление нехарактерное.

По нашему мнению, природа такого завышения та же, что и в молекуле озона: в приближении MP2 частота ее антисимметричного колебания оказывается тоже сильно завышенной (почти вдвое) [11]. Причина – в некорректном описании многоконфигурационной по сути волновой функции основного состояния молекулы. Это предположение подтверждается тем, что форма колебания № 8 (которая приведена на рис. 5в) отвечает сильному изменению межъядерного расстояния O2–O3 и несколько меньшему изменению расстояния O1–O2. Сходство форм колебаний показывает, что в частице HO_4 фрагмент O_3 во многом еще сохраняет “особенности” молекулы озона, такие как характерное распределение электронной плотности.

Возвращаясь к проблеме соотношения колебаний, отметим, что имеет смысл сопоставлять частоты, расположенные не в порядке возрастания, а упорядоченные по формам их колебаний. В табл. 4 частоты гармонических колебаний “*цис*-изомера” HO_4 (из табл. 3), рассчитанные в приближениях UHF и UMP2 (с базисом aug-cc-pVTZ), переупорядочены в соответствии с их формами. Видно, что завышение частоты колебания № 8 из табл. 3 еще значительнее: в приближении Хартри–Фока колебание с той же формой имеет частоту 1063 см^{-1} . При этом завышение частоты колебания № 7, кажущееся – причина в нарушении порядка следования частот.

Таким образом, теория возмущений не в состоянии корректно описать участок потенциальной поверхности системы HO_4 , отвечающий преимущественно растяжению связи O2–O3, что сильно завышает кривизну поверхности в этой области. Поэтому частичный учет электронной корреляции в рамках теории возмущений Меллера–

Таблица 3. Сравнение частот колебаний (см^{-1}) имеющего более низкую энергию *цис*-изомера HO_4 (рис. 5б), рассчитанных разными методами с различными базисами

Колебание	UHF		UMP2	
	6-31++G**	aug-cc-pVTZ	6-31++G**	aug-cc-pVTZ
1	162.3	199.9	102.9	105.4
2	425.8	433.8	398.4	409.1
3	555.8	574.0	476.8	474.58
4	744.9	758.5	665.4	686.1
5	1058.6	1063.2	1033.1	976.0
6	1146.8	1160.2	1143.5	1190.6
7	1214.0	1243.9	1404.4	1413.4
8	1586.7	1592.5	2203.9	2038.1
9	4013.9	4080.2	3756.8	3721.1
E	5454.4	5553.0	4490.7	4488.1

Примечание. Для UMP2 значения s^2 при равновесной геометрии равны 0.779 и 0.778 соответственно, E – энергия нулевых колебаний, см^{-1} .

Таблица 4. Соотнесение частот нормальных колебаний (см^{-1}), рассчитанных методами UHF и UMP2 с базисом aug-cc-pVTZ, на основании их форм

UHF	UMP2	UHF	UMP2	UHF	UMP2
199.9	105.4	758.45	686.1	1243.9	1190.6
433.76	409.1	1063.2	2038.1	1592.5	1413.4
573.96	474.58	1160.2	976.0	4080.2	3721.1

Плессе второго порядка не устраняет наличия ложного минимума. Пренебрежение многоконфигурационной природой волновой функции приводит к тому, что связь O2–O3, наиболее сильно меняющаяся вдоль реакционного пути, оказывается “переупрочненной”, что препятствует исчезновению ложного минимума.

Таким образом проведенные расчеты возможных путей диссоциации комплексов озона с водой, с одной стороны, подтвердили тезис об активном участии молекул воды в процессах, снижающих количество озона в атмосфере, а с другой, – продемонстрировали важность адекватного выбора уровня неэмпирических подходов для моделирования реакционных систем. В частности, весьма распространенные в последнее время расчеты с использованием методов Хартри–Фока и теории возмущений Меллера–Плессе, привлекаемые исследователями для моделирования различных систем, могут давать не только количественно, но и качественно неверные результаты. Только комплексное исследование интересующих систем позволяет делать относительно надежные предсказа-

ния. В случае систем, включающих озон, этот тезис особенно ярко иллюстрирует расчетный артефакт существования молекулы состава HO_4 .

Выполненный детальный анализ различных расчетных методов квантовой химии применительно к системе озон–вода и к продуктам их взаимодействия позволил построить значительные области поверхностей потенциальной энергии интересующих систем и достаточно надежно определить переходные состояния и пути реакций. Эти результаты открывают путь к изучению непосредственно динамики реакционных процессов с оценкой их констант скорости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33019), Фонда содействия отечественной науке, ИНТАС (03-55-2058 и 04-83-3850) и Министерства образования РФ (НШ-1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. http://www.ccpo.odu.edu/SEES/ozone/class/Chap_5
2. Buckley P.T., Birks J.W. // *Atmospheric Environment*. 1995. V. 29. № 18. P. 2409.
3. Sheppard M.G., Walker R.B. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. № 12. P. 7191.
4. Turnipseed A.A., Vaghjiani G.L., Gierczak T. et al. // *Ibid.* 1991. V. 95. № 5. P. 3244.
5. Рябинкин И.Г., Новаковская Ю.В., Степанов Н.Ф. // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78. № 3. С. 484.
6. Hay P.J., Pack R.T., Walker R.B., Heller E.J. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 6. P. 862.
7. Andersson K., Malmqvist P.-Å., Roos B.O. et al. // *Ibid.* 1990. V. 94. № 14. P. 5483.
8. Nakano H. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. № 10. P. 7983.
9. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
10. Andersson K., Barysz M., Bernhardsson A., Blomberg M.R.A., Cooper D.L., Fülscher M.P., de Graaf C., Hess B.A., Karlström G., Lindh R., Malmqvist P.-Å., Nakajima T., Neogrády P., Olsen J., Roos B.O., Schimelpfennig B., Schütz M., Seijo L., Serrano-Andrés L., Siegbahn P.E.M., Ståhring J., Thorsteinsson T., Velyazov V., Widmark P.-O. *MOLCAS Version 5.4*, Lund University, Sweden, 2002.
11. Tozer D.J. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. № 11. P. 4166.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544–414.6:543.554.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ *para*-ЗАМЕЩЕННЫХ СОРБЕНТОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ АМИНОГРУППОЙ

© 2006 г. Н. Н. Басаргин*, Э. Р. Оскотская**, Э. Ю. Юшкова**, Ю. Г. Розовский*

*Российская академия наук, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, Москва

**ГОУ ВПО “Орловский государственный университет”

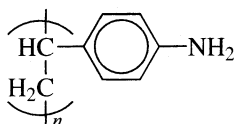
E-mail: basargin.nik@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 01.02.2005 г.

Изучены кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп полимерных комплексообразующих сорбентов на основе аминополистирола и их сорбционная емкость. Установлено влияние различных заместителей на кислотно-основные свойства данных сорбентов.

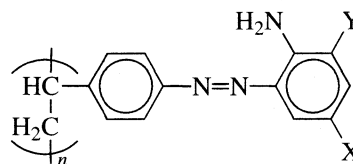
В настоящее время, наряду с другими методами, широко применяются сорбционные методы предварительного концентрирования (выделения) микроэлементов с использованием полимерных комплексообразующих сорбентов (ПКС), содержащих в полимерной матрице функционально-аналитические группы (ФАГ), способные взаимодействовать с находящимися в растворе ионами.

Для сорбции анионов (в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН) были синтезированы ПКС на основе аминополистирола [1]:



Синтезированные сорбенты представляют собой тонкодисперсные порошки темно-коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щело-

ках и органических растворителях. Ниже приведена структурная формула фрагмента полимерной молекулы сорбента:



где X – заместители H, Cl, CH₃, NO₂, COOH, SO₃H, AsO₃H₂. Y – заместитель H, NH₂.

Экспериментальным путем установлены условия сорбции хромат-ионов полимерными комплексообразующими сорбентами: оптимальная кислотность сорбции (pH_{опт}), pH 50%-ной сорбции (pH₅₀), оптимальное время (τ, мин) и температура количественной сорбции, полнота сорбции (R, %). В табл. 1 приведены аналитические характеристики процесса сорбции хромат-ионов. Величины

Таблица 1. Сорбционные свойства сорбентов по отношению к хромат-иону

Сорбент	Название сорбента	[HCl] _{опт} , М	pH ₅₀	E _{CrO₄²⁻} , мг/г	R, %	τ, мин	E _{OH⁻} , ммоль/г
I	Аминополистирол	4	5.4	130.1	100	15	2.73
II	Полистирол – азо-2,3-диаминобензол	2	2.75	138.8	100	45	2.33
III	Полистирол-азо-2-амино-5-метилбензол	2	2.55	108.0	100	60	1.60
IV	Полистирол-азо-2-аминобензол	3	2.6	124.3	100	45	3.14
V	Полистирол-азо-2-амино-5-хлорбензол	2	3.4	115.0	100	50	3.20
VI	Полистирол-азо-2-амино-5-карбоксибензол	3	2.72	106.4	100	30	1.86
VII	Полистирол-азо-2-амино-5-сульфобензол	3	1.95	103.0	100	45	2.06
VIII	Полистирол-азо-2-амино-5-арсонобензол	2	3.15	102.6	100	45	2.46
IX	Полистирол-азо-2-амино-5-нитробензол	3	2.35	100.4	100	45	2.40

pH₅₀ сорбции сорбентами определены графически (при $R = 50\%$). Все исследуемые сорбенты количественно ($R = 100\%$) сорбируют хромат-ионы в кислой среде (2М–4М HCl) в течение 30–50 мин при температуре $\sim 20^\circ \pm 2^\circ\text{C}$. При повышении температуры до 60°C время сорбции сокращается незначительно на 5–10 мин.

Установление количественной характеристики кислотно-основных свойств сорбентов ($K_{\text{ион}}$) является необходимым этапом в исследовании физико-химических характеристик полимерных комплексообразующих сорбентов. Кислотно-основные свойства ПКС определяют их реакционную способность и устойчивость образуемых ими комплексов [1]. Эти свойства в значительной мере определяют избирательность сорбционного процесса и межфазное распределение ионов в водных растворах. Сорбционные свойства ПКС зависят от содержания функционально-аналитических групп в единице массы полимера и реакционной способности этих групп. Методы потенциометрического титрования позволяют установить не только общую концентрацию, но и концентрацию отдельных типов функциональных групп [1–5].

В работе использовали сорбенты в Н-форме. Следует заметить, что при обработке сорбентов концентрированной HCl один азот азогруппы так же протонируется, как и азот аминогруппы. Все сорбенты имели марку “х.ч.”, их вес определяли на аналитических весах ВЛР-200, значения pH контролировали с помощью иономера И-500, с точностью 0.01 единиц pH.

Нами проведены опыты по определению статической емкости сорбентов (E) по гидроксил-иону, что необходимо для определения констант ионизации ($K_{\text{ион}}$). Схема исследований отличается от методик, применяемых для растворимых реагентов [6], что обусловлено особенностями ПКС.

Определение статической емкости сорбентов по гидроксил-иону

В бюксы вместимостью 35 мл помещали 0.100 г сорбента в Н-форме, 20 мл раствора 0.1 М NaOH и перемешивали смесь током азота, очищенным от CO₂. Для каждого сорбента готовили по три параллельные пробы. Затем бюксы закрывали крышками и помещали в эксикатор, где выдерживали в течение суток в атмосфере азота при $20^\circ \pm 3^\circ\text{C}$ (периодически взбалтывая смесь) до достижения равновесия реакции замещения протонов в $-\text{N}^+\text{H}_3$ -группе на гидроксил-ион и протонов кислотных групп. Затем отбирали 10 мл маточного раствора над сорбентом и титровали с помощью 0.1 М HCl в присутствии нескольких капель смешанного индикатора (8 мг метилового красного и 160 мг метиленового синего, растворенных в

100 мл 50%-ного этанола), до изменения бледно-фиолетовой окраски на зеленую.

По результатам титрования рассчитывали общую концентрацию функциональных групп $-\text{N}^+\text{H}_3$ (ммоль/г), соответствующую сорбционной емкости сорбента к гидроксил-иону

$$E_{\text{ОН}^-} = \frac{\left(20K - \frac{20}{10}VK_1\right) \times 0.004 \times 1000}{40g} = \frac{20K - 2VK_1}{10g}, \quad (1)$$

где V – объем 0.1 М HCl, израсходованной на титрование (мл), K – поправка к молярности 0.1 М NaOH, K_1 – поправка к молярности 0.1 М HCl, 0.004 – титр 0.1 М NaOH (г/мл), 40 – молярная масса NaOH (г/моль), g – навеска сорбента (г). Результаты определения $E_{\text{ОН}^-}$ исследуемых ПКС приведены в табл. 1.

Определение констант ионизации

Константы ионизации ПКС рассчитаны на основе данных потенциометрического титрования методом отдельных навесок. Определение условных констант диссоциации проводили при постоянном значении ионной силы раствора. Серию навесок по 0.100 г сорбента в Н-форме (в расчете на сухое вещество) помещали в бюксы емкостью 50 мл и приливали по 15 мл 1 М раствора NaCl (для создания ионной силы $\mu = 1$) и оставляли на 1 ч. Затем в бюксы добавляли по 10 мл 1 М раствора NaCl и различные количества 0.02 М раствора NaOH, чтобы значение степени полной нейтрализации функциональных групп сорбента (Q) изменялось от 0 до величины $E_{\text{ОН}^-}$ (значения Q находили как отношение числа ммоль добавленной щелочи к общему числу ммоль ФАГ во взятом количестве сорбента). Полученные растворы перемешивали током азота и выдерживали в эксикаторе, заполненном азотом, при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в течение 24 ч для достижения в них ионного равновесия. После этого измеряли pH растворов.

По полученным данным строили интегральные кривые потенциометрического титрования в координатах “pH– Q ”, где Q – количество титранта, ммоль/г. Интегральные кривые титрования имеют ступенчатую форму, что свидетельствует о полифункциональности изученных сорбентов. Для точного определения положения точки эквивалентности на кривой титрования строили дифференциальные кривые потенциометрического титрования в координатах $\Delta\text{pH}/(\Delta Q - Q_{\text{ср}})$, из по-

Таблица 2. Данные для расчета констант ионизации сорбента II

pH	α	$\lg(\alpha/(1 - \alpha))$	pK (графическая)	pK (расчетная)	
				χ	$\bar{\chi}$
Первая ступень ионизации					
4.26	0.2	-0.602	5.03 ($n = 0.27$)	4.42	5.01
4.50	0.3	-0.368		4.60	
4.76	0.4	-0.176		4.81	
5.03	0.5	0		5.03	
5.28	0.6	0.176		5.23	
5.50	0.7	0.368		5.40	
5.68	0.8	0.602		5.52	
Вторая ступень ионизации					
6.38	0.2	-0.602	7.18 ($n = 0.29$)	6.55	7.15
6.61	0.3	-0.368		6.72	
6.88	0.4	-0.176		6.93	
7.18	0.5	0		7.18	
7.46	0.6	0.176		7.41	
7.71	0.7	0.368		7.60	
7.84	0.8	0.602		7.67	
Третья ступень ионизации					
8.21	0.2	-0.602	8.66 ($n = 0.16$)	8.31	8.63
8.34	0.3	-0.368		8.40	
8.49	0.4	-0.176		8.52	
8.66	0.5	0		8.66	
8.79	0.6	0.176		8.76	
8.91	0.7	0.368		8.85	
8.99	0.8	0.602		8.89	

Примечание. Относительное стандартное отклонение S_r для первой и второй ступеней ионизации равно 0.06, для третьей ступени – 0.02.

ложений проекций максимумов этой кривой на ось абсцисс (точек полунейтрализации ФАГ) определяли точки эквивалентности, соответствующие содержанию ФАГ в фазе полимера (рис. 1).

Определение констант кисотно-основной ионизации

Константы ионизации функциональных групп рассчитывали из данных потенциометрического титрования. Для каждой точки титрования рассчитывали степень нейтрализации ФАГ стандартным раствором 0.02 М NaOH (ммоль/г). Расчет величины α проводили для каждой ступени как отношение количества вещества добавленного раствора 0.02 М NaOH (ммоль) к общему числу количества

вещества (ммоль) каждой активной группы в 0.100 г сорбента по формуле

$$\alpha = \frac{NV}{gE} = \frac{0.02V}{0.100E}, \quad (2)$$

где N – молярность раствора NaOH, V – объем добавленного 0.02 М раствора NaOH (мл), g – масса сорбента (г), E_{OH^-} – статическая емкость каждой аминогруппы в фазе полимера.

Используя найденные значения α и соответствующие им pH, строили графики зависимости $\text{pH} = f[\lg(\alpha/(1 - \alpha))]$ (рис. 2). Графически определяли значение $\text{pK}_{\text{ион}}$ для $\alpha = 0.5$. Согласно уравнению Гендерсона–Гассельбаха pH раствора над сорбен-

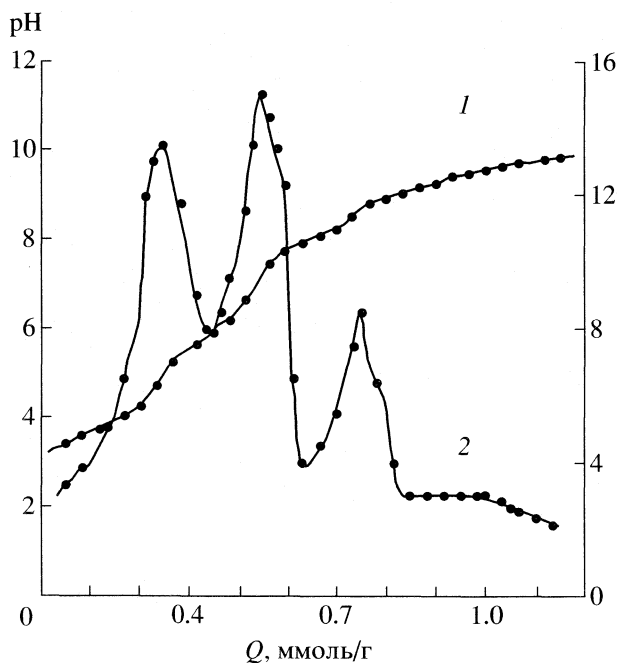


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые потенциометрического титрования сорбента II.

том является линейной функцией $\lg(\alpha/(1-\alpha))$, а тангенс угла наклона прямой (n) должен быть равен 1. Но в действительности при графическом изображении результатов потенциометрического титрования наблюдаются отклонения от этого значения. Поэтому для расчета кажущихся $pK_{\text{ион}}$ активных групп нами использовано модифицированное уравнение Гендерсона – Гассельбаха [4]

$$pK_{\text{ион}} = pH - n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad (3)$$

где α – степень нейтрализации протонсодержащих групп сорбента, n – тангенс угла наклона прямой при графическом определении $pK_{\text{ион}}$.

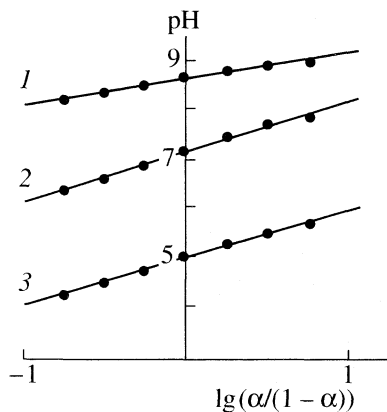


Рис. 2. Графическое определение констант ионизации сорбента II.

В качестве примера исследования представлены данные, полученные для сорбента 2 (рис. 1, 2; табл. 2). Как следует из рис. 2, графическое определение величины $pK_{\text{ион}}$ показало следующие результаты: $pK_{\text{NH}_2} = 8.66$ (1); 7.18 (2); $pK_{\text{N=N}} = 5.03$ (3). Значения $pK_{\text{ион}}$ сорбентов, определенных графическим способом и рассчитанных с учетом параметра n , а также их интерпретация представлены в табл. 3. Статистическая обработка данных проведена по [7].

Количественно влияние *para*-заместителей может быть охарактеризовано с помощью индукционных констант Гаммета [8]. Для рассматриваемого класса ПКС нами установлено, что константы Гаммета для *para*-заместителей коррелируют с величиной pK_{NH_2} ФАГ. Данная линейная корреляция описывается уравнением прямой: $pK_{\text{NH}_2} = 8.40 - 2.02\sigma_{\text{п}}$ ($r = 0.995$), r – коэффициент корреляции (рис. 3).

Исследованная линейная корреляция для изученного класса комплексообразующих сорбентов установлена впервые и может использоваться для проведения количественных прогнозов констант ионизации pK_{NH_2} (ФАГ) сорбентов с другими заместителями (X), синтез которых не проведен или затруднителен.

Например, рассмотрим свойства сорбента III, где заместителем является группа CH_3 . Согласно табличным данным для данного заместителя $\sigma_{\text{п}} = -0.17$ [9]. Используя установленные нами корреляционные зависимости, мы спрогнозировали

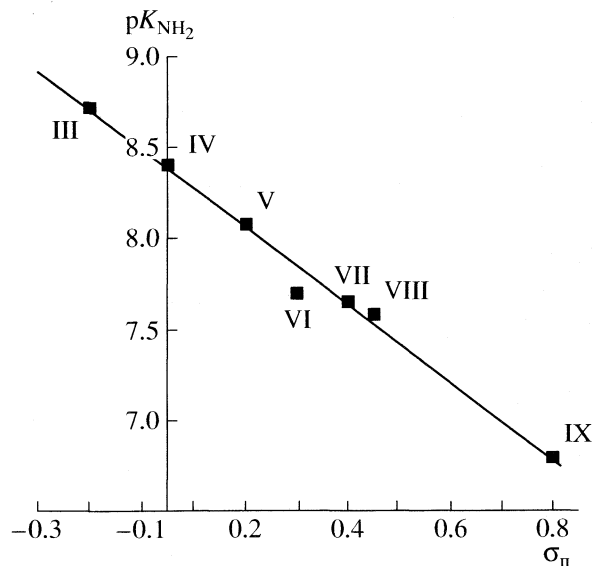


Рис. 3. Корреляции кислотно-основных свойств (pK_{NH_2}) ФАГ сорбентов с электронными константами Гаммета ($\sigma_{\text{п}}$).

Таблица 3. Константы ионизации ПКС (pK_i)

Сорбент	Заместители	pK			Титруемые группы
		i	графические	расчетные	
I	NH ₂	1	7.45	7.44	аминогруппа
II	NH ₂	1	5.03	5.01	азогруппа
		2	7.18	7.15	аминогруппа 1
		3	8.66	8.63	аминогруппа 2
		1	—	(8.74)	аминогруппа
III	CH ₃	1	—	(8.74)	аминогруппа
IV	H	1	4.92	4.90	азогруппа
		2	8.45	8.39	аминогруппа
V	Cl	1	4.95	4.92	азогруппа
		2	8.15	8.07	аминогруппа
VI	COOH	1	4.75	4.71	карбоксильная группа
		2	6.30	6.29	азогруппа
		3	7.75	7.70	аминогруппа
VII	SO ₃ H	1	5.15	5.13	сульфогруппа
		2	6.25	6.23	азогруппа
		3	7.65	7.68	аминогруппа
VIII	AsO ₃ H ₂	1	4.20	4.19	азогруппа
		2	6.15	6.14	арсоногруппа
		3	7.60	7.58	аминогруппа
		4	9.45	9.43	арсоногруппа
IX	NO ₂	1	4.85	4.82	азогруппа
		2	6.79	6.80	аминогруппа

Примечание. Величина в скобках рассчитана по уравнению установленной нами корреляции.

величину pK_{NH_2} для данного модельного сорбента, рассчитав ее по установленной нами корреляции: $pK_{\text{NH}_2} = 8.74$ (табл. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Жарова В.М. и др. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука, 1986. С. 200.
2. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Жарова В.М. и др. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1980. С. 190.
3. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Игнатов Д.Е. и др. // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 7. С. 1120.
4. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. С. 336.
5. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. С. 173.
6. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. С. 180.
7. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. М.: Мир, 1994. С. 268.
8. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. С. 524.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. С. 480.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ИЗУЧЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ, ПОРИСТОСТИ И СТРУКТУРЫ МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2006 г. А. А. Королев, Т. П. Попова, Е. В. Ширяева, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 08.02.2005 г.

Исследована проницаемость силикагельных монолитных капиллярных колонок в условиях газовой хроматографии с использованием гелия в качестве газа-носителя. Отмечено хорошее совпадение результатов, полученных методами жидкостной и газовой хроматографии. Проведено сравнение проницаемости колонок с проницаемостью полых капиллярных колонок и колонок, заполненных мелкодисперсными сорбентами. Показано, что проницаемость изученных капиллярных колонок на три порядка ниже проницаемости полых капиллярных колонок того же диаметра, но на два порядка выше, чем у тех же колонок, заполненных микронными сорбентами. Отмечена очень высокая доля свободного объема внутри монолитной капиллярной колонки (до 95% общего объема).

Современная высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) использует преимущественно колонки, заполненные пористыми мелкодисперсными сорбентами с размером сферических частиц 3–5 мкм. Такие колонки обладают высокой удельной эффективностью до 100000 и более т.т. на метр и высокой емкостью. Но плотно упакованный слой мелких частиц оказывает высокое сопротивление потоку подвижной фазы, так что, для работы с оптимальными скоростями, приходится использовать повышенные давления. Поскольку предельное давление большинства коммерческих насосов для ВЭЖХ ограничено примерно 500 атм, то длина колонок, используемых в рутинной работе, не превышает 15–25 см [1] и реальная эффективность системы достигает, в лучшем случае, примерно 20000 т.т.

Напротив, современная газовая хроматография (ГХ) использует преимущественно полые капиллярные колонки с нанесенным на стенки капилляра тонким слоем неподвижной фазы. Такие колонки обладают невысокой удельной эффективностью (до 7000 т.т. на метр), но демонстрируют очень низкое сопротивление потоку подвижной фазы и могут использоваться при очень большой длине (до 100 м и более). Это позволяет получить в реальных разделениях суммарную эффективность до нескольких сот тысяч теоретических тарелок [1]. В то же время большая длина колонки заметно увеличивает время разделения, в связи с чем при проведении экспресс-анализов приходится значительно сокращать длину колонки, что, соответственно, приводит к потере в раз-
решении.

В стремлении преодолеть противоречие между проницаемостью колонки, ее эффективностью и размером частиц сорбента, заполняющего колонку, недавно были предложены колонки с монолитным слоем сорбента [2]. В монолитных колонках сорбент, заполняющий колонку, представляет собой монолитный единый пористый блок и подвижная фаза перемещается внутри пор этого монолита. Структура монолитного слоя сформирована микрочастицами с размером 2 мкм и менее, а размер идущих через монолит каналов может достигать нескольких микрометров [3]. Такая структура резко контрастирует со структурой слоя плотно упакованных сферических частиц. Как известно, размер пустого пространства в структуре плотно упакованных сфер составляет примерно 26% от всего объема слоя, а размер сферы, которая может быть помещена в эту пустоту, составляет ~0.1 от диаметра частиц, образующих слой сорбента [4].

В структуре монолитного слоя размер каналов не зависит от размера частиц, образующих монолитный слой (так называемые домены), а задается количеством и типом порообразующего реагента, использованного при синтезе монолита. Как правило, размер каналов, формируемых в структуре монолитного слоя, не меньше, а равен или даже больше размера доменов. Таким образом монолитный слой можно рассматривать как неплотный упакованный, рыхлый слой по сравнению со слоем плотно упакованных сферических частиц. Однако монолитный слой механически стабилен и его стабильность обеспечивается наличием химической связи между доменами. Обладая повышенной пористостью, монолитный слой

Таблица 1. Свойства монолитных капиллярных колонок, использованных в работе

Колонка	d	L	v	p	$B_0 \times 10^{14}$
2-1	200	58.5	1.04	48	14.5
2-4	200	58.5	1.49	80	12.9
2-5	200	58.5	1.40	77	12.6
1-a	200	50	1.21	25	29
2-a	200	50	1.00	29	20.6
1-a-1	250	50	1.06	25	25.2
Superspher	100	14.3	—	—	—
Superspher C18	100	15.3	—	—	—
Chromolite	100	20	—	—	—

Обозначения: d – внутренний диаметр, мкм; L – длина, см; v – линейная скорость элюента, мм/с, p – давление на входе в колонку, кг/см², B_0 – проницаемость, м². Состав подвижной фазы: метанол/вода = 80/20.

оказывает меньшее сопротивление потоку подвижной фазы, чем слой плотно упакованных частиц, и позволяет проведение хроматографических разделений при более низком давлении, чем на колонках, заполненных мелкодисперсными сорбентами.

Исследование монолитных колонок интенсивно проводится в жидкостной хроматографии [5], где были сообщены очень обнадеживающие результаты для практического использования нового типа колонок. В то же время в газовой хроматографии этот тип колонок практически не изучен. В литературе имеется только одно сообщение [6] об испытании в ГХ капиллярной колонки, содержащей монолитный слой полимера на основе дивинилбензола. Наблюдавшаяся эффективность была далека от желаемой (всего около 300 теоретических тарелок для капилляра длиной 50 см), тем не менее, авторы смогли успешно разделить модельную смесь 10 соединений, причем присутствие воды не мешало проведению анализа. В нашей первой публикации [7], посвященной этой тематике, мы сообщили об исследовании проницаемости капиллярной колонки, заполненной монолитным слоем силикагеля, в условиях ГХ с использованием гелия в качестве газа-носителя и отметили очень высокое значение свободного объема в колонке ($\epsilon \sim 0.8\text{--}0.9$). Эти данные были получены для монолитной капиллярной колонки с очень большим размером транспортных каналов (~ 2.5 мкм) и представляло интерес проверить это свойство монолитных колонок на колонках другой пористости. Как известно, например, при синтезе макропористых полимерных сорбентов для эксклюзионной хроматографии уменьшение размера пор приводит одновременно к снижению их объема (т.е. стенки пор становятся толще). В данной работе представлены данные по исследованию проницаемости и пористости монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля, имеющих раз-

личную, но меньшую пористость, чем пористость колонки, изученной в первом сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Колонки, любезно предоставленные проф. Н. Танака, были получены по методике, описанной в [8]. Данные о структуре капиллярных колонок и их свойствах представлены в табл. 1. Проницаемость капиллярных колонок в условиях жидкостной хроматографии (элюент метанол/вода = 80/20), также измеренная в группе проф. Танака, приведена в табл. 1.

