

ISSN 0044-4537

Том 79, Номер 12

Декабрь 2005



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 79 № 12 2005 Декабрь

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, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*),
С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чижков, 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
Издательство "Наука"

Вниманию читателей

В 2005 году “Журналу физической химии” – 75 лет!

В течение всего года в журнале будут публиковаться обобщающие статьи ведущих ученых, посвященные оригинальным результатам исследований по актуальным направлениям физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

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. Дребуцак, Ю. В. Сереткин</i>	2164
Термические свойства тройной системы $H_2O-n-C_6H_{14}-n-C_3H_7OH$ <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 <i>Н. Б. Ферапонтов, М. В. Коробов</i>	2210
Взаимодействия α - и гидроксипропил- α -циклодекстринов с никотиновой кислотой в водном растворе <i>И. В. Терехова, Н. А. Обухова, Р. С. Кумеев, Г. А. Альпер</i>	2215

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Таутомерные превращения однократно инвертированных аналогов тетрафенилпорфина <i>Д. Б. Березин, И. А. Мальцев, А. С. Семейкин, В. Л. Болотин</i>	2220
Супрамолекулярная структура 5-йод-6-метилурацила <i>И. Г. Конкина, З. А. Старикова, Д. В. Любецкий, Ю. И. Муринов</i>	2227
Определение параметров тонкой структуры состояния $A^2\Pi$ изотопомеров $^6, ^7\text{Li}^{40}\text{Ar}$ методом связанных колебательных каналов <i>В. В. Мешков, А. В. Зайцевский, Е. А. Пазюк, А. В. Столяров</i>	2235
Квантово-топологический анализ электронной плотности в кластерах P_4 <i>М. Ф. Бобров, Ю. В. Сметанников, Н. П. Тарасова, В. Г. Цирельсон</i>	2243
Радикальная природа фуллерена и его химическая активность <i>Е. Ф. Шека, В. А. Заец</i>	2250

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Зависимость поверхностного натяжения органических неэлектролитов от температуры <i>В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров</i>	2257
Сорбционные взаимодействия в системе сапонин–анионит АВ-17 в Cl^- -форме <i>И. А. Власова, В. Ф. Селеменев, Т. А. Брежнева, Н. В. Мироненко</i>	2261

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Подвижность носителей заряда в тонких пленках полидифениленфталида <i>А. Р. Тамеев, А. Н. Лачинов, Р. Б. Салихов, А. А. Бунаков, А. В. Ванников</i>	2266
--	------

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Кинетическое моделирование фотоизомеризации хромофора в фотоактивном желтом протеине <i>И. И. Юрков, В. В. Еремин, Н. Е. Кузьменко</i>	2270
--	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Адсорбция паров воды и диоксана на бычьим панкреатическом α -химотрипсине <i>В. А. Сироткин</i>	2276
---	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Особенности динамики и сонолюминесценции кавитационных пузырьков различного типа <i>М. А. Маргулис, И. М. Маргулис</i>	2283
Осаждение наночастиц в модельном волокнистом фильтре при малых числах Рейнольдса <i>В. А. Кириш</i>	2292

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамическая стабильность $TbMnO_3$ <i>Л. Б. Ведмидь, В. Ф. Балакирев, А. М. Янкин, Ю. В. Голиков</i>	2296
---	------

Влияние ацетонитрил-диметилсульфоксидных растворителей на энтальпии растворения 18-краун-6-эфира <i>А. Н. Голиков, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин</i>	2298
Хроматографические свойства слоев комплексов никеля <i>Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко</i>	2300
Оценка времени структурной релаксации в этиленгликоле при 298 К <i>М. Н. Родникова, Ю. П. Сырников, Н. В. Пенкина, Д. Б. Каюмова, Н. А. Чумаевский</i>	2303

Contents

Vol. 79, No. 12, 2005

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

ON THE 75th ANNIVERSARY OF THE JOURNAL

Some Characteristics of Torsional Oscillators

V. I. Tyulin, L. A. Koroleva, Yu. V. Granovskii, and Yu. A. Pentin 2119

Convex Functions in the Thermodynamics of Heterogeneous Substances

G. F. Voronin 2126

The Lattice Gas Model in the Molecular-Statistical Theory of Equilibrium Systems

Yu. K. Tovbin 2140

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Thermodynamic Similarity of Stratifying Binary Solutions of the Alkane–Perfluoroalkane Series

V. P. Skripov and M. Z. Faizullin 2159

The Thermodynamic Properties of the Thallium Substituted Natrolite Form

I. E. Paukov, Yu. A. Kovalevskaya, V. A. Drebuschak, and Yu. V. Seretkin 2164

The Thermal Properties of the H₂O–*n*-C₆H₁₄–*n*-C₃H₇OH Ternary System

S. M. Rasulov and A. R. Rasulov 2169

The Thermodynamic Properties of Pentasodium Titanium *tris*(Phosphate)

E. A. Asabina, V. I. Pet'kov, A. V. Markin, N. N. Smirnova, and A. M. Koval'skii 2174

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Solvent Effects on the Kinetics of Anthracene Oxidation with Singlet Molecular Oxygen

E. A. Venediktov and E. Yu. Tulikova 2181

The Preparation and Physicochemical Properties of High-Dispersity Iron Oxide in Micro- and Mesoporous Molecular Sieves

A. A. Akhlebnina, Zh.-F. Lamon'e, I. F. Moskovskaya, L. M. Kustov, P. A. Chernavskii, A. Abukais, and B. V. Romanovskii 2184

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Thermodynamic Parameters of Protolytic Equilibria of DL- α -Alanyl- β -Alanine in Aqueous Solution

L. A. Kochergina, O. N. Krutova, and S. N. Gridchin 2188

Molecular Structure and Dielectric Properties of Associated Liquids: Models of Comblike Associates with Branchings of Arbitrary Length

V. A. Durov, M. N. Artemov, and I. Yu. Shilov 2193

Standard Enthalpy of Formation of β -Alanyl- β -Alanine and the Products of Its Dissociation in Aqueous Solutions

L. A. Kochergina, O. N. Krutova, and A. V. Volkov 2206

Effect of the Polymer Network on the Activity of Water in the Solution Phase of Crosslinked Polyelectrolytes

N. B. Ferapontov and M. V. Korobov 2210

Interactions of α - and Hydroxypropyl- α -Cyclodextrins
with Nicotinic Acid in Aqueous Solutions

I. V. Terekhova, N. A. Obukhova, R. S. Kumeev, and G. A. Al'per

2215

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Tautomeric Transformations of Singly Inverted Analogues of Tetraphenylporphin

D. B. Berezin, I. A. Mal'tsev, A. S. Semeikin, and V. L. Bolotin

2220

The Supramolecular Structure of 5-Iodo-6-methyluracil

I. G. Konkina, Z. A. Starikova, D. V. Lyubetskii, and Yu. I. Murinov

2227

The Determination of the Fine Structure Parameters for the $A^2\Pi$ State
of the $^{6,7}\text{Li}^{40}\text{Ar}$ Isotopomers by the Method of Coupled Vibrational Channels

V. V. Meshkov, A. V. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, and A. V. Stolyarov

2235

A Quantum-Topological Analysis of Electron Density in P_4 Clusters

M. F. Bobrov, Yu. V. Smetannikov, N. P. Tarasova, and V. G. Tsirel'son

2243

The Radical Nature of Fullerene and Its Chemical Activity

E. F. Sheka and V. A. Zaets

2250

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Temperature Dependence of the Surface Tension of Organic Nonelectrolytes

V. G. Uryadov, N. V. Aristova, and E. N. Ofitserov

2257

Sorption Interactions in the Saponin- Cl^- -Form AV-17 Anionite System

I. A. Vlasova, V. F. Selemenev, T. A. Brezhneva, and N. V. Mironenko

2261

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Mobility of Charge Carriers in Thin Poly(diphenyl phthalide) Films

A. R. Tameev, A. N. Lachinov, R. B. Salikhov, A. A. Bunakov, and A. V. Vannikov

2266

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Kinetic Modeling of the Photoisomerization
of the Chromophore in the Photoactive Yellow Protein

I. I. Yurkov, V. V. Eremin, and N. E. Kuz'menko

2270

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Adsorption of Vapors of Water and Dioxane on Bovine Pancreas α -Chemotripsin

V. A. Sirotkin

2276

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Peculiarities of the Dynamics and Sonoluminescence of Dissimilar Cavitation Bubbles

M. A. Margulis and I. M. Margulis

2283

Sedimentation of Nanoparticles in a Model Fibrous Filter at Low Reynolds Numbers

V. A. Kirsh

2292

SHORT COMMUNICATIONS

Thermodynamic Stability of TbMnO_3

L. B. Vedmid', V. F. Balakirev, A. M. Jankin, and Yu. V. Golikov

2296

Effect of Acetonitrile-Dimethyl Sulfoxide Solvent
on the Enthalpies of Solution of 18-Crown-6 Ether

A. N. Golikov, I. A. Kuz'mina, and V. A. Sharnin

2298

Chromatographic Properties of Layers of Nickel Complexes

Yu. G. Slizhov and M. A. Gavrilenko

2300

Estimation of the Structural Relaxation Time for Ethylene Glycol at 298 K

M. N. Rodnikova, Yu. P. Syrnikov, N. V. Penkina,

D. B. Kayumova, and N. A. Chumaevskii

2303

УДК 539.193

НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРУТИЛЬНЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

© 2005 г. В. И. Тюлин, Л. А. Королева, Ю. В. Грановский, Ю. А. Пентин

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

Поступила в редакцию 10.05.2005 г.

Предложена процедура анализа экспериментальных данных в задачах внутреннего вращения (ВВ) для предсказания положения высоких уровней крутильных колебаний и их правильного отнесения; основой такой процедуры является определение ангармонических характеристик крутильных колебаний многоатомных молекул. Рассмотрена аналогия одномерной модели ВВ со свойствами низкочастотных осцилляторов двухатомных молекул. Для нескольких типов органических молекул по экспериментальным данным рассчитаны инвариантные комбинации, включающие ангармонические постоянные крутильных колебаний. Установлено, что эти соотношения полностью соответствуют аналогичным выражениям для низкочастотных осцилляторов двухатомных молекул и позволяют оценивать величины ангармоничности крутильных колебаний недостаточно изученных органических молекул. Для задач ВВ с симметричными волчками в аналогичной процедуре использованы новые приведенные таблицы Матье (ПТМ), причем предварительные значения параметра S , входящего в ПТМ, могут быть вычислены, зная частоту крутильного перехода 0–1 и структурные параметры исследуемой молекулы.

Показано [1], что молекулярные постоянные, входящие в уравнение колебательно-вращательной энергии двухатомных молекул, как коэффициенты разложения по колебательным и вращательным квантовым числам, сильно коррелированы между собой. Найдены аналитические зависимости их отдельных инвариантных комбинаций, как функций частоты, позволяющие предсказывать значения некоторых молекулярных постоянных. При этом точность предсказания, как правило, сравнима с точностью оценок, полученных квантово-механическими методами в рамках теории функционала плотности (например, версия V3LYP) [2]. Это обстоятельство необходимо учитывать при обработке экспериментальных данных, при априорных оценках различных молекулярных постоянных, при разработке новых методов экстраполяции колебательно-вращательных уровней к диссоциативному пределу, а также при поиске оптимальной формы потенциальной функции двухатомных молекул, поскольку найденные соотношения указывают на явную связь между коэффициентами функции Данхема (a_0, a_1, a_2 и т.д.) [3].

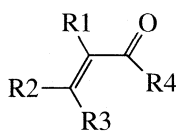
Кроме того, обращает на себя внимание сходство найденных зависимостей для ряда комбинаций молекулярных постоянных, включающих, например, гармоническую частоту ω_e , ангармоничность $\omega_e x_e$ и др. Для каждой из них наблюдается резкое различие в областях высоких и низких частот. В связи с этим следует различать два типа молекулярных осцилляторов: высокочастотные (“жесткие”) и низкочастотные (“мягкие”) (см. подробнее [1]). Этот вывод подтвержден в [4] на достаточно большом числе двухатомных молекул.

Введение отдельных математических зависимостей для этих двух типов молекулярных осцилляторов позволяет повысить точность предсказания различных молекулярных постоянных. Так, в [1] показано, что различие высокочастотных и низкочастотных осцилляторов приводит к двум разным способам оценки энергии диссоциации D_e^0 двухатомных молекул.

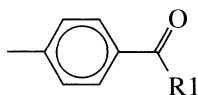
Для многоатомных молекул выделение низкочастотных осцилляторов также оказалось весьма полезным. Самыми низкими частотами для них обычно являются частоты, соответствующие особой степени свободы, – внутреннему вращению (ВВ), которая отвечает вращению одной части молекулы относительно другой. Это явление приводит к появлению различных конформаций, находящихся в равновесии [5]. Здесь мы ограничим рассмотрение случаем, когда в молекуле присутствует только одно крутильное колебание, так как потенциальные функции ВВ легче изучать в рамках так называемой одномерной модели, когда это колебание хорошо отделяется от других нормальных колебаний. В этом случае различия низкочастотных и высокочастотных осцилляторов особенно полезны.

Для конкретной молекулярной системы решение задачи о ВВ обычно начинается с оценки величины крутильных частот и высоты барьеров ВВ. Для потенциала ВВ общего вида:

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

Таблица 1. Зависимость $Y = \varphi(\omega_\chi)$ для производных акролеина [14, 17–19]

№	R1	R2	R3	R4	ω_χ	Y
1	CH ₃	H	H	H	165.0	136.5
2	H	H	H	H	158.7	137.7
3	H	CH ₃	H	H	150.3	135.7
4	H	H	H	CH ₃	116.5	130.0
5	H	H	H	F	115.1	133.2
6	H	H	H	Cl	107.2	129.0
7	CH ₃	H	H	F	103.8	125.9
8	CH ₃	H	H	Cl	97.5	130.2
9	CH ₃	H	H	CH ₃	86.9	120.3
10	H	CH ₃	H	F	84.5	118.0
11	H	CH ₃	CH ₃	H	80.9	115.2
12	H	H	H	Br	72.0	107.2

Таблица 2. Зависимость $Y = \varphi(\omega_\chi)$ для производных бензальдегида [14]

№	R1	ω_χ	Y
1	H	111.2	217.0
2	D	104.5	219.0
3	F	59.5	161.0
4	Cl	36.8	117.0
5	CH ₃	48.3	131.0
6	Br	25.6	82.50
7	F	61.1	160.6
8	CH ₃	91.0	142.7
9	H	93.5	203.50
10	H	81.5	190.0
11	H	73.5	179.4
12	H	89.50	199.50

в приближении аналитического метода [6], используя вторую и четвертую производные от $V(\varphi)$ в точке $\varphi = 0$, нетрудно получить следующие уравнения:

$$2k_\chi = A = \omega_\chi^2/F = \sum n^2 V_n, \quad (2)$$

$$B = 8x_{11}/F = \sum n^4 V_n / \sum n^2 V_n \approx n^2, \quad (3)$$

$$A/B = (\sum n^2 V_n)^2 / \sum n^4 V_n \approx V_n, \quad (4)$$

где ω_χ , x_{11} и $F = h/8\pi^2 c I_r$ – гармоническая крутильная частота, ее ангармоничность и F – вращательная постоянная внутреннего вращения, отвечающая приведенному моменту инерции $I_r = I_1 I_2 / (I_1 + I_2)$ соответственно. Момент инерции I_1 относится к “волчку”, момент инерции I_2 – к “остову”. Величины ω_χ и x_{11} могут быть вычислены из экспериментальных спектров, а моменты инерции I_1 и I_2 – из структурных параметров молекулы.

Как видно из уравнений (1)–(4), ангармонические свойства крутильных осцилляторов сильно зависят от симметрии потенциалов ВВ, т.е. от числа n функции (1). В частности, величина B в выражении (3) точно равна n^2 , если в (1) используется только одна гармоника. В общем случае асимметричных волчков, когда для описания $V(\varphi)$ используется сумма гармоник, а самая большая по амплитуде гармоника V_n является “главной”, величина B соответствует эффективному значению $(n^*)^2$ [7].

Отличие величины n^* от номера главной гармоники можно проиллюстрировать на примере влияния небольшой кратной гармоники V_{2n} , которая не изменяет общую симметрию потенциальной функции. Тогда уравнение (2) можно записать:

$$A = n^2 V_n + (2n)^2 V_{2n} = n^2 V_n (1 + 4k), \quad (5)$$

где $k = V_{2n}/V_n$ – малая величина. Четвертая производная от функции (1) в точке $\varphi = 0$, обозначенная AB , запишется в следующем виде:

$$AB = n^4 V_n (1 + 16k). \quad (6)$$

Отсюда следует, что

$$AB/A = B = n^2 [(1 + 16k)/(1 + 4k)] = (n^*)^2, \quad (7)$$

причем отношение $n^*/n = [(1 + 16k)/(1 + 4k)]^{0.5} \approx 1 + 7k$. Для потенциала (1), когда он обладает определенной симметрией, например, для $n = 2$ (фенол и др.), $n = 3$ (этан и др.), или $n = 6$ (толуол и др.), параметр $k = V_{2n}/V_n$ обычно невелик: 0.01–0.05 [7, 8]. Это дает возможность вычислить кратную гармонику V_{2n} для случаев ВВ с симметричными волчками [9], что более удобно, чем в случае применения так называемого стандартного способа [10].