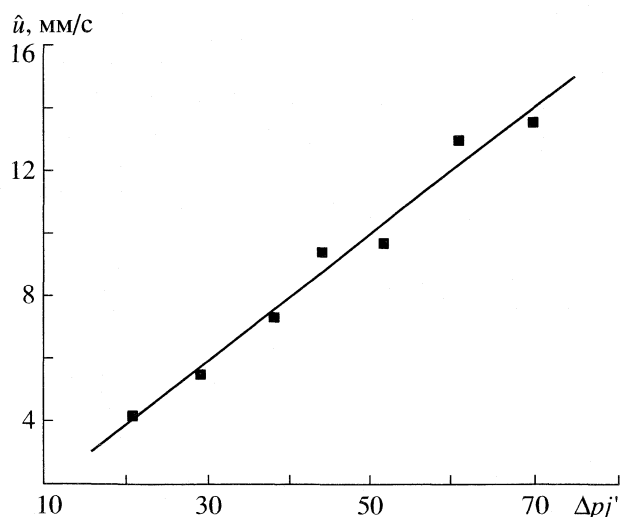
Все ГХ-измерения выполнены на газовом хроматографе ЛХМ-8МД, модернизированном для работы при повышенном давлении, как это описано в [7]. Измерения проводились с использованием гелия в качестве газа-носителя при постоянной температуре 60°C. В качестве модельной смеси разделяемых соединений использовали смесь легких углеводородов: метан, этан, пропан, *n*-бутан и изобутан. Смесь полностью, до базовой линии, разделялась на всех исследуемых колонках, что позволяло находить характеристики удерживания сорбатов с точностью не ниже 2%. Обработку полученных данных проводили на персональном компьютере с использованием программного обеспечения Origin (версия 7).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Движение сжимаемой подвижной фазы через пористую среду, каковой является слой упакованных частиц сорбента, дается, как известно, уравнением Дарси, в модификации Халаша [9]:

$$\Delta p j' = L \eta \dot{u} / B_0, \quad (1)$$

где $\Delta p = p_i - p_0$, p_i и p_0 – давление газа-носителя на входе и выходе из колонки, $j' = 3(P^2 - 1)(P + 1)/4(P^3 - 1)$ – фактор сжимаемости Халаша [9] и $P = p_i/p_0$, L –



Корреляция средней скорости протекания гелия через монолитный слой макропористого силикагеля на колонке 1-а.

длина колонки, η – вязкость газа-носителя, $\hat{u}$ – средняя скорость газа-носителя и B_0 – проницаемость колонки.

Уравнение Дарси получено чисто экспериментальным путем для слоев упакованных частиц и его справедливость подтверждается всем опытом гидро- и аэродинамики. В то же время монолитные слои макропористых полимеров, как среда для протекания газа-носителя, остаются практически неизученными и, поэтому представлялось целесообразным проверить справедливость уравнения Дарси и для этого типа пористых сред. Как видно из (1), в случае если оно справедливо, должна наблюдаться линейная зависимость между средней линейной скоростью потока газа-носителя и произведением $\Delta p j'$. Последнее, учитывая, что $p_0 = 1$ атм, может быть преобразовано к удобному для расчетов виду:

$$\Delta p j' = 3(p_i^2 - 1)^2 / 4(p_i^3 - 1). \quad (2)$$

Среднюю скорость гелия в колонках рассчитывали по времени выхода t_0 “неудерживаемого” соединения; $\hat{u} = L/t_0$. Для определения t_0 использовали известное в газовой хроматографии полулогарифмическое соотношение для времени удерживания серии гомологов [9]:

$$\lg(t_R - t_0) = aC_n + b,$$

где t_R – время удерживания сорбата, t_0 – время удерживания “неудерживаемого” соединения, C_n – число атомов углерода в молекуле сорбата, a и b – эмпирические константы.

На рисунке показана корреляция $\hat{u}$ и $\Delta p j'$ для капиллярной колонки 1-а (см. табл. 1). Фактор линейной корреляции R для представленной серии точек равен 0.9889 при параметрах A и B в линейной корреляции $A + BX$, равных -0.13 ± 0.6 и 0.201 ± 0.013 соответственно. Полученные величины указывают на то, что линейная регрессия действительно проходит через начало координат, как этого требует уравнение (1), и она с удовлетворительной точностью описывает экспериментальные данные в диапазоне давлений от ~ 20 до ~ 100 атм. Аналогичные результаты получены и для всех остальных колонок (фактор $R \geq 0.98$), что позволяет сделать вывод о справедливости закона Дарси для протекания потока гелия через монолитный слой макропористого силикагеля.

Основываясь на справедливости закона Дарси для изучаемой системы, мы рассчитали по (1) коэффициенты проницаемости B_0 для исследованных колонок и сопоставили их с данными, полученными в жидкостной хроматографии. Полученные результаты представлены в табл. 2. Там же для сравнения представлены величины проницаемости монолитных капиллярных колонок, определенные методом жидкостной хроматографии (ЖХ) в группе проф. Танака. Как видно из табл. 2 в пределах точности определения величины, найденные двумя методами, совпадают, и проницаемость колонок и для конденсированной жидкой подвижной фазы и для газовой фазы является одинаковой. Это можно интерпретировать как указание на то, что структура монолитного слоя макро-

Таблица 2. Проницаемость и пористость монолитных капиллярных колонок

Колонка	$B_0 \times 10^9, \text{см}^2$		$d_p, \text{мкм}$	$SB_0 \times 10^{12}, \text{см}^4$	$S \times 10^4, \text{см}^2$	$\epsilon (\pm 10\%)$
	ЖХ	ГХ				
2-1	1.4	1.5	12	0.442	3.03	0.96
2-4	1.3	1.3	11	0.416	3.18	1.01
2-5	1.3	1.3	11	0.401	2.98	0.95
1-а	2.9	2.8	17	0.913	3.29	1.05
2-а	2.3	2.1	15	0.647	2.98	0.95
1-а-1	2.5	2.4	16	1.213	5.00	1.01

пористого силикагеля не меняется при переходе от жидкостной хроматографии к газовой. Найденные значения интересно сравнить с соответствующими величинами для наполненных и полых капиллярных колонок. Для полых капиллярных колонок проницаемость, как известно [9], описывается выражением:

$$B_0 = d_c^2/32, \quad (3)$$

где d_c – диаметр капилляра.

Величины проницаемости, представленные в табл. 2, соответствуют, согласно (3), проницаемости полых капилляров диаметром 2–3 мкм. Хотя в литературе и было описано использование в ЖХ и ГХ полых капиллярных колонок диаметром 5 мкм и менее [10], они не получили сколько-нибудь широкого распространения ввиду исключительно малой емкости и больших технических трудностей детектирования проб на этих колонках. В то же время, если сравнить проницаемость рутинно используемых сегодня в ГХ полых капиллярных колонок диаметром ~100 мкм ($B_0 \sim 3 \times 10^{-6} \text{ см}^2$), то видно, что она примерно на три порядка выше проницаемости монолитных капиллярных колонок, изученных в данной работе.

Несколько иная ситуация наблюдается при сравнении монолитных колонок с наполненными капиллярными колонками. Проницаемость последних дается выражением [9]:

$$B_0 = d_p^2/1012, \quad (4)$$

где d_p – диаметр частиц сорбента.

Это выражение было неоднократно проверено экспериментально, но для относительно невысоких давлений газа-носителя (до ~10 атм). Поэтому мы упаковали несколько колонок различными мелкодисперсными макропористыми сорбентами, определили для них проницаемость и рассчитали средний размер частиц сорбентов по уравнению (4). Полученные результаты представлены в табл. 3 и из них видно, что размеры частиц, найденные по уравнению (4), хорошо соответствуют номинальному размеру частиц, сообщаемому изготовителем сорбентов.

Для двух типов колонок измерения выполнены при нескольких температурах, чтобы подтвердить независимость коэффициента проницаемости B_0 от температуры. Изменение температуры в первую очередь влияет на изменение вязкости газа-носителя, которое учитывается уравнением (1). Таким образом, если можно пренебречь изменением геометрических размеров колонки, а структура слоя сорбента не претерпевает каких-либо изменений в исследуемом интервале температур, то B_0 должен быть инвариантен к температуре, что и подтверждают экспериментальные данные (табл. 3).

Таблица 3. Проницаемость заполненных капиллярных колонок

Колонка/Сорбент	$B_0 \times 10^9, \text{ см}^2$			$d_p, \text{ мкм}$
	70°C	60°C	50°C	
Superspher	0.13	0.12	0.12	4 (3.5)
Superspher C18	0.14	0.14	0.14	4 (3.7)
Chromolite	0.21	–	–	5 (5.2)

Примечание. Величина в скобках рассчитана по (4).

Совершенно очевидно, что проницаемость заполненных колонок зависит не от размера частиц сорбента, а от размера каналов, образующихся в структуре упакованного слоя. Как отмечалось выше, для плотно упакованных слоев сорбентов, эти величины взаимосвязаны и в идеальной гексагональной упаковке размер канала равен ~0.1 размера частиц, образующих упакованный слой. В табл. 2 приведены эффективные размеры частиц, рассчитанные для монолитных колонок по (4). Эти результаты можно интерпретировать таким образом, что капиллярная колонка, заполненная частицами полученного из уравнения (4) размера, оказывает потоку газа такое же сопротивление, как и монолитная колонка. Из этих данных следует, что размер каналов в структуре монолитных слоев изученных колонок соответствует каналам, присутствующим в упакованном слое частиц диаметром 11–16 мкм, т.е. размер этих каналов ≥ 1 мкм. Этот результат хорошо согласуется с данными электронной микроскопии, где визуальные измерения дают величину 1–1.5 мкм. Размер доменов, образующих монолит, по данным электронной микроскопии находится в пределах 1–2 мкм. Если бы колонка была упакована частицами 2 мкм, то ее проницаемость составляла бы $0.04 \times 10^{-9} \text{ см}^2$, т.е. была бы на два порядка ниже, чем у изученных монолитных колонок. Таким образом, монолитный слой должен быть намного более “свободным”, рыхлым, чем слой плотно упакованных частиц диаметром 2 мкм.

Чтобы получить дополнительные данные о структуре монолитных слоев в капиллярных колонках, мы определили объем свободного пространства внутри монолитной капиллярной колонки. Для этой цели мы использовали соотношение (1), преобразованное к виду, включающему объемный расход газа-носителя на выходе из колонки F_0 [9]:

$$\Delta p j' = (L \eta F_0 j) / S B_0, \quad (5)$$

где $j = 3(P^2 - 1)/2(P^3 - 1)$ – фактор сжимаемости Мартина и S – площадь поперечного сечения капиллярной колонки, доступная газу-носителю.

Измерения объемной скорости газа-носителя проводили с помощью пузырькового расходомера.

ра непосредственно на выходе из монолитной капиллярной колонки для разных давлений газа-носителя и при комнатной температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. По уравнению (4) рассчитывали выражение SB_0 . Полученные значения представлены в табл. 2. Поскольку проницаемость колонки инвариантна к температуре, то, используя приведенные в табл. 2 значения B_0 , рассчитывали площадь поперечного сечения колонки S , доступную газу-носителю. Отношение этой величины к общей площади сечения колонки дает величину пористости колонки ϵ (табл. 2). Найденные значения ϵ указывают на очень высокую пористость колонки: с учетом точности измерения ($\sim 5\%$), можно утверждать, что свободное пространство внутри колонки, доступное газу носителю, составляет не менее 90% общего объема колонки. Как известно, максимальную пористость обычно демонстрируют колонки для эксклюзионной хроматографии, где величина ϵ достигает значения 80–85%. Напомним, что $\sim 40\%$ свободного объема приходится на межгранульное пространство и 40–45% составляет объем пор. Увеличение пористости монолитных колонок по сравнению с приведенными данными можно отнести к двум факторам: во-первых, для измерения пористости в данной работе использовался гелий, тогда как в ЖХ для этой цели используют “неудерживаемые” сорбаты, в роли которых обычно выступают небольшие органические молекулы, такие как, ацетон, бензол и т.д. Измеренный свободный объем прямо зависит от размера молекул тест-сорбата и, чем он меньше, тем выше значение свободного объема, поскольку малым молекулам доступны поры меньшего размера. Гелий имеет наименьший размер среди всех тест-сорбатов и ему доступны даже микропоры в структуре макропористого полимера. Таким образом, можно ожидать, что использование гелия в качестве тест-сорбата будет приводить к на более высоким значениям свободного объема. Во-вторых, в монолитном слое нет межгранульного пространства, а весь свободный объем сосредоточен внутри транспортных пор макропористого полимера. Отсутствие дополнительных межфазных границ также может приводить к возрастанию наблюдаемой величины свободного объема.

В целом, на основании приведенных данных, структуру монолита внутри колонки можно описать как тонкостенную, паутинοобразную, которая занимает очень небольшую часть внутреннего пространства колонки, но тем не менее создает заметное сопротивление потоку газа-носителя.

Таким образом, исследование проницаемости и пористости монолитных капиллярных колонок, полученных на основе силикагеля, показало их очень высокую пористость, превосходящую пористость лучших колонок для эксклюзионной хроматографии. Несмотря на то, что сам монолит занимает $<10\%$ общего объема колонки, его присутствие создает заметное сопротивление протеканию газа-носителя через колонку. Как результат этого, проницаемость исследованных капиллярных колонок почти на три порядка ниже, чем проницаемость полых капилляров, из которых они были получены. В то же время, благодаря высокой пористости, проницаемость монолитных колонок почти на два порядка выше, чем проницаемость колонок, упакованных частицами, имеющими размер доменов, формирующих структуру монолита, и на порядок выше колонок упакованных четырьмя–пятью микронными частицами.

Измерение пористости и проницаемости колонок газохроматографическими методами позволяет надежно и количественно установить различие в структуре полученных монолитов, которое трудно измерить другими методами. Полученные данные позволяют провести достоверную корреляцию между структурой монолита и разделяющей способностью монолитной колонки, о чем будет сообщено в последующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poole C., Poole S. Chromatography today. Amsterdam: Elsevier, 1991.
2. Liao J.L., Hertjen S. // J. Chromatogr. 1988. V. 457. P. 165.
3. Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K. et al. // J. High Resolut. Chromatogr. 1998. V. 21. P. 477.
4. Wang Q.C., Svec F., Frechet J.M.J. // Anal. Chem. 1993. V. 65. P. 2243.
5. Roper D., Lightfoot E. // J. Chromatogr. A. 1995. V. 702. P. 3.
6. Sykora D., Peters E., Svec F., Frechet J.M.J. // Macromol. Mater. Eng. V. 275. P. 42.
7. Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А. // Журн. физ. химии. 2005. Т. № 3. С. 475.
8. Nakanishi K., Soga N. // J. Non-Cryst. Solid. 1992. V. 139. P. 14.
9. Ettre L.S., Hinshaw J.V., Rohrschneider L. Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie: Heidelberg, Hüthig Verlag, 1996.
10. Swan R., Kraak J.C., Poppe H. // J. Chromatogr. A. 1994. V. 670. P. 25.

УДК 541.14:539.199

СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПЛЮРОНИКАМИ ПОРФИРИНОВЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ТРИПТОФАНА

© 2006 г. А. Б. Соловьева*, Н. С. Мелик-Нубаров**, Н. А. Аксенова*, Н. Н. Глаголев*,
Г. В. Встовский*, В. С. Бугрин**, В. Н. Лузгина***,
В. А. Ольшевская****, Г. В. Белкова****

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

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

***Московская государственная академия тонкой химической технологии, им. М.В. Ломоносова

****Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: anna@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 10.02.2005 г.

Показано, что солюбилизированные плюронидами (тройными блок-сополимерами этиленоксида и пропиленоксида) исходно водонерастворимые порфирины могут эффективно передавать энергию фотовозбуждения на растворенный в водной среде молекулярный кислород с превращением его в синглетный кислород – активный окислитель органических субстратов. Установлено, что степень γ солюбилизации порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС), определяемая как доля молекул ПФС, перешедших в водную фазу при растворении сформированных пленок, зависела от единственного параметра – исходного соотношения q молярных концентраций порфирина и плюроника. Проанализирован характер полученных зависимостей $\gamma = \gamma(q)$ при солюбилизации водонерастворимых порфиринов различных типов. Показано, что во всех исследуемых случаях для зависимостей $\gamma = \gamma(q)$ можно выделить некоторые характерные значения $q_{\max}$, при которых происходит качественное изменение этих зависимостей; при $q < q_{\max}$ в каждой системе $\gamma \sim 1$, а при $q \geq q_{\max}$ степень солюбилизации падает. Сделан вывод, что солюбилизированные порфирины могут быть эффективными фотосенсибилизаторами окисления органических субстратов (триптофана).

Для повышения эффективности воздействия низкомолекулярных агентов (лекарственных препаратов, флуоресцентных меток и др.) на живые системы ведется активный поиск путей “направленной доставки” таких агентов в субстрат клетки через липидные мембраны. Для этой цели, в частности, используются полимеры с амфифильными свойствами, способные к образованию комплексов и солюбилизации “целевых молекул” (лекарственных препаратов, флуоресцентных меток, фотосенсибилизаторов). Формируемые полимерные комплексы могут адсорбироваться на липидном бислое и встраиваться в мембрану, облегчая транспорт реагентов в биологические ткани. К наименее токсичным амфифильным полимерам относятся тройные блок-сополимеры этиленоксида (А) и пропиленоксида (Б), типа АБА (плюроники). Было показано, в частности, что плюроники облегчают трансмембранный перенос цитостатических антибиотиков в опухолевые клетки [1].

В данной работе показано, что плюроники могут солюбилизовать водонерастворимые порфириновые соединения – эффективные фотосенсибилизаторы генерации синглетного кислорода. При этом образуются комплексы порфирина–плюроник, активные в процессе фотоокисления трипто-

фана. Эту реакцию обычно используют для оценки эффективности фотосенсибилизаторов в процессе генерации синглетного кислорода в водной фазе [2].

Способность порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС) к активации молекулярного кислорода в условиях возбуждения до нижнего возбужденного синглетного состояния $^1\text{O}_2$ используется в фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний. Метод ФДТ основан на селективном воздействии лазерного излучения на опухолевые клетки, предварительно обработанные тумаротропным фотосенсибилизатором, в частности ПФС [3–4]. Считается, что ПФС, накапливаясь на внутренних мембранах органелл, в первую очередь, митохондрий, при освещении генерируют кислород $^1\text{O}_2$, окисляющий клеточные компоненты и инициирующий каскад процессов, приводящих к гибели клетки [5]. Очевидно, что для повышения эффективности воздействия $^1\text{O}_2$ на клетки необходимо проникновение ПФС через внутренние мембраны. Таким образом, одним из путей повышения проницаемости мембран по от-

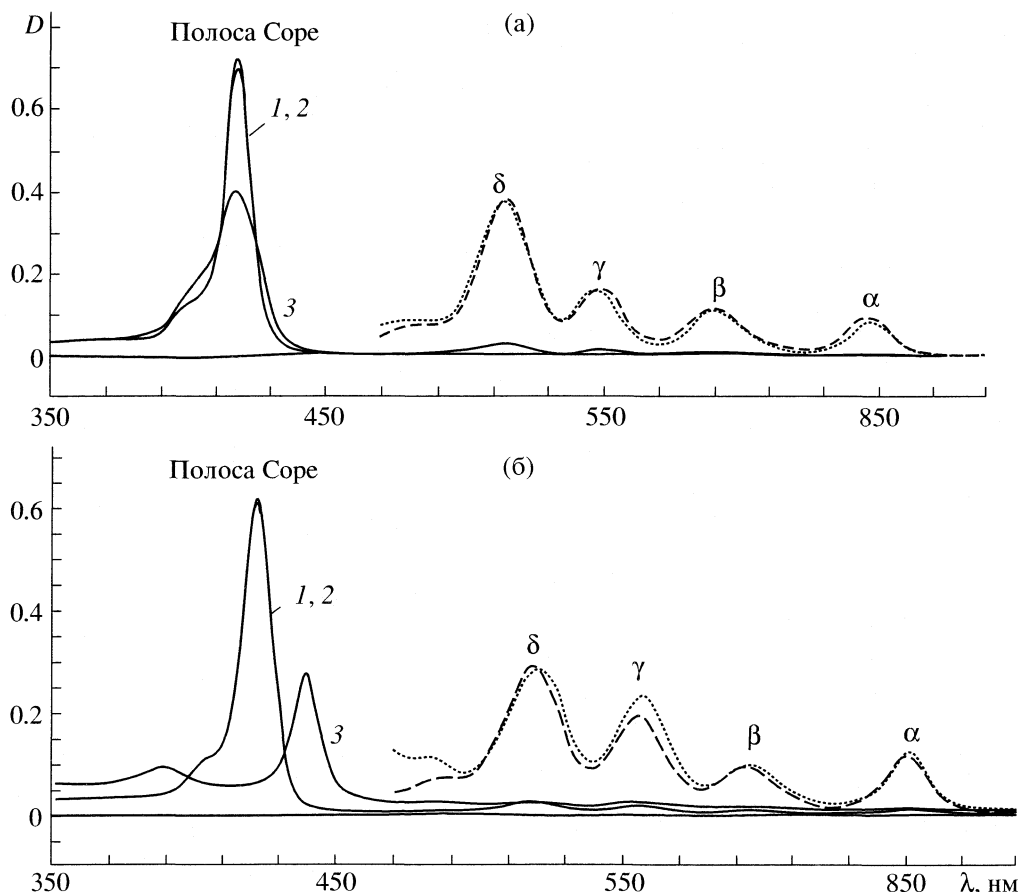


Рис. 1. ЭСП растворов ПФС (а – I, б – II, в – III, г – IV) в хлороформе (1), раствора смеси ПФС и плюроники F-127 в хлороформе (2) и системы ПФС–F-127 в воде (3) при концентрациях ПФС, равных 7.2×10^{-6} М (полоса Core) и 1.0×10^{-4} М (полосы α – δ). Концентрация F-127 составляла 5.0×10^{-4} М.

(γ) солюбилизации ПФС амфифильными полимерами определяли по электронным спектрам поглощения (ЭСП) водно-мицеллярных растворов ПФС.

Реакцию фотоокисления триптофана проводили в воде в кварцевой кювете (толщина $l = 1$ см) при освещении лампой ДРШ-1000 со светофильтром ЖС-10 (рабочий диапазон $\lambda > 380$ нм) при перемешивании реакционной смеси с использованием магнитной мешалки. Концентрация триптофана составляла $(1.25\text{--}10) \times 10^{-4}$ М. За кинетикой процесса следили по уменьшению оптической плотности полосы ($\lambda = 280$ нм) в УФ-спектре поглощения триптофана. Эффективную константу скорости фотоокисления триптофана рассчитывали согласно уравнению: $k_{\text{ef}} = \Delta c_s / (c_{\text{Ph}} c_s \Delta t)$, где c_{Ph} – концентрация солюбилизованного ПФС, c_s и Δc_s – соответственно концентрация субстрата и изменение этой концентрации при фотоокислении за время Δt . УФ спектры и ЭСП растворов снимали на спектрофотометрах Cintra-6 (GBS) и

Genesys 2 (ThermoSpectronic). Продукты окисления триптофана фиксировали методом тонко-слойной хроматографии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение степени солюбилизации ПФС молекулами F-127 и F-108

На рис. 1, 2 представлены ЭСП исследуемых ПФС в хлороформе в отсутствие и в присутствии плюроники F-127 и этих же солюбилизованных ПФС в воде. Из представленных данных следует, что в хлороформе присутствие плюроники не меняет электронных спектров поглощения I и II (рис. 1, спектры 1 и 2), характерными чертами которых (как и для всех безметалльных порфиринов этио-типа) является наличие интенсивной полосы Core ($\epsilon_{\text{max}} \sim 10^5$ л/(моль см)) на границе видимой и УФ-областей [9], а также четырех полос α – δ небольшой интенсивности ($\epsilon_{\text{max}} = 10^3\text{--}10^4$ л/(моль см)) в видимой области. В водно-мицеллярной фазе ЭСП обоих порфиринов изменялись. В случае I происходило уширение полосы Core и уменьше-

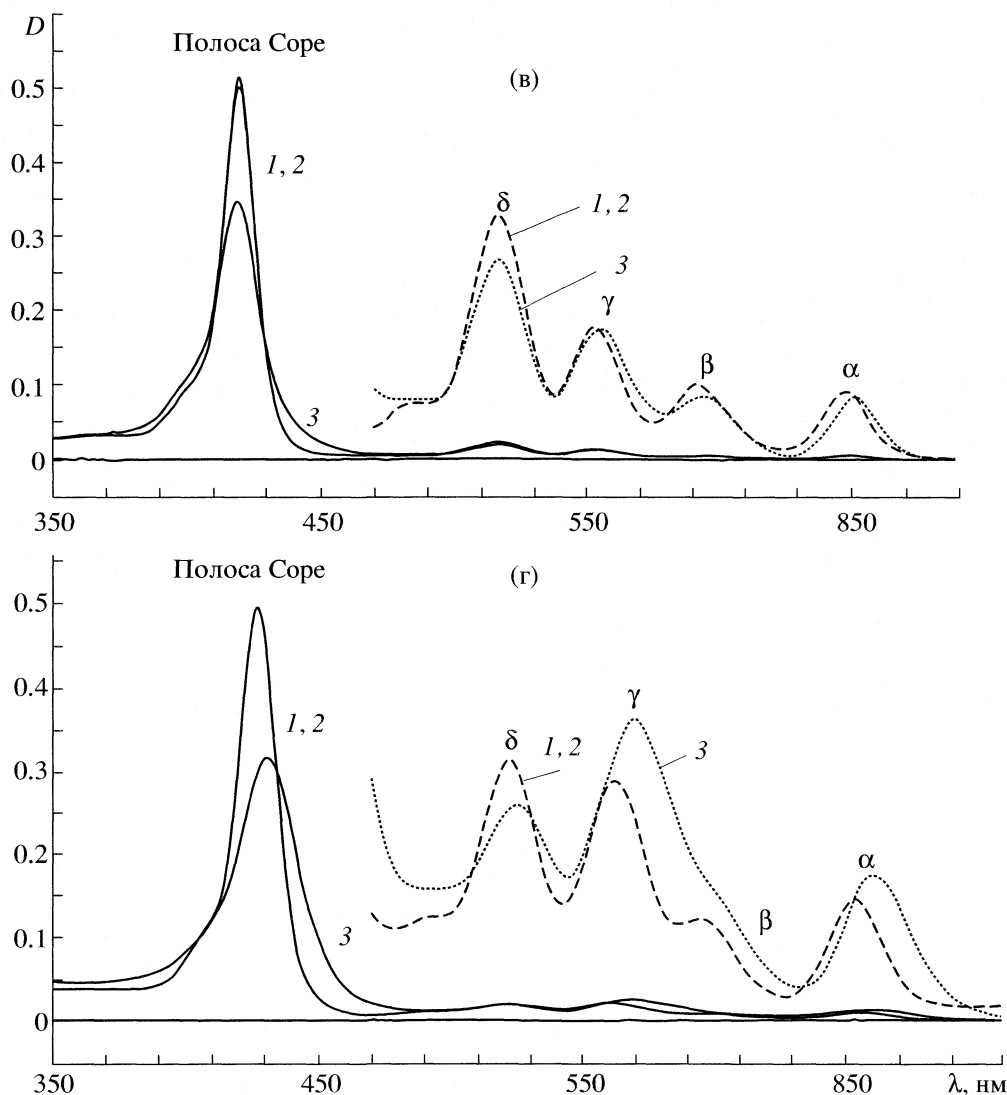


Рис. 1. Окончание.

ние ее интенсивности (гипохромный эффект) (кривая 3 на рис. 1а) при неизменности положения и интенсивности полосы δ . В ЭСП водного раствора солюбилизованного II наблюдается расщепление полосы Соре на две составляющие: более коротковолновую (389 нм) и более длинноволновую (440 нм) (кривая 3 на рис. 1б). При этом положение и интенсивность полосы δ , как и в случае ПФСИ, практически не меняется. Укажем здесь, что аналогичные изменения в ЭСП водно-мицеллярных растворов по сравнению с ЭСП хлороформных растворов наблюдались и в случае солюбилизации I и II молекулами F-108.

Данные на рис. 1 дают основание использовать полосу δ в качестве стандарта, позволяющего оценить степень γ солюбилизации I и II, определяемую как долю молекул порфирина, перешедших в водную фазу при растворении в водной среде сформированных плуроник-порфиринсодержа-

щих пленок. Параметр γ в данном случае рассчитывали как отношение оптических плотностей полосы поглощения δ в электронных спектрах водно-мицеллярного и хлороформного растворов при данной концентрации порфирина: $\gamma = D_1/D_0$, где D_1 и D_0 – соответственно оптическая плотность полосы δ в ЭСП порфирина в водно-мицеллярной фазе и хлороформе.

В то же время в водно-мицеллярных растворах аминоксодержащих тетрафенилпорфиринов – III и IV и производных протопорфирина (V и VI) в ЭСП меняются положение и интенсивность практически всех полос (рис. 1 и 2). В связи с этим степень солюбилизации для указанных порфиринов определяли, рассчитывая коэффициент экстинкции в полосе δ солюбилизованных ПФС (при полной солюбилизации порфирина).

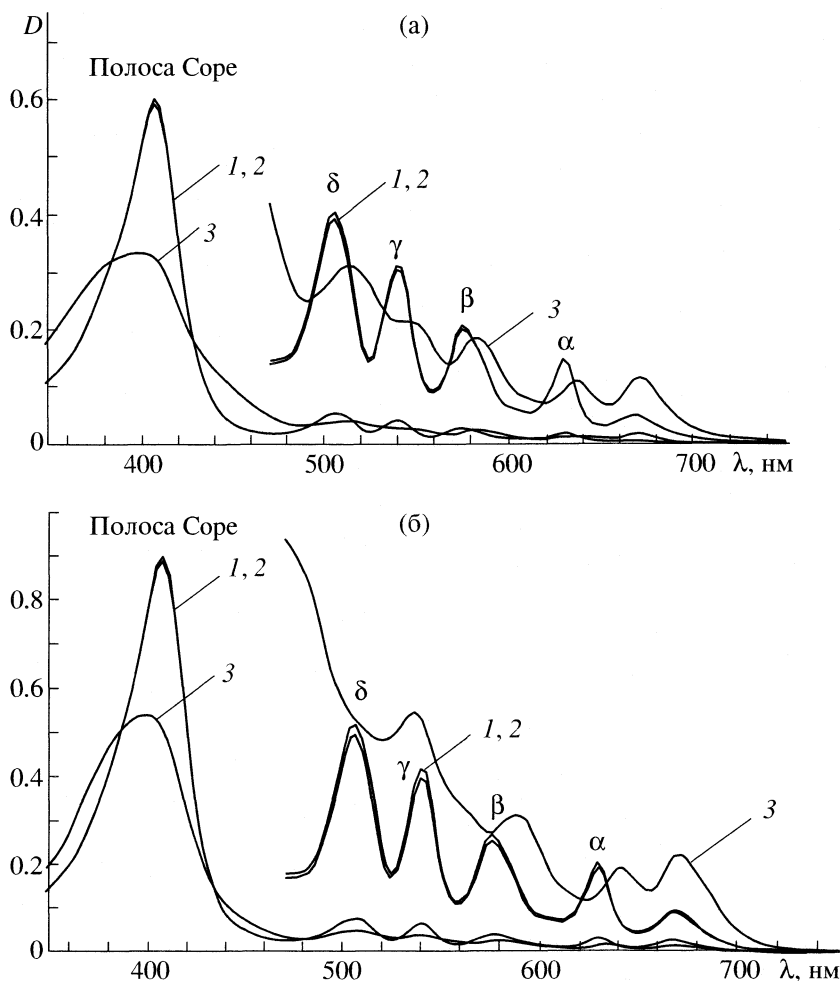


Рис. 2. ЭСП растворов ПФС (а – V, б – VI) в хлороформе (1), раствора смеси ПФС и плюроника F-127 в хлороформе (2) и системы ПФС-F-127 в воде (3) при концентрациях ПФС, равных 3.0×10^{-5} М (полоса Соре) и 2.0×10^{-4} М (полосы α – δ) и концентрации F-127, равной 5.0×10^{-4} М.

Особенности солюбилизации порфиринов разной природы

Зависимости степени солюбилизации γ от соотношения q молярных концентраций ПФС/плюроник для F-127 и F-108 приведены на рис. 3. Во всех исследуемых случаях для $\gamma(q)$ можно выделить некоторые характерные значения $q_{\max}$, при которых происходит качественное изменение этих зависимостей. При $q < q_{\max}$ в каждой системе $\gamma \sim 1$. Значения $q_{\max}$ находятся в пределах $q_{\max} \sim 0.4$ – 0.8 , определяемых природой порфирина и плюроника. В частности, для комплексов I – F-127 было найдено $q_{\max} \approx 0.6$; для комплекса I с более гидрофильным плюроником F-108 соответствующее значение $q_{\max}$ сдвигалось в сторону более высоких концентраций порфирина ($q_{\max} \approx 0.8$). В то же время при комплексообразовании плюроника с II как с более “гидрофобным” ПФС величина $q_{\max} \approx 0.5$.

С ростом q при $q > q_{\max}$ происходило падение степени солюбилизации γ до некоторых мини-

мальных значений $\gamma_{\min}$, зависящих от природы ПФС. Так, для замещенных тетрафенилпорфиринов при $q \geq q_{\max}$ солюбилизация практически не происходила, тогда как для природных порфиринов – V и VI (кривые 5 и 4 на рис. 3) даже при $q > q_{\max}$ часть молекул оставалась в солюбилизированном состоянии. Это может свидетельствовать о существовании более прочного взаимодействия в комплексе производных протопорфирина с плюроником. Действительно, в молекулах V и VI периферийные заместители, содержащие алкильные и сложноэфирные группировки, могут участвовать в дополнительном связывании с полимерной цепью. Именно этим обстоятельством можно объяснить и различия в характере зависимостей $\gamma(q)$ для производных протопорфирина и тетрафенилпорфиринов: более резкое для системы I-плюроник падение степени γ при $q > q_{\max}$, нежели это реализуется для солюбилизированных V и VI.

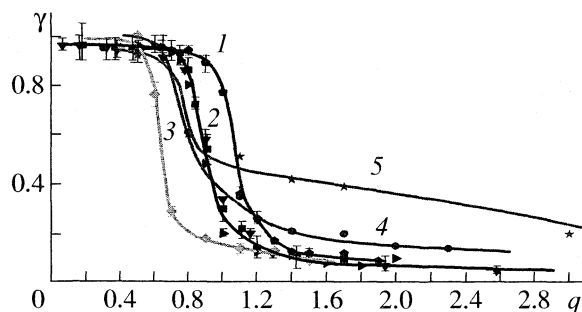


Рис. 3. Зависимости степени γ солюбилизации порфиринов амфифильными полимерами F-108 (1) и F-127 (2–5) от соотношения (q), молярных концентраций порфиринов и полимеров; 1 и 2 – I, 3 – II, 4 – VI, 5 – V.

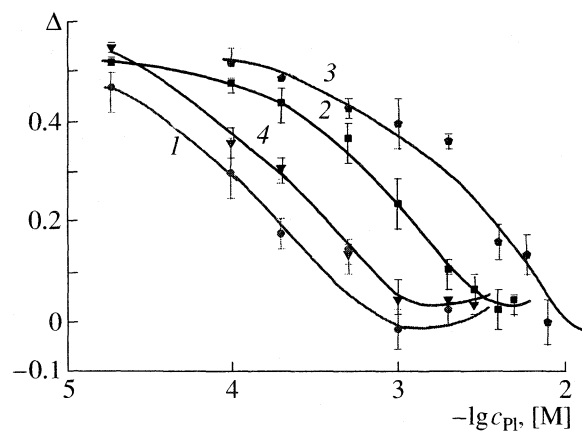


Рис. 4. Зависимости величины Δ от молярной концентрации плуроников F-127 (1–3) и F-108 (4) при концентрациях ПФС, равных 3.6×10^{-6} (1), 7.2×10^{-6} (2, 4) и 3.0×10^{-5} М (3); ПФС: 1, 2, 4 – I, 3 – V.

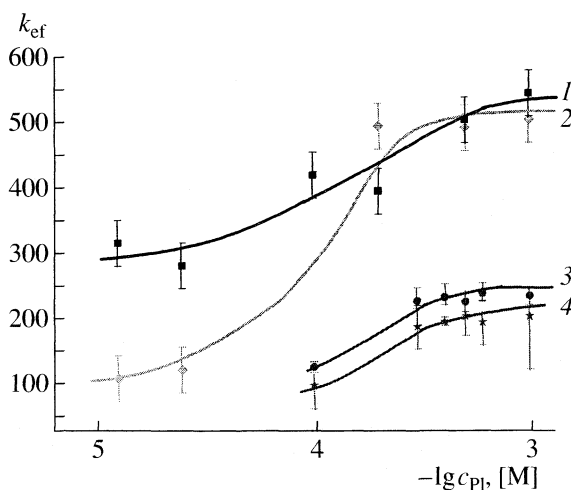


Рис. 5. Зависимости эффективной константы скорости фотоокисления триптофана в присутствии солюбилизованных порфиринов от концентрации плуроника; 1 – I, 2 – II, 3 – VI, 4 – V. Концентрации I и II равны 7.2×10^{-6} М, VI и V – 3.0×10^{-5} М, триптофана – 1.25×10^{-4} М.

Таким образом, степень солюбилизации порфиринов определяется природой плуроника и порфирина и не зависит от условий получения комплекса – исходных концентраций плуроника и порфирина, скорости испарения хлороформа, объема растворителя и т.д. Следует отметить, что падение γ с ростом q может быть также связано с характерным свойством порфиринов – способностью к образованию в водных и неводных растворах ассоциатов, размеры которых зависят от концентрации ПФС [10–12]. Очевидно, увеличение размеров порфириновых ассоциатов при возрастании концентрации ПФС может приводить к понижению степени солюбилизации порфиринов молекулами плуроника.

Об агрегации солюбилизованных порфиринов, происходящей в мицеллярной фазе, свидетельствует и гипохромный эффект – уменьшение интенсивности полосы Соре в ЭСП всех типов порфиринов в водно-мицеллярной фазе по сравнению с органической (рис. 1, 2). Ранее аналогичное уменьшение интенсивности полосы Соре наблюдали для порфиринов, солюбилизованных мицеллами, и связывало с уменьшением коэффициента экстинкции агрегатов порфиринов по сравнению с неагрегированными порфиринами [13, 14]. Для количественных оценок такого эффекта удобно ввести фактор $\Delta = 1 - D_1^S/D_0^S$, где D_1^S – оптическая плотность полосы Соре в ЭСП порфирина, солюбилизованного плурониками в водно-мицеллярной фазе, и D_0^S – соответствующая величина для порфирина в хлороформе при той же молярной концентрации.

На рис. 4 приведены зависимости Δ от концентрации плуроников F-127 и F-108 для двух концентраций I (3.6×10^{-6} и 7.2×10^{-6} М), а также от концентрации F-127 для II (3.0×10^{-5} М). Степень солюбилизации γ для I и II во всем исследованном диапазоне концентраций F-127 и F-108 составляла $\gamma \sim 0.98$ –1.0. Как следует из рис. 4, с ростом концентрации плуроников величина Δ падает, что указывает на уменьшение степени агрегации порфиринов. Степень агрегации солюбилизованного ПФС зависит, очевидно, от гидрофобности плуроника, на что указывает меньшая молярная концентрация более гидрофильного F-108 (по сравнению с F-127), при которой происходит практически полное исчезновение наблюдаемого гипохромного эффекта (т.е. исчезновение агрегатов ПФС). Это следует из сопоставления кривых 2 и 4 на рис. 4, полученных в экспериментах с ТФП. Отметим также очевидное возрастание величины концентрации плуроника F-127, при которой гипохромный эффект исчезает (падает степень агрегации ПФС) с ростом концентрации солюбилизуемого ТФП (ср. кривые 1 и 2 на рис. 4).

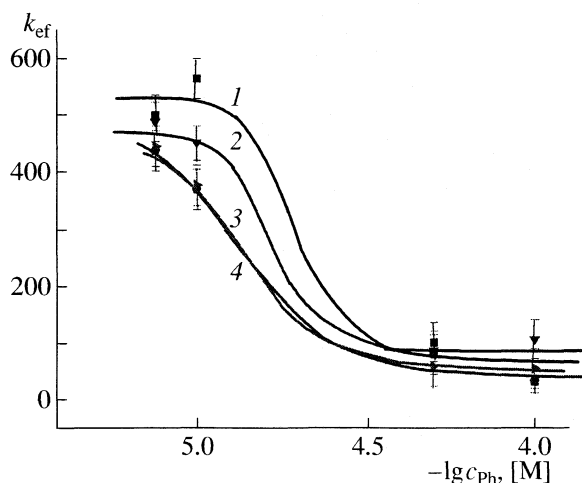


Рис. 6. Зависимости эффективной константы скорости окисления триптофана в присутствии ПФС, солюбилизованных мицеллами F-127, от концентрации порфиринов в воде. Концентрация полимера в водной фазе составляла 5.0×10^{-4} М, триптофана – 1.0×10^{-3} М; 1 – I, 2 – II, 3 – III, 4 – IV.

Каталитическая активность порфиринов, солюбилизованных мицеллами F-127, в фотоокислении триптофана

На рис. 5 приведены зависимости эффективной константы скорости k_{ef} фотоокисления триптофана от концентрации c_{Pl} плуроника F-127 в присутствии солюбилизованных порфиринов. Видно, что возрастание константы скорости окисления триптофана в присутствии всех типов ПФС происходит при увеличении концентрации c_{Pl} в том же диапазоне концентраций плуроника, где наблюдалось уменьшение Δ (рис. 4), и может быть обусловлено диссоциацией агрегатов солюбилизованных ПФС, обладающих меньшей активностью в каталитических процессах по сравнению с солюбилизованными мономерными молекулами [15]. Это подтверждается и данными рис. 6, свидетельствующими, что с увеличением концентрации порфиринов (при полной их солюбилизации, $\gamma \sim 1$) величина k_{ef} уменьшается.

Таким образом, солюбилизация гидрофобных ПФС плурониками существенно расширяет возможности получения высокоэффективных водорастворимых фотосенсибилизаторов, в том числе для использования при фотодинамической терапии опухолей.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (грант 2280) и РФФИ (04-03-32687), а также ОХНМ РАН (Госконтракт 10002-251 (04/125-121/200404-032)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batrakova E.V., Dorodnych T.Y., Klinskii E.Y. et al. // Br. J. Cancer. 1996. V. 74. P. 1545.
2. Dairou J., Vever-Bizet C., Brault D. // Photochem. Photobiol. 2002. V. 75. P. 229.
3. Bonnett R. // Pharmacol. 1999. V. 1. P. 1.
4. Morgan J., Oseroff A.R. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2001. V. 49. P. 71.
5. Миронов А.Ф. // Успехи химии порфиринов. Т.1. Санкт-Петербург: НИИ Химии СПбГУ, 1997. С. 357.
6. Ларкина Е.А., Лузгина В.Н., Евстигнеева Р.П. // Биоорг. химия. 2002. Т. 28. № 4. С. 357.
7. Alexandridis P., Holzwarth J.F., Hatton T.A. // Macromolecules. 1994. 27. P. 2414.
8. Nagarajan R. // Colloid and Surfaces B: Biointerfaces. 1999. V. 16. P. 55.
9. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: Структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
10. Udaltsov A.V., Kazarin L.A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1999. V. 121. P. 169.
11. Snyder R.V., La Mar G.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. №22. P. 7178.
12. Van-Esch J.H., Feiters M.C., Peters A.M., Nolte R.J.M. // J. Phys. Soc. 1994. V. 98. P. 5541.
13. Guo L., Liang Y. // Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2003. V. 59. Issue 2. P. 219.
14. Vilaplana R.A., Gonzalez-Villchez F. // Inorganica Chimica Acta. 2002. V. 339. P. 129134.
15. Ениколопян Н.С., Соловьева А.Б. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2289.

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОХИМИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА НИКЕЛЯ(II) С DL- α -АЛАНИЛ-DL-ВАЛИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2006 г. **В. П. Васильев**, Л. А. Кочергина, О. Н. Крутова, Д. В. Крутов

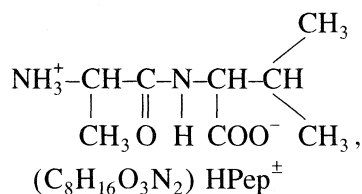
Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 16.12.2004 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты процессов образования комплексов в системе DL- α -аланил-DL-валин – ион никеля(II) в водном растворе при значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 (фоновый электролит KNO₃) и температуре 298.15 К. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики реакций образования аланил-валинатных комплексов никеля.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран дипептид DL- α -аланил-DL-валин:



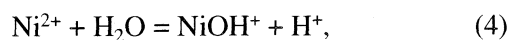
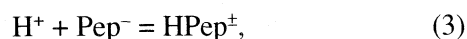
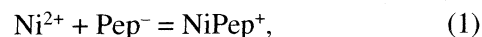
молекула которого построена из двух алифатических аминокислот. В литературе имеются надежные данные о константах образования комплексов иона никеля(II) с дипептидом [1, 2]. Анализ работ [1, 2] показал, что наиболее вероятными значениями термодинамических констант устойчивости при 298.15 К являются: $\lg \beta_1^0 = 4.42 \pm 0.03$ и $\lg \beta_2^0 = 8.08 \pm 0.04$. Значения энтальпий образования комплексов никеля с DL- α -аланил-DL-валином в литературе отсутствуют. Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение тепловых эффектов комплексообразования DL- α -аланил-DL-валина с ионом никеля(II) при температуре 298.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0 и 1.5 (на фоне нитрата калия) и расчет стандартных термодинамических характеристик изучаемых реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали DL- α -аланил-DL-валин марки “хроматографически гомогенный” фирмы “Reanal”. Содержание основного вещества в препарате по результатам потенциометрического титрования в среде ледяной уксусной кислоты составило 99.9%. Препарат использовали без дополнительной очистки. Перед использованием кристаллический пептид высушивали при 353 К до постоянной массы. Титрованный раствор КОН ($c_{\text{KOH}} = 0.4$ моль/л) готовили из реактива марки

“х.ч.” по стандартной методике [3]. Раствор калиевой соли DL- α -аланил-DL-валина заданной концентрации готовился растворением точной навески кристаллического дипептида в титрованном растворе гидроксида калия. Для создания ионной силы использовали нитрат калия, перекристаллизованный из бидистиллята [4].

При взаимодействии растворов, содержащих ион никеля(II) и DL- α -аланил-DL-валин, в калориметре возможно протекание следующих процессов



Расчет равновесного ионного состава растворов для каждого калориметрического опыта проводили с использованием программы “RRSU” [5] с учетом протекания процессов (1)–(5). На основании результатов расчета строили зависимости равновесной концентрации частиц в растворе от pH (рис. 1), при различных соотношениях металл : лиганд. Поскольку константы образования комплексов NiPer⁺ и NiPer₂ различаются менее чем на четыре порядка, то провести независимое определение тепловых эффектов образования комплексов DL- α -аланил-DL-валина с ионом никеля(II) не представляется возможным. Основная цель оптимизации условий калориметрического определения тепловых эффектов образования комплексов – выделение таких областей pH и таких соотношений металл : лиганд, при которых выход изучаемого соединения был бы максимальным, а доли других процессов были бы минимальными.

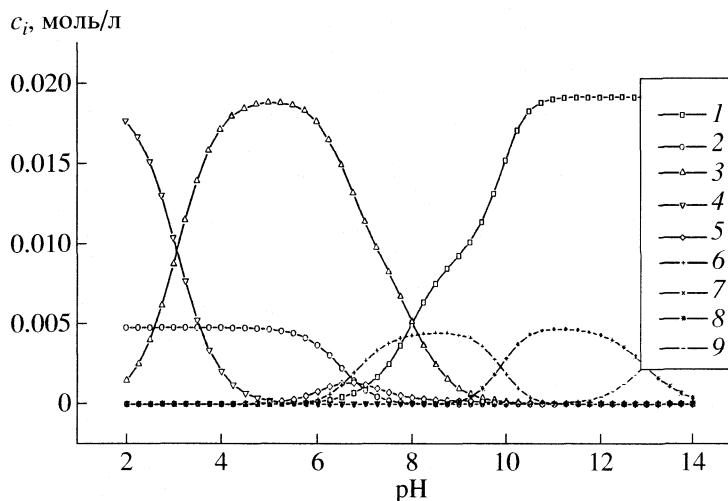


Рис. 1. Диаграмма равновесий в системе никель–DL-α-аланил-DL-валин (1 : 4) при 298.15 К; 1 – L^- , 2 – Ni^{2+} , 3 – HL , 4 – H_2L^+ , 5 – NiL^+ , 6 – NiL_2 , 7 – $NiOH^+$, 8 – $Ni(OH)_2$, 9 – $Ni(OH)_3^-$.

С целью определения энтальпий реакций комплексообразования использовали следующую методику. В калориметрический стакан помещали раствор нитрата никеля(II) (с концентрацией 0.004798 моль/л) объемом 40.02 мл с заданным значением ионной силы. В ампуле находился раствор КРер (исходной концентрации 0.41152 моль/кг). Были также измерены теплоты разведения КРер в растворах фонового электролита. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата калия. Величину рН контролировали рН-метром 340. Совпадение расчетных и экспериментальных значений рН свидетельствовало о правильности выбора концентрационных условий проведения калориметрического эксперимента.

Экспериментально измеряли суммарные тепловые эффекты процессов образования комплексных частиц в системе никель(II) – DL-α-аланил-DL-валин. На основании полученного массива данных рассчитывали теплоты реакций комплексообразования, удовлетворяющие минимуму функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\Delta_r H_i^{\text{эксп}} - \Delta_r H_i^{\text{расч}}) \omega_i^2 \longrightarrow \min. \quad (6)$$

Здесь $\Delta_r H_i^{\text{эксп}}$ – экспериментально измеренные тепловые эффекты; $\Delta_r H_i^{\text{расч}}$ – тепловые эффекты, рассчитанные по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_i^{\text{расч}} = & (\Delta[НРер^+]\Delta_r H_3 + \Delta[NiРер^+]\Delta_r H_1 + \\ & + \Delta[NiРер_2]\Delta_r H_2 + \Delta[NiOH^+]\Delta_r H_4 + \\ & + \Delta[OH^-]\Delta_r H_w), \end{aligned} \quad (7)$$

где $\Delta[NiРер^+]$, $\Delta[NiРер_2]$, $\Delta[NiOH^+]$ и $\Delta[НРер^+]$ – разность конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц; $\Delta_r H_1$ и $\Delta_r H_2$ – тепловые эффекты (кДж/моль) процессов образования частиц $NiРер^+$ и $NiРер_2$ соответственно; $\Delta_r H_3$ – тепловой эффект (кДж/моль) протонирования анионной частицы DL-α-аланил-DL-валина; n – число опытов; ω_i – весовой множитель, определяемый по соотношению:

$$\omega_i = A/\sigma_i^2, \quad (8)$$

где A – произвольное число, позволяющее выбрать удобное для расчета значение ω_i ; σ_i^2 – дисперсия $\Delta_r H_i^{\text{эксп}}$.

Расчет энтальпий образования комплексов никеля(II) с DL-α-аланил-DL-валином выполняли по программе “HEAT”, алгоритм которой описан в работе [5]. По экспериментальным данным рассчитывали среднеарифметические значения ΔH (по результатам трех опытов). Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95.

Стандартные тепловые эффекты реакций комплексообразования находили графической экстраполяцией величин, полученных при различных значениях I , к нулевой ионной силе раствора по уравнению с одним индивидуальным параметром [6]:

Таблица 1. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (концентрация 0.004798 моль/л раствора) с растворами КРер (исходной концентрации 0.41152 моль/кг раствора) при 298 К

$m_{\text{КРер}}, \text{ г}$	$c_{\text{H}}^0 \times 10^{-5},$ моль/л	$c_{\text{Рер}}^0 \times 10^{-3},$ моль/л	$c_{\text{Ni}}^0 \times 10^{-3},$ моль/л	$-\Delta_{\text{mix}}H$
<i>I</i> = 0.5				
0.10873	1.3770	1.1322		20.00 ± 0.20
0.10370	1.3137	1.0798	4.7980	20.41 ± 0.27
0.10520	1.3327	1.0954		20.22 ± 0.25
0.20000	2.5337	2.0826		21.01 ± 0.19
0.20350	2.5780	2.1191	4.7880	21.22 ± 0.28
0.20675	2.6192	2.15294		21.16 ± 0.20
0.30025	3.8037	3.1265		22.45 ± 0.25
0.31015	3.9291	3.2296	4.7860	22.12 ± 0.23
0.30975	3.9241	3.2255		22.51 ± 0.20
0.40725	5.1593	4.2408		23.12 ± 0.20
0.40525	5.1339	4.2199	4.7882	23.44 ± 0.25
0.41625	5.2317	4.3345		23.16 ± 0.22
<i>I</i> = 1.0				
0.10275	1.3017	1.0699		21.0 ± 0.25
0.10612	1.3443	1.1050	4.8020	21.62 ± 0.27
0.11521	1.4595	1.1997		21.01 ± 0.22
0.21540	2.7288	2.2430		22.52 ± 0.15
0.22640	2.8681	2.3575	4.7860	22.31 ± 0.28
0.21375	2.7079	2.2258		22.12 ± 0.20
0.33520	4.2465	3.4905		23.80 ± 0.25
0.32220	4.0818	3.3551	4.7850	23.46 ± 0.23
0.33410	4.2326	3.4790		23.20 ± 0.21
0.41200	5.2194	4.2902		24.42 ± 0.25
0.40050	5.0738	4.1705	4.7782	24.35 ± 0.29
0.40025	5.0706	4.1679		24.80 ± 0.28
0.10100	1.2795	1.0517		22.4 ± 0.22
<i>I</i> = 1.5				
0.10115	1.2814	1.1053	4.8020	22.40 ± 0.27
0.10620	1.3454	1.1058		22.11 ± 0.32
0.20053	2.5404	2.0882		23.22 ± 0.25
0.21150	2.6794	2.2024	4.7760	23.13 ± 0.28
0.21050	2.2667	2.1919		23.00 ± 0.30
0.30050	3.8069	3.1500		24.40 ± 0.35
0.30250	3.8322	3.1291	4.7850	24.20 ± 0.23
0.30160	3.8208	3.1406		24.1 ± 0.21
0.41500	5.2574	4.3215		25.25 ± 0.25
0.40025	5.0706	4.1679	4.7782	25.04 ± 0.29
0.40175	5.0706	4.18354		25.14 ± 0.28

$$\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (9)$$

где ΔH и ΔH° – изменение энтальпии в процессе комплексообразования при конечном значении ионной силы и при $I = 0$ соответственно; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; b – эмпирический коэффициент.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлен пример графической экстраполяции тепловых эффектов образования комплексов иона никеля(II) с DL- α -аланил-DL-валином по уравнению (9) с одним индивидуальным параметром. Как можно видеть, точки удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ординат тепловые эффекты образования комплексов никеля(II) с DL- α -аланил-DL-валином при нулевой ионной силе раствора. Оптимальное положение прямых найдено по МНК. Стандартные тепловые эффекты реакций комплексообразования в исследованной системе приведены в табл. 2.

Полученные данные по термодинамическим характеристикам реакций образования комплексов NiPer^+ и NiPer_2 позволяют оценить изменение энтальпии, ΔG и ΔS для процесса



Рассчитанные значения термодинамических параметров также приведены в табл. 2. Определенные в настоящей работе стандартные тепловые эффекты реакций образования никелевых комплексов с пептидом и стандартные энтальпии образования иона никеля(II) и депротонированного аниона пептида в водном растворе позволяют рассчитать стандартные энтальпии образования комплексов никеля(II) с DL- α -аланил-DL-валином. Стандартные энтальпии образования частиц NiPer^+ и NiPer_2 (-878.4 ± 2.5 и -1700.2 ± 2.5 кДж/моль) в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении были вычислены по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{NiPer}_n, \text{ р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{Ni}^{2+}, \text{ р-р}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) + \\ + n\Delta_f H^\circ(\text{Per}^-, \text{ р-р}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) + \Delta H_{\beta_n}^\circ(298.15 \text{ К}), \end{aligned}$$

где $\Delta H_{\beta_n}^\circ(298.15 \text{ К})$ – стандартные тепловые эффекты реакций образования пептидных комплексов никеля(II) NiPer^+ и NiPer соответственно. Величина $\Delta_f H^\circ(\text{Ni}^{2+}, \text{ р-р}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) = -52.17 \pm 0.38$ кДж/моль принята по данным [7, 8]. Значение стандартной энтальпии образования депротонированного аниона DL- α -аланил-DL-валина $\Delta_f H^\circ(\text{Per}^-, \text{ р-р}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К})$ было определено

Таблица 2. Термодинамические характеристики процессов образования комплексов NiPer^+ , NiPer_2

Процесс	I	$\lg \beta$	$-\Delta_{\text{comp}}G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{comp}}H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{\text{comp}}S^\circ$, Дж/(моль К)
(1)	0	3.98 ± 0.06	22.72 ± 0.29	12.47 ± 0.25	34.4 ± 1.3
	0.5	3.30 ± 0.05	18.84 ± 0.30	14.83 ± 0.22	13.5 ± 1.3
	1.0	3.20 ± 0.06	18.26 ± 0.29	15.98 ± 0.27	7.6 ± 1.3
	1.5	3.14 ± 0.06	17.92 ± 0.29	17.34 ± 0.28	1.9 ± 1.3
(10)	0	3.44	19.63	8.05	38.8
(2)	0	7.42 ± 0.06	42.35 ± 0.29	20.52 ± 0.24	73.2 ± 1.4
	0.5	6.41 ± 0.05	35.04 ± 0.30	25.46 ± 0.26	32.1 ± 1.4
	1.0	6.25 ± 0.06	35.67 ± 0.29	29.98 ± 0.25	19.1 ± 1.4
	1.5	6.16 ± 0.06	35.16 ± 0.29	31.83 ± 0.23	11.1 ± 1.4

нами в работе [9]. Стандартные термодинамические характеристики образования комплексных соединений никеля(II) с DL- α -аланил-DL-валином получены в настоящей работе впервые (табл. 2).

Для анализа данных по термодинамике реакций комплексообразования с биолигандами оказывается полезным подход, основанный на представлениях Герни, подробно описанный в работе [10]. Изменение энтальпии можно представить в виде суммы температурно-зависимого ($\Delta_f H_3$) и температурно-независимого ($\Delta_f H_{\text{нз}}$) слагаемых:

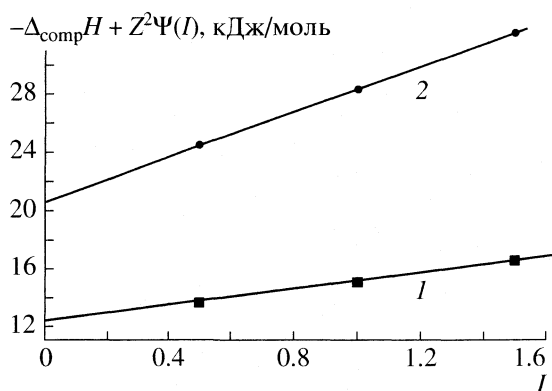
$$\Delta_f H = \Delta_f H_3 + \Delta_f H_{\text{нз}}.$$

Для процессов комплексообразования иона никеля(II) с DL- α -аланил-DL-валином характерно то, что последовательному присоединению каждого из лигандов соответствуют практически одинаковые

величины $\Delta_f H_3$, $\Delta_f G_3$. Экзотермичность всех изученных процессов комплексообразования возрастает с ростом ионной силы раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.В., Борисова А.П., Савич И.А., Спицын В.И. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 192. № 3. С. 574.
2. Петров И.В., Набоков В.С., Жаданов В.В. и др. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 2208.
3. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
4. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974.
5. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. 1985. С. 219.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
7. Васильев В.П., Васильева В.Н., Дмитриева Н.Г., Кокурин Н.И. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. Вып. 5. С. 1123.
8. Васильев В.П., Дмитриева Н.Г., Васильева В.Н., Яшкова В.И. // Там же. 1986. Т. 31. Вып. 12. С. 3044.
9. Кочергина Л.А., Волков А.В., Крутова О.Н. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 1–4.
10. Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 1. С. 3.