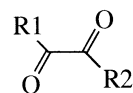
Крутильные осцилляторы практически всегда имеют низкие частоты, т.е. их следует отнести к “мягким” осцилляторам. Тогда логично рассмот-

реть, сохраняются ли для них свойства низкочастотных осцилляторов, обнаруженные для двухатомных молекул [1]. По экспериментальным значениям для крутильных частот ряда исследованных многоатомных молекул была рассчитана величина $Y = \omega_\chi F^{1/2}/2x_{11}$, аналогичная соответствующей характеристике для двухатомных осцилляторов. В табл. 1–3 представлены необходимые данные для некоторых метил- и галоидпроизводных акролеина, бензальдегида и глиоксаля. Соответствующие графики зависимостей $Y(\omega_\chi)$ представлены на рис. 1. Заметим, что для замещенных акролеина и бензальдегида (табл. 1, 2) главной гармоникой потенциала ВВ является гармоника $n = 2$, т.е. $n^* \approx 2$. Однако для производных глиоксаля гармоника $n = 2$ оказалась сильно зависимой от типа заместителей [11]. Это прямо сказывается на эффективной величине n^* , которая свидетельствует о довольно сложной природе взаимодействий несвязанных атомов волчка и остова. Тем не менее, оказалось, что зависимость величины Y от частоты для всех рассматриваемых типов органических молекул имеет одинаковую математическую форму, аналогичную таковой для двухатомных молекул. Следовательно, крутильные осцилляторы многоатомных молекул характеризуются такими же свойствами ангармоничности, которые были обнаружены для низкочастотных осцилляторов двухатомных молекул.

Более того, оказалось, что на этом основании можно оценивать и барьер внутреннего вращения V_n , аналогично тому, как оценивается энергия диссоциации для двухатомных молекул АВ. В этом нетрудно убедиться, рассматривая данные табл. 4 и 5, в которых приведены необходимые сведения о галоидпроизводных этана, пропилена, бензальдегида, а также некоторых замещенных фенола [9]. На рис. 2 видно, что величина барьера V_n может быть выражена линейной зависимостью от величины $A = 2k_\chi = \omega_\chi^2/F = n^2V_n$. Таким образом, величина барьера V_n пропорциональна k_χ , что напоминает аналогичную зависимость для энергии диссоциации соответствующих двухатомных молекул [1].

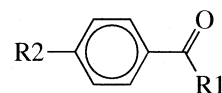
Теперь при изучении проблемы построения потенциальной функции ВВ по экспериментальным данным открываются некоторые новые возможности. Во-первых, знание частоты ω_χ и особенно величины ангармоничности x_{11} крутильного осциллятора позволяет на первом этапе решения задачи по уравнениям (2)–(7) оценить приближенные значения параметров потенциальной функции V_n , используя аналитический метод [6]. Этот метод позволяет также проверить согласованность различных экспериментальных данных. Во-вторых, хорошее начальное приближение для потенциала ВВ значительно облегчает решение задачи, когда по алгоритму Лаана [12] получают более полное решение квантово-механической задачи ВВ, зная

Таблица 3. Зависимость $Y = \varphi(\omega_\chi)$ для производных глиоксаля [11, 20]



№	R1	R2	ω_χ	Y
1	H	H	127.3	183.6
2	D	D	119.3	180.0
3	F	F	56.3	98.9
4	CH ₃	CH ₃	43.8	69.4
5	Cl	Cl	39.8	64.5
6	F	Cl	38.0	59.9
7	Br ₃	Br	25.3	44.7

Таблица 4. Зависимость барьера V_2 от $k_\chi = A/2$ для производных бензальдегида [14]



№	R1	R2	$A \times 10^{-3}$	V_2
1	H	H	6.639	2008
2	D	H	6.784	2043
3	D	D	6.823	2053
4	F	H	6.104	1783
5	CH ₃	H	4.320	1266
6	Cl	H	3.360	974
7	Br	H	1.988	575
8	H	F	5.124	1558
9	H	Cl	4.085	1247
10	H	Br	3.432	1051
11	CH ₃	F	4.951	1447
12	F	F	6.429	1875
13	H	CH ₃	4.858	1478

всю систему экспериментальных торсионных уровней. Практика показывает [13–20], что получаемые таким образом начальные приближения вполне соответствуют конечному потенциалу, хотя при этом он несколько уточняется.

При работе с симметричными волчками, где потенциальная функция ВВ задается сначала в

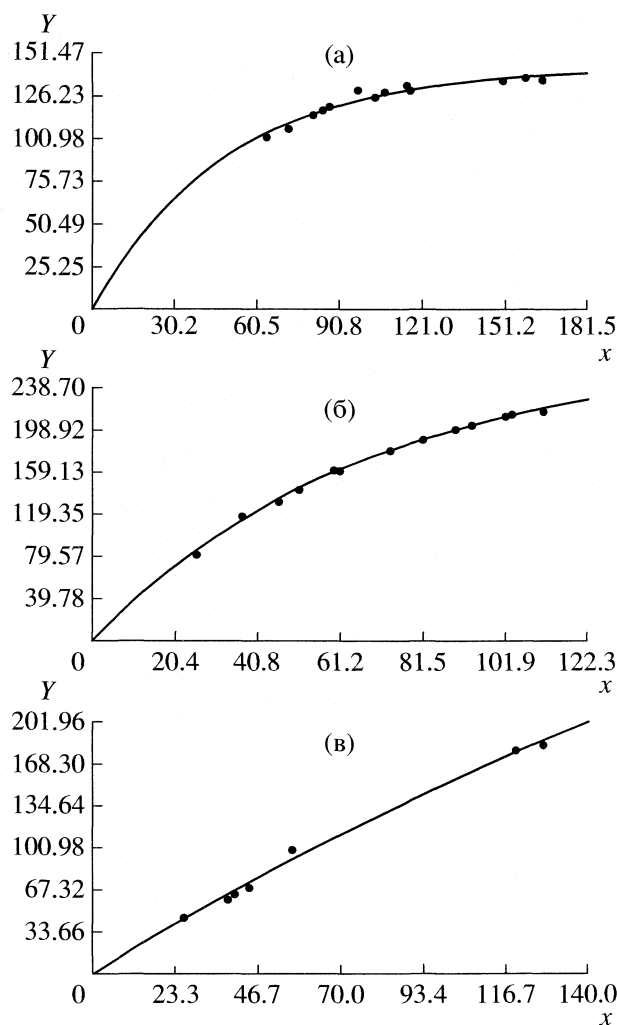


Рис. 1. Графики зависимости величины $Y = \omega_\chi F^{1/2}/2x_{11}$ для производных акролеина (а), бензальдегида (б) и глиоксала (в) от величины $x = \omega_\chi$, аппроксимируемые функцией $y = a(1 - e^{-bx})$, где $a = 144.2$ (а), 273 (б) и 584 (в); $b = 0.02$ (а), 0.015 (б) и 0.003 (в). Среднеквадратичное отклонение $S = 2.56$ (а), 1.83 (б) и 4.11 (в), коэффициент корреляции $r = 0.997$ (а), 0.999 (б) и 0.998 (в).

виде: $V(\varphi) = 1/2V_n(1 - \cos n\varphi)$, используется стандартный метод [10], при котором задача решается с помощью таблиц Матье:

$$\Delta E_{v,\sigma} = (n/2)^2 F \Delta b_{v,\sigma}, \quad (8)$$

$$V_n = (n/2)^2 FS. \quad (9)$$

Прямая задача заключается в том, чтобы последовательно вычислять следующие величины: $V_n \Rightarrow S \Rightarrow \Delta b_{v,\sigma} \Rightarrow \Delta E_{v,\sigma}$, зная n и F , где индексы v – колебательное квантовое число, а σ – тип симметрии. Зависимость $\Delta b_{v,\sigma} = f(S)$ определяется таблицами Матье, они рассчитаны с высокой точностью для разных $n = 2, 3, 6$, и т.д. (см. [5]). Зная $\Delta b_{v,\sigma}$, можно вычислить торсионные уровни $\Delta E_{v,\sigma}$. Обратная задача ВВ решается по другому

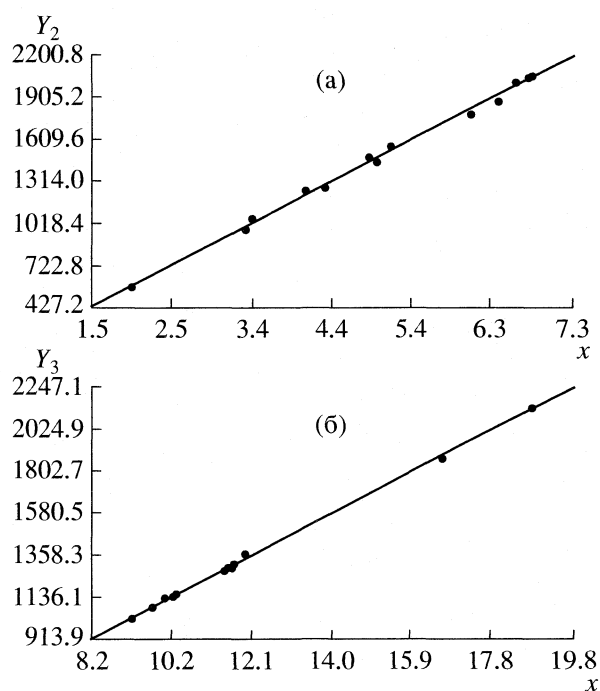


Рис. 2. Графики зависимости величины барьера V_2 (а) и V_3 (б) для производных бензальдегида и этана и его галоидзамещенных (б) от величины $x = A/1000$, аппроксимируемые функцией $y = a + bx$, где $a = -10.3$ (а) и -25.7 (б); $b = 300.3$ (а) и 114.4 (б). Среднеквадратичное отклонение $S = 30.7$ (а) и 10.3 (б), коэффициент корреляции $r = 0.998$ (а) и 0.999 (б).

алгоритму: $\Delta E_{v,\sigma} \Rightarrow \Delta b_{v,\sigma} \Rightarrow S \Rightarrow V_n$. Основные трудности этой процедуры связаны с вычислением кратной гармоники V_{2n} , величина которой оказывается значительно меньше, чем V_n . Однако без вычисления гармоники V_{2n} решение окажется весьма неточным. Известная процедура оптимизации гармоники V_{2n} , предложенная ранее Хершбахом [10], плохо сходится и не дает необходимой точности (см. [7]).

В работе [9] разработана новая процедура, основанная на обобщенных таблицах Матье (ОТМ). Действительно, разделив уравнение (8) на (9), получим новое уравнение:

$$\Delta E_{v,\sigma}/V_n = \Delta b_{v,\sigma}/S = \chi(s), \quad (10)$$

где функция $\chi(s)$ соответствует ОТМ, которые легко можно получить из старых таблиц. Достоинство этих новых таблиц заключается в том, что они не зависят непосредственно от F и n . Более того, для перехода 0–1 типа симметрии “а” эти величины одинаковы для любых n . Уравнение (10) интересно тем, что выражает величины $\Delta E_{v,\sigma}$, как доли от величины барьера V_n . Теперь обратная и прямая задачи ВВ решаются по более простым алгоритмам: прямая задача $V_n \Rightarrow \chi(s) \Rightarrow \Delta E_{v,\sigma}$, а обратная задача – по алгоритму $\Delta E_{v,\sigma} \Rightarrow \chi(s) \Rightarrow V_n$.

Вместе с тем, при использовании такой возможности возникает естественная трудность: необходимо знать, хотя бы приближенно, значение параметра S . Ранее для определения этой величины мы использовали отношения нескольких экспериментальных переходов и зависимость этих отношений от S [7]. Однако это не всегда удобно, поскольку этот прием, особенно для больших S , когда различия между значениями $\Delta b_{\nu, \sigma}$ становятся очень малы, дает большую ошибку. Здесь мы предлагаем для оценки S следующее выражение:

$$S^{1/2} = 2\omega_{01}/n^2F + 1/2, \quad (11)$$

которое получено следующим образом. Объединяя выражения (2) и (9) получим $\omega_e^2/Fn^2 = n^2/4FS$ или, записывая иначе, $4\omega_e^2/F^2n^4 = S$, т.е. $S^{1/2} = 2\omega_e/Fn^2$. Поскольку $\omega_e = \omega_{01} + 2x_{11}$, в результате получим:

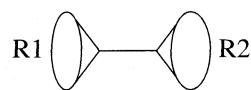
$$S^{1/2} = 2\omega_{01}/BF + 1/2. \quad (12)$$

Зная реальные уровни крутильных колебаний можно оценить эффективное n^* по соотношению $(n^*)^2 = 8x_{11}/F$. К сожалению, для величин $S < 100$ крутильные уровни описать достаточно точно уравнением ангармоничного осциллятора не удастся. Тогда приходится действовать более общими методами уточнения величины S , например, методом усреднения нескольких величин S из различных отношений торсионных уровней $\Delta E_i/\Delta E_j$ (см. [7]).

Выше было показано, что влияние гармоник V_{2n} приводит к тому, что n^* в выражениях (8) и (9) теряет смысл коэффициента симметрии и становится параметром, причем отношение n^*/n близко к единице. Однако на первом этапе предсказания параметра S эта разница незначительна. Выражение (12) было проверено на многих молекулах типа симметричного волчка, когда точные значения S были вычислены в [9]. Нетрудно убедиться (см. табл. 6), что при расчете по уравнению (12) ошибка S не превышает 3%. По величине S можно провести надежное отнесение экспериментальных величин $\Delta E_{\nu, \sigma}$. Более точное значение S может быть найдено по большому числу экспериментальных данных через отношения $\Delta E_i/\Delta E_j \approx \Phi(S)$. Именно так проведено уточнение потенциальной функции ВВ многих симметричных молекул [9].

Предложенный метод особенно удобен в тех случаях, когда из эксперимента, например, из микроволновых или фурье-ИК-спектров высокого разрешения, известны уровни крутильных колебаний, полученные с высокой точностью. Метод с использованием ОТМ в этом случае оказывается более точным, чем приближенный метод Лаана [21]. Последний лучше подходит для анализа ВВ с асимметричными волчками, где более существенную роль играет зависимость $F(\phi)$.

Таблица 5. Зависимость барьера V_3 от $k_\chi = A/2$ для галлоидпроизводных этана [9]



№	R1	R2	$A \times 10^{-3}$	V_3
1	CH ₃	CH ₃	9.199	1025
2	CH ₃	CH ₂ F	10.280	1153
3	CH ₃	CHF ₂	10.010	1128
4	CH ₃	CF ₃	9.710	1082
5	CH ₂ F	CF ₃	11.440	1276
6	CH ₃	CF ₃	11.672	1309
7	CH ₃	CF ₃	11.928	1362
8	CH ₃	CH ₂ Cl	11.510	1292
9	CH ₃	CHCl ₂	16.698	1870
10	CH ₃	CCl ₃	18.806	2136
11	CH ₃	CH ₂ I	10.213	1141
12	CH ₃	CH ₂ Br	11.650	1307
13	CH ₃	CH ₂ Cl	11.610	1289.9

Таким образом показано, что свойства ангармоничности крутильных осцилляторов практически совпадают с аналогичными свойствами низкочастотных осцилляторов двухатомных молекул (табл. 7). Это обстоятельство оказалось весьма полезным на начальном этапе рассмотрения задачи о ВВ. Важным отличием крутильных осцилляторов является их сильная зависимость от симметрии потенциала n (или n^*).

Найдены эмпирические функции $Y = \Phi(w_\chi)$, которые позволяют оценивать значения ангармоничности для молекул в определенных рядах органических соединений еще до проведения экспериментальных исследований. Знание этих величин позволяет избежать ряда ошибок при анализе экспериментальных данных, и, что особенно важно, помогает обнаруживать закономерные смещения некоторых крутильных уровней из-за их взаимодействий по типу резонанса Ферми.