Рис. 2. Графическая экстраполяция тепловых эффектов образования комплексов NiPer^+ (1) и NiPer_2 (2).

УДК 543.878

МЕХАНИЗМ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2006 г. С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений, Менделеево Московской области

Поступила в редакцию 09.02.2005 г.

Из экспериментальных данных по сжимаемости фаз высокого давления ионных кристаллов вычислены энергии сжатия, соответствующие атомизации этих веществ. Установлено, что межатомные расстояния при таком сжатии вещества равны сумме радиусов катионов металлов и ковалентных радиусов неметаллов. Обсуждены механизмы и источники делокализованных электронов при металлизации ионных кристаллов.

Поведению вещества под давлением посвящена многочисленная литература, в которой описаны полиморфные превращения и свойства фаз высокого давления. Конечным результатом таких превращений является переход любого тела в металлическое состояние, о котором судят по уменьшению до нулевого значения ширины запрещенной зоны. Теоретический расчет давлений металлизации представляет собой сложную квантово-механическую задачу, но приближенную оценку таких характеристик можно осуществить на основе простых кристаллохимических представлений.

В [1] обращено внимание на тот факт, что энергии диссоциации (прочности) связи соответствуют две точки на потенциальной кривой – на расстоянии, большем равновесного (термическая диссоциация), и меньшем (диссоциация под давлением), когда силы отталкивания сближающихся атомов превышают силы их сцепления. Оценки показали, что энергия сжатия, равная теплоте диссоциации связи, соответствует давлению металлизации вещества [2]. В работе [3] было показано, что при этом в ряде кристаллических соединений типа $A^I B^{VII}$ и $A^{II} B^{VI}$ межатомные расстояния оказались равными сумме радиусов катионов M^+ или M^{2+} и нормальных ковалентных радиусов галогенов или кислорода и халькогенов. Настоящая работа посвящена расширению базы данных для таких оценок и выяснению механизма металлизации в рамках кристаллохимического подхода.

Сжатие ионных кристаллов

Работу сжатия будем вычислять по формуле:

$$W_c = 9V_0 B_0 / \eta^2 \{ [\eta(1-x) - 1] \exp[\eta(1-x)] + 1 \}, \quad (1)$$

полученной интегрированием универсального уравнения Вине [4]:

$$p(x) = 3B_0[(1-x)/x^2] \exp[\eta(1-x)], \quad (2)$$

где p – давление, V_0 – исходный и V – конечный молярные объемы, $x = (V/V_0)^{1/3}$, B_0 – объемный модуль упругости, $B'_0 = \partial B_0 / \partial p$ и $\eta = 1.5(B'_0 - 1)$. Если p и B_0 выражено в ГПа, V – в $\text{см}^3/\text{моль}$, то W_c – в кДж/моль.

Очевидно, что не вся W_c идет на изменение потенциальной энергии тела (прочности связей), а только часть, которую для нормальных термодинамических условий можно оценить, сравнив энергию атомизации (E_a) кристалла и работу сжатия $B_0 V_0$: $\Phi = E_a / B_0 V_0$. Примем, что этот “коэффициент полезного действия” будет сохраняться при любых давлениях. Тогда задача сведется к вычислению степени сжатия x , при которой W_c , умноженная на Φ , станет равной E_a . Заметим, что объектами таких расчетов должны явиться фазы высокого давления (ФВД) рассматриваемых веществ, дальнейшее сжатие которых приводило бы к изменению электронной, а не атомной структуры.

В табл. 1 приведены свойства ФВД ионных кристаллов MX по данным [5] и оригинальных работ, когда соответствующие характеристики отсутствуют в этой книге. Так, свойства галогенидов калия, рубидия и цезия взяты из [6–10], NaF и NaCl [11], CuBr [12], AgF [13], BeTe [14], MgTe [15], CaO [16], CaS , CaSe [17], CaTe , SrTe [18], SrO [19], SrS [20], SrSe [21], ZnO [22], ZnS [23], ZnSe [24], CdO [25], MnO [26], ThO_2 и UO_2 [27], BN [28]. Там же приведены межатомные расстояния ФВД при нормальном давлении (d_0), результаты вычислений длин связей при кристаллическом давлении $d_p = x d_0$. В табл. 2 приведены аналогичные данные для соединений типа $M_n X_m$.

Таблица 1. Свойства фаз высокого давления МХ и радиусы катионов

МХ	V_o , см ³	B_o , ГПа	B'_o	E_a , кДж	d_o , Å	d_p , Å	$r_{M^{+}}$, Å
LiF	9.826	73.0	5.2	855	2.013	1.456	0.75
NaF	12.15	103	4.0	763	2.358	1.661	0.95
NaCl	19.82	121	4.0	640	2.775	2.002	1.01
KF	19.85	37.0	5.4	726	2.777	2.061	1.35
KCl	32.5	21.8	4.6	647	3.276	2.336	1.38
KBr	38.4	14.1	4.9	595	3.445	2.487	1.35
KI	49.0	12.0	4.8	528	3.753	2.730	1.40
RbCl	36.6	17.6	5.2	644	3.406	2.512	1.52
RbBr	42.15	14.8	5.8	591	3.569	2.680	1.54
RbI	52.6	12.3	5.2	517	3.842	2.834	1.50
CsCl	42.05	18.2	5.4	641	3.566	2.647	1.66
CsBr	47.72	15.7	5.4	594	3.720	2.761	1.62
CsI	57.40	12.3	5.6	530	3.956	2.954	1.62
CuBr	24.5	84	4.0	552	2.73	1.923	0.78
AgF	15.4	110	(5.2)	569	2.55	1.881	1.17
TlCl	34.15	23.5	5.3	508	3.327	2.462	1.47
TlBr	37.85	21.6	5.4	467	3.443	2.556	1.42
BeO	8.121	249	4.5	1182	1.636	1.177	0.45
BeTe	22.5	67	4	667	2.66	1.873	0.47
MgO	11.24	163	4.1	998	2.106	1.490	0.76
MgTe	31.05	60.6	4.1	571	2.962	2.096	0.70
CaO	14.8	130	3.5	1062	2.52	1.73	1.00
CaS	24.9	64	4.2	937	3.00	2.12	1.09
CaSe	28.4	51	4.2	770	3.13	2.22	1.03
CaTe	33.45	49.5	4.3	687	3.30	2.355	0.96
SrO	16.88	160	4	1004	2.631	1.861	1.13
SrS	28.30	68.2	4.5	913	3.125	2.248	1.22
SrSe	32.22	46.5	4.5	784	3.263	2.348	1.16
SrTe	38.95	46.4	4.5	691	3.475	2.500	1.10
BaO	24.0	33.2	6.0	979	2.96	2.19	1.46
BaS	35.6	21.4	7.8	917	3.37	2.61	1.42
BaTe	46.84	27.5	4.6	711	3.70	2.67	1.27
ZnO	11.83	202.5	3.54	730	2.141	1.474	0.74
ZnS	19.0	117.6	4	614	2.51	1.768	0.74
ZnSe	22.9	54	5.5	548	2.67	1.988	0.80
CdO	14.1	169	4.66	619	2.477	1.793	1.06
CdSe	26.25	74	4.9	480	2.793	2.039	0.85
CdTe	33.14	68.7	5.1	401	3.019	2.220	0.82
PbS	28.95	189	4.8	573	3.15	2.29	1.26
PbSe	31.4	197	5.0	515	3.235	2.34	1.15
PbTe	37.8	38.1	5.4	467	3.44	2.55	1.15
MnO	12.2	151.6	3.7	918	2.36	1.64	0.91
BN	7.12	377	4.1	1287	1.566	1.108	0.38
AlN	9.956	304	3.9	1113	2.022	1.418	0.69

Таблица 2. Свойства фаз высокого давления M_nX_m и радиусы катионов

M_nX_m	V_0 , см ³	B_0 , ГПа	B'_0	E_a , кДж	d_0 , Å	d_p , Å	r_{M^+} , Å
Al ₂ O ₃	25.49	252	4.1	1676	1.911	1.299	0.57
Sc ₂ O ₃	35.32	197	4	1909	2.09	1.472	0.74
Y ₂ O ₃	44.83	168	4.1	1905	2.27	1.606	0.88
C r ₂ O ₃	29.12	232	4	1140	1.995	1.405	0.67
Mn ₂ O ₃	31.36	166.6	4	959	1.97	1.388	0.66
Fe ₂ O ₃	30.71	227	3.5	824	2.03	1.394	0.66
CaF ₂	24.54	85.7	5.1	1226	2.365	1.739	1.03
SrF ₂	29.37	71.3	4.8	1217	2.511	1.827	1.12
BaF ₂	35.81	57.6	5.0	1209	2.683	1.966	1.26
BaCl ₂	52.02	47.2	7.4	858.6	3.17	2.472	1.48
CdF ₂	23.55	106	6.1	700.4	2.333	1.766	1.06
PbF ₂	31.49	66	7	677.0	2.570	1.988	1.28
PbCl ₂	47.08	31	4.9	359.4	3.14	2.292	1.30
ThO ₂	26.41	195.3	5.4	1226	2.424	1.800	1.07
UO ₂	24.64	207	4.5	1085	2.368	1.704	0.97
ZrO ₂	21.86	212	8	1084	2.276	1.795	1.06
HfO ₂	20.29	284	5	1145	2.22	1.627	0.90
RuO ₂	17.32	270	4	305.0	2.106	1.483	0.75

Таблица 3. Сравнение радиусов катионов (Å) при высоких давлениях (R_p) и кристаллохимических значений ($R_{КХ}$) для нормальных термодинамических условий

Катион	R_p	$R_{КХ}$	Катион	R_p	$R_{КХ}$	Катион	R_p	$R_{КХ}$
Li ⁺	0.75	0.76	Mg ²⁺	0.70	0.72	Sc ³⁺	0.74	0.74
Na ⁺	0.98	1.02	Ca ²⁺	1.03	1.00	Y ³⁺	0.88	0.90
K ⁺	1.37	1.38	Sr ²⁺	1.15	1.18	Cr ³⁺	0.67	0.62
Rb ⁺	1.52	1.52	Ba ²⁺	1.38	1.35	Mn ³⁺	0.66	0.64
Cs ⁺	1.63	1.67	Zn ²⁺	0.76	0.74	Fe ³⁺	0.66	0.64
Cu ⁺	0.78	0.77	Cd ²⁺	0.95	0.95	Th ⁴⁺	1.07	1.05
Ag ⁺	1.17	1.15	Pb ²⁺	1.23	1.19	U ⁴⁺	0.97	1.00
Tl ⁺	1.44	1.50	B ³⁺	0.38	0.27	Zr ⁴⁺	1.06	0.84
Be ²⁺	0.47	0.45	Al ³⁺	0.63	0.54	Hf ⁴⁺	0.90	0.83

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные в табл. 1 и 2 межатомные расстояния в предельно сжатых ионных кристаллах близки к сумме радиусов соответствующих катионов и нормальных ковалентных радиусов неметаллов [5]. В табл. 3 усредненные ионные радиусы, вычисленные из сжимаемости соединений MX и M_nX_m , сопоставлены с кристаллохимическими радиусами катионов в системе Шэннона–Прюита [29]. Совпадение этих данных настолько хорошее, что описанный прием вычисления радиусов катионов может служить независимым методом определения ионных радиусов.

Этот результат формально говорит о том, что при сжатии кристаллов давлениями, при которых энергии сжатия и атомизации вещества совпадают, химическая связь разрушается за счет “выдавливания” электронов из металлов. Структура вещества при критических давлениях соответствует общепринятому представлению металлов в виде системы катионов, окруженных электронным газом. Отличие металлизированных ионных кристаллов от чистых металлов состоит в том, что в кристаллических структурах соединений имеется еще подрешетка нейтральных атомов неметаллов.

Вообще говоря, расхождение зарядов участников химической связи давно известно на ряде примеров. Классическим является случай TiO, электронная структура которого представляет собой комбинацию ионов Ti^{4+} и O^{2-} и двух делокализованных электронов. Изучение распределения электронной плотности в MgH_2 показало, что заряд Mg равен $+1.91e$, а H только $-0.26e$ [30].

Тривиальный вывод, что источником “металлических” электронов является металл основан на предположении ковалентной связи в кристаллических соединениях при высоких давлениях. Вместе с тем, известны экспериментальные данные об увеличении ионности связи под давлением в SiO_2 [31], ZnS , $GaAs$ [32], AlN [33]. В этом случае при сжатии ионного кристалла электрон будет “выдавливаться” из аниона, что представляется вполне логичным, так как сродство к электрону галогенов и халькогенов значительно меньше, чем потенциалы ионизации металлов.

Близость структуры катионной подрешетки в чистых металлах и их соединениях (см. [34, 35]) позволило представить образование MX как внедрение X в пустоты структуры металла и присоединение к ним электронов, о чем свидетельствует факт близости теплоты образования соединения MX и сродства к электрону X [3]. Тогда вполне логичным является и противоположный процесс – распад соединения под давлением на катионы и нейтральные атомы неметаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бацанов С.С. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 320.
2. Бацанов С.С. // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 2243.
3. Бацанов С.С. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 2. С. 318.
4. Vine P., Rose J.H., Smith J.R. // J. Phys. Cond. Matter. 1989. V. 1. № 11. P. 1941.
5. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. Диалог–МГУ, 2000.
6. Vohra Y.K., Brister K., Weir S. et al. // Science. 1986. V. 231. № 6. P. 1136.
7. Campbell A.J., Heinz D.L. // J. Geophys. Res. 1994. V. B99. № 6. P. 11765.
8. Köhler U., Johannsen P.G., Holzapfel W.B. // J. Phys. Cond. Matter. 1997. V. 9. № 26. P. 5581.
9. Hofmeister A.M. // Phys. Rev. 1997. V. B56. № 10. P. 5835.
10. Sato-Sorensen Y. // J. Geophys. Res. 1983. V. B88. № 4. P. 3543.
11. Walker D., Cranswick L.M.D., Verma P.K. et al. // Amer. Miner. 2002. V. 87. № 9. P. 805.
12. Hull S., Keen D.A. // Phys. Rev. 1994. V. B50. № 9. P. 5868.
13. Hull S., Berastegui P. // J. Phys. Cond. Matter. 1998. V. 10. № 36. P. 7945.
14. Luo H., Ghandehari K., Greene R.G. et al. // Phys. Rev. 1995. V. B52. № 10. P. 7058.
15. Li T., Luo H., Greene R., Ruoff A.L. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 26. P. 5232.
16. Richet P., Mao H.-K., Bell P.M. // J. Geophys. Res. 1988. V. B93. № 12. P. 15279.
17. Luo H., Greene R.G., Chanderhari K. et al. // Phys. Rev. 1994. V. B50. № 22. P. 16232.
18. Zimmer H.G., Winzen H., Syassen K. // Ibid. 1985. V. B32. № 6. P. 4066.
19. Sato Y., Jeanloz R. // J. Geophys. Res. 1981. V. B86. № 12. P. 11773.
20. Syassen K. // Phys. Stat. Solidi. 1985. V. 91a. № 1. P. 11.
21. Luo H., Greene R., Ruoff A.L. // Phys. Rev. 1994. V. B49. № 21. P. 15341.
22. Deagreniers S. // Ibid. 1998. V. B58. № 21. P. 14102.
23. Deagreniers S., Beaulien L., Lepage I. // Ibid. 2000. V. B61. № 13. P. 8726.
24. Pellicer-Porres J., Segura A., Muñoz V. et al. // Ibid. 2001. V. B65. № 1. P. 012109.
25. Liu H., Mao H.-K., Somayazulu M. et al. // Ibid. 2004. V. B70. № 9. P. 094114.
26. Noguchi Y., Kusoba K., Fukuoka K., Syono Y. // Geophys. Res. Lett. 1996. V. 23. № 12. P. 1469.
27. Idiri M., Le Bihan T., Heathman S., Rebizant J. // Phys. Rev. 2004. V. B70. № 1. P. 014113.
28. Solozhenko V.L., Häusermann D., Mezouar M., Kunz M. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. № 14. P. 1691.
29. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Cryst. 1970. V. B26. № 4. P. 417.
30. Noritake T., Aoki M., Towata S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 11. P. 2008.
31. Yamanaka T., Fukuda T., Mimaki J. // Phys. Chem. Miner. 2002. V. 29. № 9. P. 633.
32. Batana A., Bruno J.A.O. // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. № 10. P. 1237.
33. Goñi A.R., Siegle H., Syassen K. et al. // Phys. Rev. 2001. № 3. P. 035205.
34. Бацанов С.С. // Журн. структур. химии. 1971. Т. 12. № 5. С. 883.
35. Vegas A., Jansen M. // Acta Cryst. 2002. V. B58. № 1. P. 38.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 79, 2005 г.

- Абакумов Г.А. 1705–1708 (1514–1517)
Аббасов А. 462–468 (382–388)
Абильдаева А.Ж. 72–75 (64–67)
Абраменков А.В. 292–297, 693–701, 1746–1757 (229–234, 591–598, 1548–1559)
Абрамович А.И. 711–715 (608–612)
Абросимов В.К. 2107–2109 (1878–1880)
Абукаис А. 2184–2187 (1946–1949)
Аверкиев С.В. 1505–1513 (1333–1340)
Агабеков В.Е. 947–951 (820–824)
Агафонов А.В. 484–488 (403–407)
Аграфонов Ю.В. 1328–1329 (1172–1173)
Адекенов С.М. 72–75 (64–67)
Ажигалиев К.Г. 1982–1986 (1761–1765)
Азатян В.В. 397–402 (320–324)
Азизи З. 1376–1382 (1209–1215)
Акишева Ж.Н. 377–379 (308–310)
Акопова О.Б. 943–946 (817–819)
Аксенова Т.В. 1362–1368 (1197–1202)
Александрийский В.В. 142–145, 1317–1320, 1709–1712 (130–132, 1162–1164, 1518–1521)
Александров В.Д. 1357–1361 (1192–1196)
Алексеева В.И. 497–500 (415–418)
Алексеева Е.В. 1917–1919 (1704–1706)
Алексиенко Н.Н. 1551–1560 (1371–1379)
Алиев А.Р. 1087–1094 (946–953)
Алфимов М.В. 338–342 (272–275)
Альпер Г.А. 1044–1047, 2215–2219 (904–907, 1976–1979)
Альтшулер Г.Н. 885–888 (763–766)
Альтшулер О.Г. 885–888 (763–766)
Андреев Ю.Я. 239–246 (179–185)
Аникин Г.В. 363–367 (294–298)
Анисимов М.М. 1308–1312 (1153–1157)
Антина Е.В. 219–223, 1048–1051 (159–163, 908–911)
Антипова М.Л. 380–382 (311–313)
Антошкина А.Ю. 1109–1114 (967–972)
Ануфриенко В.Ф. 1417–1423 (1249–1255)
Аптикашева А.Г. 1839–1843 (1633–1637)
Аристов Ю.И. 1477–1481, 1680–1683 (1307–1311, 1490–1493)
Аристова Н.В. 1523–1525, 2257–2260 (1349–1351, 2016–2019)
Артёмов М.Н. 270–277, 2193–2205 (207–214, 1955–1966)
Артюхов В.Я. 557–564 (470–477)
Арутюнов Ю.И. 1109–1114 (967–972)
Архипенко Н.В. 374–376 (305–307)
Арымбаева А.Т. 904–909 (782–787)
Асабина Е.А. 2174–2180 (1936–1942)
Астапов А.В. 66–68 (58–60)
Атамась А.А. 1428–1432 (1260–1264)
Атамась Н.А. 1428–1432 (1260–1264)
Атякшева Л.Ф. 359–362, 371–373, 759–762, 808–813, 2068–2075 (290–293, 302–304, 652–654, 692–696, 1841–1847)
Афанасьев В.Н. 1137–1138, 1230–1235 (993–994, 1077–1082)
Ахлебинина А.А. 2184–2187 (1946–1949)
Баделин В.Г. 684–687 (583–586)
Баев А.К. 455–461 (375–381)
Баерле А.В. 1300–1304 (1145–1149)
Базаров И.П. 224–227 (164–167)
Базилевский М.В. 501–507 (419–424)
Балабаев Н.К. 1448–1456 (1279–1286)
Балабаева Р.Ф. 1902–1904 (1690–1691)
Балакирев В.Ф. 1573–1577, 2296–2297 (1390–1393, 2053–2054)
Бао-Джуан Дж. 606–611 (511–516)
Барабанов В.П. 489–496, 1955–1960 (408–414, 1734–1739)
Баранников В.П. 69–71 (61–63)
Баранов В.И. 1256–1264 (1102–1110)
Барбов А.В. 880–884 (758–762)
Баронов С.Б. 928–935 (803–809)
Батаев В.А. 1746–1757 (1548–1559)
Бацанов С.С. 844–850 (725–731)
Безруков Д.С. 9–17 (3–11)
Безруков С.М. 1236–1243 (1083–1089)
Бекенева А.В. 2094–2095 (1865–1866)
Бектурганов Ж.С. 377–379 (308–310)
Белов Г.П. 1000–1004 (862–865)
Белоногова Л.Н. 450–454 (370–374)
Бельчинская Л.И. 1280–1284 (1126–1130)
Беляев В.Е. 740–750 (635–644)
Белякова Л.А. 304–307, 518–522 (241–244, 435–438)
Бердоносков С.С. 928–935 (803–809)
Бережковский А.М. 1236–1243 (1083–1089)
Бережная Л.Ш. 855–860 (736–740)
Березин В.М. 1849–1852 (1642–1645)
Березин Д.Б. 2220–2226 (1980–1986)
Березин К.В. 508–517 (425–434)

- Березин М.Б. 1048–1051 (908–911)
 Березина Г.Р. 680–683 (579–582)
 Березкин В.Г. 2058–2062 (1832–1835)
 Березовик Г.К. 1411–1416 (1243–1248)
 Бесараб Л.Н. 518–522 (435–438)
 Беседин Д.В. 1658–1661 (1468–1471)
 Биктимирова Н.В. 1876–1881 (1666–1671)
 Бильдюкевич Т.Д. 116–120 (107–111)
 Блохина С.В. 332–337 (267–271)
 Бобриков В.В. 1662–1667 (1472–1477)
 Бобров М.Ф. 2243–2249 (2002–2008)
 Богдан Т.В. 1442–1447 (1274–1278)
 Боголицын К.Г. 469–474 (389–394)
 Бойцов В.Н. 391–396 (315–319)
 Болдырев В.В. 662–672 (563–572)
 Болотин В.Л. 2220–2226 (1980–1986)
 Болотов В.В. 55–60 (47–52)
 Болталин А.М. 656–661 (557–562)
 Болтали́на О.В. 656–661 (557–562)
 Бондаренко А.В. 1280–1284 (1126–1130)
 Боровков А.В. 380–382 (311–313)
 Боровских Л.В. 253–257 (191–195)
 Борщевский А.Я. 1911–1913 (1698–1700)
 Брежнева Т.А. 2261–2265 (2020–2024)
 Бродская Е.Н. 106–109 (97–100)
 Брозис М. 1095–1100, 1139–1141 (954–958, 995–997)
 Бугерко Л.Н. 1124–1128 (981–985)
 Будыка М.Ф. 1876–1881 (1666–1671)
 Бузник В.М. 1631–1638 (1443–1450)
 Бузько В.Ю. 1822–1831, 1996–2002 (1618–1626, 1774–1780)
 Булавин Л.А. 1428–1432 (1260–1264)
 Булавченко А.И. 904–909 (782–787)
 Буланова А.В. 1467–1471 (1297–1301)
 Бунаков А.А. 2266–2269 (2025–2028)
 Буркат Т.М. 1598–1601 (1411–1414)
 Бурмистров В.А. 142–145, 1317–1320, 1709–1712 (130–132, 1162–1164, 1518–1521)
 Бурyleв Б.П. 368–370, 418–421 (299–301, 340–343)
 Буторина Д.Н. 914–918 (791–794)
 Бутрим Н.С. 116–120 (107–111)
 Бутрим С.М. 116–120 (107–111)
 Быков В.И. 792–796 (677–680)
 Быкова Т.А. 994–999, 1000–1004, 1005–1009 (857–861, 862–865, 866–870)
 Бяков В.М. 868–873 (747–752)
 Вакштейн М.С. 940–942 (814–816)
 Ванников А.В. 2266–2269 (2025–2028)
 Варварин А.М. 304–307, 518–522 (241–244, 435–438)
 Варламова Т.М. 36–40 (29–33)
 Вартапетян Р.Ш. 1467–1471 (1297–1301)
 Варфоломеев М.А. 1181–1184, 1265–1268 (1029–1032, 1111–1114)
 Васенин Н.Т. 1417–1423 (1249–1255)
 Васильев В.П. 26–35, 213–218, 445–449 (20–28, 153–158, 365–369)
 Васильева И.А. 1902–1904 (1690–1691)
 Васькова Е.А. 539–542 (453–456)
 Ведмидь Л.Б. 1573–1577, 2296–2297 (1390–1393, 2053–2054)
 Венедиктов Е.А. 2181–2183 (1943–1945)
 Верещагина Я.А. 874–879 (753–757)
 Веркаутерен Д.П. 1129–1136, 1927–1937 (986–992, 1709–1719)
 Веселков А.Н. 673–679 (573–578)
 Веселков К.А. 673–679 (573–578)
 Вилков Л.В. 292–297, 1269–1274, 1735–1745, 1914–1916, 2038–2044 (229–234, 1115–1120, 1537–1547, 1701–1703, 1814–1820)
 Виноградова М.Г. 2027–2030 (1803–1806)
 Вишневский Ю.В. 1735–1745, 2038–2044 (1537–1547, 1814–1820)
 Вишнецкая М.В. 1526–1527 (1352–1353)
 Владимиров А.В. 1615–1617 (1428–1430)
 Власова И.А. 2261–2265 (2020–2024)
 Власова Н.Н. 518–522, 1482–1485 (435–438, 1312–1315)
 Волков А.В. 76–79, 2206–2209 (68–71, 1967–1970)
 Волков В.И. 740–750 (635–644)
 Волков В.Л. 433–438 (354–358)
 Волкова Т.В. 1615–1617 (1428–1430)
 Волощук А.М. 1551–1560 (1371–1379)
 Вольхин В.В. 552–556 (465–469)
 Воробьев А.Х. 2045–2050 (1821–1825)
 Воробьев Д.Е. 1395–1399, 1972–1975 (1227–1231, 1751–1754)
 Воробьев П.Н. 991–993 (854–856)
 Воробьев Ю.Г. 680–683 (579–582)
 Воронин Г.Ф. 1771–1778, 2126–2139 (1572–1578, 1890–1902)
 Воронков А.В. 1699–1704 (1508–1513)
 Воронкова Ю.А. 1699–1704 (1508–1513)
 Воронова М.И. 1216–1219 (1064–1067)
 Воротынцев В.М. 22–25 (16–19)
 Встовский Г.В. 740–750 (635–644)
 Вурал У.С. 1250–1255 (1096–1101)
 Вылков А.И. 233–238 (173–178)
 Вьюгин А.И. 955–960, 1048–1051 (827–831, 908–911)
 Вьюнник И.Н. 734–739 (629–634)
 Вязовецкий Ю.В. 1339–1340 (1182–1182)
 Габуда С.П. 412–417 (334–339)
 Гавлина О.Т. 1330–1331, 1494–1498 (1174–1175, 1323–1326)
 Гавриленко М.А. 2300–2302 (2057–2059)

- Гаврилов С.А. 1578–1585 (1394–1400)
Гаврилова Л.Я. 1362–1368 (1197–1202)
Гаврилук И.В. 899–903 (777–781)
Гавришова Т.Н. 1876–1881 (1666–1671)
Гагарин А.Н. 1305–1307 (1150–1152)
Гаджиев А.З. 2103–2106 (1874–1877)
Галашев А.Е. 1644–1648 (1455–1459)
Галкин А.А. 1020–1024 (881–885)
Галяметдинов Ю.Г. 489–496 (408–414)
Ганг Зай 1175–1180 (1022–1028)
Гарист И.В. 1764–1770 (1565–1571)
Гаркушин И.К. 618–620, 1164–1169 (523–525, 1011–1016)
Гасанова Л. 462–468 (382–388)
Гафуров М.М. 1087–1094 (946–953)
Герасимов Г.Н. 126–131, 1721–1723 (116–120, 1528–1530)
Герасимова Г.В. 36–40 (29–33)
Гехман А.Е. 1987–1991 (1766–1770)
Гильманов Х.Х. 1839–1843 (1633–1637)
Гиричев Г.В. 1216–1219 (1064–1067)
Глаголев Н.Н. 343–351, 740–750 (276–283, 635–644)
Глазунова Т.Ю. 656–661 (557–562)
Глухова Т.А. 1499–1504 (1327–1332)
Годовиков И.А. 952–954 (825–826)
Годовикова М.И. 110–115, 1291–1294 (101–106, 1136–1139)
Годунов И.А. 1746–1757 (1548–1559)
Голиков А.Н. 2298–2299 (2055–2056)
Голиков Ю.В. 1573–1577, 2296–2297 (1390–1393, 2053–2054)
Головина Е.А. 258–262, 1882–1886 (196–200, 1672–1675)
Головкова Л.П. 518–522, 1482–1485 (435–438, 1312–1315)
Голубев В.В. 1044–1047 (904–907)
Голубчиков О.А. 1010–1013 (871–874)
Голышевский И.В. 1911–1913 (1698–1700)
Горальский Я. 1206–1210, 1211–1215 (1054–1058, 1059–1063)
Горбачевич М.Ф. 1411–1416 (1243–1248)
Горболетова Г.Г. 1390–1394 (1222–1226)
Горелов В.Н. 228–232 (168–172)
Горленко Л.Е. 1400–1405 (1232–1237)
Городынский В.А. 1025–1031 (886–892)
Горшков В.И. 1305–1307, 1330–1331, 1494–1498 (1150–1152, 1174–1175, 1323–1326)
Грамс Я. 1020–1024, 1211–1215 (881–885, 1059–1063)
Грановский Ю.В. 2119–2125 (1883–1889)
Грибков А.И. 1308–1312 (1153–1157)
Грибов Л.А. 688–692, 1256–1264 (587–590, 1102–1110)
Григорьев А.М. 895–898 (773–776)
Григорян Г.Л. 1908–1910 (1695–1697)
Григдин С.Н. 991–993, 1390–1394, 2099–2102, 2188–2192 (854–856, 1222–1226, 1870–1873, 1950–1954)
Грикина О.Е. 285–291, 292–297, 693–701, 861–867, 1101–1108, 1269–1274 (222–228, 229–234, 591–598, 741–746, 959–966, 1115–1120)
Гринин А.П. 967–990 (833–853)
Гриншпан Д.Д. 1948–1954 (1728–1733)
Гришатова Н.В. 1383–1389 (1216–1221)
Гришина Е.П. 484–488 (403–407)
Громов В.В. 121–125, 721–724 (112–115, 617–619)
Громов Д.Г. 1578–1585 (1394–1400)
Груздева А.Е. 1383–1389 (1216–1221)
Груздева А.Н. 1305–1307 (1150–1152)
Губанова Г.Н. 2003–2007 (1781–1785)
Губин А.С. 548–551 (461–464)
Губкина М.Л. 1280–1284 (1126–1130)
Губская В.П. 855–860 (736–740)
Гузев М.А. 1639–1643 (1451–1454)
Гузенко А.Ф. 1844–1848 (1638–1641)
Гукасян П.С. 1908–1910 (1695–1697)
Гулиш О.К. 656–661 (557–562)
Гусева Г.Б. 219–223, 1048–1051 (159–163, 908–911)
Гусева Л.Н. 583–593 (489–498)
Гусейнов С.С. 69–71 (61–63)
Гуцану В.Л. 1300–1304 (1145–1149)
Даванков В.А. 1551–1560 (1371–1379)
Давыдова Е.Г. 66–68, 258–262 (58–60, 196–200)
Данилова Е.А. 263–269 (201–206)
Данильцев Б.И. 1220–1229 (1068–1076)
Дейнека В.И. 895–898 (773–776)
Демидов С.В. 797–803 (681–687)
Денисов Н.Н. 1976–1981 (1755–1760)
Джабиев Т.С. 1976–1981 (1755–1760)
Джалмаханбетова Р.И. 72–75 (64–67)
Дик Т.А. 1462–1466 (1292–1296)
Димова Л.М. 328–331 (263–266)
Дмитриева Н.Г. 991–993 (854–856)
Дмитриева Т.А. 855–860 (736–740)
Дмитрук А.Ф. 641–644 (544–546)
Доброва Е.П. 650–655 (552–556)
Домарева Н.В. 716–720 (613–616)
Донец А.В. 1032–1036 (893–897)
Дорофеева О.В. 1914–1916, 2038–2044 (1701–1703, 1814–1820)
Дребущак В.А. 2164–2168 (1926–1930)
Дроздова Н.В. 66–68 (58–60)
Дубина В.Н. 422–426 (344–347)
Дубинов А.Е. 152 (139)
Дубинова И.Д. 152 (139)
Дурга Прасад Оджа 600–605, 783–787 (505–510, 669–672)
Дуров В.А. 270–277, 1618–1625, 2193–2205 (207–214, 1431–1437, 1955–1966)

- Дэвис Д.Б. 673–679 (573–578)
- Евлампијева Н.П. 489–496, 855–860 (408–414, 736–740)
- Евстигнеев М.П. 673–679 (573–578)
- Егиазаров Ю.Г. 1411–1416 (1243–1248)
- Егорова С.Р. 1839–1843 (1633–1637)
- Егорова Т.С. 110–115 (101–106)
- Елисеева О.В. 1044–1047 (904–907)
- Емельяненко В.Н. 1764–1770 (1565–1571)
- Емельянова Г.И. 1400–1405 (1232–1237)
- Еняшин А.Н. 1081–1086 (940–945)
- Еремин А.Н. 919–927 (795–802)
- Еремич Д.В. 1472–1476 (1302–1306)
- Ершов Ю.А. 583–593 (489–498)
- Еремин В.В. 2270–2275 (2029–2033)
- Жавнерко Г.К. 947–951 (820–824)
- Жаркова О.М. 557–564 (470–477)
- Жданова К.П. 645–649 (547–551)
- Жуховицкий Д.И. 527–533 (442–447)
- Завьялов А.В. 142–145, 1709–1712 (130–132, 1518–1521)
- Завьялов С.А. 343–351 (276–283)
- Заец В.А. 2250–2256 (2009–2015)
- Зайцев А.А. 1230–1235 (1077–1082)
- Зайцев Б.Е. 146–148 (133–135)
- Зайцевский А.В. 2235–2242 (1994–2001)
- Залкин В.М. 763–765 (655–657)
- Замковая Е.В. 1005–1009, 1758–1763 (866–870, 1560–1564)
- Заречная О.М. 641–644 (544–546)
- Захаров А.Г. 523–526, 1216–1219 (439–441, 1064–1067)
- Захарова Г.С. 433–438 (354–358)
- Зверев В.В. 855–860 (736–740)
- Зеленин О.Ю. 612–617, 788–791, 1424–1427, 1609–1614, 1808–1813 (517–522, 673–676, 1256–1259, 1422–1427, 1605–1609)
- Зеленин Ю.М. 1170–1174 (1017–1021)
- Зеленина Л.Н. 51–54 (43–46)
- Земцова М.Н. 1699–1704, 1871–1875 (1508–1513, 1662–1665)
- Зикирина А.М. 497–500 (415–418)
- Зиневич Т.Н. 422–426 (344–347)
- Зиновик Е.В. 403–411 (325–333)
- Зиновик М.А. 403–411 (325–333)
- Зицерман В.Ю. 1236–1243 (1083–1089)
- Зоркий П.М. 868–873 (747–752)
- Зуев А.Ю. 233–238 (173–178)
- Ибраев Н.Х. 497–500 (415–418)
- Иванов А.В. 940–942 (814–816)
- Иванов В.А. 1330–1331, 1494–1498 (1174–1175, 1323–1326)
- Иванов Е.В. 2107–2109 (1878–1880)
- Иванов И.В. 534–538 (448–452)
- Иванов М.А. 298–303 (235–240)
- Иванов С.П. 278–284 (215–221)
- Ивановская М.И. 1351–1356 (1187–1191)
- Ивановский А.Л. 1081–1086 (940–945)
- Игнатъева Л.Н. 1631–1638 (1443–1450)
- Игнатъева Н.Ю. 1505–1513 (1333–1340)
- Игначак В. 1199–1205 (1047–1053)
- Идиятуллин З.Ш. 936–939 (810–813)
- Исаев А.Н. 1832–1838 (1627–1632)
- Исаева Е.В. 1442–1447 (1274–1278)
- Исаева Н.Ю. 1194–1198 (1042–1046)
- Исляйкин М.К. 263–269 (201–206)
- Исмагилов З.Р. 1417–1423 (1249–1255)
- Ишвара Бхат Дж. 814–821 (697–703)
- Ишмаева Э.А. 874–879 (753–757)
- Кабальнова Н.Н. 729–733 (624–628)
- Калабин Г.А. 1917–1919 (1704–1706)
- Калинина И.П. 618–620, 1164–1169 (523–525, 1011–1016)
- Калиновская И.В. 1313–1316 (1158–1161)
- Калугин О.Н. 734–739 (629–634)
- Камалян О.А. 1908–1910 (1695–1697)
- Камалян Т.О. 1908–1910 (1695–1697)
- Кандеев К.В. 994–999 (857–861)
- Карасев В.Е. 1313–1316 (1158–1161)
- Кардаш М.М. 1285–1290 (1131–1135)
- Карпов И.Н. 338–342 (272–275)
- Карпов С.И. 1896–1901 (1684–1689)
- Карякин Н.В. 1005–1009, 1758–1763 (866–870, 1560–1564)
- Касенов Б.К. 72–75, 377–379 (64–67, 308–310)
- Касенова Ш.Б. 72–75, 377–379 (64–67, 308–310)
- Каюмова Д.Б. 936–939, 1137–1138, 1531–1532, 2303–2304 (810–813, 993–994, 1357–1358, 2060–2061)
- Квек П. 1520–1522 (1347–1348)
- Квижен Ши 1175–1180 (1022–1028)
- Квинг Вей 1175–1180 (1022–1028)
- Кепман А.В. 1911–1913 (1698–1700)
- Ки-Жен С. 606–611 (511–516)
- Кийко С.М. 374–376 (305–307)
- Ким Ен Хва 450–454, 645–649 (370–374, 547–551)
- Кинчин А.Н. 955–960 (827–831)
- Киреев С.Г. 1992–1995 (1771–1773)
- Кировская И.А. 755–758, 1335–1338, 1586–1592 (649–651, 1178–1181, 1401–1406)
- Кириш А.А. 889–894 (767–772)
- Кириш В.А. 2292–2295 (2049–2052)
- Кириянова Т.В. 126–131 (116–120)
- Киселев А.А. 1724–1726 (1531–1533)
- Киселев М.Г. 1044–1047 (904–907)
- Киселева Е.А. 1658–1661 (1468–1471)
- Киселева И.А. 1569–1572 (1387–1389)

- Климовицкий А.Е. 1181–1184, 1265–1268 (1029–1032, 1111–1114)
Клым Н.М. 1905–1907 (1692–1694)
Князев А.А. 338–342 (272–275)
Князев А.В. 1005–1009, 1758–1763 (866–870, 1560–1564)
Князева М.А. 1005–1009, 1758–1763 (866–870, 1560–1564)
Кобенин В.А. 228–232 (168–172)
Ковалева И.А. 1822–1831, 1996–2002 (1618–1626, 1774–1780)
Ковалевская Ю.А. 2164–2168 (1926–1930)
Коваль Л.М. 55–60 (47–52)
Ковальский А.М. 2174–2180 (1936–1942)
Ковач А. 1101–1108, 1269–1274 (959–966, 1115–1120)
Ковба М.Л. 41–45, 1965–1971 (34–37, 1744–1750)
Козин Л.Ф. 1220–1229 (1068–1076)
Козлова Н.В. 126–131 (116–120)
Козлова С.Г. 412–417 (334–339)
Кокурина Н.Ю. 1383–1389 (1216–1221)
Кокшаров Ю.А. 1052–1057 (912–917)
Колганов В.П. 1295–1299 (1140–1144)
Колесников Л.В. 1844–1848 (1638–1641)
Колесова А.А. 621–628, 1109–1114 (526–532, 967–972)
Колосницын В.С. 910–913 (788–790)
Колотилова М.А. 22–25 (16–19)
Колотыгин О.А. 450–454, 645–649 (370–374, 547–551)
Колышкин А.С. 552–556 (465–469)
Колядина О.А. 278–284, 729–733 (215–221, 624–628)
Комаров В.Н. 2031–2037 (1807–1813)
Кондарь А.А. 308–312, 1194–1198 (245–249, 1042–1046)
Конев Д.В. 1486–1493 (1316–1322)
Конкина И.Г. 2227–2234 (1987–1993)
Константинов И.И. 1159–1163 (1007–1010)
Коншин В.В. 1996–2002 (1774–1780)
Копнина А.Ю. 618–620, 1164–1169 (523–525, 1011–1016)
Копылов С.Э. 645–649 (547–551)
Коренев Ю.М. 1658–1661 (1468–1471)
Коренман Я.И. 548–551, 1724–1726 (461–464, 1531–1533)
Корнилов А.Н. 775–782 (661–668)
Коровов М.В. 2210–2214 (1971–1975)
Королев А.А. 543–547 (457–460)
Королев В.П. 475–483, 1717–1720 (395–402, 1525–1527)
Королев Д.В. 352–358 (284–289)
Королева Л.А. 2119–2125 (1883–1889)
Корольков Д.В. 839–843 (721–724)
Костиков Ю.П. 839–843 (721–724)
Кострюкова Н.В. 910–913 (788–790)
Костюк Н.Н. 1462–1466 (1292–1296)
Котов В.В. 1896–1901 (1684–1689)
Котова Д.Л. 66–68, 258–262, 716–720, 1882–1886 (58–60, 196–200, 613–616, 1672–1675)
Котова Н.В. 422–426 (344–347)
Кочергина Л.А. 76–79, 445–449, 612–617, 1433–1436, 2188–2192, 2206–2209 (68–71, 365–369, 517–522, 1265–1268, 1950–1954, 1967–1970)
Кошелева А.Е. 469–474 (389–394)
Кравченко Т.А. 1486–1493 (1316–1322)
Крамаренко С.С. 285–291 (222–228)
Красновский А.А. 914–918 (791–794)
Кретов Д.А. 2008–2013 (1786–1790)
Крисюк Б.Э. 85–91 (77–83)
Крицкая Е.Б. 368–370, 418–421 (299–301, 340–343)
Крицкий В.Е. 368–370, 418–421 (299–301, 340–343)
Крутов Д.В. 445–449 (365–369)
Крутова О.Н. 76–79, 445–449, 612–617, 2188–2192, 2206–2209 (68–71, 365–369, 517–522, 1950–1954, 1967–1970)
Крылова И.В. 1673–1679 (1483–1489)
Крысанов В.А. 1486–1493 (1316–1322)
Крысанова Т.А. 66–68, 258–262, 716–720, 1882–1886 (58–60, 196–200, 613–616, 1672–1675)
Ксенофонтова М.М. 1185–1188, 1189–1193 (1033–1036, 1037–1041)
Кубасов А.А. 702–710, 1684–1692 (599–607, 1494–1501)
Куваева З.И. 899–903 (777–781)
Кувшинова Е.М. 1010–1013 (871–874)
Кувшинова С.А. 142–145, 1317–1320, 1709–1712 (130–132, 1162–1164, 1518–1521)
Кудин Л.С. 1395–1399, 1972–1975 (1751–1754, 1227–1231)
Кудрявцева Ю.А. 308–312, 1194–1198 (245–249, 1042–1046)
Кудряшов С.Ю. 943–946, 1109–1114, 2051–2057 (817–819, 967–972, 1826–1831)
Кузина С.И. 797–803, 1115–1123 (681–687, 973–980)
Кузнецова Е.М. 1244–1249, 1321–1324 (1090–1095, 1165–1168)
Кузнецова И.А. 936–939 (810–813)
Кузнецова И.В. 1896–1901 (1684–1689)
Кузнецова Н.А. 914–918 (791–794)
Кузнецова Т.А. 952–954 (825–826)
Кузьменко Н.Е. 2270–2275 (2029–2033)
Кузьмина И.А. 2298–2299 (2055–2056)
Кузьмичева Ю.В. 928–935 (803–809)
Куликов А.В. 797–803 (681–687)
Куликов Б.А. 1793–1800, 1801–1807 (1592–1598, 1599–1604)
Куликова Н.В. 1793–1800, 1801–1807 (1592–1598, 1599–1604)
Кумеев Р.С. 2215–2219 (1976–1979)
Кун Ш.Р. 1598–1601 (1411–1414)
Куни Ф.М. 967–990 (833–853)
Курбатова С.В. 1699–1704, 1871–1875, 2058–2062 (1508–1513, 1662–1665, 1832–1835)
Курганов А.А. 543–547 (457–460)

- Курдюков А.В. 1369–1375 (1203–1208)
 Курочкина Г.Н. 1853–1859 (1646–1652)
 Кустов А.В. 2094–2095 (1865–1866)
 Кустов А.Л. 253–257 (191–195)
 Кустов Л.М. 2184–2187 (1946–1949)
 Кушнарев Д.Ф. 1917–1919 (1704–1706)
 Куш О.В. 1406–1410 (1238–1242)
- Лавренко П.Н. 489–496 (408–414)
 Лагунов А.С. 1308–1312 (1153–1157)
 Ламберов А.А. 1839–1843 (1633–1637)
 Ламонье Ж.-Ф. 2184–2187 (1946–1949)
 Ланин С.Н. 1499–1504 (1327–1332)
 Ланшина Л.В. 711–715, 868–873, 1442–1447 (608–612, 747–752, 1274–1278)
 Лапшин С.В. 943–946, 2051–2057 (817–819, 1826–1831)
 Ларин А.В. 1129–1136, 1927–1937 (986–992, 1709–1719)
 Ларина В.Н. 1383–1389 (1216–1221)
 Ларина Т.В. 1417–1423 (1249–1255)
 Ларионов О.Г. 1699–1704 (1508–1513)
 Лаухина О.Д. 1876–1881 (1666–1671)
 Лахтин А.С. 298–303 (235–240)
 Лачинов А.Н. 2266–2269 (2025–2028)
 Лебедев С.А. 126–131 (116–120)
 Лебедев Ю.А. 2107–2109 (1878–1880)
 Лебедева Н.Ш. 955–960 (827–831)
 Лебедева Т.Н. 523–526 (439–441)
 Левин О.В. 1839–1843 (1633–1637)
 Легостаева М.В. 910–913 (788–790)
 Леонтьев И.В. 501–507 (419–424)
 Лермонтов А.С. 1014–1019 (875–880)
 Лефедова О.В. 1982–1986 (1761–1765)
 Ли Дз. 606–611 (511–516)
 Лифанов Е.В. 450–454, 645–649 (370–374, 547–551)
 Логвиненко В.А. 1170–1174 (1017–1021)
 Ломба Э. 46–50 (38–42)
 Ломова Т.Н. 263–269 (201–206)
 Лось Е.Б. 1793–1800, 1801–1807 (1592–1598, 1599–1604)
 Лузгина В.Н. 740–750 (635–644)
 Лундин А.Г. 412–417 (334–339)
 Лунин Б.С. 132–135 (121–124)
 Лунин В.В. 7–8, 469–474, 1020–1024, 1185–1188, 1189–1193, 1400–1405, 1505–1513, 1992–1995 (389–394, 881–885, 1033–1036, 1037–1041, 1232–1237, 1333–1340, 1771–1773)
 Лурье С.Л. 1746–1757 (1548–1559)
 Луцишин Т.И. 1905–1907 (1692–1694)
 Лушов А.А. 656–661 (557–562)
 Лыгин В.И. 1528–1530 (1354–1356)
 Лыкова Е.О. 1814–1821 (1610–1617)
 Лысенко В.А. 1965–1971 (1744–1750)
 Лысенко К.А. 278–284 (215–221)
- Лыткин А.И. 18–21 (12–15)
 Львовская М.И. 1457–1461 (1287–1291)
 Любецкий Д.В. 2227–2234 (1987–1993)
 Лямцева О.И. 2027–2030 (1803–1806)
- Магеррамов А. 462–468 (382–388)
 Магомедов М.Н. 829–838 (711–720)
 Мадхави Н. 1779–1785 (1579–1585)
 Мазо Г.Н. 253–257 (191–195)
 Макаревич С.Е. 1948–1954 (1728–1733)
 Макаренко Н.П. 1499–1504 (1327–1332)
 Макаренко С.О. 2027–2030 (1803–1806)
 Макарь А.В. 1300–1304 (1145–1149)
 Макшина Е.В. 253–257 (191–195)
 Малацион С.Ф. 936–939 (810–813)
 Малкова А.С. 1325–1327 (1169–1171)
 Мальцев И.А. 2220–2226 (1980–1986)
 Мамаев А.И. 1713–1716 (1522–1524)
 Мамаева В.А. 1713–1716 (1522–1524)
 Мантров С.Н. 804–807 (688–691)
 Маргулис И.М. 1142–1151, 2076–2081, 2283–2291 (998–1006, 1848–1853, 2040–2048)
 Маргулис М.А. 1142–1151, 2076–2081, 2283–2291 (998–1006, 1848–1853, 2040–2048)
 Маринина Л.Е. 497–500 (415–418)
 Маркин А.В. 1758–1763, 2174–2180 (1560–1564, 1936–1942)
 Матвиенко А.А. 1668–1672 (1478–1482)
 Матюк В.М. 1332–1334, 1721–1723 (1176–1177, 1528–1530)
 Медведева С.А. 751–754 (645–648)
 Мелихов И.В. 928–935 (803–809)
 Мелкозерова М.А. 1362–1368 (1197–1202)
 Мельчакова Л.В. 1569–1572 (1387–1389)
 Мерзляк М.Г. 1887–1895 (1676–1683)
 Месяц Е.А. 1170–1174 (1017–1021)
 Метелева Ю.В. 2096–2098 (1867–1869)
 Метелица Д.И. 919–927 (795–802)
 Мехдиев И.Г. 1561–1568 (1380–1386)
 Мешков В.В. 2235–2242 (1994–2001)
 Миляева М.В. 1882–1886 (1672–1675)
 Миргород Ю.А. 1369–1375 (1203–1208)
 Мироненко Н.В. 2261–2265 (2020–2024)
 Миронова Е.В. 755–758, 1335–1338, 1586–1592 (649–651, 1178–1181, 1401–1406)
 Мисуркин И.А. 92–94, 2022–2026 (84–86, 1799–1802)
 Митрофанова А.Н. 1185–1188, 1189–1193 (1033–1036, 1037–1041)
 Михайлов А.И. 797–803, 1115–1123 (681–687, 973–980)
 Михайлов В.Е. 455–461 (375–381)
 Михалев О.И. 338–342 (272–275)
 Михаленко И.И. 650–655, 1543–1550 (552–556, 1363–1370)

- Михеев Ю.А. 583–593 (489–498)
Мозжаров С.Е. 149–151 (136–138)
Моисеев Г.К. 1649–1652 (1460–1463)
Моисеев Д.Н. 1976–1981 (1755–1760)
Моисеев И.К. 1871–1875 (1662–1665)
Мойсов Л.П. 368–370, 418–421 (299–301, 340–343)
Монайеми М. 1376–1382 (1209–1215)
Монири Э. 1376–1382 (1209–1215)
Моравский А.А. 797–803 (681–687)
Морозов И.В. 1417–1423 (1249–1255)
Морозова Ю.П. 557–564 (470–477)
Москвин Л.Н. 539–542 (453–456)
Московская И.Ф. 2184–2187 (1946–1949)
Моталов В.Б. 1972–1975 (1751–1754)
Мочалов Г.М. 22–25 (16–19)
Мочалов С.Э. 910–913 (788–790)
Мудрый С.И. 1905–1907 (1692–1694)
Муринов К.Ю. 729–733 (624–628)
Муринов Ю.И. 278–284, 729–733, 2227–2234 (215–221, 624–628, 1987–1993)
Муслин Д.В. 1499–1504 (1327–1332)
Мустафаева Ч. 462–468 (382–388)
Мустафин Е.С. 377–379 (308–310)
Муханова И.М. 621–628 (526–532)
Мухина Ю.В. 673–679 (573–578)
Муштакова С.П. 36–40 (29–33)

Навроцкий В.А. 1406–1410 (1238–1242)
Нагиев Т. 462–468 (382–388)
Нагиев Ч.М. 61–65 (53–57)
Нагиева И. 462–468 (382–388)
Нагорный О.В. 552–556 (465–469)
Неофитидес С. 1351–1356 (1187–1191)
Непомнящий А.Б. 1598–1601 (1411–1414)
Нестеренко П.Н. 940–942 (814–816)
Нетесова Г.А. 1896–1901 (1684–1689)
Нехорошев Г.А. 2058–2062 (1832–1835)
Нечаев В.В. 508–517 (425–434)
Никищенкова Л.В. 1000–1004 (862–865)
Николаев П.Н. 224–227 (164–167)
Никольский В.М. 18–21 (12–15)
Нилов Д.Ю. 2027–2030 (1803–1806)
Новаковская Ю.В. 9–17 (3–11)
Новиков В.Б. 1181–1184, 1265–1268 (1029–1032, 1111–1114)
Новиков Г.Ф. 2096–2098 (1867–1869)
Новиков И.В. 142–145, 1709–1712 (130–132, 1518–1521)
Новикова Е.В. 1000–1004 (862–865)
Нуретдинов И.А. 855–860 (736–740)

Оберхаммер Х. 1735–1745 (1537–1547)
Обухова Н.А. 2215–2219 (1976–1979)
Огородова Л.П. 41–45, 1569–1572 (34–37, 1387–1389)
Окунев Б.Н. 1680–1683 (1490–1493)

Ольхович М.В. 332–337 (267–271)
Ольшевская В.А. 343–351 (276–283)
Онучак Л.А. 621–628, 943–946, 1109–1114 (526–532, 817–819, 967–972)
Опарин Р.Д. 822–828 (704–710)
Опейда И.А. 641–644, 1406–1410 (544–546, 1238–1242)
Орлова Т.Д. 213–218 (153–158)
Остапова Е.В. 885–888 (763–766)
Офицеров Е.Н. 1523–1525, 2257–2260 (1349–1351, 2016–2019)

Павлова М.С. 80–84 (72–76)
Пазюк Е.А. 2235–2242 (1994–2001)
Пак В.Н. 1598–1601 (1411–1414)
Панкина Г.В. 1014–1019 (875–880)
Панченко В.Г. 734–739 (629–634)
Панюшкин В.Т. 1822–1831, 1996–2002 (1618–1626, 1774–1780)
Папулов Ю.Г. 2027–2030 (1803–1806)
Парибок И.В. 947–951 (820–824)
Парфенов А.Н. 1653–1657 (1464–1467)
Парфеньюк В.И. 1037–1043 (898–903)
Парыйчак Т. 1206–1210, 1211–1215 (1054–1058, 1059–1063)
Пастухов А.В. 1551–1560 (1371–1379)
Патриляк Л.К. 1866–1870 (1658–1661)
Пауков И.Е. 2164–2168 (1926–1930)
Паукштис Е.А. 1417–1423 (1249–1255)
Пашинкин А.С. 1325–1327 (1169–1171)
Пашков Ю.Б. 855–860 (736–740)
Пелипец О.В. 1216–1219 (1064–1067)
Пенкина Н.В. 1531–1532, 2303–2304 (1357–1358, 2060–2061)
Пентин И.В. 1771–1778 (1572–1578)
Пентин Ю.А. 2119–2125 (1883–1889)
Петренко В.Е. 380–382 (311–313)
Петров А.Н. 233–238 (173–178)
Петрова Е.В. 318–327 (255–262)
Петухов А.Г. 1472–1476 (1302–1306)
Петьков В.И. 2174–2180 (1936–1942)
Пилипенко О.С. 759–762, 808–813 (652–654, 692–696)
Пинаев Г.Ф. 2082–2093 (1854–1864)
Пинаков Д.В. 1170–1174 (1017–1021)
Пинский Д.Л. 1853–1859 (1646–1652)
Пиотровская Е.М. 106–109 (97–100)
Писипати В.Г.К.М. 600–605 (505–510)
Плотников С.Н. 363–367 (294–298)
Погодаева Н.Н. 751–754 (645–648)
Погребная А.Н. 2003–2007 (1781–1785)
Подлипская Т.Ю. 904–909 (782–787)
Полозов Г.И. 919–927 (795–802)

- Полтораки О.М. 359–362, 371–373, 759–762, 808–813, 2068–2075 (290–293, 302–304, 652–654, 692–696, 1841–1847)
- Поляков Н.С. 1280–1284 (1126–1130)
- Полякова Ю.Л. 1467–1471 (1297–1301)
- Полянский Л.Н. 1486–1493 (1316–1322)
- Пономарева О.А. 1526–1527 (1352–1353)
- Попов А.В. 851–854 (732–735)
- Попова Н.Р. 469–474 (389–394)
- Попова Т.П. 543–547 (457–460)
- Постников В.А. 1357–1361 (1192–1196)
- Постников Е.Б. 1369–1375 (1203–1208)
- Потапов В.К. 1332–1334, 1721–1723 (1176–1177, 1528–1530)
- Потапова Л.Л. 1411–1416 (1243–1248)
- Потапович М.В. 919–927 (795–802)
- Потолоков Н.А. 1295–1299 (1140–1144)
- Прибылов Ал.А. 1285–1290 (1131–1135)
- Прибылов Ан.А. 1285–1290 (1131–1135)
- Прокаева М.А. 1070–1080 (929–939)
- Промыслова В.В. 1052–1057 (912–917)
- Прусов А.Н. 523–526, 1216–1219 (439–441, 1064–1067)
- Пряхин А.Н. 469–474, 1185–1188, 1189–1193 (389–394, 1033–1036, 1037–1041)
- Псху З.В. 308–312 (245–249)
- Пудовик А.Н. 874–879 (753–757)
- Пупышев В.И. 1662–1667 (1472–1477)
- Пухова С.Г. 1010–1013 (871–874)
- Пушкин А.Н. 656–661 (557–562)
- Пушкин Д.В. 1058–1069 (918–928)
- Пылинина А.И. 650–655 (552–556)
- Радкевич В.З. 1411–1416 (1243–1248)
- Радугин М.В. 523–526 (439–441)
- Радхакришнамурти П.С. 1779–1785 (1579–1585)
- Радычев Н.А. 2096–2098 (1867–1869)
- Раковская Е.Е. 450–454 (370–374)
- Расматова С.В. 1124–1128 (981–985)
- Расулов А.Р. 2169–2173 (1931–1935)
- Расулов С.М. 2169–2173 (1931–1935)
- Рау Д.В. 1911–1913 (1698–1700)
- Рахманова О.Р. 1644–1648 (1455–1459)
- Редичев Е.Н. 1578–1585 (1394–1400)
- Редченко А.А. 328–331 (263–266)
- Рзаева Л.Э. 1917–1919 (1704–1706)
- Роганов Г.Н. 1764–1770 (1565–1571)
- Рогова О.В. 673–679 (573–578)
- Родинков О.В. 539–542 (453–456)
- Родникова М.Н. 380–382, 936–939, 1137–1138, 2303–2304 (311–313, 810–813, 993–994, 2060–2061)
- Рожкова Н.Н. 1400–1405 (1232–1237)
- Розвадовская А.О. 673–679 (573–578)
- Ролдугин В.И. 594–599, 889–894 (499–504, 767–772)
- Романова Р.Г. 318–327 (255–262)
- Романовский Б.В. 253–257, 2184–2187 (191–195, 1946–1949)
- Романченко А.В. 1313–1316 (1158–1161)
- Рохин А.В. 1917–1919 (1704–1706)
- Рошаль А.Д. 1457–1461 (1287–1291)
- Рошка И.Г. 1300–1304 (1145–1149)
- Рубцов Н.М. 397–402 (320–324)
- Руденко А.П. 656–661 (557–562)
- Румянцев Е.В. 219–223 (159–163)
- Румянцева И.А. 18–21 (12–15)
- Рупперт А. 1206–1210 (1054–1058)
- Русанов А.И. 247–252, 439–444, 636–640, 967–990 (186–190, 359–364, 540–543, 833–853)
- Рыков А.Н. 1735–1745 (1537–1547)
- Рюмцев Е.И. 855–860 (736–740)
- Рябов М.А. 146–148 (133–135)
- Саввина Л.П. 497–500, 914–918 (415–418, 791–794)
- Савицкая Т.А. 1948–1954 (1728–1733)
- Сагадеев Е.В. 427–432, 1955–1960 (348–353, 1734–1739)
- Садыков В.А. 1351–1356 (1187–1191)
- Саенко Е.В. 552–556 (465–469)
- Сазонова Е.С. 1390–1394 (1222–1226)
- Салихов Р.Б. 2266–2269 (2025–2028)
- Самонин В.В. 95–99, 100–105 (87–90, 91–96)
- Сан-Пинг К. 606–611 (511–516)
- Сандитов Б.Д. 1328–1329 (1172–1173)
- Сандитов Д.С. 1328–1329, 1653–1657 (1172–1173, 1464–1467)
- Санпинг Чен 1175–1180 (1022–1028)
- Сапожникова Л.А. 885–888 (763–766)
- Саркисов Г.Н. 46–50 (38–42)
- Саушев А.В. 41–45 (34–37)
- Сафина Ю.Г. 427–432 (348–353)
- Сафонов М.С. 1680–1683 (1490–1493)
- Сафронова С.С. 55–60 (47–52)
- Севериновская О.В. 1482–1485 (1312–1315)
- Селеменев В.Ф. 258–262, 716–720, 2261–2265 (196–200, 613–616, 2020–2024)
- Семейкин А.С. 1010–1013, 2220–2226 (871–874, 1980–1986)
- Семенистая Е.Н. 1699–1704 (1508–1513)
- Серебренников Л.В. 1593–1597 (1407–1410)
- Сережкин В.Н. 1058–1069, 1070–1080 (918–928, 929–939)
- Сережкина Л.Б. 1058–1069, 1070–1080 (918–928, 929–939)
- Сереткин Ю.В. 2164–2168 (1926–1930)
- Сидельников А.А. 1668–1672 (1478–1482)
- Сидоренкова И.А. 1526–1527 (1352–1353)
- Сидоров Л.Н. 1911–1913 (1698–1700)
- Сизов В.В. 106–109 (97–100)