Точность полученных соотношений и высокие коэффициенты корреляции найденных эмпирических зависимостей вполне обеспечивают необходимую точность выбора начального приближения потенциала (1) для решения задачи о ВВ по программе TORSIO [22].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32304) и Государственной программой

Таблица 6. Оценка величины S по формуле $S^{1/2} = 2\omega_e/F(n^*)^2 = 2\omega_{01}/F(n^*)^2 + 1/2$ [9]

Молекула	$\omega_{01}, \text{см}^{-1}$	$F, \text{см}^{-1}$	B	$S_{\text{расч}}$	S^*	$S^{1/2}$	$\Delta S/S^*, \%$
CF ₃ CH ₂ F	120.0	1.117	9.032	589.67	590.51	24.283	0.14
CH ₃ CH ₂ Cl	250.3	6.043	8.892	96.39	96.96	9.818	0.6
CH ₃ CD ₂ Cl	247.1	5.880	8.994	96.91	97.53	9.844	0.6
CF ₃ CH ₂ Cl	99.4	0.668	8.950	1136.7	1137	33.715	0.02
CH ₃ CH ₂ Br	249.0	5.895	8.880	100.24	100.8	10.012	0.6
CF ₃ CH ₂ Br	89.0	0.541	10.887	942.85	943.53	30.706	0.07
CF ₃ CH ₂ I	81.9	0.502	9.956	1105.42	1106	33.248	0.05
CF ₃ COH	66.0	1.970	6.155	129.63	130.22	11.386	0.45
CF ₃ COF	45.6	0.597	10.831	213.20	213.86	14.601	0.3
CF ₃ COCl	41.8	0.389	12.780	299.26	299.85	17.299	0.2
CF ₃ COBr	38.2	0.325	13.905	304.28	304.71	17.444	0.14
CH ₃ CH=CH ₂	191.3	7.010	8.987	43.21	43.82	6.574	1.39
CH ₃ CF=CH ₂	190.5	5.658	8.845	65.83	66.42	8.113	0.89
CH ₃ CCl=CH ₂	195.5	5.621	7.742	93.67	94.25	9.678	0.99
CH ₃ CBr=CH ₂	197.0	5.284	8.381	88.31	88.83	9.397	0.58
CH ₃ Cl=CH ₂	196.9	5.441	8.986	73.15	73.76	8.553	0.82
p-F-Ph-OH	279.1	21.57	4.277	42.93	42.58	6.552	0.82
p-F-Ph-OD	211.4	11.40	4.289	83.67	84.37	9.149	0.85
p-D-Ph-OH	308.9	21.68	4.688	43.27	43.75	6.578	1.1
CH ₃ CHOCH ₂	200.1	5.678	8.734	73.44	74.03	8.570	0.80
CH ₃ CHSCH ₂	223.6	5.620	8.189	104.42	105.53	10.219	1.05

* Точные значения S , полученные в [9].**Таблица 7.** Различия инвариантных соотношений для оценок величины ангармоничности $\omega_e x_e$ двухатомных молекул АВ и x_{11} для крутильных колебаний

Тип колебания	Инварианты для оценки ангармоничности	Оценка D_e^0 (или барьера ВВ V_n) ^a
Высокочастотные АВ ($\omega_e > 250 \text{ см}^{-1}$)	$\omega_e x_e \mu^{0.5} / \omega_e = \text{const}$	$D_e = D^h k_e^{0.5}$
Низкочастотные АВ ($\omega_e < 250 \text{ см}^{-1}$)	$\omega_e x_e \mu^{0.5} = \text{const}$	$D_e = D^s k_e / \mu^{0.5}$
Крутильные (торсионные) в многоатомных молекулах	$x_{11/F^{0.5}} = \text{const}^b$	$V_n \sim k_x^B$

^a Величина силовой постоянной $k_e = N\mu\omega_e^2$, где $\mu = (m_A m_B) / (m_A + m_B)$ – приведенная масса.^b Роль приведенной массы μ для ВВ играет приведенный момент инерции $I_r = I_1 I_2 / (I_1 + I_2)$, где I_1 и I_2 – моменты инерции “волчка” и “остова” [5], причем обычно используется величина $F \sim I_r^{-1}$.^B Силовая постоянная крутильного колебания $k_x = \omega_e^2 / 2F$, коэффициент пропорциональности $\sim 1/n^2$, где n – симметрия ПФВВ.

поддержки ведущих научных школ (проект НШ № 1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюлин В.И., Грановский Ю.В., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1247.
2. Yanoschek R. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 9. P. 1521.
3. Dunham I.L. // Phys. Rev. 1932. V. 41. P. 713.
4. Грановский Ю.В., Тюлин В.И. // Журн. физ. химии. 2005. В печати.
5. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. С. 182–196.
6. Тюлин В.И. // Тез. VIII Всесоюзн. симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Новосибирск: Наука, 1990. Ч. II. С. 5.
7. Тюлин В.И., Бачи-Том П.А.Л., Матвеев В.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 2. С. 239.
8. Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 40. № 3. С. 461.
9. Бачи-Том П.А.Л. Некоторые методы уточнения ПФВВ: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1998. 26 с.
10. Herschbach D.R. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 91.
11. Годунов И.А. ПФВВ оксалилгалогенидов и замещенных этилена: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 16 с.
12. Lewis I.D., Laane I. // J. Mol. Spectr. 1977. V. 65. P. 147.
13. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Химия. 1983. Т. 24. № 1. С. 234.
14. Глебова Л.А. Поворотная изомерия ненасыщенных карбонильных соединений. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 19 с.
15. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 1. С. 20.
16. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 1999. Т. 40. № 1. С. 9.
17. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 2000. Т. 41. № 1. С. 16.
18. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 313.
19. Марголин Л.Н. ПФВВ и поворотной изомерии ненасыщенных карбонильных соединений. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975. 18 с.
20. Ефимов Д., Тюлин В.И., Матвеев В.К. // Вестн. МГУ. Химия. 1997. Т. 38. № 3. С. 156.
21. Бачи-Том П.А.Л., Тюлин В.И., Матвеев В.К. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 1. С. 21.
22. Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1048

УДК 541.11

ВЫПУКЛЫЕ ФУНКЦИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2005 г. Г. Ф. Воронин

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

E-mail: Voronin@td.chem.msu.su

Поступила в редакцию 31.05.2005 г.

Для обоснования и развития ранее предложенного метода расчета фазовых равновесий и фазовых диаграмм с помощью выпуклых оболочек рассмотрены геометрические свойства характеристических функций равновесных систем – их выпуклость и вогнутость. Показана связь этих свойств с фундаментальными принципами термодинамики и с методами расчета гетерогенных равновесий. Описаны возможности развития и особенности практического применения метода выпуклых оболочек.

Характеристические функции или, что одно и то же, фундаментальные функции, фундаментальные уравнения, служат в термодинамике промежуточным звеном между ее базовыми принципами и методами, позволяющими реализовать заложенные в принципах возможности. Поэтому естественно, что методы термодинамики, прежде всего теоретические и расчетные, основаны непосредственно на свойствах характеристических функций. Одно из их важнейших свойств – минимальность или максимальность по отношению к определенным изменениям состояния термодинамической системы. Соответственно в основе существующих методов расчета равновесий лежит либо условная оптимизация характеристических функций, либо соотношения, которые являются прямым следствием экстремальных свойств таких функций, например, равенства химических потенциалов веществ в разных фазах.

Начиная с работ Гиббса, полагают, что экстремальные свойства характеристических функций и их геометрические свойства, выпуклость или вогнутость, во многих отношениях эквивалентны и могут не только дополнять, но и заменять друг друга (строгие доказательства этого появились приблизительно через сто лет [1–3]). Эквивалентность экстремальных и геометрических свойств характеристических функций использована в методе выпуклых оболочек, который позволяет рассчитывать фазовые равновесия без минимизации термодинамического потенциала гетерогенной системы с помощью построения выпуклой функции, огибающей множество энергий Гиббса индивидуальных фаз [4, 5].¹ В предлагаемой работе

рассматриваются возможности развития этого метода, распространение его на другие характеристические функции, особенности применения. Главное внимание уделяется теоретическим обоснованиям метода выпуклых оболочек и анализу его взаимосвязи с другими существующими методами расчета равновесий.

Создание и развитие универсальных и эффективных методов расчета фазовых и химических равновесий стало для термодинамики в целом и химической термодинамики в особенности главным достижением второй половины прошлого века. Потребность в таких методах возникла вначале в связи с оптимизацией ракетных топлив. Вскоре к этому добавилась необходимость прогнозировать свойства новых материалов, моделировать природные процессы, разрабатывать технологии утилизации отходов и многие другие проблемы химии, металлургии, геохимии, минералогии, медицины, экологии, для решения которых необходимо знать равновесные свойства сложных многокомпонентных и многофазных систем. Прежние методы были основаны на решении систем уравнений, выражающих закон действия масс в химических реакциях или равенства химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах. Несмотря на использование ЭВМ, они оказались неспособными удовлетворить быстро возрастающие потребности в массовых расчетах сложных равновесий, поскольку приходилось специально формулировать каждую конкретную задачу и выбирать метод ее решения [6].

Новые методы химической термодинамики развивались одновременно с возможностями вычислительной техники и математическим программированием. Первая публикация, в которой описан способ упорядоченной записи стехиометрических уравнений химических реакций, подходящий для создания эффективного алгоритма расчета слож-

¹ Уже после публикации [5] автору стало известно о работе [4], в которой, по-видимому, впервые предложено использовать выпуклые оболочки, построенные методами геометрического программирования, для расчетов равновесий в гетерогенных системах.

ных химических равновесий, появилась, по-видимому, в 1946 г. [7]. В 1958 г. было предложено использовать при этих расчетах не следствия термодинамических постулатов, а непосредственно сами вариационные принципы термодинамики – условную минимизацию термодинамических потенциалов [8]. В 1960 г. такой подход распространен и на многофазные системы [9]. В последующем центр тяжести стал постепенно перемещаться с расчетов отдельных равновесий на построение фазовых диаграмм, они помогают решать задачи материаловедения и технологии материалов. На сегодняшний день, это, по-видимому, наиболее востребованный продукт химической термодинамики. Несмотря на значительный прогресс в развитии расчетных методов, их универсальность до сих пор нельзя считать удовлетворительной. Признаком этого могут служить многочисленные публикации с предлагаемыми усовершенствованиями. К их числу относится и метод выпуклых оболочек.

Принципиальная возможность рассчитывать фазовые равновесия с помощью построения выпуклых функций показана Гиббсом. Он использовал для выпуклой огибающей ζ -потенциалов фаз гетерогенной системы (сейчас это энергии Гиббса) название “поверхность рассеянной энергии” [10]. В последние десятилетия интерес к начатой Гиббсом “геометризации” термодинамики заметно возрос. Достаточно подробно изучены топологические особенности выпуклых огибающих термодинамических потенциалов [11, 12]. На модельных примерах были показаны преимущества практического применения таких построений для расчета равновесий [13, 4]. В работе [5] даны общее термодинамическое обоснование метода выпуклых оболочек и некоторые примеры его конкретного использования. Но, несмотря на это, возможности нового метода остаются нереализованными, и во многом даже еще невыясненными.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАВНОВЕСНЫХ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ

“Существует ли фундаментальное уравнение для гетерогенной системы в целом?”. Это название доклада, автор которого ставит вопрос – можно ли действительно выразить все свойства равновесной многофазной системы одним уравнением [14]. Ответ не столь очевиден, как может показаться на первый взгляд. Не случайно Гиббс в своих работах избегал записи аналитических выражений термодинамического потенциала равновесной гетерогенной системы, а использовал вместо этого графики и словесное описание геометрических свойств “поверхности рассеянной энергии” (имеется в виду функция $G_{PT}^{eq}(x)$ – мольная энергия Гиббса равновесной системы в зависимости от компонентного состава при постоянных давлении

и температуре). По Гиббсу такая поверхность совпадает с одной из “первичных поверхностей” составляющих систему фаз, если совпадают их термодинамические потенциалы, но она переходит в касательную прямую или плоскость “вторичной, производной поверхности”, когда равенства между термодинамическими потенциалами фазы и системы в целом нет [10]. Это означает, что поверхность $G_{PT}^{eq}(x)$ равновесной многофазной системы имеет особенности на границах гомогенных и гетерогенных областей, вследствие которых описать в общем случае эту поверхность единым уравнением едва ли удастся, по крайней мере, в явном виде.

Особое геометрическое свойство поверхностей $G_{PT}^{eq}(x)$ и других термодинамических потенциалов равновесных систем, на которое неоднократно указывал Гиббс, это их *выпуклость* вниз.² В определениях выпуклых функций обычно используется понятие выпуклого множества. Это множество, которому принадлежит весь отрезок прямой, соединяющий две любые его точки. Функция выпуклая, если выпукло множество, расположенное над графиком функции, и вогнутая, если такое множество расположено под ее графиком. Следует обратить внимание, что имеется в виду множество, *не ограниченное* сверху в первом случае, и снизу – во втором. Для выпуклой функции $y(x)$ справедливо соотношение:

$$y((1 - \alpha)x' + \alpha x'') \leq (1 - \alpha)y(x') + \alpha y(x''), \quad (1)$$

где x' и x'' – значения переменных в двух любых точках области определения функции (при нескольких переменных это – векторы) и α – действительное число, такое, что $0 \leq \alpha \leq 1$. Если в (1) имеет место только знак неравенства, то функция называется строго выпуклой. Для вогнутых функций неравенство в (1) следует заменить обратным неравенством.

Гиббс не привел прямых доказательств того, что выпуклость рассматриваемых термодинамических потенциалов является следствием сформулированных им критериев равновесия. Это сделали его последователи. Наиболее наглядно и компактно такие доказательства даны в работах [1, 2, 15]. Их авторы основываются на формулировках термодинамических аксиом, выражающих их физическое содержание через математические свойства

² Из-за существующих разночтений следует указать, что здесь выпуклостью называется выпуклость вниз, а вогнутостью – выпуклость вверх. Во времена Гиббса строгого математического определения понятий выпуклости и вогнутости не существовало, и он крайне редко пользовался этими названиями, заменяя их, где можно, соответствующими геометрическими построениями: “Физические свойства, связанные с природой поверхности рассеянной энергии, были упомянуты только попутно, ибо они часто могут быть показаны при помощи диаграмм гораздо яснее, чем переданы словами” [10].

ва характеристических функций с использованием для этого возможностей выпуклого анализа – сравнительно нового раздела математики, в котором изучаются выпуклые множества, выпуклые функции и выпуклые экстремальные задачи [16]. Так, нетрудно показать, что прямым следствием постулатов термодинамики является вогнутость энтропии $S(U, V, \mathbf{n})$ равновесной термодинамической системы ($\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_c)$ – вектор количеств компонентов $n_i, i = 1, \dots, c$). Действительно, если представить, что $S(U, V, \mathbf{n})$ не является вогнутой функцией своих экстенсивных аргументов, то для нее с учетом (1) при $\alpha = 0.5$, например, должно выполняться неравенство:

$$S((U' + U'')/2, (V' + V'')/2, (\mathbf{n}' + \mathbf{n}'')/2) < (S(U', V', \mathbf{n}') + S(U'', V'', \mathbf{n}''))/2. \quad (2)$$

Экстенсивные функции являются однородными функциями первой степени своих экстенсивных аргументов, поэтому в данном случае

$$S(V/2, U/2, \mathbf{n}/2) = S(V, U, \mathbf{n})/2, \quad (3)$$

что позволяет привести (2) к виду:

$$S(U' + U'', V' + V'', \mathbf{n}' + \mathbf{n}'') < S(U', V', \mathbf{n}') + S(U'', V'', \mathbf{n}''). \quad (4)$$

В изолированной системе энергия U , объем V и количества компонентов \mathbf{n} сохраняются, т.е. $U = U' + U'', V = V' + V'', \mathbf{n} = \mathbf{n}' + \mathbf{n}''$. Поэтому физический смысл неравенства (4) заключается в том, что энтропия равновесной изолированной системы может быть увеличена делением системы на части без нарушения условий ее изоляции. Это противоречит второму закону термодинамики, согласно которому (в формулировке Гиббса), энтропия равновесной изолированной системы максимальна по отношению к любым вариациям состояния, не нарушающим условий ее изоляции. Следовательно, предположение о невогнутости энтропии равновесной системы приводит к противоречию со вторым законом и должно быть отклонено.

Аналогичным способом можно доказать, что принцип минимальности внутренней энергии адиабатически изолированной системы приводит к выводу о выпуклости функции $U(S, V, \mathbf{n})$. Таким образом, вогнутость или выпуклость и экстремальность функций $S(U, V, \mathbf{n})$ и $U(S, V, \mathbf{n})$ для обычных, имеющих экстенсивные свойства термодинамических систем – понятия эквивалентные. Преобразование Лежандра позволяют распространить эти особенности энтропии и внутренней энергии на другие, производные характеристические функции – функции Массье и термодинамические потенциалы.

Итоги цитированных выше работ формулируются в виде следующих выводов. *Термодинамические потенциалы (функции Массье) равновесных систем являются выпуклыми (вогнутыми) функ-*

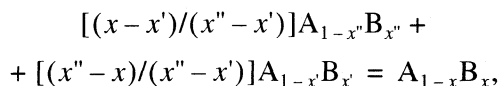
циями экстенсивных переменных и вогнутыми (выпуклыми) функциями интенсивных переменных [2]. Экстенсивные переменные – объем, количества компонентов и сами характеристические функции, а интенсивные (в данном понимании) – все обобщенные “термодинамические силы”: температура, давление, химические потенциалы компонентов. Если речь идет о мольных характеристических функциях и их переменных, которые формально не экстенсивные свойства, то к ним это положение применимо так же, как к исходным экстенсивным свойствам, от которых произошли соответствующие мольные величины. Например, как энергия Гельмгольца $F(T, V, \mathbf{n})$, так и соответствующая мольная функция $F_m(T, V_m, x)$, при равновесии должны быть выпуклыми функциями объема и количеств веществ, соответственно мольного объема и мольных концентраций веществ, но вогнутыми функциями температуры.

Другое положение относится к изменению выпуклости характеристических функций при их преобразованиях. *Преобразование Лежандра обращает свойства выпуклости функции по преобразуемым переменным и не изменяет этих свойств по переменным, которые не участвуют в преобразовании [1, 2]. Например, преобразование $F(T, V, \mathbf{n})$ в $G(T, P, \mathbf{n})$ превращает выпуклую функцию $F_{Tn}(V)$ в вогнутую $G_{Tn}(P)$, не меняя вогнутости этих функций по T и их выпуклости по \mathbf{n} .*

Приведенные выше положения позволяют непосредственно, на основании свойств выпуклости характеристических функций объяснить их особую роль в термодинамике. Математическое следствие выпуклости функции – ее непрерывность во всей области определения и существования, по крайней мере, первых частных производных. Эти условия необходимы для характеристичности функций, поскольку их первые частные производные связаны с конкретными термодинамическими свойствами системы и должны существовать. Доказано, что если строго выпуклая функция дважды непрерывно дифференцируема, то ее матрица Гессе положительно определена. Как известно, именно знак гессиана и его главных миноров служит признаком, по которому обычно исследуется устойчивость термодинамической системы к непрерывным вариациям ее состояния. Строгая выпуклость характеристической функции и ее двойная дифференцируемость являются не просто альтернативой этому, но в отличие от традиционного подхода, позволяют сформулировать как достаточный, так и необходимый признак устойчивости равновесия [17].

Непрерывной дифференцируемости и вторых производных у характеристической функции может и не быть. Так, показанная на рис. 1 мольная энергия Гиббса двухкомпонентной гетерогенной системы, состоящей из чистых компонентов и ин-

дивидуальных соединений, не имеет вторых производных по x при составах соединений. Речь здесь может идти об устойчивости соединений относительно распада их на соседние фазы при конечных изменениях состояния. Реакция образования соединения $A_{1-x}B_x$ (рис. 1) из соседних фаз $A_{1-x'}B_{x'}$ и $A_{1-x''}B_{x''}$:



где $x'' \geq x \geq x'$. Для устойчивости $A_{1-x}B_x$ изменение энергии Гиббса в этой реакции должно быть [18]:

$$\Delta_r G(x, x', x'') = G_m(x) - [(x''-x)/(x''-x')]G_m(x') - [(x-x')/(x''-x')]G_m(x'') < 0, \quad (5)$$

m – подстрочный индекс мольного свойства (употребляется только при необходимости исключить возможные разночтения).

Из сравнения с (1) при $\alpha = (x-x')/(x''-x')$ видно, что условие (5) совпадает с определением строгой выпуклости функции $\Delta_r G(x, x', x'')$, а величина α имеет физический смысл мольной доли фазы $A_{1-x}B_x$ и входит в соотношение $(1-\alpha)x' + \alpha x'' = x$, выражающее условие сохранения компонентного состава системы (“правило рычага”).

Характеристические функции равновесных гетерогенных систем не могут быть строго выпуклыми или вогнутыми во всей области их определения. Очевидно, что на прямолинейных или плоских участках гетерогенных областей для таких функций должен выполняться знак равенства в (1). Это – состояния безразличного, индифферентного равновесия.

Таким образом, для анализа устойчивости равновесия выпуклость является в определенном смысле более глубоким и содержательным следствием законов термодинамики, чем выводы, получаемые из дифференцируемости характеристических функций. Это же относится и к преобразованиям Лежандра характеристических функций: именно их выпуклость гарантирует однозначность и обратимость таких преобразований. Итогом преобразования невыпуклой функции будет функция неоднозначная (см. далее).

Благодаря выпуклости термодинамических потенциалов при численных расчетах равновесий есть возможность применять эффективные методы выпуклого программирования. В этом случае свойства минимизируемой функции гарантируют существование и единственность решения и облегчают его поиск, так как любой локальный минимум выпуклой функции является одновременно ее глобальным минимумом. Выпуклость позволяет изменять формулировку и способ решения одной и той же задачи, используя так называемый принцип двойственности выпуклого программирования.

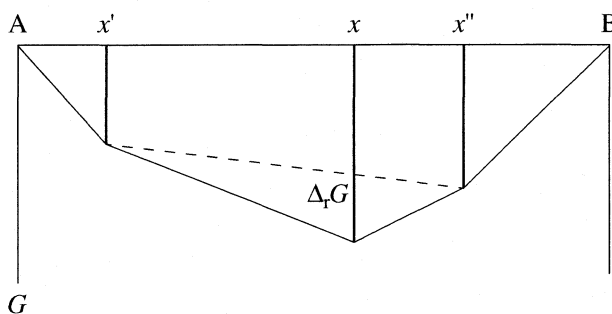


Рис. 1. Пример термодинамически устойчивой системы, в которой мольная энергия Гиббса не имеет вторых производных по x при составах индивидуальных соединений.

ВЫПУКЛЫЕ ОБОЛОЧКИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Отмеченные выше особенности характеристических функций касаются равновесной системы в целом. Каждая фаза характеризуется своей функцией, а соответствующая функция системы – это *выпуклая оболочка функций* всего набора фаз. Такие оболочки сами являются выпуклыми (или вогнутыми) функциями, ограничивающими снизу (или сверху) множество соответствующих первичных функций равновесных фаз, и именно они имеют вид, когда рассматривают характеристические функции равновесной системы. Для выпуклой оболочки термодинамических потенциалов равновесной гетерогенной системы в термодинамической и математической литературе помимо гиббсовской поверхности рассеянной энергии, подчеркивающей физический смысл этой сложной функции, использовались также названия, отражающие ее геометрические особенности – “огibaющий потенциал”, “огibaющий термодинамический потенциал” и просто “выпуклая огibaющая” множества функций [11, 19]. На графиках функции такая огibaющая заменяет нестабильные и метастабильные состояния исходного набора фаз состояниями гетерогенного равновесия. Смена гомогенного состояния гетерогенным и обратные переходы – это изменение фазового состава системы. При этом на линии, поверхности или гиперповерхности выпуклой оболочки функции появляются особенности, вызванные нарушением ее гладкости.

Соотношения между первичными термодинамическими поверхностями исходных фаз и выпуклыми оболочками, возможности их преобразования в другие характеристические функции поясняются на рис. 2. На нем показаны изотермические сечения термодинамических функций этана при температуре 250 К в области равновесия жидкости и пара. Для построения диаграмм использовано уравнение Редлиха–Квонга с параметрами (критическая температура и критическое давление), равными 305.4 К и 48.2 бар [20]. Моль-

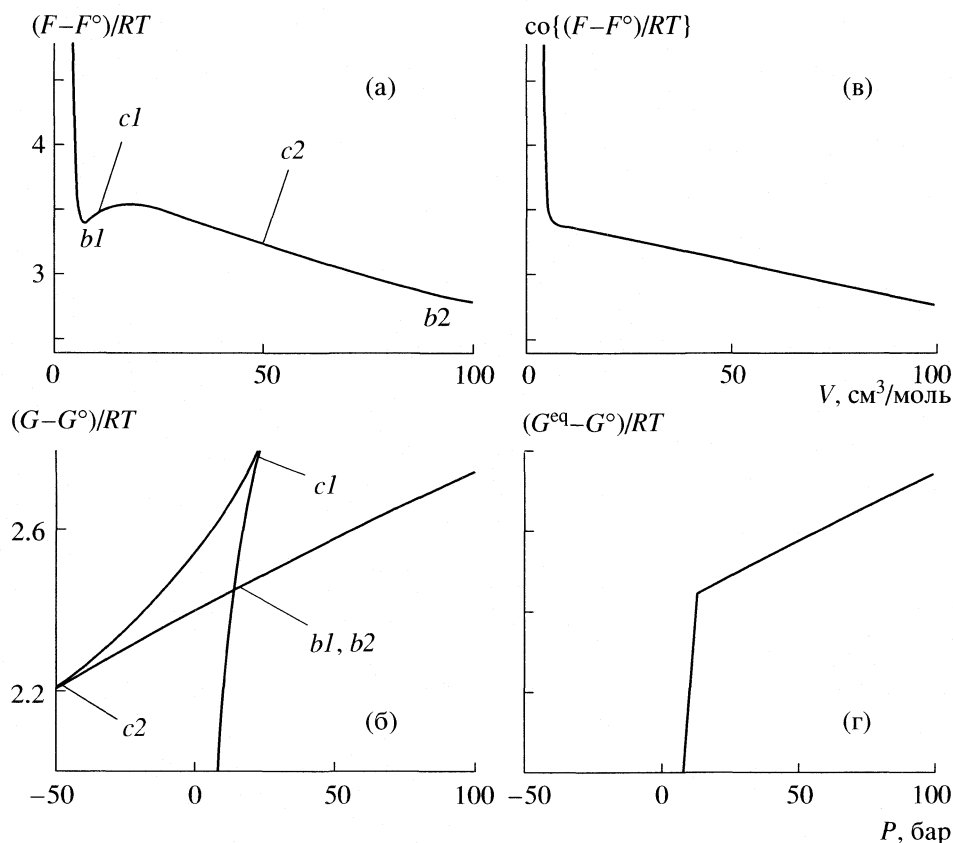


Рис. 2. Термодинамические функции этана: а – энергия Гельмгольца при 250 К, б – энергия Гиббса, получающаяся при преобразовании Лежандра функции (а), в – выпуклая огибающая функции (а), г – результат преобразования Лежандра (в) или минимизации (б). Точки $b1$, $b2$ – границы бинадали, $c1$, $c2$ – границы спинодали. Стандартные состояния для функций – вещества в состоянии идеальных газов при давлении 1 бар.

ная энергия Гельмгольца $F_T(V) - F^\circ(T)$ для термодинамически устойчивой системы должна быть строго выпуклой функцией объема. Вогнутый участок на кривой рис. 2а указывает на то, что между точками $b1$ и $b2$ это требование не соблюдается. Если выполнить преобразование Лежандра такой локально выпуклой функции, $F_T(V) - PV = G_T(P)$, то полученная энергия Гиббса $G_T(P) - G^\circ(T)$ будет неоднозначной функцией давления (рис. 2б). Несмотря на то, что локально выпуклые участки $F_T(V)$ правильно преобразуются в локально вогнутые $G_T(P)$, выполнить обратное преобразование функций и получить рис. 2а из 2б не удастся из-за неоднозначности $G_T(P) - G^\circ(T)$ (рис. 2б) на участке $c1$, $c2$.³ В термодинамике понятие “локальное преобразование Лежандра” не используется, но, как видно, оно имеет смысл по отношению к тер-

модинамически устойчивым и метастабильным областям преобразуемых функций.

Есть два пути для выяснения вида функции $G_T^{\text{eq}}(P)$ термодинамически устойчивой системы. Во-первых, можно тем или иным способом построить выпуклую огибающую функции $\text{co}\{F_T(V)\}$, как показано на рис. 2в. Участок между точками $b1$ и $b2$ вогнутой части кривой заменяется при этом отрезком прямой, касающейся $F_T(V)$ в указанных точках. Полученная функция относится к термодинамически равновесной системе: $F_T^{\text{eq}}(V) = \text{co}\{F_T(V)\}$. При преобразовании Лежандра $F_T^{\text{eq}}(V) - PV = G_T^{\text{eq}}(P)$ в этом случае, как показано на рис. 2г, получается строго вогнутая функция, без “надстроек” (рис. 2б). Во-вторых, можно, в соответствии с термодинамическими критериями устойчивого равновесия, минимизировать функцию $G_T(P) - G^\circ(T)$ (рис. 2б), оставив при каждом P только точки с минимальными значениями энергии Гиббса. Результат, очевидно, будет таким же, как и при переходе на рис. 2 от (а) к (г) через (в).

³ Речь идет, конечно, о преобразовании реальных данных $G_T(P)$, которые не могут быть получены в неустойчивых состояниях. Преобразования, при которых характеристические функции рассчитываются с помощью уравнений состояния флюидных систем, описывающих аналитически любые, в том числе и физически не реализуемые состояния, такие как состояния между точками $c1$ и $c2$ на рис. 2а, всегда можно обратить.

Определение вида и координат особенностей, появляющихся на кривых и поверхностях огибающего термодинамического потенциала, – это выражение на языке выпуклого анализа того, что в термодинамике называют расчетами фазовых равновесий, а проекции множества особых точек на координатные плоскости (T, P) , (T, x) , (P, x) и др. представляют собой фрагменты фазовой диаграммы. Имеется несколько публикаций, посвященных общему топологическому анализу и классификации особенностей поверхности термодинамического потенциала и его проекций [11, 12, 21]. Полные решения получены только для двойных систем, так как с ростом компонентности системы катастрофически возрастает сложность задачи. Различают два вида особенностей. Одни из них (на рис. 2а это – кривые между точками перегиба $c1, c2$) проявляются в областях неустойчивых состояний и представляют интерес только с точки зрения анализа результатов преобразований Лежандра функций с локально выпуклыми и локально вогнутыми участками. Физическая причина появления других особенностей собственно выпуклых оболочек – образование и исчезновение фаз при изменении значений переменных. Математически они проявляются в нарушении гладкости огибающего потенциала из-за разрывности вторых производных (точки $b1, b2$ на рис. 2).

Классификация особенностей позволяет связать вид выпуклых оболочек с термодинамически допустимыми сопряжениями кривых и поверхностей, изображающих фазовые равновесия в гетерогенных системах. Это служит теоретической основой интерпретации экспериментальных данных.

РАСЧЕТЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Для расчета конкретного фазового равновесия необходимо либо строить поверхность огибающего термодинамического потенциала и выделять ее особенности, как на рис. 2, либо находить координаты этих точек без построения самой поверхности. В настоящее время при расчетах сложных равновесий используется почти исключительно второй путь. Его термодинамические основы следующие. Если не учитывать эффектов, приводящих к нарушению постулата об экстенсивности термодинамических свойств (таких как поверхностные явления, внешние силовые поля), то мольную энергию Гиббса гетерогенной смеси фаз в закрытой изобарно-изотермической системе можно записать в виде суммы вкладов от каждой из фаз:

$$G_{PTx}(z^{(1)}, \dots, z^{(p)}; \mathbf{x}^{(1)}, \dots, \mathbf{x}^{(p)}) = z^{(1)} G_{PTx}^{(1)}(\mathbf{x}^{(1)}) + \dots + z^{(p)} G_{PTx}^{(p)}(\mathbf{x}^{(p)}), \quad (6)$$

где $\mathbf{x}^{(k)} = (x_1^{(k)}, \dots, x_c^{(k)})$ – вектор компонентного состава k -й фазы, $x_i^{(k)}$ – мольная доля i -го компонента системы в k -й фазе ($i = 1, \dots, c$), $k = 1, \dots, p$, $x_1^{(k)} + \dots + x_c^{(k)} = 1$; $\mathbf{z} = (z^{(1)}, \dots, z^{(p)})$ – вектор фазового состава системы, $z^{(k)}$ – мольная доля k -й фазы в системе, $z^{(1)} + \dots + z^{(p)} = 1$. Выражение (6) – это уравнение для энергии Гиббса неравновесной системы. Оно содержит полный набор возможных фаз, т.е. всех фаз, которые образуются заданными компонентами при любых условиях. Чтобы при заданных (P, T, x) получить сведения о равновесном состоянии системы, можно, основываясь на термодинамических критериях равновесия, минимизировать (6) с дополнительными условиями, выражающими сохранение внешних переменных компонентного состава системы x и неотрицательности искомых внутренних переменных:

$$x_i^{(1)} z^{(1)} + \dots + x_i^{(p)} z^{(p)} = x_i, \quad (7)$$

$$z^{(k)} \geq 0, \quad x_i^{(k)} \geq 0, \quad (8)$$

т.е. решить задачу

$$G_{PTx}^{eq} = \min_{z, \mathbf{x}^{(k)}} \{ z^{(1)} G_{PTx}^{(1)}(\mathbf{x}^{(1)}) + \dots + z^{(p)} G_{PTx}^{(p)}(\mathbf{x}^{(p)}) \} \quad (9)$$

при условиях (7), (8). Такое решение в принципе позволяет найти равновесный фазовый состав системы $(z^{(k)})^{eq}$ и химические составы сосуществующих фаз $(x^{(k)})^{eq}$, связанные между собой уравнениями (7) при одном заданном компонентном составе системы x , что эквивалентно построению одного гетерогенного участка функции $G_{PT}^{eq}(x_1, \dots, x_c)$.

Этот метод условной минимизации термодинамических потенциалов является сейчас основным методом расчета равновесий в сложных системах. Есть два наиболее существенных препятствия на пути его унифицированного, единообразного применения для расчетов любых равновесий. Во-первых, неединственность решения (9), возникающая тогда, когда среди фаз системы оказываются внутренне неустойчивые, распадающиеся при заданных условиях фазы, первичные функции которых $G^{(k)}(\mathbf{x}^{(k)})$ становятся невыпуклыми. Локально невыпуклой в этом случае может быть и энергия Гиббса всей системы (6). Минимизация (9) при этом невозможна или осложнена, так как при ее реализации обычно используются методы выпуклого программирования, позволяющие решать задачи при наличии единственного “глобального” минимума во всей области определения функции. Другое осложнение – необходимость задавать для определяемых величин начальные приближения, которые обеспечивали бы попадание в область сходимости итерационного процесса. Это требуется при решениях практически лю-

бых нелинейных задач, в том числе и (9). Есть программы, в которых теми или иными способами указанные трудности удалось преодолеть. Можно, например, предварительно проверять фазы на внутреннюю устойчивость и решать задачу только в тех областях переменных, где фазы заведомо устойчивы. В простейших случаях можно индивидуально “стабилизировать” фазы, заменяя вогнутые участки термодинамических потенциалов касательными прямыми или плоскостями, т.е. фактически строить выпуклую оболочку функции по частям. Можно “линеаризовать” задачу и полагать на начальном этапе ее приближенное решение с помощью линейного программирования, для применения которого не требуется начальных приближений [13, 19, 22]. Используются и другие “малые хитрости”.

Главная причина упомянутых трудностей заключается в том, что ни общие термодинамические методы, ни численные методы условной оптимизации, с помощью которых рассчитывают термодинамические равновесия, не приспособлены для работы с функциями, имеющими локальные нарушения выпуклости или вогнутости. Преодолеть эти трудности невозможно, если не использовать другой, не основанный на таких термодинамических расчетах, способ построения огибающих первичных характеристических функций фаз.