- Симонова И.А. 1477–1481 (1307–1311)
Симонян С.С. 1814–1821, 2014–2021 (1610–1617, 1791–1798)
Сироткин В.А. 352–358, 2276–2282 (284–289, 2034–2039)
Сироткин Д.А. 380–382 (311–313)
Скорникова С.А. 450–454 (370–374)
Скоробогатов Г.А. 839–843 (721–724)
Скороходов С.С. 2003–2007 (1781–1785)
Скрипов В.П. 1961–1964, 2159–2163 (1740–1743, 1921–1925)
Слизов Ю.Г. 2300–2302 (2057–2059)
Слуцкер Е.М. 95–99, 100–105 (87–90, 91–96)
Сметанников Ю.В. 2243–2249 (2002–2008)
Смирнов В.И. 684–687, 2107–2109 (583–586, 1878–1880)
Смирнов Г.И. 328–331 (263–266)
Смирнова Н.Н. 994–999, 1000–1004, 2174–2180 (857–861, 862–865, 1936–1942)
Смурный Е.Д. 1987–1991 (1766–1770)
Соболь Э.Н. 1505–1513 (1333–1340)
Соколов В.Н. 228–232 (168–172)
Соколова Е.П. 621–628 (526–532)
Соколова С.А. 1896–1901 (1684–1689)
Солдатов В.С. 899–903 (777–781)
Соловьева А.Б. 343–351, 740–750 (276–283, 635–644)
Соломонов Б.Н. 1181–1184, 1265–1268 (1029–1032, 1111–1114)
Станкевич И.В. 1275–1279 (1121–1125)
Старикова З.А. 278–284, 2227–2234 (215–221, 1987–1993)
Степанов Н.Ф. 9–17, 693–701, 702–710, 861–867, 1101–1108, 1684–1692 (3–11, 591–598, 599–607, 741–746, 959–966, 1494–1501)
Степанов С.В. 868–873 (747–752)
Степанова О.П. 868–873 (747–752)
Степанова Т.П. 2003–2007 (1781–1785)
Стерхов Н.В. 1693–1698 (1502–1507)
Стечкина И.Б. 889–894 (767–772)
Стоилкович К.С. 1236–1243 (1083–1089)
Столяров А.В. 2235–2242 (1994–2001)
Столярова Л.Г. 1764–1770 (1565–1571)
Стрекалов М.Л. 571–574 (483–485)
Суама Сундар Б. 1779–1785 (1579–1585)
Судавцова В.С. 422–426 (344–347)
Сумм Б.Д. 199–212 (141–152)
Суровой Э.П. 1124–1128 (981–985)
Суслова Е.Е. 263–269 (201–206)
Суханов П.Т. 548–551 (461–464)
Сухно И.В. 1822–1831, 1996–2002 (1618–1626, 1774–1780)
Сырников Ю.П. 1531–1532, 2303–2304 (1357–1358, 2060–2061)
Сэто Р. 1275–1279 (1121–1125)
Тамеев А.Р. 2266–2269 (2025–2028)
Тарасова Н.П. 2243–2249 (2002–2008)
Телешов Э.Н. 126–131 (116–120)
Терехова И.В. 2215–2219 (1976–1979)
Терешко Н.В. 1462–1466 (1292–1296)
Тёрнер Дж. 462–468 (382–388)
Тимашев П.С. 343–351 (276–283)
Тимашев С.Ф. 740–750, 1938–1947 (635–644, 1720–1727)
Тимофеевская В.Д. 1494–1498 (1323–1326)
Титов А.А. 51–54 (43–46)
Титов В.А. 775–782 (661–668)
Титов С.В. 92–94, 2022–2026 (84–86, 1799–1802)
Титова С.Г. 1573–1577 (1390–1393)
Тихий Я.В. 702–710, 1684–1692 (599–607, 1494–1501)
Тихонов Н.А. 1400–1405, 1514–1519 (1232–1237, 1341–1346)
Ткачев Н.К. 298–303 (235–240)
Ткаченко И.С. 1992–1995 (1771–1773)
Ткаченко С.Н. 1992–1995 (1771–1773)
Товбин Ю.К. 1472–1476, 2031–2037, 2140–2158 (1302–1306, 1807–1813, 1903–1920)
Токарев М.М. 1680–1683 (1490–1493)
Толмачев А.М. 110–115, 952–954, 1291–1294, 1295–1299 (101–106, 825–826, 1136–1139, 1140–1144)
Толочко Н.К. 149–151 (136–138)
Томин В.И. 1095–1100, 1139–1141, 1520–1522 (954–958, 995–997, 1347–1348)
Торбин С.Н. 132–135 (121–124)
Торопова А.В. 450–454, 645–649 (370–374, 547–551)
Трахтенберг Л.И. 126–131, 1721–1723 (116–120, 1528–1530)
Третьякова С.М. 1948–1954 (1728–1733)
Тростин В.Н. 822–828, 1602–1608 (704–710, 1415–1421)
Трофимова А.А. 1194–1198 (1042–1046)
Троценко Л.С. 792–796 (677–680)
Трубников Д.Н. 1129–1136, 1927–1937 (986–992, 1709–1719)
Туликова Е.Ю. 2181–2183 (1943–1945)
Туракулова А.О. 1020–1024 (881–885)
Турлей Е.В. 1448–1456 (1279–1286)
Туровский Н.А. 1406–1410 (1238–1242)
Тухметова Ж.К. 72–75 (64–67)
Тюлин В.И. 2119–2125 (1883–1889)
Тюнина Е.Ю. 1230–1235 (1077–1082)
Удалова А.М. 484–488 (403–407)
Улитин М.В. 880–884, 1982–1986 (758–762, 1761–1765)
Уракаев Ф.Х. 662–672 (563–572)
Урьяш В.Ф. 1383–1389 (1216–1221)
Урядов В.Г. 1523–1525, 2257–2260 (1349–1351, 2016–2019)
Успенская И.А. 41–45 (34–37)

- Устинов А.Н. 1230–1235 (1077–1082)
 Устынюк Ю.А. 1987–1991 (1766–1770)
- Фазлеева Г.М. 855–860 (736–740)
 Файзуллин Д.А. 1181–1184 (1029–1032)
 Файзуллин М.З. 1961–1964, 2159–2163 (1740–1743, 1921–1925)
 Файн В.Я. 146–148 (133–135)
 Федоров В.А. 1295–1299 (1047–1053)
 Федорова А.А. 1417–1423 (1249–1255)
 Федосеев В.Б. 1705–1708 (1514–1517)
 Федотова М.В. 822–828, 1602–1608 (704–710, 1415–1421)
 Федюшкин И.Л. 1499–1504 (1327–1332)
 Ферапонтов Н.Б. 1305–1307, 2210–2214 (1150–1152, 1971–1975)
 Филиппов Д.В. 880–884, 1433–1436 (758–762, 1265–1268)
 Филоненко Ю.Я. 1280–1284 (1126–1130)
 Фионов А.В. 1400–1405 (1232–1237)
 Фишман А.Я. 298–303 (235–240)
 Фролова Е.В. 1351–1356 (1187–1191)
- Хайкин Л.С. 285–291, 292–297, 693–701, 861–867, 1101–1108, 1269–1274 (222–228, 229–234, 591–598, 741–746, 959–966, 1115–1120)
 Харгиттай И. 1914–1916 (1701–1703)
 Харланов А.М. 656–661 (557–562)
 Харланов А.Н. 1992–1995 (1771–1773)
 Хасанова Е.М. 940–942 (814–816)
 Хвойнова Н.М. 1499–1504 (1327–1332)
 Хейфец Л.И. 1680–1683 (1490–1493)
 Хиля В.П. 1457–1461 (1287–1291)
 Хлебникова О.А. 721–724 (617–619)
 Ходяков А.А. 721–724 (617–619)
 Холмуродов Х.Т. 2008–2013 (1786–1790)
 Хора А.В. 304–307 (241–244)
 Хохлов В.Ю. 313–317, 2063–2067 (250–254, 1836–1840)
 Хохлова О.Н. 313–317, 2063–2067 (250–254, 1836–1840)
 Христенко Л.В. 1735–1745 (1537–1547)
 Ху-Ву И. 606–611 (511–516)
 Хубиш К. 1139–1141, 1520–1522 (995–997, 1347–1348)
- Цветков Г.И. 397–402 (320–324)
 Цирельсон В.Г. 2243–2249 (2002–2008)
 Цыганкова Н.Г. 1948–1954 (1728–1733)
 Цыдыпов Ш.Б. 1653–1657 (1464–1467)
 Цюрупа М.П. 1551–1560 (1371–1379)
- Чекунова М.Д. 1137–1138 (1017–1021)
 Червонная Н.А. 136–141 (125–129)
 Червонный А.Д. 136–141 (125–129)
 Черенкова Ю.А. 716–720 (613–616)
 Черепанов В.А. 1362–1368 (1197–1202)
- Чернавский П.А. 1014–1019, 2184–2187 (875–880, 1946–1949)
 Черников В.В. 880–884, 1433–1436 (758–762, 1265–1268)
 Чернов Е.Б. 55–60 (47–52)
 Чернов И.А. 2096–2098 (1867–1869)
 Черновьянц М.С. 1814–1821, 2014–2021 (1610–1617, 1791–1798)
 Черноруков Н.Г. 1005–1009, 1758–1763 (866–870, 1560–1564)
 Черныш В.И. 397–402 (320–324)
 Чернявская Н.В. 18–21 (12–15)
 Чехова Г.Н. 1170–1174 (993–994)
 Чирик В.И. 80–84, 1032–1036 (72–76, 893–897)
 Чирик С.А. 1668–1672 (1478–1482)
 Чишков В.П. 391–396, 1693–1698 (315–319, 1502–1507)
 Чилингаров Н.С. 1911–1913 (1698–1700)
 Чимишкян А.Л. 804–807 (688–691)
 Чуканов В.Н. 1644–1648 (1455–1459)
 Чумаевский Н.А. 380–382, 2303–2304 (311–313, 2060–2061)
 Чусова Т.П. 51–54 (43–46)
 Чухрай Е.С. 359–362, 371–373, 759–762, 808–813, 2068–2075 (290–293, 302–304, 652–654, 692–696, 1841–1847)
- Шабловский Я.О. 629–635 (533–539)
 Шавлов А.В. 1437–1441, 1626–1630 (1269–1273, 1438–1442)
 Шадыро О.И. 919–927 (795–802)
 Шайтан К.В. 1448–1456 (1279–1286)
 Шаповалов С.А. 565–570, 1786–1792 (478–482, 1586–1591)
 Шарапова А.В. 332–337 (267–271)
 Шарнин В.А. 2298–2299 (2055–2056)
 Шаченкова Л.Н. 1411–1416 (1243–1248)
 Шевкунов С.В. 1860–1865 (1653–1657)
 Шевченко А.П. 1058–1069, 1070–1080 (918–928, 929–939)
 Шека Е.Ф. 2250–2256 (2009–2015)
 Шенг-Ли Г. 606–611 (511–516)
 Шенгли Гао 1175–1180 (1022–1028)
 Шерле А.И. 1052–1057 (912–917)
 Шилов А.Е. 1976–1981 (1755–1760)
 Шилов И.Ю. 2193–2205 (1955–1966)
 Ширяева В.Е. 543–547 (457–460)
 Шишков И.Ф. 1735–1745, 1914–1916, 2038–2044 (1537–1547, 1701–1703, 1814–1820)
 Шмидт Ф.К. 450–454, 645–649 (370–374, 547–551)
 Шри Варапрасад Н.С. 814–821 (697–703)
 Шубин Ю.В. 1170–1174 (1017–1021)
 Шубякевич Е. 1211–1215 (1059–1063)
 Шумская Н.Ю. 1871–1875 (1662–1665)
- Щекин А.К. 967–990 (833–853)

- Элькин П.М. 508–517 (425–434)
Эльтеков Ю.А. 725–728 (620–623)
Эльтекова Н.А. 725–728, 1467–1471 (620–623, 1297–1301)
Эрнандес Сантьяго А.А. 673–679 (573–578)
- Юдин А.Л. 1844–1848 (1638–1641)
Юзвяк В.К. 1199–1205 (1047–1053)
Юрков И.И. 2270–2275 (2029–2033)
Юркштович Т.Л. 116–120 (107–111)
- Ягодковская Т.В. 308–312, 650–655 (245–249, 552–556)
Ягодковский В.Д. 308–312, 1194–1198, 1543–1550 (245–249, 1042–1046, 1363–1370)
Якимова И.Ю. 1526–1527 (1352–1353)
Яковлев Н.Н. 1746–1757 (1548–1559)
Якубов С.П. 955–960 (827–831)
Янкин А.М. 1573–1577, 2296–2297 (1390–1393, 2053–2054)
- Янковска А. 1400–1405 (1232–1237)
Ярославцев А.А. 1330–1331, 1494–1498 (1174–1175, 1323–1326)
Яцына Н.А. 1844–1848 (1638–1641)
- Авторский указатель тома 79, 2005 г. 153 (2062)
Содержание к тому 79 за 2005 г. 164
К сведению читателей и авторов 383, 766, 1152, 2112
Памяти В.В. Громова (1931–2004 гг.) 575 (486)
Анатолий Леонидович Бучаченко (к 70-летию со дня рождения) 1533 (1359)
Юрий Григорьевич Папулов (к 70-летию со дня рождения) 1535 (1361)
Геннадий Федорович Воронин (к 70-летию со дня рождения) 1727 (1534)
Михаил Семенович Сафонов (1938–2005) 1920 (1707)
Олесь Михайлович Полторак (к 80-летию со дня рождения) 2110 (1881)

СОДЕРЖАНИЕ к ТОМУ 79 за 2005 г.

Номер 1

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

“Журналу физической химии” 75 лет

Главный редактор, академик РАН В.В. Лунин

7

Аквакомплексы диоксида азота и нитрит-иона: неэмпирическое моделирование

Д. С. Безруков, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

9

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Стандартные энтальпии образования этилендиамин-N,N'-диянтарной кислоты и продуктов ее диссоциации

А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, И. А. Румянцева, В. М. Никольский

18

Равновесие жидкость–пар в системах на основе дихлорсилана

В. М. Воротынцев, Г. М. Мочалов, М. А. Колотилова

22

Комплексное исследование фазовой диаграммы системы Sn–Sb

В. П. Васильев

26

Фазовые равновесия в тройных системах иод–вода–органический растворитель

Г. В. Герасимова, Т. М. Варламова, С. П. Муштакова

36

Термодинамические свойства купрата неодима $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$

М. Л. Ковба, А. В. Саушев, Л. П. Огородова, И. А. Успенская

41

Особенности решений уравнений теории жидкостей в переходной области газ–жидкость

Э. Ломба, Г. Н. Саркисов

46

Химические равновесия в газовой фазе системы Ge–Br

Л. Н. Зеленина, А. А. Титов, Т. П. Чусова

51

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Физико-химические свойства модифицированных цеолитных катализаторов и их каталитическая активность в процессе совместной конверсии метанола и алканов $\text{C}_3\text{--C}_4$

С. С. Сафронова, Л. М. Коваль, Е. Б. Чернов, В. В. Болотов

55

Кинетика и механизм сопряженных реакций разложения пероксида водорода и окисления молекулярного азота в оксид азота(I)

Ч. М. Нагиев

61

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимические характеристики образования водных растворов пролина при 293 К

Д. Л. Котова, Е. Г. Давыдова, Т. А. Крысанова, Н. В. Дроздова, А. В. Астапов

66

Калориметрическое исследование растворов

N,N'-добензил-1,10-диаза-18-краун-6-эфира в различных растворителях

В. П. Баранников, С. С. Гусейнов

69

Теплоты растворения метилиодида диэтиламиноарглабина $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NI}$

и термодинамические свойства производных метилдиэтиламиноарглабина

Ш. Б. Касенова, Ж. К. Тухметова, А. Ж. Абильдаева,

С. М. Адекенов, Б. К. Касенов, Р. И. Джалмаханбетова

72

Стандартная энтальпия образования D,L- α -аланил-D,L-валина
и продуктов его диссоциации в водном растворе

Л. А. Кочергина, А. В. Волков, О. Н. Крутова

76

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квадрупольная релаксация и константы квадрупольной связи дейтронов
в водных растворах некоторых неорганических кислот

М. С. Павлова, В. И. Чижик

80

Реакционная способность напряженной двойной связи.
Неэмпирический расчет реакции озона с *цис*-бутеном-2

Б. Э. Крисюк

85

Теория фотоэлектронной эмиссии сольватированных электронов из жидкого аммиака

И. А. Мисуркин, С. В. Титов

92

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Кинетика адсорбции паров органических растворителей на фуллереновых сажах

В. В. Самонин, Е. М. Слуцкер

95

Адсорбционная способность фуллереновых саж по отношению
к адсорбатам различной природы из газовой фазы

В. В. Самонин, Е. М. Слуцкер

100

Молекулярное моделирование адсорбции леннард-джонсовского
флюида в пористых системах с пространственной неоднородностью

В. В. Сизов, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

106

Характеристики растворов, адсорбированных в микропорах активных углей,
полученные в рамках модели Оно–Кондо–Арановича и трехпараметрической модели

А. М. Толмачев, М. И. Годовикова, Т. С. Егорова

110

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Кислотные свойства ионитов на основе поликарбоксилатов крахмала

С. М. Бутрим, Т. Д. Бильдюкевич, Н. С. Бутрим, Т. Л. Юркович

116

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Физико-химические процессы при электризации диэлектриков

В. В. Громов

121

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Механизм фотоциклополимеризации кристаллов диметилового
эфира *n*-фенилендиакриловой кислоты

*Т. В. Кирьянова, Н. В. Козлова, С. А. Лебедев, Г. Н. Герасимов,
Э. Н. Телешов, Л. И. Трахтенберг*

126

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние сорбции атмосферных газов и паров на внутреннее трение в тонких пленках золота

Б. С. Лунин, С. Н. Торбин

132

Энтальпии атомизации хлоридов европия

А. Д. Червонный, Н. А. Червонная

136

Плотность и реологические свойства жидкокристаллических
4-(ω -гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов

В. А. Бурмистров, А. В. Завьялов, И. В. Новиков, С. А. Кувишинова, В. В. Александровский

142

Зависимость положения и интенсивности π, π^* -полос поглощения
от степени ионизации гидроксиксантихинонов

В. Я. Файн, Б. Е. Зайцев, М. А. Рябов

146

Влияние перегрева раствора на предельное пересыщение

Н. К. Толочко, С. Е. Мозжаров

149

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Свойства функций потенциальной энергии парного взаимодействия молекул воды (дополнение к работе [1])

А. Е. Дубинов, И. Д. Дубинова

152

Авторский указатель тома 78, 2004 г.

153

Содержание к тому 78 за 2004 г.

164

Номер 2**К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА**

Фазовые переходы в поверхностном слое и поверхностное натяжение жидкостей

Б. Д. Сумм

199

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯВлияние температуры на тепловые эффекты образования комплексов Zn^{2+} и Co^{2+} с нитрилтриуксусной кислотой*Т. Д. Орлова, В. П. Васильев*

213

Влияние структурных факторов на особенности процессов термоокислительной деструкции линейных и циклических ди- и тетрапирролов

Е. В. Румянцев, Г. Б. Гусева, Е. В. Антина

219

Модифицированное приближение Клаузиуса для однородной фазы вещества

И. П. Базаров, П. Н. Николаев

224

Энтропии сольватации и переноса индивидуальных ионов в бинарной системе вода–этанол при 298.15 К

В. Н. Соколов, В. А. Кобенин, В. Н. Горелов

228

Термодинамика точечных дефектов и механизм электропереноса в медьсодержащем кобальтите лантана $LaCo_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.3$)*А. Н. Петров, А. Ю. Зуев, А. И. Выхов*

233

Термодинамический расчет поверхностной энергии и энергий образования адатома и поверхностной вакансии ГЦК-металлов

Ю. Я. Андреев

239

Уравнение состояния флюида для всего интервала плотности

А. И. Русанов

247

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кобальтаты лантана-стронция с перовскитной и слоистой структурой как катализаторы окисления метанола

Е. В. Макина, Л. В. Боровских, А. Л. Кустов, Г. Н. Мазо, Б. В. Романовский

253

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Особенности взаимодействия молекул воды с кристаллами пролина и оксипролина

Д. Л. Котова, Е. А. Головина, Т. А. Крысанова, Е. Г. Давыдова, В. Ф. Селеменев

258

Реакции протонирования и деструкции замещенного тритиадiazолтрипирролмакроциклического соединения

Т. Н. Ломова, Е. Е. Суслова, Е. А. Данилова, М. К. Исляйкин

263

Молекулярная структура и диэлектрические свойства ассоциированных жидкостей.
Простейшая модель гребенчатой ассоциации

В. А. Дуров, М. Н. Артёмов

270

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Структура и сорбционные свойства 5-гидрокси-6-метилурацила

С. П. Иванов, К. А. Лысенко, О. А. Колядина, З. А. Старикова, Ю. И. Муринов

278

N-нитрозодиметиламин: анализ колебательных спектров и надежность
маштабированных квантово-химических силовых полей

Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, С. С. Крамаренко

285

Плоская равновесная конформация N-нитрозодиметиламина:
совместный анализ электронографических и микроволновых данных
с использованием квантовой химии и колебательной спектроскопии

Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, А. В. Абраменков, Л. В. Вилков

292

Фазовые превращения в смешанных ян-теллеровских системах
с кристаллографически неэквивалентными подрешетками

М. А. Иванов, А. С. Лахтин, Н. К. Ткачев, А. Я. Фишман

298

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция β -циклодекстрина на поверхности высокодисперсных кремнеземов

Л. А. Белякова, А. М. Варварин, А. В. Хора

304

Кинетика десорбции водорода с поверхности массивного никеля,
модифицированной плазмохимическими и термическими обработками

В. Д. Ягдовский, З. В. Псху, Т. В. Ягдовская, А. А. Кондарь, Ю. А. Кудрявцева

308

Расчет коэффициентов активности компонентов фазы сорбента
при необменной сорбции аминокислот низкоосновными анионитами

О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов

313

ИК-исследование гидроксильного покрова и апротонных
кислотных центров поверхности алюмоциркониевых оксидов

Р. Г. Романова, Е. В. Петрова

318

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионообменное равновесие процесса сорбции щелочных металлов
на фосфате олова различной кристалличности

Г. И. Смирнов, Л. М. Димова, А. А. Редченко

328

Термодинамика сорбции и селективность нематической реентрантной
неподвижной фазы на основе смеси трициклических цианозамещенных мезогенов

С. В. Блохина, А. В. Шарпова, М. В. Ольхович

332

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Влияние гидроксипропил- β -циклодекстрина на обмен веществом
между дисперсными частицами эмульсий

А. А. Князев, О. И. Михалев, И. Н. Карпов, М. В. Алфимов

338

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Особенности генерации синглетного кислорода в газовую фазу
при фотовозбуждении напыленных слоев карборанилпорфиринов

П. С. Тимашев, А. Б. Соловьёва, С. А. Завьялов, Н. Н. Глаголев, В. А. Ольшевская

343

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тепловые эффекты дегидратации сывороточного альбумина
человека в различных органических растворителях

В. А. Сироткин, Д. В. Королев

352

Механизм ингибирования гексокиназы АТР и ионами магния в растворе и адсорбционных слоях

Е. С. Чухрай, О. М. Полторак, Л. Ф. Атякишева

359

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние электрических полей ионов на работу образования зародыша при фазовых переходах первого рода

Г. В. Аникин, С. Н. Плотников

363

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические свойства расплавов бромида марганца(II) с бромидами лития, цезия и франция

Е. Б. Крицкая, Б. П. Бурyleв, Л. П. Мойсов, В. Е. Крицкий

368

Ассоциация гексокиназы в растворе и адсорбционных слоях

О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякишева

371

Особенности ИК-спектров этиленгликоля, этилендиамина и моноэтаноламина в CCl_4

Н. В. Архипенко, С. М. Кийко

374

Теплоемкость и термодинамические функции манганита $\text{DyLiMgMn}_2\text{O}_6$ в интервале 298.15–673 К

Ш. Б. Касенова, Е. С. Мустафин, Б. К. Касенов, Ж. Н. Акишева, Ж. С. Бектурганов

377

Механизм переориентации молекул в жидкой воде по результатам компьютерного моделирования

В. Е. Петренко, Н. А. Чумаевский, М. Н. Родникова, А. В. Боровков, М. Л. Антипова, Д. А. Сироткин

380

К сведению читателей и авторов

383

Номер 3

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Расчет изменения термодинамических функций смешения при разделении компонентов смеси в каскаде Крэга

В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

391

Участие предварительно адсорбированных атомов водорода в развитии реакционных цепей горения дейтерия

В. В. Азатян, Н. М. Рубцов, Г. И. Цветков, В. И. Черныш

397

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Синтез и восстановление твердых растворов со структурой шпинели в системе $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$

М. А. Зиновик, Е. В. Зиновик

403

Концентрационные фазовые переходы в природном цеолите шабазите

С. П. Габуда, С. Г. Козлова, А. Г. Лундин

412

Давление насыщенного пара и диаграмма плавкости расплавов $\text{CoBr}_2\text{--MnBr}_2$

В. Е. Крицкий, Б. П. Бурyleв, Л. П. Мойсов, Е. Б. Крицкая

418

Энтальпии смешения в расплавах Ge--Ni--Al

В. С. Судацова, Н. В. Котова, Т. Н. Зиневич, В. Н. Дубина

422

Термохимия производных фосфорной кислоты: эмпирический подход

Е. В. Сагадеев, Ю. Г. Сафина

427

Парциальные термодинамические функции водорода в гидратированных сложных оксидах ванадия(V) и титана(IV)

В. Л. Волков, Г. С. Захарова

433

Уравнение состояния двумерного флюида для всего интервала плотности <i>А. И. Русанов</i>	439
Термодинамика ступенчатой диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты <i>В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова</i>	445

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Особенности текстуры и структуры кобальтовых катализаторов в синтезе Фишера–Тропша <i>Ким Ен Хва, Е. В. Лифанов, Л. Н. Белоногова, Е. Е. Раковская, А. В. Торопова, С. А. Скорникова, О. А. Колотыгин, Ф. К. Шмидт</i>	450
Термораспад тетрадиалкиламидов титана <i>А. К. Баев, В. Е. Михайлов</i>	455
Селективное биоимитационное окисление этилового спирта пероксидом водорода на иммобилизованных железопорфириновых катализаторах <i>Л. Гасанова, Ч. Мустафаева, И. Нагиева, А. Аббасов, А. Магеррамов, Дж. Тёрнер, Т. Нагиев</i>	462
Гомогенное каталитическое окисление ванилина в этанольно-водно-щелочных средах <i>К. Г. Боголицын, Н. Р. Попова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин, А. Е. Кошелева</i>	469

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпийные параметры взаимодействия компонентов и гидрофобные эффекты в водных растворах спиртов <i>В. П. Королев</i>	475
Константы диссоциации коеновой кислоты в водных растворах электролитов, солевые эффекты и модели комплексообразования <i>А. В. Агафонов, А. М. Удалова, Е. П. Гришина</i>	484
Гидродинамические размеры комплексов гольмия и диспрозия с основаниями Шиффа и различными противоионами в растворах <i>П. Н. Лавренко, Н. П. Евлампиева, В. П. Барабанов, Ю. Г. Галяметдинов</i>	489

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Строение и свойства лентгмюровских пленок амфифильного нильского красного <i>В. И. Алексеева, А. М. Зикирина, Н. Х. Ибраев, Л. Е. Маринина, Л. П. Саввина</i>	497
Молекулярно-динамический расчет энергии реорганизации в реакциях переноса электрона <i>И. В. Леонтьев, М. В. Базилевский</i>	501
Ангармонические резонансы в колебательных спектрах пиридазина <i>К. В. Березин, В. В. Нечаев, П. М. Элькин</i>	508

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Роль гидрофобных взаимодействий в адсорбции желчных кислот на кремнеземах <i>Л. А. Белякова, А. М. Варварин, Л. Н. Бесараб, Н. Н. Власова, Л. П. Головкова</i>	518
Влияние способа дезинтеграции на теплоты сольватационных взаимодействий воды с сульфитной целлюлозой <i>А. Н. Прусов, М. В. Радугин, Т. Н. Лебедева, А. Г. Захаров</i>	523
Равновесные состояния отрицательных молекулярных ионов вблизи поверхности твердого диэлектрика <i>Д. И. Жуховицкий</i>	527
Проводимость полимерных ионообменных материалов при сорбции паров воды <i>И. В. Иванов</i>	534

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Оптимизация пористой структуры гидрофобной матрицы
для осуществления хроматомембранных массообменных процессов

О. В. Родинков, Л. Н. Москвин, Е. А. Васькова

539

Проницаемость монолитных капиллярных колонок в газовой хроматографии

А. А. Королев, Т. П. Попова, В. Е. Ширяева, А. А. Курганов

543

Экстракция ароматических сульфокислот бинарными смесями растворителей

П. Т. Суханов, Я. И. Коренман, А. С. Губин

548

Кинетика ионного обмена на неорганическом катионите
со структурой типа литий-марганцевой шпинели

А. С. Кольишин, Е. В. Саенко, О. В. Нагорный, В. В. Вольхин

552

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотопроцессы в возбужденном электронном состоянии молекул 1-нафтола и их анионов

Ю. П. Морозова, О. М. Жаркова, В. Я. Артюхов

557

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние температуры на устойчивость и стехиометрический
состав ионных ассоциатов катиона пинацианола

С. А. Шаповалов

565

Вычисление статистической суммы осциллятора Морзе.
Кумулянтное приближение

М. Л. Стрекалов

571

ХРОНИКА

Памяти В.В. Громова (1931–2004 гг.)