В методе выпуклых оболочек при расчетах фазовых равновесий и фазовых диаграмм предлагается использовать для этого существующие алгоритмы и программы, позволяющие непосредственно, геометрически строить выпуклые оболочки ограниченных, конечных множеств точек. Можно сопоставить этот метод с условной минимизацией, если представить, что с помощью серии расчетов (9) при разных компонентных составах получена вся функция $G_{PT}^{eq}(x_1, \dots, x_c)$:

$$G_{PT}^{eq}(\mathbf{x}) = \min_{z, \mathbf{x}^{(k)}} \{ z^{(1)} G_{PT}^{(1)}(\mathbf{x}^{(1)}) + \dots + z^{(p)} G_{PT}^{(p)}(\mathbf{x}^{(p)}) \}. \quad (10)$$

Соотношения (7), (8), (10) являются одним из возможных определений выпуклой оболочки множества функций $G^{(k)}$ (см., например, [19, 23]): $G_{PT}^{eq}(\mathbf{x}) = \text{co}\{G_{PT}^{(k)}\}$ ($\text{co}\{G_{PT}^{(k)}\}$ – выпуклая оболочка множества мольных энергий Гиббса фаз при постоянном давлении и температуре, $k = 1, \dots, p$). Это соответствует уже отмечавшейся ранее эквивалентности между выпуклыми и экстремальными свойствами характеристических функций равновесных систем. Сравнение (9) и (10) показывает, что построение выпуклой оболочки позволяет определить при заданных P и T равновесный фазовый состав сразу всех гетерогенных областей системы. При этом, независимо от внутренней ус-

тойчивости фаз системы, гарантируется существование и единственность решения, и нет необходимости задавать начальные приближения для неизвестных.

Сходство и различия двух методов можно видеть на следующем примере из [24]. Рассчитываются равновесия в четырехкомпонентной семи-фазной системе, образованной оксидами Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O и H_2O , взятыми в количествах 2.5, 6, 0.5 и 3 моля соответственно, при общем давлении 8000 атм, давлении паров воды 5000 атм и температуре 500°C. Предполагается, что в этих условиях могут существовать следующие минералы: дистен (d), андалузит (a), силлиманит (s), имеющие химическую формулу Al_2SiO_5 , полевой шпат KAlSi_3O_8 (f), мусковит $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (m), кварц SiO_2 (q) и пары воды H_2O (w). В отличие от (9) в этом случае все фазы имеют известный и постоянный химический состав, минимизируемая функция является линейной функцией переменных фазового состава системы, и проблем, связанных с внутренней неустойчивостью фаз и начальными приближениями, не возникает. Это – задача линейного программирования, при ее решении симплексным методом ($c = 4$, $p = 7$) рассчитаны следующие количества соединений, сосуществующих в равновесной смеси заданного состава: $n^{(a)} = n^{(s)} = n^{(f)} = 0$, $n^{(d)} = n^{(m)} = 1$, $n^{(q)} = n^{(w)} = 2$ [24].

Решение той же задачи методом выпуклых оболочек позволяет найти координаты выпуклой оболочки $G_{PT}^{eq}(\mathbf{x})$ в виде наборов индексов (k) четырех сосуществующих фаз в каждой гетерогенной области системы. В этом случае расчет дает три области со следующими наборами фаз: (d, f, m, q), (d, m, q, w), (f, m, q, w). Выпуклая оболочка имеет четыре измерения и не изображается графически, но записанный выше результат расчета представляет собой проекцию выпуклой оболочки на трехмерное пространство с координатными осями, на которых отложены мольные доли любых трех компонентов (рис. 3). Как видно, равновесные гетерогенные смеси образуют три тетраэдра, каждый из которых имеет по две общих с соседними тетраэдрами грани. Второй из приведенных выше наборов фаз соответствует результату [24]. Но решение методом выпуклых оболочек показывает, что в системе существуют еще две гетерогенные области, и при заданных условиях стабильны пять фаз. Чтобы обнаружить другие равновесные гетерогенные смеси, пользоваться методом минимизации, необходимо проводить отдельный поиск таких смесей, выбирая подходящий компонентный состав. Получить соотношения между количествами равновесных фаз при заданном компонентном составе в методе оболочек можно с помощью решения системы линейных уравнений (7): $z^{(d)} = z^{(m)} = 1/6$, $z^{(q)} = z^{(w)} = 1/3$.

Таким образом, если требуется знать количества равновесных фаз при каком-либо конкретном компонентном составе, целесообразно использовать метод условной минимизации, если же необходимо знать, какие сочетания фаз образуют гетерогенные смеси системы, как, например, при построении фазовых диаграмм, то очевидны преимущества метода выпуклых оболочек.

ФАЗЫ С ВНУТРЕННИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Термодинамические функции какой-либо одной или нескольких фаз, помимо общих для всех фаз системы независимых переменных (таких как $x^{(k)}, z^{(k)}$) и фиксированных параметров (таких как P, T, x) могут содержать также индивидуальные, *внутренние параметры*.⁴ Это могут быть параметры, описывающие химические равновесия в газе (концентрации молекул или других составляющих фазу веществ), распределение атомов по узлам кристаллической решетки (параметры упорядочения твердого раствора или соединения) и другие особенности внутреннего строения фазы. Для определения равновесных численных значений внутренних параметров обычно проводится минимизация по ним термодинамического потенциала фазы. Речь здесь идет о внутреннем равновесии конкретной фазы, а не многофазной системы. Поэтому процедура минимизации G или F по внутренним параметрам касается только расчета значений этих функций, в общем случае она не связана с методом, которым рассчитываются фазовые равновесия. Однако при наличии в исходном наборе неустойчивых фаз при традиционных методах расчета равновесий в отличие от метода выпуклых оболочек возникают осложнения.

Смысл проблемы показывает решение следующей задачи, которая применялась в ряде работ для тестирования программ условной минимизации [13, 25, 26]. Определяются условия фазового и химического равновесий в жидком регулярном растворе, состоящем из химически реагирующих веществ А и В. Подобным раствором может быть смесь двух изомеров, например, бутана и изобутана. Поскольку имеет место химическая реакция $A \rightleftharpoons B$, система однокомпонентная, ее можно образовать, например, только из вещества А. Но удобно рассматривать систему как квазидвоячную с дополнительным условием, вызванным химическим превращением веществ. Если взять первоначально 1 моль компонента, то количества веществ А и В в растворе будут равняться их мольным долям, а внутренним параметром можно считать либо мольную долю вещества В в раство-

⁴ Речь идет о внутренних параметрах фазы. Неизвестные $x^{(k)}, z^{(k)}$ – тоже внутренние параметры, но в отличие от параметров фазы они зависят от свойств не только k -й, но и других фаз системы.

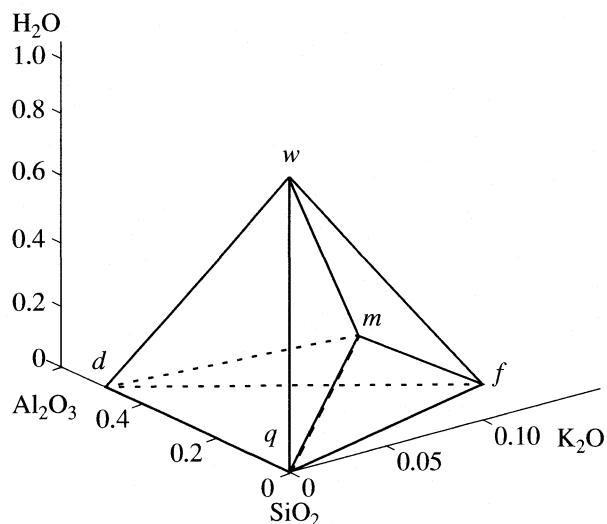


Рис. 3. Результаты расчета равновесного состава x системы $Al_2O_3, SiO_2, K_2O, H_2O$ методом выпуклых оболочек по термодинамическим данным [24]. Описание фаз d, p, m, f, w см. в тексте.

ре (x), либо химическую переменную ξ (степень протекания химической реакции). Легко показать, что в данном случае $\xi = x$. Энергия Гиббса регулярного раствора относительно моля компонента А ($\Delta G = G - G_A^\circ$) с учетом того, что стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции $\Delta_r G^\circ = G_B^\circ - G_A^\circ$, записывается в виде:

$$\Delta G/RT = x\Delta_r G^\circ/RT + x(1-x)\alpha/RT - [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)], \quad (11)$$

где α – параметр модели регулярного раствора.

Дополнительное условие – это условие равновесия химической реакции $A \rightleftharpoons B$. Его можно выполнить, минимизируя (11) по внутреннему параметру x , поскольку P, T , и количество компонента (1 моль) – постоянные, что приводит к уравнению:

$$\Delta_r G^\circ/RT + (1 - 2x^{eq})\alpha/RT + \ln[x^{eq}/(1 - x^{eq})] = 0. \quad (12)$$

При $\alpha/RT > 2$ уравнение (12) может иметь три корня, поэтому без специального подбора начальных приближений и предварительного анализа решения найти глобальный минимум равновесного термодинамического потенциала не удастся. Задача без осложнений решается методом выпуклых оболочек. Чтобы показать решение на графике, можно воспользоваться следствием минимума энергии Гиббса системы при равновесии – равенством химических потенциалов веществ, $G_A^{eq} = G_B^{eq}$. Если это равенство ввести в (11), то получим

$$\Delta G^{eq}/RT = (G_A^{eq} - G_A^\circ)/RT = (x^{eq})^2\alpha/RT + \ln(1 - x^{eq}). \quad (13)$$

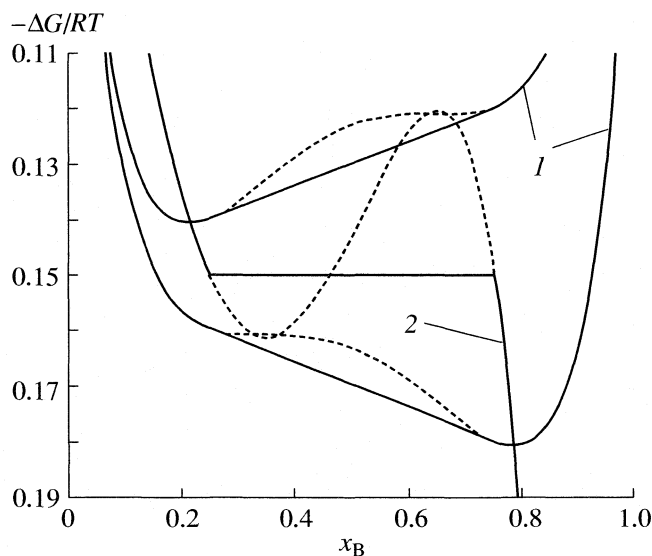


Рис. 4 Сравнение метода выпуклых оболочек с методом минимизации при расчете химического равновесия в расслаивающемся растворе; 1 и 2 – графики функций (11) и (13) соответственно при двух наборах параметров (см. текст). Сплошные линии – решения методом выпуклых оболочек, пунктирные – методом минимизации энергии Гиббса (за пределами прямых участков они совпадают).

Графики функций (11), (13) и соответствующих им функций с огибающими энергий Гиббса показаны на рис. 4 при $\alpha/RT = 2.2$ и двух наборах $\Delta_r G^\circ/RT = 0.04$ и -0.04 . Кривые (13) и (11), как видно, пересекаются в точках глобального минимума термодинамического потенциала. Решение единственное и приходится на гомогенный состав одной из фаз, образующихся после расслаивания раствора. Очевидно, что, если огибающая рассчитана, то решение легко найти и без построения кривой (13) или графика (11): координаты выпуклой оболочки получают в виде массивов данных, и достаточно выделить элемент массива с минимальным значением ΔG . Особый случай при $\Delta_r G^\circ/RT = 0$, когда минимум плоский, практического интереса не представляет, поскольку соответствует системе с физически неразличимыми веществами А и В. Рассмотренный пример подтверждает вывод, сделанный ранее рядом авторов, что для расчета химических равновесий в системах с термодинамически неустойчивыми фазами необходимо, чтобы в той же системе успешно рассчитывались фазовые равновесия.

В настоящее время в термодинамике часто используются модели фаз с внутренними параметрами, позволяющие аналитически описывать сложные зависимости свойств фаз от их химического состава или плотности, такие как модель подрешеток для кристаллических растворов или квазихимические модели для жидкостей. При этом нередко определение равновесных численных зна-

чений внутренних параметров становится задачей значительно более трудоемкой, чем расчет самого равновесия. Метод выпуклых оболочек позволяет единообразно определять не только химические составы, но и любые другие внутренние параметры фаз. Если, например, рассчитывается химический состав равновесных фаз $x^{(k)}$, а энергии Гиббса фаз описаны с использованием внутренних параметров $\xi^{(k)}$, то есть следующий способ решения. Величины $\xi^{(k)}$ являются квазиэкстенсивными (см. выше), как и $x^{(k)}$, и их можно добавить к набору аргументов функции $G_{PTx}(x^{(k)}, \xi^{(k)})$. Это эквивалентно увеличению компонентности системы на число добавляемых параметров (некоторые “оси составов” будут заняты неизвестными $\xi^{(k)}$). Строится выпуклая оболочка функции со $\{G^{(k)}(x^{(k)}, \xi^{(k)})\}$ на расширенном множестве переменных. Полученный при этом огибающий потенциал описывает термодинамически устойчивые состояния при любых, в том числе и неравновесных значениях внутренних параметров. Их равновесным значениям должны отвечать координаты минимума потенциала на каждом из его сечений с фиксированным значением компонентного состава x . Выделение этих точек с минимальным значением функции из массивов данных – задача последнего этапа расчета.

Так, модель термодинамических свойств сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{6+z}$, где $0 \leq z \leq 1$, адекватно описывает этот раствор кислорода в фазе $YBa_2Cu_3O_6$, если ввести внутренний параметр ξ , описывающий распределение кислорода между двумя подрешетками (кристаллохимически неэквивалентными позициями в кристаллической структуре фазы) [27]. При постоянных общем давлении и температуре энергия Гиббса образования раствора состава z из $YBa_2Cu_3O_6$ с $\xi = 0$ (фаза неупорядоченная по кислороду) и $YBa_2Cu_3O_7$ с $\xi = z/2$ (фаза полностью упорядоченная) описывается уравнениями:

$$\Delta G(z, \xi)/RT = [a_1 + (1-z)a_2]z(1-z) + (c^2 - \xi^2)b - S^{\text{id}}, \quad (14)$$

$$S^{\text{id}} = -z \ln z - (1-z) \ln(1-z) - (c + \xi) \ln(c + \xi) - (c - \xi) \ln(c - \xi) - (1 - c + \xi) \ln(1 - c + \xi) - (1 - c - \xi) \ln(1 - c - \xi), \quad (15)$$

где $c = z/2$, a_1 , a_2 и b – коэффициенты, зависящие от давления и температуры. На рис. 5 показана выпуклая оболочка, построенная на множестве точек в трехмерном пространстве (G, z, ξ) , при $P = 1$ бар, $T = 300$ К, и проекция оболочки на плоскость (z, ξ) . Для наглядности выбрана сильно разреженная сетка узлов. Проекция, как видно, напоминает обычную проекцию фазовой диаграммы с расслаиванием. На рис. 6 приведены сечения поверхности рис. 5 (построенной на более плотной сетке) при разных составах z . Минимальные значения функции на графиках рис. 6 приходятся на

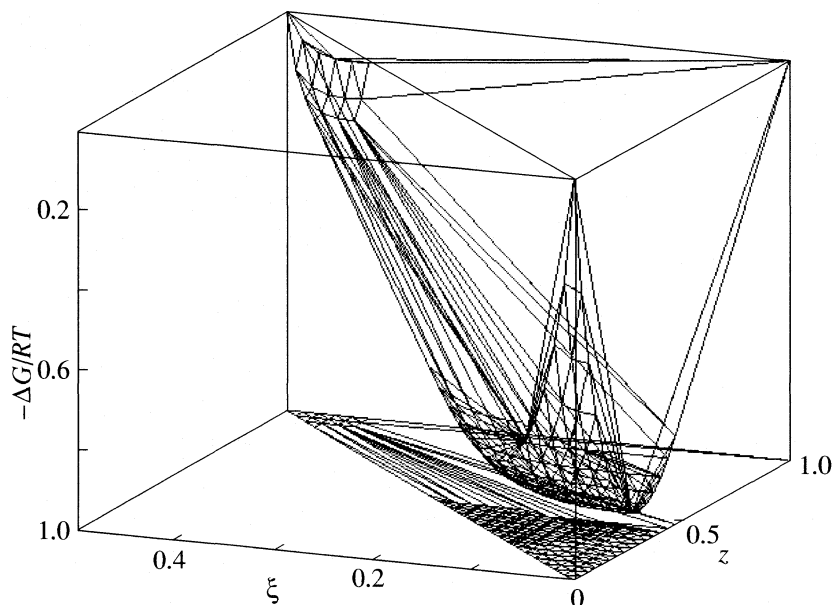


Рис. 5. Выпуклая оболочка множества энергий Гиббса расслаивающегося твердого раствора $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ в зависимости от переменных состава z и внутренних переменных ξ . Показана проекция оболочки на плоскость (z, ξ) . Термодинамические данные [27].

составы с равновесными параметрами порядка: при $z = 0.25, 0.50, 0.75$ и 1.0 значения ξ^{eq} равняются соответственно $0, 0.16, 0.34$ и 0.43 . Из рис. 5 видно, что построение выпуклой оболочки позволяет одновременно определить и составы двух равновесных фаз, на которые распадается твердый раствор при выбранных условиях.

ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Расчет равновесий в многофазной системе при фиксированных параметрах (обычно это температура, давление и компонентный состав системы) позволяет построить одно из сечений фазовой диаграммы. Для диаграммы в целом эти параметры являются переменными, и каждому из них соответствует одна из координатных осей диаграммы. Поэтому для построения всей диаграммы необходимо решать серию задач расчета фазовых равновесий. Но этого недостаточно. Каждое сечение диаграммы – это проекция особых точек поверхности соответствующего термодинамического потенциала системы, например энергии Гиббса, на координатные плоскости, и должны соблюдаться определенные топологические правила сопряжения таких проекций.