575

Номер 4**К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА**

Супрамолекулярный механизм солубилизации антрацена
в водных растворах полиэтиленоксидов

Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Ершов

583

Онсагеровская симметрия для термодинамических систем
с быстрыми и медленными переменными

В. И. Ролдугин

594

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Структурирование *n*-октилкоричной кислоты в диэлектрической среде
при температуре фазового перехода: компьютерный анализ

Дурга Прасад Оджда, В. Г. К. М. Писипати

600

Термохимия тройного комплекса $\text{Pr}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$

Дж. Бао-Джуан, Г. Шенг-Ли, Дэ. Ли, И. Ху-Ву, К. Сан-Пинг, С. Ки-Жен

606

Термодинамика реакций комплексообразования иона никеля(II)
с α -аминопропионовой кислотой в водном растворе

Л. А. Кочергина, О. Н. Крутова, О. Ю. Зеленев

612

Термодинамические свойства трехкомпонентной
системы циклогексан–тетрадекан–*n*-эйкозан

И. П. Калинина, А. Ю. Копнина, И. К. Гаркушин

618

Термодинамические характеристики предельно разбавленных растворов немезогенов в бинарной жидкокристаллической системе, образованной дискогенными и стержнеобразными молекулами <i>Е. П. Соколова, Л. А. Онучак, И. М. Муханова, А. А. Колесова</i>	621
Геометрические закономерности однокомпонентных и квазибинарных фазовых равновесий <i>Я. О. Шабловский</i>	629
Новая теория уравнения состояния: приложение к бинарной системе твердых шаров <i>А. И. Русанов</i>	636

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Переходное состояние реакции термолитического разложения органических оксигидротриоксидов <i>О. М. Заречная, А. Ф. Дмитрук, И. А. Опейда</i>	641
Роль гидроксильных групп на поверхности катализатора $\text{CoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в синтезе Фишера–Тропша <i>Ким Ен Хва, Е. В. Лифанов, К. П. Жданова, С. Э. Копылов, А. В. Торопова, О. А. Колотыгин, Ф. К. Шмидт</i>	645
Влияние плазмохимической обработки медьсодержащих сложных фосфатов циркония на каталитические превращения бутанола-2 <i>А. И. Пылинина, Е. П. Доброва, И. И. Михаленко, Т. В. Ягодковская</i>	650
Влияние соединений переходных металлов на окисление кристаллического фуллерена C_{60} <i>А. Н. Пушкин, А. А. Лушов, О. К. Гулиш, А. П. Руденко, О. В. Болтали, А. М. Харланов, А. М. Болталин, Т. Ю. Глазунова</i>	656
Теоретическая оценка условий получения наноразмерных систем в механохимических реакторах <i>Ф. Х. Уракаев, В. В. Болдырев</i>	662

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Анализ ассоциации кофеина с флавиномононуклеотидом по данным ПМР-спектров в водном растворе <i>М. П. Евстигнеев, А. О. Розвадовская, А. А. Эрнандес Сантьяго, Ю. В. Мухина, К. А. Веселков, О. В. Рогова, Д. Б. Дэвис, А. Н. Веселков</i>	673
Растворимость макрогетероциклических соединений на основе 5,7-диимино-2,5,6,7-тетрагидро-1Н-циклопента[сd]феналена в индивидуальных растворителях <i>Г. Р. Березина, Ю. Г. Воробьев</i>	680
Сольватация глицина и его олигомеров в смешанном растворителе вода–ацетонитрил при 298.15 К <i>В. И. Смирнов, В. Г. Баделин</i>	684

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Полуэмпирика и ab initio – антагонизм или дополнительность? <i>Л. А. Грибов</i>	688
Равновесные конформации и стереохимическая жесткость формамида, карбамоилхлорида и их N,N-диметилзамещенных <i>Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, А. В. Абраменков, Н. Ф. Степанов</i>	693
Свойства метанола в поле дефектов структуры цеолита <i>Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов</i>	702
Сжимаемость, молекулярное светорассеяние и структура спиртовых растворов бензола <i>Л. В. Ланишина, А. И. Абрамович</i>	711

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Кинетика гидратации сульфокатионита КУ-2 × 8 в форме аминокислоты

Ю. А. Черенкова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, Т. А. Крысанова, Н. В. Домарева 716

Адсорбция коллоидного золота электризованными образцами поливинилхлорида

А. А. Ходяков, В. В. Громов, О. А. Хлебникова 721**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Сравнение характеристик удерживания ароматических соединений на поверхностях кремнезема, пироуглерода и целлюлозы

Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков 725

Изучение адсорбционных свойств хитозана и его модифицированного аналога методом обращенной газовой хроматографии

О. А. Колядина, К. Ю. Муринов, Н. Н. Кабальнова, Ю. И. Муринов 729**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Кондуктометрическое исследование ионной ассоциации и межчастичных взаимодействий в растворах 1-1-электролитов в этилацетате при 5–45°C

О. Н. Калугин, В. Г. Панченко, И. Н. Вьюнник 734**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Особенности фотоокисления холестерина в присутствии замещенных тетрафенилпорфиринов, иммобилизованных на перфторированных сульфокатионитных полимерах

А. Б. Соловьева, В. Е. Беляев, Н. Н. Глаголев, В. И. Волков, В. Н. Лузгина, Г. В. Встовский, С. Ф. Тимашев 740**БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Гидрофобные свойства некоторых монозамещенных производных флавонола и флаванона

Н. Н. Погодаева, С. А. Медведева 751**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Кислотно-основные свойства поверхности твердых растворов InSb–CdTe

И. А. Кировская, Е. В. Миронова 755

Анализ конформационных изменений в мономере β-галактозидазы из печени быка при термоинактивации фермента

Е. С. Чухрай, О. М. Полторак, Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко 759**ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ**

О микрогетерогенном строении эвтектических сплавов (растворов) в жидком состоянии

В. М. Залкин 763

К сведению читателей и авторов

766

Номер 5**К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА**

Взаимное согласование термодинамических данных разного происхождения

А. Н. Корнилов, В. А. Титов 775

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Структурирование N-(4-н-бутилоксибензилиден)-4'-н-этиланилина
при температуре нематического изотропного перехода: компьютерный анализ

Дурга Прасад Оджда

783

Стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации
L-β-фенил-α-аланина и дидептидов на его основе

О. Ю. Зеленин

788

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетический “хаос”, индуцированный шумом

В. И. Быков, Л. С. Троценко

792

Фторирование органических материалов при гелиевых температурах

С. И. Кузина, А. В. Куликов, С. В. Демидов, А. А. Моравский, А. И. Михайлов

797

Влияние структуры спирта на скорость алкоголиза N,N'-дифенилмочевины

С. Н. Мантров, А. Л. Чимишкян

804

Кинетика и механизм реакции гидролиза гликозидной связи
в активном центре β-галактозидазы из *Escherichia coli*

О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякишева, О. С. Пилипенко

808

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Акустические свойства N-бромсукцинимиды в смеси вода–диоксан
и N-хлорсукцинимиды в смесях вода–метанол и вода–диоксан при 303 К

Дж. Ишвара Бхат, Н.С. Шри Варанпрасад

814

Структура концентрированных водных растворов хлорида натрия
в условиях изобарического нагрева

Р. Д. Опарин, М. В. Федотова, В. Н. Тростин

822

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

О поверхностной энергии нанокристалла

М. Н. Магомедов

829

Редоксонный механизм высокотемпературной сверхпроводимости

Д. В. Корольков, Ю. П. Костилов, Г. А. Скоробогатов

839

Расчет электроотрицательности металлов по спектроскопическим данным

С. С. Бацанов

844

Физико-химические свойства малых кластеров фторидов переходных 3d-элементов

А. В. Попов

851

Характеристики полярности и структура молекул фосфорилированных
метанофуллеренов и фуллеренопирролидинов

*Н. П. Евлампиева, В. В. Зверев, Т. А. Дмитриева, Ю. Б. Пашков, В. П. Губская,
Л. Ш. Бережная, Г. М. Фазлеева, И. А. Нуретдинов, Е. И. Рюмцев*

855

Интерпретация ИК-спектров изотопомеров формамида при масштабировании силового поля,
рассчитанного методом МР2 с включением в базис *f*-функций

Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, Н. Ф. Степанов

861

Выявление циклических димерных ассоциатов в жидкой уксусной
кислоте и смесях ацетон–уксусная кислота

С. В. Степанов, В. М. Бяков, Л. В. Ланишина, П. М. Зоркий, О. П. Степанова

868

Дипольные моменты и строение фосфорорганических соединений.
Векторно-аддитивная схема

Э. А. Ишмаева, Я. А. Верецагина, А. Н. Пудовик

874

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбционные равновесия водорода в поверхностных слоях скелетного никеля <i>Д. В. Филиппов, М. В. Улитин, В. В. Черников, А. В. Барбов</i>	880
Гидратация ионитов на основе производных <i>цис</i> -каликс[4]резорцинарена <i>Г. Н. Альтишулер, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова, О. Г. Альтишулер</i>	885
Диффузия и осаждение частиц в неоднородных пористых средах <i>В. И. Ролдугин, А. А. Кириш, И. Б. Стечкина</i>	889

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Удерживание антоцианов в обращенно-фазовой системе со смешанным элюентом ацетонитрил–муравьиная кислота–вода <i>В. И. Дейнека, А. М. Григорьев</i>	895
Экстракция триптофана раствором динонилнафталинсульфокислоты в гептане <i>З. И. Куваева, И. В. Гаврилюк, В. С. Солдатов</i>	899
Структура мицелл Triton N-42 при концентрировании Pt(IV) из кислых сульфатно-хлоридных растворов <i>А. И. Булавченко, Т. Ю. Подлипская, А. Т. Арымбаева</i>	904

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Влияние распределения пластификатора в полимерной матрице на электропроводность гелевого полимерного электролита на основе фторполимера Ф-42Л <i>В. С. Колосницын, Н. В. Кострюкова, М. В. Легостаева, С. Э. Мочалов</i>	910
---	-----

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Бромированные родамины – эффективные фотосенсибилизаторы образования синглетного молекулярного кислорода в водных и спиртовых растворах <i>Д. Н. Буторина, А. А. Красновский, Л. П. Саввина, Н. А. Кузнецова</i>	914
---	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Протекторное действие замещенных полифенолов на каталазу при ее ультразвуковой инактивации в растворах <i>М. В. Потапович, А. Н. Еремин, Д. И. Метелица, Г. И. Полозов, О. И. Шадыро</i>	919
---	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Механизм термогидролиза паров хлорида алюминия <i>С. Б. Баронов, С. С. Бердоносков, И. В. Мелихов, Ю. В. Кузьмичева</i>	928
--	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Особенности физико-химических свойств тетраметилмочевины <i>М. Н. Родникова, Д. Б. Каюмова, С. Ф. Малацкин, З. Ш. Идиятуллин, И. А. Кузнецова</i>	936
Влияние сильного электролита в подвижных фазах на индуцирование градиента pH внутри карбоксильной колонки <i>А. В. Иванов, М. С. Вакиштейн, Е. М. Хасанова, П. Н. Нестеренко</i>	940
Адсорбция и селективное удерживание органических соединений на графитированной термической саже, модифицированной нематическим краун-эфиром <i>Л. А. Онучак, С. В. Лапшин, С. Ю. Кудряшов, О. Б. Аكوпова</i>	943
Молекулярная реорганизация пленок дипальмитоилфосфатидилхолина на твердой поверхности в водной среде <i>Г. К. Жавнерко, И. В. Парибок, В. Е. Агабеков</i>	947

О возможности распространения теории объемного заполнения микропор на описание адсорбции газов

А. М. Толмачев, И. А. Годовиков, Т. А. Кузнецова

952

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Программно-аппаратный комплекс для измерения сигналов дериватографа 1000D и компьютерная обработка данных термогравиметрического анализа

Н. Ш. Лебедева, С. П. Якубов, А. Н. Кинчин, А. И. Вьюгин

955

Номер 6

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Кинетика агрегации в мицеллярных растворах

Ф. М. Куни, А. И. Русанов, А. К. Щекин, А. П. Гринин

967

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики реакции образования оксалатного комплекса ванадия(V)

П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин

991

Термодинамические свойства 1,6-гександиола в области от $T \rightarrow 0$ до 370 K

Н. Н. Смирнова, К. В. Кандеев, Т. А. Быкова

994

Термодинамические свойства 5-этилиденбицикло[2,2,1]-гепт-2-ена в области от $T \rightarrow 0$ до 350 K

Т. А. Быкова, Л. В. Никищенкова, Н. Н. Смирнова, Г. П. Белов, Е. В. Новикова

1000

Термодинамические характеристики трикалийнатрийуранилтрикарбоната

Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, М. А. Князева, Т. А. Быкова, Е. В. Замковая

1005

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика образования и диссоциации комплексов меди(II) с "перепоясанными" порфиринами в уксусной кислоте

Е. М. Кувшинова, С. Г. Пуховская, А. С. Семейкин, О. А. Голубчиков

1010

Кинетика восстановления наночастиц оксида кобальта на силикагеле

П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, А. С. Лермонтов

1014

Окисление CO и адсорбция водорода на нанокристаллических катализаторах состава Pd/ZrO₂(TiO₂), приготовленных в суб- и сверхкритической воде

А. А. Галкин, А. О. Туракулова, В. В. Лунин, Я. Грамс

1020

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Закономерности анизотропных и изотропных межмолекулярных взаимодействий в жидкостях

В. А. Городынский

1025

Температурная зависимость координационных чисел некоторых одноатомных ионов в водных растворах электролитов

А. В. Донец, В. И. Чижик

1032

Особенности сольватации ионов Na⁺ и Cl⁻ в смесях воды с протонными и апротонными растворителями

В. И. Парфенюк

1037

Объемные характеристики растворов нитрата лития в смесях протонных и апротонных растворителей

О. В. Елисеева, В. В. Голубев, М. Г. Киселев, Г. А. Альпер

1044

Энтальпии растворения ацетилацетонатов кобальта(II)
и меди(II) в органических растворителях

Г. Б. Гусева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. И. Вьюгин

1048

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние температуры на спектры электронного парамагнитного
резонанса безметаллических олиго- и полифталочианинов

Ю. А. Кокшаров, В. В. Промыслова, А. И. Шерле

1052

Новый метод анализа межмолекулярных взаимодействий
в структуре кристаллов: насыщенные углеводороды

В. Н. Серезжин, Л. Б. Серезжина, А. П. Шевченко, Д. В. Пушкин

1058

Новый метод анализа межмолекулярных взаимодействий
в кристаллах ненасыщенных углеводородов

В. Н. Серезжин, А. П. Шевченко, Л. Б. Серезжина, М. А. Прокаева

1070

Расчеты атомной структуры, электронного строения
и магнитных свойств неорганических фуллеренов

А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский

1081

Влияние высоковольтного импульсного электрического разряда
на спектры водных растворов электролитов

А. Р. Алиев, М. М. Гафуров

1087

Полуэмпирические расчеты свойств электронных состояний
молекулы диметиламинобензонитрила

В. И. Томин, М. Брозис

1095

Анализ колебательных спектров изотопомеров N,N-диметилформамида
и незамещенного N,N-диметилкарбамоилхлорида при масштабировании
силового поля, рассчитанного методом MP2 с включением в базис *f*-функций

Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, Н. Ф. Степанов, А. Ковач

1101

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Коррекция фактора удерживания в газовой хроматографии
с учетом объема внеколоночных коммуникаций

*Ю. И. Арутюнов, С. Ю. Кудряшов, А. А. Колесова,
А. Ю. Антошкина, Л. А. Онучак*

1109

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Свободные радикалы при фотолизе и радиолизе целлюлозы

С. И. Кузина, А. И. Михайлов

1115

Кинетические закономерности формирования продуктов
фотолиза системы азид свинца–теллурид кадмия

Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. В. Расматова

1124

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аппроксимация электростатического потенциала в алюмофосфатах

А. В. Ларин, Д. Н. Трубников, Д. П. Веркаутерен

1129

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Объемные свойства этиленгликолевых растворов тетраметилмочевины

В. Н. Афанасьев, Д. Б. Каюмова, М. Д. Чекунова, М. Н. Родникова

1137

Расчеты поглощения молекул диметиламинобензонитрила полуэмпирическими методами

В. И. Томин, М. Брозис, К. Хубии

1139

ДИСКУССИИ

О механизме биологического действия ионизирующей радиации

М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

1142

К сведению читателей и авторов

1152

Номер 7

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Ориентационная упорядоченность в холестерической фазе новых оптически активных фенилбензоатов

И. И. Константинов

1159

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Двухкомпонентные системы на основе циклогексана и предельных углеводов от $C_{12}H_{26}$ до $C_{22}H_{46}$

А. Ю. Копнина, И. П. Калинина, И. К. Гаркушин

1164

Фазовые равновесия в системах тиомочевина–хлороформ и тиомочевина–четырёххлористый углерод

Г. Н. Чехова, Ю. В. Шубин, Е. А. Месяц, Д. В. Пинаков, В. А. Логвиненко, Ю. М. Зеленин

1170

Стандартные энтальпии образования комплексов $Ln(Et_2dtc)_3(phen)$ (Ln : Sm, Eu и Gd)

Сантинг Чен, Шенгли Гао, Квинг Вей, Ганг Зай, Квижен Ши

1175

Влияние водородного связывания на энтальпии сольватации протоноакцепторов в метаноле

Б. Н. Соломонов, М. А. Варфоломеев, В. Б. Новиков, А. Е. Климовицкий, Д. А. Файзуллин

1181

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Реакции озона с лигносульфонатом натрия в присутствии ионов железа

М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин

1185

Реакции озона с лигнинами при различных значениях pH

М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин

1189

Кинетика дегидрирования изопропанола на массивном никеле, модифицированном плазмохимическими обработками его поверхности

В. Д. Ягодовский, Н. Ю. Исаева, А. А. Кондарь, Ю. А. Кудрявцева, А. А. Трофимова

1194

Родиевые катализаторы на SiO_2 , TiO_2 и SiO_2-TiO_2 для риформинга метана диоксидом углерода

В. К. Юзвяк, В. Игначак

1199

Влияние соотношения Zr/Ti на свойства бинарных оксидов ZrO_2/TiO_2

А. Рунперт, Т. Парыйчак, Я. Горальский

1206

Свойства углеродных отложений на Co–Mo/ Al_2O_3 -катализаторах в процессе разложения ацетилена

Я. Грамс, Я. Горальский, Е. Шубякевич, Т. Парыйчак

1211

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамические характеристики десорбции смеси вода–ДМСО с целлюлозного материала

А. Г. Захаров, О. В. Пелипец, М. И. Воронова, А. Н. Прусов, Г. В. Гиричев

1216

Кинетика и механизм растворения золота в растворах тиосемикарбазида <i>Л. Ф. Козин, Б. И. Данильцев</i>	1220
Адиабатическая сжимаемость и структурные параметры гидратации сильных электролитов <i>В. Н. Афанасьев, А. А. Зайцев, Е. Ю. Тюнина, А. Н. Устинов</i>	1230
Электропроводность водных растворов полиэтиленгликоля <i>В. Ю. Зицерман, К. С. Стоилкович, А. М. Бережковский, С. М. Безруков</i>	1236
Модельный расчет предельных значений эквивалентной электропроводности многоатомных анионов в различных растворителях при 298.15 К <i>Е. М. Кузнецова</i>	1244
Избыточные молярные объемы и вязкости бинарных смесей эпихлоргидрин–спирты <i>У. С. Вурал</i>	1250

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Расчет вероятностей безызлучательных межизомерных переходов сложных молекул <i>В. И. Баранов, Л. А. Грибов</i>	1256
Оценка ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя по ИК-спектрам <i>Б. Н. Соломонов, М. А. Варфоломеев, А. Е. Климовицкий, В. Б. Новиков</i>	1265
Конформация N,N-диметилкарбамоилхлорида: электронография, квантовая химия и колебательная спектроскопия <i>Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, А. Ковач, Л. В. Вилков</i>	1269
О некоторых соотношениях между полными энергиями молекулярных систем <i>И. В. Станкевич, Р. Сэто</i>	1275

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Регулирование состава поверхностного слоя монтмориллонита кислотной активацией <i>А. В. Бондаренко, Ю. Я. Филоненко, Л. И. Бельчинская, М. Л. Губкина, Н. С. Поляков</i>	1280
Сорбция азота и аргона на волокнистых композиционных материалах при давлениях до 50 МПа и температурах 347, 373, 393 К <i>Ан. А. Прибылов, Ал. А. Прибылов, М. М. Кардаш</i>	1285
Универсальные уравнения изотерм адсорбции на микропористых адсорбентах <i>А. М. Толмачев, М. И. Годовикова</i>	1291
Расчет коэффициентов подобия и энергии адсорбции газов и паров на цеолитах типа NaX <i>В. П. Колганов, Н. А. Потолоков, В. А. Федоров, А. М. Толмачев</i>	1295

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние различных факторов на кислотно-спиртовой синергизм десорбции антоцианов из сульфокатионита <i>А. В. Баерле, В. Л. Гуцану, А. В. Макарь, И. Г. Рошка</i>	1300
Сорбционное разделение электролитов на поперечно сшитом поливиниловом спирте <i>А. Н. Груздева, В. И. Горшков, А. Н. Гагарин, Н. Б. Ферапонтов</i>	1305

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Диэлектрические потери жидкокристаллической фазы раствора <i>n</i> -алкилоксибензилиден- <i>n</i> - <i>n</i> -бутиланилинов во вращающемся магнитном поле <i>А. С. Лагунов, М. М. Анисимов, А. И. Грибков</i>	1308
--	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Механохимический синтез гидратов β-дикетонатов европия <i>И. В. Калиновская, В. Е. Карасев, А. В. Романченко</i>	1313
---	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Диэлектрическая проницаемость 4-алкилокси-4'-формилазобензолов <i>В. В. Александрійский, С. А. Кувишинова, В. А. Бурмистров</i>	1317
Интерпретация ионных радиусов Стокса в растворах электролитов <i>Е. М. Кузнецова</i>	1321
Теплоемкость твердого селенида висмута (Bi_2Se_3) <i>А. С. Пашилкин, А. С. Малкова</i>	1325
Энтропия активации возбуждения атома в области перехода жидкость – стекло <i>Б. Д. Сандитов, Ю. В. Аграфонов, Д. С. Сандитов</i>	1328
Двухтемпературное концентрирование растворов электролитов на ионитах <i>В. А. Иванов, О. Т. Гавлина, В. И. Горшков, А. А. Ярославцев</i>	1330
Адсорбция бензола и толуола нанослоями коронена <i>В. М. Матюк, В. К. Потапов</i>	1332
Адсорбционные свойства компонентов системы $\text{InSb}-\text{CdTe}$ <i>И. А. Кировская, Е. В. Миронова</i>	1335

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разделение изотопов ртути фотохимическим методом <i>Ю. В. Вязовецкий</i>	1339
---	------

Номер 8**К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА**

Формирование структурных дефектов в наносистемах $\text{Ce}-\text{Sm}-\text{O}$ и $\text{Ce}-\text{Sm}-\text{O}/\text{Ru}$, синтезированных золь-гель-методом <i>М. И. Ивановская, Е. В. Фролова, В. А. Садыков, С. Неофитидес</i>	1351
--	------

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Переохлаждение при кристаллизации фенола <i>В. Д. Александров, В. А. Постников</i>	1357
Фазовые равновесия и структура индивидуальных фаз в системе $\text{Sr}-\text{Co}-\text{Ni}-\text{O}$ при 1100°C на воздухе <i>М. А. Мелкозерова, Т. В. Аксенова, Л. Я. Гаврилова, В. А. Черепанов</i>	1362
Термодинамические модели ионной флотации щелочно-земельных металлов <i>Ю. А. Миргород, А. В. Курдюков, Е. Б. Постников</i>	1369
Константы комплексообразования аспарагиновой кислоты с молибденом (VI) в средах с различными диэлектрическими проницаемостями <i>М. Монайеми, Э. Азизи, Э. Монири</i>	1376
Термодинамические характеристики пектина различной степени этерификации в области 6–330 К <i>В. Ф. Урьяш, А. Е. Груздева, Н. Ю. Кокурина, Н. В. Гришатова, В. Н. Ларина</i>	1383
Тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах глицил-глицина <i>Г. Г. Горболетова, С. Н. Гридчин, Е. С. Сазонова</i>	1390
Термодинамические функции димерных молекул трихлоридов лантанидов <i>Л. С. Кудин, Д. Е. Воробьев</i>	1395

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние низкотемпературного газофазного окисления шунгитов на их структуру и каталитическую активность

Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова, Н. А. Тихонов, А. В. Фионов, Н. Н. Рожкова, А. Янковская, В. В. Лунин

1400

О механизме термоллиза ацилоксидиалкильных пероксидов

О. В. Куш, И. А. Опейда, Н. А. Туровский, В. А. Навроцкий

1406

Кислотные и каталитические свойства сульфокатионитов с противоионами различной природы

Ю. Г. Егиазаров, М. Ф. Горбачевич, Л. Н. Шаченкова, Л. Л. Потапова, В. З. Радкевич, Г. К. Березовик

1411

Особенности электронного состояния меди и структура медьсодержащих фрагментов в катализаторах CuO-ZrO_2 , синтезированных в расплаве нитрата аммония

Н. Т. Васенин, А. А. Федорова, В. Ф. Ануфриенко, Т. В. Ларина, И. В. Морозов, Е. А. Паукитис, З. Р. Исмагилов

1417

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации DL-триптофана и ароматических дипептидов на его основе в водном растворе

О. Ю. Зеленин

1424

Структура сильно разбавленного раствора этанола и ее зависимость от температуры по данным метода Монте-Карло

А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин

1428

Константы комплексообразования иминодиянтарной кислоты с ионами кальция в водных растворах

Д. В. Филиппов, Л. А. Кочергина, В. В. Черников

1433

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Электрический потенциал кристаллизации воды и растворов. Ионная модель

А. В. Шавлов

1437

Структура жидкого толуола и его смесей с бензолом по данным молекулярно-динамического моделирования

Т. В. Богдан, Л. В. Ланишина, Е. В. Исаева

1442

Молекулярная динамика гидратированных углеводородных мембранных структур

Е. В. Турлей, К. В. Шайтан, Н. К. Балабаев

1448

Спектральные характеристики и кислотно-основные свойства производных 3-тиазолилхромена

А. Д. Рошаль, М. И. Львовская, В. П. Хия

1457

Состав и строение бензоилацетонатов лантана по данным ИК- и масс-спектрологии

Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, Н. В. Терешко

1462

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Равновесие и кинетика адсорбции имидазола и триазола из растворов на активных углях

Ю. Л. Полякова, А. В. Буланова, Р. Ш. Вартапетян, Н. А. Эльтекова

1467

“Фрагментный” метод расчета адсорбции сферических симметричных молекул в микропорах

Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов, Д. В. Еремич

1472

Сорбционные свойства нитрата кальция, диспергированного в силикагеле: влияние размера пор

И. А. Симонова, Ю. И. Аристов

1477

Адсорбция билирубина на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов

Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, О. В. Севериновская

1482

Динамика редокс-сорбции с учетом внешне- и внутридиффузионного переноса вещества и скорости его химического превращения на двух подвижных границах

Т. А. Кравченко, Д. В. Конев, Л. Н. Полянский, В. А. Крысанов

1486

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние температуры на равновесие обмена ионов кальция и натрия на аминофосфоновом полиамфолите Пьюролайт S950

В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, О. Т. Гавлина, В. И. Горшков, А. А. Ярославцев

1494

Закономерности удерживания *изо*-бутиларилкарбонатов в высокоэффективной жидкостной хроматографии

Н. П. Макаренко, Т. А. Глухова, И. Л. Федюшкин,

С. Н. Ланин, Д. В. Муслин, Н. М. Хвойнова

1499

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Денатурация коллагена II в хрящевой ткани при термическом и лазерном нагреве

Н. Ю. Игнатьева, С. В. Аверкиев, Э. Н. Соболев, В. В. Лукин

1505

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Колебания проводимости ионообменной мембраны в процессе диффузии и электромиграции ионов при стационарных внешних условиях

Н. А. Тихонов

1514

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Свойства длинноволновой люминесценции диметиламинобензонитрила при возбуждении пикосекундным лазером

В. И. Томин, К. Хубиш, П. Квек

1520

Зависимость энтальпий сольватации ряда алифатических и ароматических соединений в циклогексане от молекулярной массы и топологического индекса Винера

В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров

1523

Сверхкислоты как катализаторы окислительных процессов

И. А. Сидоренкова, И. Ю. Якимова, М. В. Вишнецкая, О. А. Пономарева

1526

Молекулярные модели поверхностных структур кремнезема модифицированного трихлорсиланом.

Квантово-химический расчет методом функционала плотности

В. И. Лыгин

1528

Оценка времени структурной релаксации в спиртах по данным о сдвиговой вязкости

Н. В. Пенкина, Ю. П. Сырников, Д. Б. Каюмова

1531

ХРОНИКА

Анатолий Леонидович Бучаченко (к 70-летию со дня рождения)

1533

Юрий Григорьевич Папулов (к 70-летию со дня рождения)

1535

Номер 9

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Индукцированная адсорбция газов на металлах и оксидах-полупроводниках

И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский

1543

Новые углеродные сорбенты – продукты термодеструкции и пиролиза сверхсшитых полистиролов

А. В. Пастухов, Н. Н. Алексенко, М. П. Цюрупа, В. А. Даванков, А. М. Волощук

1551

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Фазовый переход на границе расплав–пар в системе Ga–Bi

И. Г. Мехдиев

1561

Термодинамические свойства биотита

Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова

1569

Термическая диссоциация YbMnO₃*Л. Б. Ведмидь, В. Ф. Балакирев, А. М. Янкин, С. Г. Титова, Ю. В. Голиков*

1573

Влияние толщины пленок меди в слоистых структурах Cu/W–Ta–N, Cu/C и C/Cu/C на температуру процесса плавления–диспергирования

Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, Е. Н. Редичев

1578

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Каталитические свойства компонентов полупроводниковой системы InSb–CdTe

И. А. Кировская, Е. В. Миронова

1586

Расчет интермедиатов и переходных состояний в реакции оксалилхлорида с пероксидом водорода

Л. В. Серебренников

1593

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВОсобенности температурной зависимости коэффициента диффузии водного раствора CoCl₂ в мембранах из пористого стекла*В. Н. Пак, А. Б. Непомнящий, Т. М. Буркат, Ш. Р. Кун*

1598

Структурные свойства концентрированных водных растворов иодида лития при высоких температурах и давлениях по данным метода интегральных уравнений

М. В. Федотова, В. Н. Тростин

1602

Термодинамические характеристики реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах алифатических α-аминокислот

О. Ю. Зеленин

1609

Влияние поверхностно-активных веществ на устойчивость комплекса иод–иодид–амилоза

А. В. Владимиров, Т. В. Волкова

1615

Локальное электрическое поле, флуктуации диэлектрической проницаемости и рассеяние света в неупорядоченных конденсированных системах

В. А. Дуров

1618

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Электрический потенциал на фронте кристаллизации воды и растворов. Роль протонов и ориентационных дефектов

А. В. Шавлов

1626

Квантово-химические расчеты спектроскопических и геометрических параметров перфторуглеродов C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n}*Л. Н. Игнатьева, В. М. Бузник*

1631

Структура тензора химического потенциала для двухфазной упругой среды в динамических условиях

М. А. Гузев

1639

Поглощение и рассеяние инфракрасного излучения атмосферными кластерами воды

А. Е. Галашев, О. Р. Рахманова, В. Н. Чуканов

1644

Образование летучих малых кластеров в системе жидкий литий–аргон

Г. К. Моисеев

1649

Исследование стеклования аргона методом молекулярной динамики

Д. С. Сандитов, Ш. Б. Цыдыпов, А. Н. Парфенов

1653

Строение димера и тетрамера триметилацетата натрия в газовой фазе <i>Е. А. Киселева, Д. В. Беседин, Ю. М. Корнев</i>	1658
Двухатомная молекула в сферической полости <i>В. В. Бобриков, В. И. Пупышев</i>	1662
Факторы, определяющие морфологию поверхности $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при дегидратации <i>А. А. Матвиенко, С. А. Чижик, А. А. Сидельников</i>	1668

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Электронные свойства поверхности шунгита, активированного угля и графита после различных воздействий по данным экзэмиссии <i>И. В. Крылова</i>	1673
Аппроксимирующие уравнения сорбционного равновесия паров воды с композитным сорбентом “ CaCl_2 в силикагеле” <i>М. М. Токарев, Б. Н. Окунев, М. С. Сафонов, Л. И. Хейфец, Ю. И. Аристов</i>	1680
Аммиак в структуре цеолита как центр адсорбции молекул <i>Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов</i>	1684

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Термодинамическая концепция идеального каскада в газожидкостной хроматографии <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов</i>	1693
Влияние строения амидов и гидразидов цинхониновых кислот на их удерживание в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ <i>С. В. Курбатова, О. Г. Ларионов, А. В. Воронков, М. Н. Земцова, Ю. А. Воронкова, Е. Н. Семенистая</i>	1699
Экстракция в условиях сильного центробежного поля <i>Г. А. Абакумов, В. Б. Федосеев</i>	1705

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диэлектрические свойства и ориентационная упорядоченность 4-(ω -гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов <i>В. А. Бурмистров, А. В. Завьялов, И. В. Новиков, С. А. Кувишинова, В. В. Александрийский</i>	1709
---	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Микроплазменные процессы на границе раздела жидкость/жидкость <i>В. А. Мамаева, А. И. Мамаев</i>	1713
Уравнения для расчета изотермической сжимаемости жидких n -спиртов ($\text{C}_2\text{--C}_8$) <i>В. П. Королев</i>	1717
Синтез наноструктур оксида алюминия на поверхности кремния методом химического вакуумного осаждения из нитрата алюминия <i>Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, В. М. Матюк, В. К. Потапов</i>	1721

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение сорбции бензола и его гомологов методом пьезокварцевого микровзвешивания <i>Я. И. Коренман, А. А. Киселев</i>	1724
---	------

ХРОНИКА

Геннадий Федорович Воронин (К 70-летию со дня рождения)	1727
--	------

Номер 10

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Молекулярная структура *o*- и *m*-фтор(трифторметокси)бензолов по данным газовой электронографии и квантовой химии.

Сравнение структур трифторметоксибензола и его фторпроизводных

*Ю. В. Вишневский, И. Ф. Шишков, Л. В. Христенко,
А. Н. Рыков, Л. В. Вилков, Х. Оберхаммер*

1735

Анализ колебательной структуры полосы 3418 Å электронного спектра поглощения паров пропаналя-*h*₁ и -*d*₁

И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, А. В. Абраменков, В. А. Батаев, С. Л. Лурье

1746

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства тетракалийуранилтрикарбоната

*Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев,
М. А. Князева, А. В. Маркин, Е. В. Замковая*

1758

Равновесия изомеризации и термодинамические свойства триеновых углеводов

И. В. Гарист, Л. Г. Столярова, В. Н. Емельяненко, Г. Н. Розанов

1764

Распад твердых растворов теллуридов кадмия, ртути и цинка

Г. Ф. Воронин, И. В. Пентин

1771

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика и механизм окисления D-рибозы, D-глюкозы и D-фруктозы дихлоризоциануровой кислотой в водных растворах смесей уксусной и хлорной кислот, катализируемого комплексами Ru(III)

Н. Мадхави, Б. Суама Сундар, П. С. Радхакришнамурти

1779

Кинетика взаимодействия ионных ассоциатов цианиновых красителей с поверхностно-активными веществами в водном растворе

С. А. Шаповалов

1786

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Роль диффузии в кинетике растворения монокристаллов иодида цезия в *n*-алифатических спиртах в условиях естественной конвекции

Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова

1793

Влияние диэлектрической проницаемости растворителей на кинетические характеристики процессов растворения и переноса в системах иодид цезия-*n*-алифатические спирты

Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова

1801

Термодинамические параметры взаимодействия ω-аминокапроновой кислоты с протоном

О. Ю. Зеленин

1808

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое моделирование устойчивости молекулярных комплексов иода с кластерными фрагментами растворителей

С. С. Симонян, М. С. Черновьянц, Е. О. Лыкова

1814

Устойчивость и строение кластеров 1,4-диоксан-вода на основании полуэмпирических расчетов методом РМЗ

В. Ю. Бузько, И. В. Сухно, И. А. Ковалева, В. Т. Панюшкин

1822

Донорно-акцепторное взаимодействие и электростатический контроль при переносе протона в системе Н-связей

А. Н. Исеев

1832

Морфология поверхности гидроксидов алюминия,
полученных в процессе промышленного синтеза

А. Г. Антикашева, А. А. Ламберов, С. Р. Егорова, О. В. Левин, Х. Х. Гильманов

1839

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция имидакарбоцианиновых полиметиновых
красителей на поверхности бромида серебра

А. Ф. Гузенко, А. Л. Юдин, Н. А. Яцына, Л. В. Колесников

1844

Химический состав поверхности суперионных халькогенидов $A_2B^{I VI}$

В. М. Березин

1849

Особенности адсорбции полиакриловой кислоты синтетическими алюмосиликатами

Д. Л. Пинский, Г. Н. Курочкина

1853

Компьютерное моделирование взаимодействия ненасыщенных
паров с дефектной поверхностью кристалла β -AgI

С. В. Шевкунов

1860

Термодинамическая интерпретация адсорбционно-десорбционных гистерезисов

Л. К. Патрияк

1866

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная
хроматография адамантилсодержащих кетонов

Н. Ю. Шумская, С. В. Курбатова, М. Н. Земцова, И. К. Моисеев

1871

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Экспериментальное и теоретическое исследования фотохимических
свойств 4-азидопиридина и его производных

М. Ф. Будыка, Н. В. Биктимирова, Т. Н. Гавришова, О. Д. Лаухина

1876

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Закономерности взаимодействия воды с твердыми образцами глюкозы

Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, М. В. Миляева, Е. А. Головина

1882

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

К расчету диффузионных коэффициентов в гомогенной жидкости

М. Г. Мерзляк

1887

Состояние воды в мембранах на основе ароматических полиамидов

В. В. Котов, С. А. Соколова, Г. А. Нетесова, С. И. Карпов, И. В. Кузнецова

1896

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Коэффициент активности кислорода в сплавах гафния,
легированных переходными металлами

Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева

1902

Атомное упорядочение в разбавленных растворах Ge–Bi

Н. М. Клым, С. И. Мудрый, Т. И. Луцишин

1905

Модифицирование поверхности пор силикагеля оксидом цинка
с помощью химического транспорта

Г. Л. Григорян, Т. О. Камалян, О. А. Камалян, П. С. Гукасян

1908

Селективное фторирование фуллеренов и диффузионные процессы в матрице

Л. Н. Сидоров, И. В. Гольгиевский, А. Я. Борщевский,

Д. В. Рау, А. В. Кепман, Н. С. Чилингаров

1911

Структура молекулы метил-2-нитротолилсульфида по электронографическим данным и результатам квантово-механического расчета

О. В. Дорофеева, И. Ф. Шишков, И. Харгиттаи, Л. В. Вилков

1914

Спектроскопия ЯМР ^{17}O водных растворов электролитов

Д. Ф. Кушнарев, Е. В. Алексеева, А. В. Рохин, Л. Э. Рзаева, Г. А. Калабин

1917

ХРОНИКА

Михаил Семенович Сафонов (1938–2005)

1920

Номер 11

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Корреляция “атомный мультипольный момент – заряды окружающих атомов” как способ оценки электростатического поля в кристалле

А. В. Ларин, Д. Н. Трубников, Д. П. Веркаутерен

1927

Обобщение флуктуационно-диссипационных соотношений

С. Ф. Тимашев

1938

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Фазовые равновесия в системах Na-соль сульфата ацетата целлюлозы–вода–спирт и критерий реализации жидкокристаллического состояния

Д. Д. Гриншпан, С. М. Третьякова, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, Т. А. Савицкая

1948

Энтальпии испарения и образования азоторганических соединений

Е. В. Сагадеев, В. П. Барабанов

1955

Внутреннее давление, граница устойчивости и линия плавления металлов

В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин

1961

Термодинамическая стабильность соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при низких парциальных давлениях кислорода

М. Л. Ковба, В. А. Лысенко

1965

Масс-спектрометрическое определение энтальпий образования ионов LuBr_4^- и Lu_2Br_7^-

Д. Е. Воробьев, Л. С. Кудин, В. Б. Моталов

1972

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Образование озона при восстановлении перманганата калия в сернокислых растворах

Т. С. Джабиев, Н. Н. Денисов, Д. Н. Моисеев, А. Е. Шилов

1976

Влияние состава водных растворов 2-пропанола на кинетические закономерности реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина

К. Г. Ажигалиев, О. В. Лефедова, М. В. Улитин

1982

Химические превращения изопентана и изооктана в трифторметансульфоновой кислоте

А. Е. Гехман, Е. Д. Смурный, Ю. А. Устынюк

1987

Влияние модифицирования поверхности на адсорбционные свойства оксидных цементсодержащих катализаторов

С. Н. Ткаченко, С. Г. Киреев, И. С. Ткаченко, А. Н. Харланов, В. В. Лукин

1992

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Характеристики спин-спиновой релаксации в бинарной системе уксусная кислота–вода

В. Ю. Бузько, И. В. Сухно, И. А. Ковалева, В. Т. Панюшкин, В. В. Коншин

1996

Дипольный момент и диэлектрическая релаксация жидкокристаллического мономера метакрилоил-N-оксибензоил-фенилен анизоата в растворе

Т. П. Степанова, Г. Н. Губанова, А. Н. Погребная, С. С. Скороходов

2003

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Влияние температуры и плотности на структуру полиэтиленовой цепи по данным молекулярной динамики
Д. А. Кретов, Х. Т. Холмуродов 2008
- Квантово-химическое изучение влияния сольватации на устойчивость диодгалогенид-анионов
С. С. Симонян, М. С. Черновьянц 2014
- Спектр спонтанного излучения сольватированных электронов в жидком аммиаке
И. А. Мисуркин, С. В. Титов 2022
- Систематизация конформаций замещенных циклогексана
Ю. Г. Папулов, М. Г. Виноградова, О. И. Лямцева, Д. Ю. Нилов, С. О. Макаренко 2027
- Расчет коэффициента сжимаемости смеси плотных газов
Ю. К. Товбин, В. Н. Комаров 2031
- Строение молекул 1,3,5-трибром-, 1,3,5-трихлор- и 1,3,5-триметил-2,4,6-тринитробензола по данным газовой электронографии и квантово-механических расчетов
О. В. Дорофеева, Ю. В. Вишневский, И. Ф. Шишков, Л. В. Вилков 2038
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Низкотемпературная сорбция газов на аморфном тефлоне AF-2400
А. Х. Воробьев 2045
- Расчет адсорбции молекул на однородной твердой поверхности графита, модифицированной мономолекулярным слоем мезогена
С. Ю. Кудряшов, С. В. Лапшин 2051
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Вибрационная тонкослойная хроматография
В. Г. Березкин, С. В. Курбатова, Г. А. Нехорошев 2058
-

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Коэффициенты активности электролитов в фазе анионообменника АВ-17-2П при необменной сорбции тирозина и триптофана
О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов 2063
- Кинетика и механизм реакции гидролиза фосфорильной связи в активном центре щелочной фосфатазы
О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякишева 2068
-

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Об условиях выхода звукохимических реакций в кинетическую область
М. А. Маргулис, И. М. Маргулис 2076
- Океаническая система стандартных эксергий химических элементов
Г. Ф. Пинаев 2082
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Термохимические характеристики растворения гистидина
А. В. Бекенева, А. В. Кустов 2094
- Фотоэлектрический эффект в тонких пленках CdS в области энергий меньше ширины запрещенной зоны
Н. А. Радычев, Г. Ф. Новиков, И. А. Чернов, Ю. В. Метелева 2096
- Константы ступенчатой диссоциации триметилендиамина-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты
С. Н. Гридчин 2099

Исследование фазовых переходов в нитрате таллия методами колебательной спектроскопии <i>А. З. Гаджиев</i>	2103
Энтальпии растворения тетраметил-бис-мочевины (мебикар) в обычной и тяжелой воде и изотопомерах метанола при 298.15 К <i>В. К. Абросимов, В. И. Смирнов, Е. В. Иванов, Ю. А. Лебедев</i>	2107

ХРОНИКА

Олесь Михайлович Полторак (к 80-летию со дня рождения)	2110
К сведению читателей и авторов	2112

Том 79, номер 12, 2005**К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА**

Некоторые характеристики крутильных осцилляторов <i>В. И. Тюлин, Л. А. Королева, Ю. В. Грановский, Ю. А. Пентин</i>	2119
Выпуклые функции в термодинамике гетерогенных веществ <i>Г. Ф. Воронин</i>	2126
“Модель решеточного газа” в молекулярно-статистической теории равновесных систем <i>Ю. К. Товбин</i>	2140

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамическое подобие расслаивающихся бинарных растворов ряда алкан–перфторалкан <i>В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин</i>	2159
Термодинамические свойства таллийзамещенной формы натролита при низких температурах <i>И. Е. Пауков, Ю. А. Ковалевская, В. А. Дребущак, Ю. В. Сереткин</i>	2164
Термические свойства тройной системы $\text{H}_2\text{O}-n\text{-C}_6\text{H}_{14}-n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ <i>С. М. Расулов, А. Р. Расулов</i>	2169
Термодинамические свойства кристаллического пентанатрий-титан-трис(фосфата) <i>Е. А. Асабина, В. И. Петьков, А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова, А. М. Ковальский</i>	2174

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние растворителя на кинетику окисления антрацена синглетным молекулярным кислородом <i>Е. А. Венедиктов, Е. Ю. Туликова</i>	2181
Получение и физико-химические свойства высокодисперсного оксида железа в микро- и мезопористых молекулярных ситах <i>А. А. Ахлебинина, Ж.-Ф. Ламонье, И. Ф. Московская, Л. М. Кустов, П. А. Чернавский, А. Абукаис, Б. В. Романовский</i>	2184

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамические характеристики протолитических равновесий DL- α -аланил- β -аланина в водном растворе <i>Л. А. Кочергина, О. Н. Крутова, С. Н. Гридчин</i>	2188
Молекулярная структура и диэлектрические свойства ассоциированных жидкостей. Модели гребенчатой ассоциации с ответвлениями произвольной длины <i>В. А. Дуров, М. Н. Артёмов, И. Ю. Шилов</i>	2193
Стандартная энтальпия образования β -аланил- β -аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе <i>Л. А. Кочергина, О. Н. Крутова, А. В. Волков</i>	2206

Влияние полимерной сетки на активность воды
в фазе раствора сшитого полиэлектролита

Н. Б. Ферапонтов, М. В. Коробов

2210

Взаимодействия α - и гидроксипропил- α -циклодекстринов
с никотиновой кислотой в водном растворе

И. В. Терехова, Н. А. Обухова, Р. С. Кумеев, Г. А. Альпер

2215

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Таутомерные превращения однократно инвертированных аналогов тетрафенилпорфина

Д. Б. Березин, И. А. Мальцев, А. С. Семейкин, В. Л. Болотин

2220

Супрамолекулярная структура 5-йод-6-метилурацила

И. Г. Конкина, З. А. Старикова, Д. В. Любецкий, Ю. И. Муринов

2227

Определение параметров тонкой структуры состояния $A^2\Pi$ изотопомеров $^6Li^{40}Ag$
методом связанных колебательных каналов

В. В. Мешков, А. В. Зайцевский, Е. А. Пазюк, А. В. Столяров

2235

Квантово-топологический анализ электронной плотности в кластерах P_4

М. Ф. Бобров, Ю. В. Сметанников, Н. П. Тарасова, В. Г. Цирельсон

2243

Радикальная природа фуллерена и его химическая активность

Е. Ф. Шека, В. А. Заец

2250

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Зависимость поверхностного натяжения органических неэлектролитов от температуры

В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров

2257

Сорбционные взаимодействия в системе сапонин–анионит АВ-17 в Cl^- -форме

И. А. Власова, В. Ф. Селеменев, Т. А. Брежнева, Н. В. Мироненко

2261

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Подвижность носителей заряда в тонких пленках полидифениленфталида

А. Р. Тамеев, А. Н. Лачинов, Р. Б. Салихов, А. А. Бунаков, А. В. Ванников

2266

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Кинетическое моделирование фотоизомеризации хромофора
в фотоактивном желтом протеине

И. И. Юрков, В. В. Еремин, Н. Е. Кузьменко

2270

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Адсорбция паров воды и диоксана на бычьем панкреатическом α -химотрипсине

В. А. Сироткин

2276

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Особенности динамики и сонолюминесценции кавитационных
пузырьков различного типа

М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

2283

Осаждение наночастиц в модельном волокнистом фильтре
при малых числах Рейнольдса

В. А. Кириш

2292

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамическая стабильность $TbMnO_3$

Л. Б. Ведмидь, В. Ф. Балакирев, А. М. Янкин, Ю. В. Голиков

2296

Влияние ацетонитрил-диметилсульфоксидных растворителей
на энтальпии растворения 18-краун-6-эфира

А. Н. Голиков, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин

2298

Хроматографические свойства слоев комплексов никеля

Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко

2300

Оценка времени структурной релаксации в этиленгликоле при 298 К

М. Н. Родникова, Ю. П. Сырников, Н. В. Пенкина, Д. Б. Каюмова, Н. А. Чумаевский

2303

В 2005 г. БЫЛ ИЗДАН ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ НОМЕР Russian Journal of Physical Chemistry

XII Symposium on Intermolecular Interactions and Molecular Conformations

General Problems in the Theory of Intermolecular Interactions

Intermolecular Interactions and Dissipative Coefficients in Transfer Equations for Dense Fluids

Yu. K. Tovbin

S1

Nonvalence Interactions of Atoms and Calculation of Properties of Substituted Ethanes
and Their Analogs

M. G. Vinogradova, D. R. Papulova, V. M. Smolyakov, and Yu. G. Papulov

S8

Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds Using Fragment-Based
and Topological Descriptors

I. G. Tsygankova

S14

Molecular Interaction and Properties of Compounds

DFT and PM3 Calculations of the Formation Enthalpies and Intramolecular H-Bond Energies
in α -, β -, and γ -Cyclodextrins

V. G. Avakyan, V. B. Nazarov, and N. I. Voronezheva

S18

Structural Features of Cyclodextrin Inclusion Complexes: Correlation of Binding Energies
with Thermochemical Data

V. Yu. Rudyak, V. G. Avakyan, V. B. Nazarov, N. I. Voronezheva, and M. V. Alfimov

S28

Spectroscopic Study of a Composite (Polymer : Europium Complex) Film

D. V. Lapaev, G. M. Safiullin, V. S. Lobkov, K. M. Salikhov, A. A. Knyazev, and Yu. G. Galyametdinov

S33

Thermodynamics and Kinetics of the Reaction of Hafnium(IV) Tetraphenylporphin
Dichloride with Imidazole

M. Yu. Tipugina, E. V. Motorina, and T. N. Lomova

S39

Intermolecular Interaction of Sterically Stressed Zn-Porphyrins with Nitrogen-Containing Ligands

S. V. Zaitseva, S. A. Zdanovich, and O. I. Koifman

S45

Supramolecular Metal Complex Systems Based on Amino Acids Containing Sulfur

M. M. Ovchinnikov, S. D. Khizhnyak, M. V. Lavrienko, I. B. Malakhaev, and P. M. Pakhomov

S51

Effect of the Crown Group Size on the Interaction of Crown-Containing Actinocin
Derivatives with DNA in Solution in the Presence of Na^+ or K^+ Ions

E. B. Moroshkina, E. A. Kvachadze, D. V. Ovchinnikov, and E. N. Glibin

S54

Complexes of Sulfonated Lutecium and Scandium Diphthalocyanines
with Poly(N-vinylcaprolactam) and DNA

M. A. Sibileva, Yu. V. Kul'velis, A. I. Sibilev, and P. N. Moskalev

S60

Structure and Intermolecular Interactions in Ionic Liquid Crystals Doped with Electrochromic Viologen

*A. B. Bordyug, A. P. Polishchuk, G. V. Klimusheva, A. S. Tolochko, T. A. Mirnaya,
and G. G. Yaremchuk*

S66

Physical Properties of Liquid Crystals in Lead Decanoate Systems

A. V. Gridyakina, A. P. Polishchuk, A. V. Koval'chuk, G. V. Klimusheva, A. S. Tolochko, T. A. Mirnaya, and L. S. Sudovtseva

S71

Conformations and Conformational Transformations of Molecules

Determination of the Free Volume and Mobility of Polymer Chains in Highly-Permeable Glassy Polymers by the Conformational Probe Method

A. B. Remizov, D. I. Kamalova, and A. A. Stolov

S76

Application of Conductometry for Studying Conformational Changes in Polyelectrolytes in Aqueous Solutions

S. I. Kargov and O. V. Davydova

S81

Effect of Dimethyl Sulfoxide on DNA Conformation in Solution

Yu. V. Kosmotynskaya, A. A. Bogdanov, and N. A. Kas'yanenko

S86

Conformational States of the 1-60 N-End Regulatory Domain of Tyrosine Hydroxylase

N. N. Mustafaeva, I. N. Alieva, and N. M. Godjayev

S90

Physicochemical Properties of Complex Compounds

A Quantum-Chemical Study of the Interaction of Cellobiose with N-Methylmorpholine N-Oxide by an Ab Initio Method

N. P. Novoselov, E. S. Sashina, V. E. Petrenko, and A. P. Kuznetsova

S100

A Quantum-Chemical Study of the Interaction of Cellobiose with N-Methylmorpholine N-Oxide Monohydrate by an Ab Initio Method

N. P. Novoselov, E. S. Sashina, V. E. Petrenko, and A. P. Kuznetsova

S108

Characterization and Spectrophotometric Studies of New Cu(II), Ni(II), Zn(II) Complexes with Schiff Base Derived from 1,2-Bis-(*o*-aminophenoxy)Ethane and Salicylaldehyde

H. Aydin, B. Ziyadanoğullari, and H. Temel

S114

Constant-Volume Combustion Energies and Standard Enthalpies of Formation for $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$

R. Yixia, C. Sanping, Y. Xuwu, G. Shengli, and S. Qizhen

S118

Interaction of DNA with a Poly-N-Vinylpyrrolidone Containing a Terminal Amino Group and with Its Star-Shaped Fullerene Derivative

M. A. Sibileva, O. V. Nazarova, and E. F. Panarin

S125

H-Complexes Involving Macroheterocycles: The Influence of Nucleophilic Solvation on the Conformational State of Di-*tert*-butylsubstituted Dibenzenediisoindole Macroheterocycle

V. V. Aleksandriiskii, M. K. Islyaikin, I. G. Shutov, G. A. Zhurko, and V. A. Burmistrov

S130

Structure and Properties of Surfaces and Solutions

A Computer Simulation of the Coagulation of Supersaturated Solutions

D. K. Belashchenko, E. A. Lobanov, and G. F. Syrykh

S135

Specific Surface Area of Synthetic Organomineral Complexes

A. Księżopolska and J. Księżopolski

S146

Influence of the Microstructure of Water and Ice on Their Heat Conductivity

A. V. Skolunov

S151

Photochemistry of Conformational Transformations

Computer Modeling of Photochemical Processes

L. A. Gribov, V. I. Baranov, and M. V. Zavalii

S154

Molecular Logic: "Clever" Triggers

L. A. Gribov and V. A. Dement'ev

S161

Indirect Effect of Environment Molecules on the Sensitized Luminescence of Oxygen

G. I. Kobzev and B. F. Minaev

S166

Nanotubes and Their Structure

Mechanism of the Formation of Carbon Nanotubes in Electrochemical Processes <i>N. I. Alekseev, O. V. Arapov, S. V. Polovtsev, N. A. Charykov, and S. G. Izotova</i>	S172
Formation of Carbon Nanostructures during the Electrolytic Production of Alkali Metals <i>N. I. Alekseev, O. V. Arapov, I. M. Belozarov, Yu. G. Osipov, K. N. Semenov, S. V. Polovtsev, N. A. Charykov, and S. G. Izotova</i>	S178
Synthesis of Carbon Nanotubes in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis Mode <i>N. I. Alekseev, O. V. Arapov, S. V. Polovtsev, N. A. Charykov, K. N. Semenov, Yu. G. Osipov, and S. G. Izotova</i>	S181

ОПЕЧАТКА

В дополнительном тематическом номере допущена ошибка в инициалах автора, должно быть:
D. K. Belashchenko, E. C. Lobanov, and G. F. Syrykh.

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.

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.

С 2005 г. издатель английской версии журнала – компания “Плеадес Паблишинг, Инк.” – будет заключать договоры с авторами статей, принятых к публикации. Просим Вас одновременно с рукописью направлять в редакцию заполненный вами договор о передаче авторского права на использование материалов (2 экземпляра). См. сайт журнала www.maik.ru

Заполненный и подписанный авторский договор может быть представлен лично или направлен в редакцию журнала по почте.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением **следующих правил.**

Статьи должны быть тщательно отредактированы. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 12 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи (на отдельных страницах). Рекомендуемое количество рисунков – не более 5 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка).

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом.

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи. В конце статьи ставятся подписи авторов.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), а также относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

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, почтовый адрес с индексом, E-mail, домашний и служебный телефоны). 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.

Для ознакомления с подготовленной к набору статьей авторам **по электронной** или обычной почте высылается **корректурa**. Корректурa должна быть просмотрена и срочно возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе. Исправления корректуры по e-mail также должны быть четкими.

После выхода журнала в свет редакция высылает автору бесплатно 5 отдельных **оттисков** статьи.

Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3–4 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).

3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

4. Гонорар можно получать по доверенности.