Основное отличие метода выпуклых оболочек от других методов расчета фазовых равновесий связано с использованием геометрических способов построения огибающих термодинамических потенциалов. Выпуклые оболочки находят разнообразные применения, и в последние 10–15 лет интенсивно разрабатываются алгоритмы и програм-

мы их построения.⁵ В результате работы такой программы получается список всех точек, через которые проходит выпуклая оболочка. Если координаты точки из этого списка не совпадают с координатами точек, принадлежащих фазам, то состав системы приходится на гетерогенную смесь фаз. Так выделяются особые точки оболочки, расположенные на границах гомогенных и гетерогенных областей, а, следовательно, и составы сосуществующих фаз.

Программы позволяют строить двумерные и многомерные выпуклые оболочки ограниченных множеств дискретных точек. Такие оболочки имеют верхнюю и нижнюю границы. Нижняя (выпуклая вниз) граница может быть использована для построения выпуклых огибающих термодинамических потенциалов фаз системы, а верхняя (выпуклая вверх) – для вогнутых огибающих функций Массье. И в том, и в другом случае координатами не могут быть обобщенные термодинамические силы (температура, давление, химические потенциалы компонентов), а только свойства экстенсивные или квазиэкстенсивные (например, мольные). Это следует из рассмотренных выше геометрических свойств характеристических функций. Что касается верхних границ термодинамических потенциалов или нижних границ функций Массье, то они условные, зависят от выбора уровней отсчета этих функций и не должны влиять на результаты расчетов равновесий. Любая характе-

⁵ См. в Интернете <http://www.qhull.org>. Там же можно ознакомиться с алгоритмами построения выпуклых оболочек.

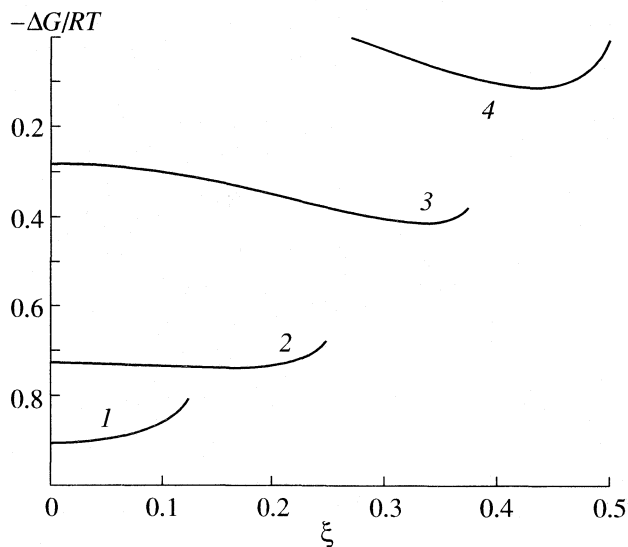


Рис. 6. Сечения оболочки, показанной на рис. 5, при значениях $z = 0.25$ (1), 0.5 (2), 0.75 (3) и 1.0 (4). Минимумы соответствуют равновесным значениям параметра порядка кислорода ξ^{eq} .

ристическая функция имеет среди своих естественных переменных хотя бы одну экстенсивную, которая может использоваться для построения выпуклой или вогнутой огибающей семейства соответствующих первичных функций фаз.

Таким образом, непосредственно с помощью метода выпуклых оболочек рассчитываются не полные фазовые диаграммы, а их сечения при постоянных P , T или μ . Для построения полной диаграммы необходимо получить наборы таких сечений с разными значениями этих интенсивных параметров. При этом, как уже отмечалось, должны соблюдаться определенные топологические правила сопряжения сечений. Если ограничиться диаграммами, состоящими из множества особых точек выпуклых оболочек, не проводя на диаграмме каких-либо линий, в том числе и коннод (см., например, рис. 7 в [4]), то эти правила можно не учитывать, поскольку на таком графике, состоящем из множества дискретных точек, они выполняются “автоматически”. Но, чтобы получить изображение диаграммы в привычном, каноническом виде, необходимо, конечно, анализировать и выделять особенности сопряжений изобарно-изотермических сечений, при которых с изменением T или P качественно меняется фазовый состав системы. В простейших случаях топологическое разнообразие этих особенностей невелико. Так, в двухкомпонентных системах без учета фазовых переходов второго рода следует различать четыре типа точек и соответствующих им линий – трехфазные, критические, равного состава чистого компонента [21]. В трехкомпонентных и более сложных системах обсуждаемые осо-

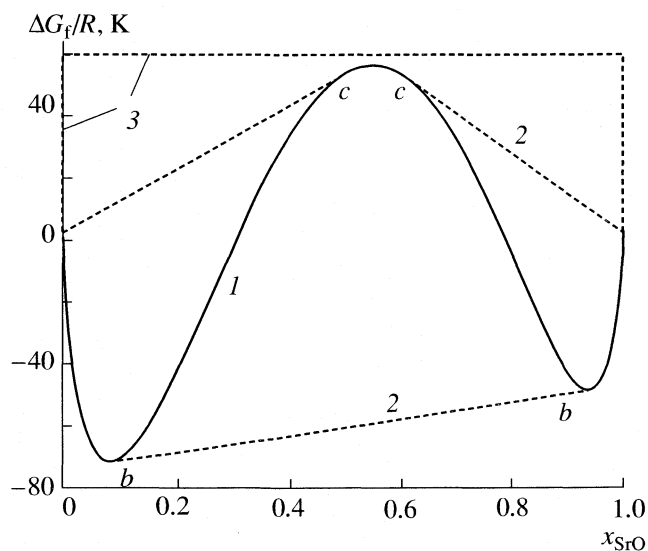


Рис. 7. Отделение верхней части выпуклой оболочки: 1 – энергия Гиббса образования твердого раствора ВаО–SrО при 1000 К, рассчитанная по данным [29], 2 – выпуклая оболочка функции 1, 3 – изменения в верхней части выпуклой оболочки 2 при добавлении двух точек с $\Delta_f G(0)/R = \Delta_f G(1)/R = 58$ К, b и c – особые точки выпуклой оболочки.

бенности, если они неизвестны, можно исследовать с помощью метода выпуклых оболочек.

На основе выпуклой огибающей со $\{G_{PT}^{(k)}\}$ рассчитываются все возможные сечения полных P , T , x -диаграмм: $T_P(x)$, $P_T(x)$, $T_{P_x}(x')$, $P_{T_x}(x')$, $x_{PT}(x')$ (см. примеры в [28]); $T_P(x)$ – изобарное сечение фазовой диаграммы (P , T , x) в координатах температура–состав; $x = (x_1, \dots, x_c)$ – вектор компонентного состава системы ($x_1 + \dots + x_c = 1$), x' – вектор x без одного или нескольких компонентов x_i . По сечениям можно построить и полную диаграмму, но это уже не имеет прямого отношения к методу выпуклых оболочек. Для частично открытых систем с фиксированными значениями одного или нескольких химических потенциалов компонентов подходят выпуклые оболочки модифицированных энергий Гиббса (в отечественной литературе эту функцию часто называют потенциалом Коржинского) $G_{PT\mu}^{eq}(x') = G_{PT}^{eq}(x) - \mu_i x_i$. Соответствующие диаграммы – $T_{P\mu}(x')$, $P_{T\mu}(x')$, $x_{PT\mu}(x')$ (см. рис. 4 и 5 в [5]). Могут представлять интерес следующие диаграммы, построенные на основе энергий Гельмгольца $F_T^{eq}(V, x)$: $T(V)$ или $T(\rho)$ для однокомпонентных гетерогенных систем (см. рис. 2) и $V_T(x)$, $\rho_T(x)$ для многокомпонентных (ρ – мольная плотность). Следует заметить, что последние, изотермические диаграммы, как и диаграммы $x_{PT}(x')$, $x_{PT\mu}(x')$ можно получать сразу, не рассчитывая нескольких сечений. По этим примерам не-

трудно представить возможности расчета диаграмм, исходя из выпуклых или вогнутых оболочек других характеристических функций.

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА ВЫПУКЛЫХ ОБОЛОЧЕК

Выпуклые оболочки множеств, которые рассчитываются с помощью существующих программ, в редких случаях удается непосредственно, без изменений и дополнений, использовать при расчетах равновесий и построениях фазовых диаграмм, поскольку этому мешают два обстоятельства. Во-первых, свойства фаз-растворов являются непрерывными функциями состава, в то время как программы дают возможность получить оболочку множества дискретных точек. Возможность описания непрерывных функций растворов дискретным набором индивидуальных фаз обсуждалась ранее [5]. Практика показала, что это – приемлемое решение, по крайней мере, для систем с числом компонентов не выше 4. В случае необходимости можно существенно повысить эффективность расчетов программными средствами, используя неравномерные сетки узлов. Следует учитывать, что табличный способ задания функций – вынужденная мера только по отношению к исходным, первичным термодинамическим данным. Но тот же способ представления результатов расчета выпуклой огибающей в виде массивов данных является наилучшим для количественного описания этой сложной функции.

Во-вторых, выпуклая оболочка термодинамических потенциалов рассчитывается для конечно-ограниченного множества точек, поэтому она всегда имеет верхнюю грань – границу рассчитанных максимальных значений функций. Если данная часть выпуклой оболочки, соответствующая нестабильным состояниям системы, имеет особенности, то они накладываются на особенности нижней части оболочки, описывающей стабильные состояния. Это происходит тогда, когда фаза при некоторых значениях переменных теряет устойчивость относительно индивидуальных компонентов, из которых она образована, либо, когда нестабильные относительно компонентов фазы присутствуют уже в исходном наборе виртуальных фаз системы. На рис. 7 для примера показана кривая $G_T(x) - (1-x)G^\circ(0) - xG^\circ(1)$ расслаивающегося твердого раствора BaO–SrO при 1000 К, рассчитанная по данным [29]. Особые точки (с) нестабильного участка выпуклой оболочки проектируются на ось ординат наряду с точками (b) границ бинодали расслаивающегося раствора и, если не принять специальных мер, то на рассчитанной фазовой диаграмме появятся ложные фазовые границы. Так, если не учитывать этот эффект в рассмотренном выше примере из [24], то вместо трех гетерогенных областей их будет девять.

Из них шесть – это наборы с участием фазы (a), неустойчивость которой относительно фазы (d) очевидна, поскольку при одинаковом химическом составе (a) имеет менее отрицательное значение энергии Гиббса.

Надежный способ устранить подобные мнимые особенности огибающего потенциала – введение фиктивных фаз-соединений, располагающихся на границах области определения выпуклой оболочки (обычно это – координаты компонентов системы) и имеющих значения термодинамического потенциала больше, чем максимальное значение этой величины у любой другой фазы. Из рис. 7 видно, что добавление двух таких “фаз” погружает нестабильную часть кривой $\Delta G_T(x)$ внутрь выпуклой оболочки, и в результате особенности (с) исключаются из границ оболочки. При этом конкретные численные значения термодинамических потенциалов фиктивных фаз роли не играют, так как они выше потенциалов компонентов.

Целесообразно систематизировать изложенное выше, перечислив положительные и отрицательные стороны метода выпуклых оболочек. Этот метод позволяет непосредственно определять устойчивые равновесные состояния многофазной системы, соответствующие глобальному экстремуму ее характеристической функции при фиксированных P и T (если они являются переменными), в том числе и при наличии локальных экстремумов функции, т.е. метастабильных состояний фаз. При его использовании не требуется начальных приближений определяемых неизвестных. Если задача сформулирована корректно, то проблем со сходимостью и единственностью решения не возникает. Существенное преимущество – возможность рассчитывать сразу серию равновесий при меняющихся значениях количеств или концентраций компонентов системы. Метод единообразно применяется к любым характеристическим функциям и наборам экстенсивных параметров, включая внутренние параметры фаз. Вследствие представления функций в виде массивов данных и ориентации на графическое изображение результатов расчетов естественной является возможность использовать сложные зависимости, не описываемые аналитически.

Недостатки метода частично сопровождают его преимущества. Чтобы представить сложные непрерывные функции в табличной форме, требуется интерполировать свойства растворов на заданной, обычно многомерной сетке узлов. Как любые “сеточные” методы, при наличии фаз-растворов метод выпуклых оболочек быстрее теряет эффективность с ростом размерности задачи, чем обычные методы минимизации. По-видимому, этот недостаток станет существенным при пяти- или шестимерных оболочках. По той же причине проблематичны перспективы применения метода

непосредственно к расчетам сложных химических равновесий в идеально-ассоциированных парах, когда в фазе могут присутствовать многие молекулы, продукты их диссоциации и ионизации. В этом случае, чтобы избежать работы в многомерном пространстве, следует использовать другой метод расчета. К недостаткам можно отнести невозможность прямо рассчитывать серию равновесий при меняющемся давлении или температуре, поскольку для экстенсивных параметров такие возможности у метода выпуклых оболочек есть. Это, скорее, относительный недостаток, так как он характерен и для других методов. Наконец, для представления результатов расчета равновесия, и особенно фазовой диаграммы, в принятом, каноническом виде требуется отдельная работа, которая в данном случае облегчается, если результат дается в графической или табличной форме, но затрудняется, если необходимо получать аналитические зависимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на отмеченную выше исключительно важную роль, которую играют выпуклость и выпуклые свойства функций в термодинамике, в специальной термодинамической литературе эти характеристики используют крайне редко, а в учебной они вообще не упоминаются. Основная причина этого, очевидно, в традиционной инерционности термодинамического сообщества к любым изменениям в существующей системе основных понятий. Тем более что рассматриваемые изменения не являются обязательными, и понятия из области выпуклого анализа, как уже отмечалось, чаще всего могут быть заменены другими, эквивалентными и более привычными.

Автор пытался показать, что невнимание большинства исследователей, использующих в своей работе методы термодинамики, к совершенствующейся со временем аксиоматической базе этой науки, не имеет оправданий. Расчетные и аналитические методы термодинамики напрямую, или с помощью минимального количества выводов и следствий, связаны с ее основными постулатами, поэтому зависят не только от содержания, но и от формы, в которой эти постулаты выражены. Наличие связи, соответствия между формулировками фундаментальных основ термодинамики и ее методами подтверждается историей развития термодинамики. Метод циклов вполне отвечал формулировкам второго закона в редакции Карно и Клаузиуса, ориентированных на теорию работы тепловых машин. Гиббс выразил тот же закон через экстремальные свойства характеристических функций и разработал метод термодинамических потенциалов. Несмотря на отчаянное сопротивление противников “математизации” термодинамики и многолетнюю дискуссию о преимуществах

и недостатках такого подхода, метод термодинамических потенциалов стал со временем общепризнанным. И в настоящее время язык математики продолжает интенсивно использоваться для выражения основных положений термодинамики. Как и прежде, этот процесс сопровождается созданием новых расчетных методов, которые позволяют реализовать преимущества новых формулировок термодинамических постулатов и возможностей вычислительной техники и программирования.

При наличии необходимых термодинамических данных всегда можно рассчитать конкретное равновесие или фазовую диаграмму, поскольку принципы таких расчетов известны уже более ста лет. Но остается нерешенной проблема создания общего, универсального метода таких расчетов, применимого к различным системам без предварительного специального анализа конкретного интересующего объекта. Построение выпуклых оболочек характеристических функций, как показано выше, может рассматриваться в качестве одного из вариантов для создания такого общего метода. За время, прошедшее после публикации [5], метод выпуклых оболочек использовался при расчетах равновесий и различных фазовых диаграмм в системах, содержащих от одного до четырех компонентов. На его основе создана автономная программа построения фазовых диаграмм двухкомпонентных систем совместно с базой термодинамических данных, которая по объему и содержанию приблизительно соответствует известному справочнику [30].⁶ Примеры новых диаграмм, рассчитанных методом выпуклых оболочек, можно найти в [28].

По-видимому, впервые в этой работе представлены следующие конкретные результаты, относящиеся к методу выпуклых оболочек. Рассмотрены возможности применения метода с оболочками не только энергий Гиббса, но и других характеристических функций. Каждой функции соответствует свой тип равновесия и фазовой диаграммы. Указан способ распространения метода на системы с фазами с внутренними параметрами. Описан способ выделения необходимых выпуклых функций из выпуклых оболочек, построенных на ограниченных, конечных множествах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32963).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galgani L., Scotti A. // *Physica*. 1969. V. 42. P. 242.
2. Galgani L., Scotti A. // *Pure and Appl. Chem.* 1970. V. 22. P. 229.

⁶ Учебный вариант программы (для Windows) доступен в Интернете по адресу <http://td.chem.msu.su>.

3. *Landsberg P.T.* // *Ibid.* 1970. V. 22. P. 215.
4. *Hildebrandt D., Glasser D.* // *Chem. Eng. J.* 1994. V. 54. P. 187.
5. *Воронин Г.Ф.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. С. 1876.
6. *Воронин Г.Ф.* // *Физическая химия. Современные проблемы* / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. С. 112.
7. *Brinkley S.R.* // *J. Chem. Phys.* 1946. V. 14. P. 563.
8. *White W.B., Johnson S.M., Danzig G.B.* // *Ibid.* 1958. V. 28. P. 751.
9. *Boynnton F.P.* // *Ibid.* 1960. V. 32. P. 1880.
10. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехиздат, 1950.
11. *Варченко А.Н.* Итоги науки и техники. Современные проблемы математики. Т. 33. М.: ВИНТИ, 1988. С. 157.
12. *Aicardi F.* // *Physica D.* 2001. V. 158. P. 175.
13. *Heidemann R.A.* // *Chem. Eng. Sci.* 1978. V. 33. P. 1517.
14. *Лопаткин А.А.* // Тез. докл. Юбилейной научн. конф. "Герасимовские чтения". М.: Химфак МГУ, 2003. С. 19.
15. *Galgani L., Scotti A.* // *Physica.* 1968. V. 40. P. 150.
16. *Магарил-Ильяев Г.Г., Тихомиров В.М.* Выпуклый анализ и его приложения. М.: Изд-во УРСС, 2003.
17. *Horst H.J.* // *Ann. Phys.* 1987. V. 176. P. 183.
18. *Воронин Г.Ф.* // *Журн. физ. химии.* 1976. Т. 50. С. 607.
19. *Greiner H.* // *Calphad.* 1988. V. 12. P. 155.
20. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
21. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
22. *Greiner H.* // *Mathl Comput. Modelling.* 1988. V. 19. P. 529.
23. *Софиева Ю.Н., Цирлин А.М.* Условная оптимизация. Методы и задачи. М.: УРСС, 2003.
24. *Карпов И.К., Трошина Г.М.* // *Докл. АН СССР.* 1967. Т. 176. С. 693.
25. *Caram H.S., Scriven L.E.* // *Chem. Eng. Sci.* 1976. V. 31. P. 163.
26. *Othmer H.G.* // *Ibid.* 1976. V. 31. P. 993.
27. *Voronin G.F.* // *Pure Appl. Chem.* 2000. V. 72. P. 463.
28. *Воронин Г.Ф., Пентин И.В.* // *Журн. физ. химии.* 2005. В печати.
29. *Jacob K.T., Varghese V.* // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5. P. 1059.
30. *Hultgren R., Orr R.L., Anderson P.D., Kelley K.K.* Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. N. Y.; L.: Wiley and Sons, 1963.

“МОДЕЛЬ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА” В МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

© 2005 г. Ю. К. Товбин

*Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”*

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.05.2005 г.

Показано, что модель решеточного газа (МРГ), использующая дискретное пространственное описание молекул, позволяет построить молекулярно-статистическую теорию равновесных систем, которая по точности не уступает теории интегральных уравнений, а по времени расчетов и области применения значительно превосходит ее. Обсуждены вопросы о статистическом обосновании уравнений МРГ и их связи с континуальными распределениями, а также вопросы повышения точности расчетов при использовании: совместного учета эффектов корреляции и фазового состояния системы, калибровочных функций вблизи критических областей и модификаций традиционных дискретных уравнений МРГ, учитывающих специфику газовых и жидкофазных систем.

Равновесные системы играют важную роль в теории конденсированных фаз. Наиболее общее описание равновесных систем дает термодинамическая теория [1–3]. Она применима для всех систем, находящихся в различных фазовых и агрегатных состояниях, включая границы раздела существующих фаз.

Молекулярно-статистическая теория равновесных систем базируется на распределении Гиббса для микроскопических состояний при фиксированном выбранном наборе макроскопических переменных (задающих тип ансамбля), описывающих наблюдаемое состояние системы [4]. Для канонического ансамбля, относящегося к N частицам одного сорта, находящимся в объеме V при температуре T , это распределение записывается как

$$\theta(p_1, r_1, \dots, p_N, r_N) = \frac{1}{N!h^{3N}Q_N} \exp(-\beta H), \quad (1)$$

$$H = K_N + U_N,$$

$$K_N = \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{p_i^2}{2m}, \quad U_N = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varepsilon(|r_i - r_j|), \quad (2)$$

$$Q_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int_V dp_1 dr_1 \dots dp_N dr_N \exp(-\beta H), \quad (3)$$

где $\theta(p_1, r_1, \dots, p_N, r_N)$ – полная функция распределения N молекул; p_i – импульс и r_i – координата центра массы молекулы i , $1 \leq i \leq N$, m – масса, h – постоянная Планка, Q_N – нормирующий множитель (или статистическая сумма по состояниям

системы), $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – постоянная Больцмана, H – полная энергия системы, K_N и U_N – ее кинетический и потенциальный вклады, $\varepsilon(|r_i - r_j|)$ – потенциальная функция взаимодействия молекул i и j .

Существуют два основных подхода для расчета характеристик равновесных систем: прямой расчет статистической суммы для наиболее вероятного распределения молекул, получаемого при аппроксимации статистических весов состояний с заданной энергией [5–7], и цепочка уравнений ББГКИ для M -частичных функций $\theta(r_1, \dots, r_M)$, характеризующих вероятности реализации различных конфигураций молекул [8–11], где конфигурационная функция распределения M молекул (где $M \leq N$) определяется путем частичного усреднения функции (1)

$$\theta(r_1, \dots, r_M) = \frac{\lambda^{*N}}{(N-M)!} \int \dots \int_V dr_{M+1} \dots dr_N \exp[\beta(F_N - U_N)], \quad (4)$$

где $\lambda^* = (2\pi mkT/h^2)^{3/2}$, $F_N = -kT \ln(Q_N)$ – энергия Гельмгольца системы.

Оба подхода использовались для рассмотрения всех фазовых и агрегатных состояний. Исторически первым был подход, связанный с прямым расчетом статистической суммы. Он использовался для всех фаз [5, 12], а также для их границ раздела [13]. Необходимо подчеркнуть, что именно первый подход дал возможность получения статистически точных результатов для взаимодействующих частиц [14–17]. Однако для жидкости он оставил [18–20] много вопросов об обоснованности

его применения. Второй подход не только дал ответы на теорию жидкого состояния [21–23], но и позволил более глубоко рассмотреть статистическую теорию твердого состояния [24–26], которая считалась условно состоящей из двух независимых частей: динамика атомов кристаллической решетки [27–29] и статистическая теория сплавов [30, 31]. Несмотря на очевидный прогресс второго подхода, вскоре выяснилось, что его последовательная реализация сталкивается с большими математическими проблемами, которые не снимают бурно развивающаяся, особенно в последнее время, вычислительная техника. В настоящее время теория интегральных уравнений также далека от практических запросов по расчету объемных свойств жидкостей и реальных (дефектных) твердых тел и сплавов, по расчету межфазного обмена с участием твердых и жидких фаз, по расчету разнообразных двухфазных и других многофазных систем.

Это привело к тому, что практическое применение для расчета объемных и межфазных (приповерхностных) свойств чистых компонентов и смесей получил так называемый метод функционала плотности, в котором энергия межмолекулярного взаимодействия учитывается в приближении среднего поля [32–35]. Все попытки ввести в него учет эффектов корреляции делают задачу трудно реализуемой.

В результате, все большее распространение стали получать и в настоящее время уже получили стохастические методы статистической физики, такие как методы Монте-Карло и молекулярной динамики [36–43]. В нашу задачу не входит анализ применения этих численных методов к расчету равновесных характеристик различных систем. Поэтому ограничимся только кратким замечанием, что вопреки устоявшейся точке зрения о том, что эти методы позволяют получить практически точные статические результаты, необходимо отметить, что это далеко не очевидное утверждение. Существуют математические проблемы, связанные как с корректностью получения функций распределений при стохастических выборках, так и с необходимой длительностью генерации траекторий, обеспечивающих достаточную точность расчетов. В качестве простейших примеров укажем, что метод молекулярной динамики является неэффективным (по сравнению с “аналитической” теорией) для разреженных газовых и плотных твердых фаз, а также отметим существующие проблемы всех численных стохастических методов при моделировании капиллярной конденсации в узкопористых системах [44, 45] (т.е. при работе с промежуточными плотностями).

Среди существующих проблем теории интегральных уравнений необходимо отметить еще одну важную ситуацию, в которой они практически

не имеют перспективы своего применения. Это задачи, связанные с описанием равновесия в сильно неоднородных системах на атомно-молекулярном уровне (для задач адсорбции и межфазного обмена на реально неоднородных поверхностях и вблизи таких поверхностей) [46]. Традиционный анализ условий на замыкания уравнений включает в себя области значительно превосходящие размер частицы и, следовательно, размер локальных неоднородностей, поэтому сама процедура построения замыкания остается неопределенной. Эта проблема была успешно решена в рамках “модели решеточного газа” (МРГ) с помощью так называемого кластерного подхода [46]. Данный подход представляет собой модификацию метода функций распределений, использующий связи между относительными вероятностями разных групп молекул, вместо процедуры дифференцирования распределений молекул по координате одной из них при получении цепочки уравнений БГКИ [8–11]. Впервые кластерный подход был использован для дискретного распределения частиц [47].

Традиционно в МРГ объем исследуемой системы разбивается на элементарные ячейки (узлы), размер которых (λ) соизмерим с размером молекул (D) ($\lambda = 2^{1/6}D$) [10, 48–50]. Исключается двойное заполнение ячеек молекулами системы, но допускается наличие незанятых или вакантных ячеек (в отличие от других “решеточных” моделей жидкости [10, 51–55]). Ячейки образуют некоторую решеточную структуру, которую в регулярном случае можно характеризовать числом ближайших соседей z . Задача состоит в исследовании распределения частиц по узлам (регулярной или нерегулярной) решетки размерности $d = 1, 2, 3$. Это существенно упрощает задачу расчета суммы по состояниям по сравнению с непрерывным распределением молекул. Такое упрощение позволило рассматривать не только однородные фазы в отсутствие внешних полей (однородные системы), но и многофазные системы, включая наличие разнообразных границ раздела фаз и внешних полей (неоднородные системы). Данная модель активно использовалась в самых разнообразных практических задачах, но тем не менее всегда оставались вопросы обоснованности ее применения и ее соответствия с результатами, полученными в рамках непрерывного описания.

В сообщении дан обзор работ по развитию молекулярно-статистической теории, основанной на дискретном описании равновесного распределения молекул, находящихся в различных фазовых и агрегатных состояниях. По сути следует говорить о формулировке альтернативного варианта теории равновесных систем. Единственное отличие между МРГ и теорией интегральных уравнений заключается в способе пространственного описания распределения молекул. С одной стороны, за-

грубление описания пространственного распределения молекул резко упрощает и ускоряет расчет равновесных характеристик, с другой стороны, закругление описания по-разному влияет на точность расчета термодинамических и структурных свойств молекулярных систем. Вопрос о компромиссе точности и времени расчетов определяет эффективность используемого метода. Для твердых тел и сплавов использование МРГ является очевидным – это послужило исходным моментом для формулировки самой модели на базе задач описания свойств сплавов, адсорбции и абсорбции [30, 31, 53–61]. Поэтому ниже главное внимание уделяется газовым и жидким системам.

Стандартная форма МРГ и кластерный подход [46]

Обозначим полное число ячеек через N . Удобно использовать большой канонический ансамбль, что позволяет рассматривать решеточную систему как находящуюся в равновесии с внешним термостатом, определяющим химический потенциал молекул. Состояния занятости узлов $1 \leq f \leq N$ задаются с помощью величин γ_f^i : $\gamma_f^i = 1$, если в узле находится молекула сорта i , иначе $\gamma_f^i = 0$; $1 \leq i \leq s$, где s – число разных состояний занятости любого узла поверхности, включая свободный узел (вакансию).

Полная энергия системы в большом каноническом ансамбле для произвольного типа неоднородных систем записывается следующим образом

$$H = \sum_f \sum_i v_f^i \gamma_f^i - \sum_r \sum_{f,g} \sum_{i,j} \varepsilon_{fg}^{ij}(r) \gamma_f^i \gamma_g^j, \quad (5)$$

где $v_f^i = -\beta^{-1} \ln(A_f^i P_i)^{1/m}$ – одночастичный вклад в энергию системы, обусловленный взаимодействием молекулы сорта i с узлом решетки f , $1 \leq f \leq N$, и отношением статсумм молекул, находящихся в решеточной системе и в термостате; P_i – парциальное давление молекул i в термостате; $A_f^i = (F_f^i)^m \text{Вехр}(\beta Q_f^i)/F_i$ – локальная константа удерживания для частицы i на узле f (для адсорбции и абсорбции это константа Генри); F_f^i – статсумма молекул i в узле f , F_i – статсумма молекулы i в газовой фазе, m_i – степень диссоциации молекулы i , Q_f^i – энергия связи молекулы i с узлом f (это взаимодействие с поверхностью при адсорбции или с твердым телом в междуузельном пространстве при абсорбции, иначе $Q_f^i = 0$). Вклад латерального взаимодействия описывается через $\varepsilon_{fg}^{ij}(r)$ – энергия парного взаимодействия частиц i и j , находящихся на

узлах f и g на расстоянии r . Индекс g пробегает по всем узлам $z_f(r)$ координационной сферы r вокруг узла f . В МРГ расстояния удобно измерять в номерах координационных сфер, $1 \leq r \leq R$, R – радиус потенциала взаимодействия адсорбат–адсорбат.

В общем случае $F_f^i = F_{f\text{пост}}^i F_{f\text{кол}}^i F_{f\text{вращ}}^i$ – эти множители описывают соответствующие вклады поступательных, колебательных и вращательных степеней свободы (аналогично для F_i); $F_{f\text{пост}}^i = V_i(\theta)$ – свободный объем ячейки, в котором движется центр масс молекулы i . Газ в термостате удобно считать идеальным, тогда $F_{i\text{пост}} = v_0$, где $v_0 = \lambda^3$, λ – линейный размер узла, и это позволяет использовать единые потенциальные функции межмолекулярного взаимодействия при описании разных агрегатных состояний.

Кластерный подход. Существенное развитие равновесной теории микронеоднородных систем получено с помощью так называемого кластерного подхода [46, 47, 57, 59]. Этот подход был ориентирован на задачи межфазного обмена с неоднородными поверхностями в адсорбции и междуузлиями в абсорбции. Для однородных поверхностных и объемных фаз он дает известные ранее уравнения [10, 50, 60, 61].

Суть кластерного подхода состоит в замене расчета статистической суммы исследуемой системы решением системы уравнений относительно кластерных функций распределений, которые характеризуют вероятности реализации различных локальных конфигураций молекул $\theta(1, \dots, M)$ (4). Чтобы построить эту систему уравнений выберем m “центральных” узлов в центре области M . Ширина оставшейся области, содержащей $(M-m)$ узлов, должна быть равна радиусу потенциала взаимодействия между частицами (R). В этом случае центральные узлы не взаимодействуют с узлами, находящимися за пределами рассматриваемой области M . Обозначим такие функции распределения как $\theta(\{m\}|M)$, где символ $\{m\}$ означает список γ_f^i , $1 \leq f \leq m$ и $1 \leq i \leq s$, состояний занятости m центральных узлов. Если зафиксировать сорта частиц в центральных узлах и рассматривать отношения между функциями $\theta(\{m\}|M)$ с разными состояниями занятости центральных узлов, то получаются отношения типа $\theta(i|M)/\theta(j|M)$ с частицами сортов i и j , например, для $m = 1$. Эти отношения, с одной стороны, элементарно выражаются согласно (4) через кластерные гамильтонианы $h(i|M)$ для области, содержащей M узлов и частицей i в центре, как

$$\theta(i|M)/\theta(j|M) = \exp\{\beta[h(j|M) - h(i|M)]\}, \quad (6)$$

где в случае взаимодействия ближайших соседей $M = z + 1$ и $h(i|M) = v_f^i - \sum_r \sum_{g \in z_f} \sum_j s \varepsilon_{ij} \gamma_f^j$.

Используя принцип включения–исключения вероятностей и нормировочные соотношения, функции $\theta(i|M)$ могут быть выражены через последовательности корреляторов меньшей размерности (4) от 1 до $(M-m)$. Если для наглядности ограничиться случаем однокомпонентного флюида, для которого $s = 2$ ($i = A$ – узел занят и $i = v$ – узел свободен, $a_f^v P_v = 1$), то для любого узла f получается алгебраическая система уравнений относительно локальных кластерных функций распределений $\theta_{\{n\}}^i(f)$, характеризующих вероятность нахождения n_r частиц А в r -ой координационной сфере на узлах $g_r \in z_r$ вокруг центральной частицы i в узле f

$$\theta_{\{n\}}^v(f) = \exp \left[-\beta \left(v_f - \sum_{r=1}^R \varepsilon_{fg}(r) n_r \right) \right] \times \prod_{r=1}^R \left\{ \sum_{k_r=1}^{z_r-n_r} C_{z_r-n_r}^{k_r} x_{fg}^{k_r}(r) \right\} \theta_{\{n+k\}}^A(f), \quad (7)$$

где $v_f = v_f^v - v_f^A$; все фигурные скобки в (7) обозначают полный список координационных сфер в пределах радиуса потенциала взаимодействия R ; $x_{fg}(r) = \exp(-\beta \varepsilon_{fg}(r)) - 1$; $\varepsilon_{fg}(r)$ – энергия взаимодействия молекул на расстоянии r , в общем случае она может зависеть от координат молекул (как это имеет место на гетерогенных поверхностях); C_n^k – число сочетаний из n по k . Такая же система уравнений записывается для всех узлов системы. Полная совокупность уравнений (7) для всех узлов решетки описывает распределение молекул по всем неоднородным узлам решетки. Она является общей для любого типа неоднородных решеточных структур и позволяет отразить любые локальные особенности структуры.

Важным достоинством МРГ является сама возможность *точного* решения задачи о распределении взаимодействующих частиц. Точные решения позволяют оценить надежность разнообразных приближенных методик: как аналитических (анализ разных способов замыканий уравнений), так и стохастических (методы Монте-Карло и молекулярной динамики). К точным методам относится матричный метод [14, 17, 49, 62–67], который позволяет рассматривать одномерные цепочки (составленные из бесконечного числа узлов) и квази-одномерные решетки – полосы, с конечным числом одномерных цепочек, и фрагментный метод для любого периодического участка решетки [65–67] (подробнее см. [68]). Система (7) также допускает точное решение для одномерных решеток.

Матричный метод хорошо известен в литературе, поэтому кратко напомним, что фрагментный метод [65–67] позволяет рассчитать статис-

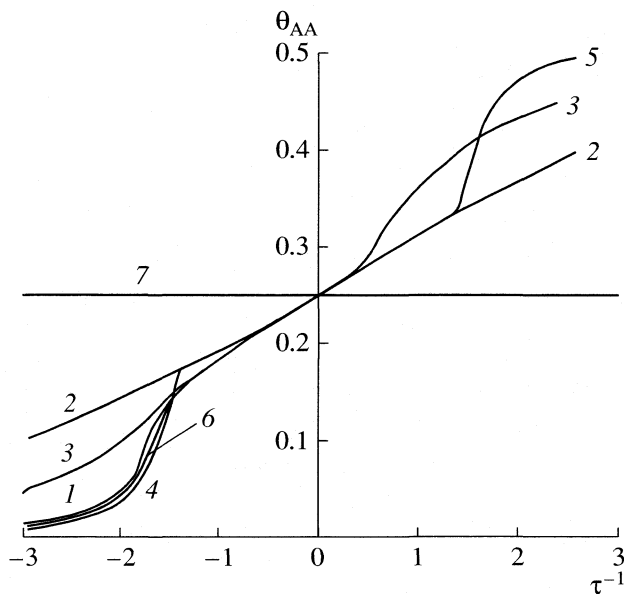


Рис. 1. Температурные зависимости функции θ_{AA} . Пояснения в тексте.

тическую сумму для рассматриваемого фрагмента решеточной системы, представляющего собой периодический участок макроскопической области, без каких-либо приближений. Внутренняя топография фрагмента может быть произвольной. Если сопоставить каждую конфигурацию молекул на фрагменте с некоторым сортом квазичастицы, то полный спектр конфигураций можно трактовать как смесь квазичастиц. Эта “смесь” является идеальной, и все термодинамические функции получаются по формулам для идеальных смесей [3]. Как и в матричном методе, ограничения метода связаны с быстрым ростом числа сортов квазичастиц при увеличении размера фрагмента. Тем не менее этот метод позволяет рассматривать фрагменты, размер которых превышает размер периодического элемента в матричном методе. Применения кластерного и фрагментного методов обсуждаются в [68]. Отметим расширение фрагментного метода на неплоские системы в работе [69].

Аппроксимации. Приближенные уравнения получаются на основе цепочки уравнений (7), позволяющей получить замкнутые системы уравнений в квазихимическом, среднего поля, и т.д. приближениях. Данные приближения обеспечивают описание макроскопических решеток; для этого используются функции распределений узлов разного типа разной размерности [46, 59, 67] (см. также [68]).

Соответствие приближенных и точных решений иллюстрирует рис. 1 на примере функции парного коррелятора $\theta_{AA}(T|\theta = 0.5)$ для плоской квадратной решетки при половинном заполнении

[46]. Эта функция характеризует вероятность найти две частицы рядом для разных температур. Точное решение известно только для данного заполнения $\theta = 0.5$ (кривая 1) [14]. Здесь отталкиванию частиц ($\epsilon < 0$) соответствует фазовый переход порядок–беспорядок. Кривая 2 в квазихимическом приближении (КХП) согласуется с точным решением только при малых взаимодействиях (здесь $\tau = \beta\epsilon$, для КХП критическая величина $\beta_c\epsilon = 1.38$). С увеличением взаимодействия отличие кривых 1 и 2 увеличивается. Суть расхождений связана с тем, что точное решение “автоматически” учитывает изменение фазового состояния молекул. Тогда как приближенные решения требуют дополнительной информации о фазовом состоянии системы. Поэтому при температурах ниже чем $|\tau^{-1}| \sim 1$ кривая 2 некорректна. Учет непрямых корреляций в суперпозиционном приближении [70, 71] (кривая 3) уменьшает это отличие (расхождение кривых 1 и 3 наблюдается при $|\tau^{-1}| < 1.5$), но оно остается существенным. Учет образования отталкивающимися частицами упорядоченной фазы с (2×2) (кривая 4) заметно улучшает согласие с кривой 1 как при высоких, так и при низких температурах, но остается расхождение в критической области ($|\tau^{-1}| \sim 1.76$). Совместный учет непрямых корреляций и агрегатного состояния еще более сближает кривые 1 и 4 до нескольких процентов (кривая 6). Различие остается только в области $1.5 < |\tau^{-1}| < 2.0$ [46]. Однако в этом случае время расчета заметно увеличивается (от 3 до 8 раз в зависимости от z).

Для притягивающихся частиц ($\epsilon > 0$) функция $\theta_{AA}(T|\theta = 0.5)$ увеличивается с усилением притяжения. Кривая 5 аналогична кривой 4 (рис. 1) – отвечает учету конденсации частиц в КХП. В приближении среднего поля эффекты корреляции отсутствуют, поэтому $\theta_{AA} = 1/4$ не зависит от температуры и даже при смене отталкивания частиц на притяжение (кривая 7).

Рис. 1 демонстрирует важность учета эффектов корреляции. Чем более точен их учет, тем лучше приближенное решение. Наиболее естественным и последовательным является путь увеличение размера кластера. При этом помимо парных корреляций сохраняются не прямые корреляции. Для корреляторов с размерностью выше парных имеют место уравнения системы (7) при $n > 1$. На решеточных моделях были испытаны разные способы уточнения расчетов [72]. Использование более точных аппроксимаций связано с увеличением размерности системы уравнений и времени счета. В последнее время стали использоваться уравнения с нерасцепленными корреляторами четвертого порядка. Например, они использовались для расчета фазовых диаграмм [73].

Критическая область. Целесообразность применения корреляторов высокой размерности оп-

ределяется в основном вычислительными возможностями. Необходимость их использования проявляется при расчетах для промежуточных плотностей вблизи критических областей. В разреженных и плотных фазах (вне критических областей) в большинстве ситуаций достаточно использование парных корреляторов, что дает большой выигрыш во времени. Критические области представляют собой особые области [74, 75]. В них из-за больших флуктуаций все кластерные построения ведут себя средне-полевым образом, и последовательное увеличение размерности корреляторов дает медленную сходимость к точным результатам. Для описания систем в критической области был предложен ренорм-групповой подход [76]. Основные идеи этого метода излагались многократно [77], а примеры его приложений приведены, например, в [78, 79], поэтому не будем останавливаться на нем.

На основе идей скейлинговой теории в [80] был предложен приближенный способ расчета равновесных распределений вблизи критической области с помощью калибровочных функций. Суть этого способа заключается в возможности разделения вкладов близкодействующего потенциала и влияния крупномасштабных флуктуаций, которые не зависят от локальных свойств потенциальных функций. Калибровочная функция отражает вклады крупномасштабных флуктуаций по отношению к вкладам от близкодействующих эффектов. Из рис. 1 следует, что отличия между кривыми 1 и 4 обусловлены различием в критических температурах. Если масштабным преобразованием “сдвинуть” кривую 4 к точному значению критической температуры (при условии сохранения уравнений на критическую точку $d \ln P / d\theta = d^2 \ln P / d\theta^2 = 0$), обе кривые практически полностью совпадут, и эффекты корреляции будут точными во всей области температур. Это различие в критических температурах может компенсировать калибровочная функция, которая использует информацию о точном решении и критических индексах в окрестности критической точки.

На рис. 2 показаны кривые расслаивания в координатах $\tau - \theta$, где $\tau = (\beta\epsilon)^{-1}$, для разных приближений (кривые 2–4) и точное решение Онсагера (кривая 1), демонстрирующие применение калибровочных функций (кривая 5). Все кривые имеют максимум при $\theta = 0.5$ и совпадают с точным решением при $\theta \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow 1$. Чем хуже учет эффектов корреляции, тем шире двухфазная область и больше величина τ . Один “сдвиг” критической температуры недостаточен для согласия с точным решением. Вторым условием является согласие с критическим индексом β , определяемым как $(\rho_L - \rho_G) \sim (1 - T/T_c)^\beta$, где ρ_L и ρ_G – плотности жидкой и газовой ветвей кривой сосуществования вблизи критической точки [75]. Кривым на рис. 2 отвечают значения критического индекса

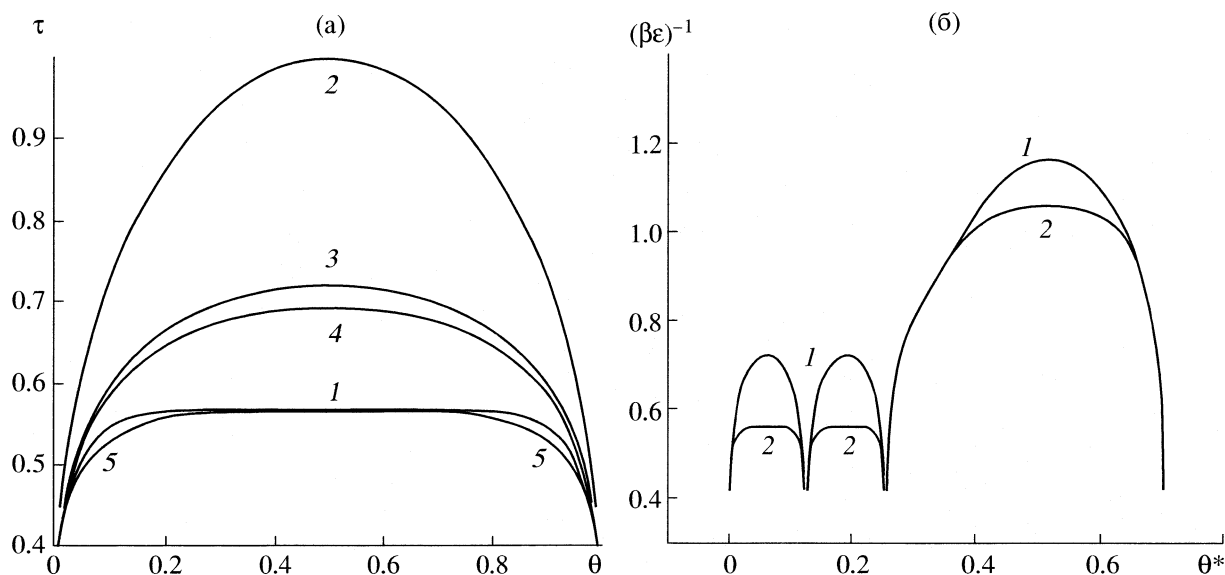


Рис. 2. Кривые расслаивания (а) $\tau(\theta)$ на квадратной решетке ($z = 4$) для точного решения Онсагера (1) [10, 14] и для приближенных уравнений: 2 – приближение среднего поля, 3 – КХП, 4 – суперпозиционное приближение, 5 – калиброванная КХП-кривая. Применение калибровки (б) для системы “аргон–пора углерода”. Фазовые диаграммы для щелевидной поры шириной 11 монослоев в КХП (1) и ККХП (2) [81], θ^* – числовая плотность.

β , равного $1/2$ для кривых 2–4, а также $1/8$ – для точной кривой 1 и $1/7.8$ – для калиброванной кривой 5 [81].

Существенным при использовании калибровочных функций является тот факт, что калибровочная функция не зависит от конкретных сортов молекул (см. ниже), но зависит от точности учета эффектов корреляции. Ее применение на базе более точных аппроксимаций (например, на базе приближений с корреляторами четвертого порядка – “квадратов” с $\beta_c\varepsilon = 1.64$ [72]) будет уменьшать величину ее вклада. Но расчеты с помощью суперпозиционного приближения ($\beta_c\varepsilon = 1.435$ [68]) практически не меняют величину калибровочных вкладов по сравнению с КХП-уравнениями. (При реализации калибровочных функций следует учитывать временные затраты расчетов для базовой аппроксимации.) Этот метод был использован совместно с КХП-уравнениями для расчета фазовых диаграмм и других равновесных характеристик в объемной фазе и в пористых системах (рис. 2б) [81, 82].

Большие частицы

Как правило, компоненты смесей имеют разные размеры молекул. В МРГ этот учет различий в размерах молекул осуществляется, считая, что молекулы занимают разное число узлов. Уравнение (5), предполагающее примерное равенство размеров компонентов, заменяется на аналогичное путем замены случайных величин γ_f^i на $\Gamma_{\{f\}}^i =$

$= \gamma_f^i \dots \gamma_h^i$, где участок поверхности, занятый частицей i , обозначается через $\{f\}$, номер f относится к концевому сегменту частицы i , а индексы h пробегают все узлы, занятые этой частицей. Для многоатомных молекул помимо движения центра масс, необходимо учитывать вращательные движения и их разные ориентации. Во внешних полях разные ориентации молекул имеют разные энергии, поэтому каждую ориентацию молекулы следует рассматривать как самостоятельный сорт частиц [83–85]. В результате, статистическое описание даже однокомпонентных веществ сводится к задаче описания смеси частиц разного размера, каждая из которых имеет строго фиксированную ориентацию относительно направления внешнего поля. Блокировка большими молекулами нескольких соседних центров резко усложняет статистическую теорию, поэтому она развита значительно меньше, чем для одноцентровых частиц. Тем не менее, это направление активно развивалось в приложениях к ассоциированным растворам [86], жидким кристаллам [26, 87], полимерным системам [88–90], к моно- [83–85] и полислоистой [91, 92] адсорбции и распределению молекул в переходных областях границ раздела фаз [93].

Теория адсорбции больших молекул, учитывающая совместное влияние латеральных взаимодействий и неоднородности поверхности, была разработана в [84, 85]. Рассматривались случаи молекул, имеющих относительно простые формы: жесткого стержня и гибкой цепочки (длиною m), пластины $m = b \times d$ и прямоугольного паралле-

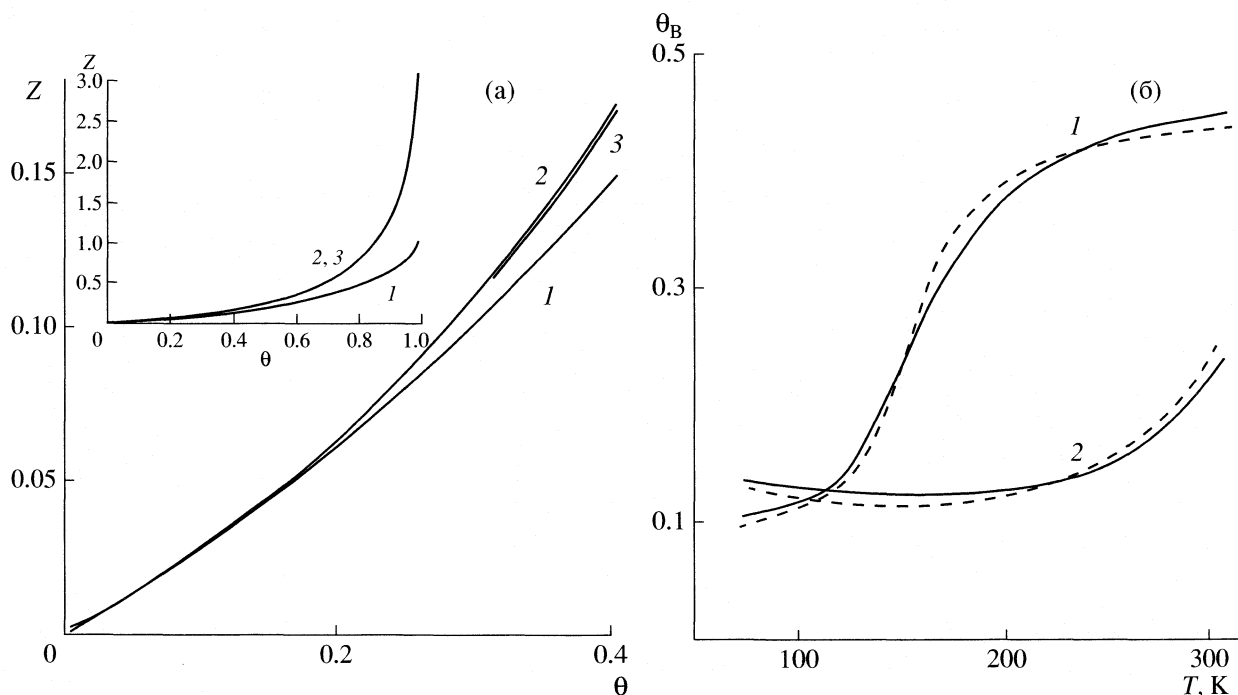


Рис. 3. Фактор сжимаемости (а) $Z(\theta)$ с двумерным давлением плоских квадратов на однородной поверхности, рассчитанный в вириальном разложении [96], по формуле работы [97] и кластерным методом [95]. Температурная зависимость (б) вертикально ориентированных молекул бензола (θ_B) на поверхности графита при заполнениях $\theta = 1.0$ (1) и 0.5 (2). Упорядоченной фазе типа $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ отвечает $\theta = 1.0$. Сплошные линии – расчет методом молекулярной динамики [99] и штриховые линии – МРГ [85].

пипеда $m = b \times d \times l$ (b, d, l – линейные размеры частиц). Наличие разных ориентации адсорбата в плоскости поверхности приводит к тому, что по мере увеличения плотности адсорбата более выгодным становятся упорядоченные расположения молекул, имеющие одинаковые ориентации их длинных осей; т.е. реализуется двумерный аналог трехмерных фазовых переходов типа нематик (и/или смектик) – разупорядоченная фаза [26, 87].

Общим во всех работах данного направления является появление в уравнениях типа (7) списка конфигураций соседних молекул $\alpha(j)$ вместо сумм по узлам координационных сфер. Формирование данного списка $\alpha(j)$ всех допустимых конфигураций соседних молекул представляет наибольшую сложность расчета распределений больших молекул. Учет межмолекулярных взаимодействий, как правило, проводится в рамках модели контактов [86, 88], смысл которой заключается в замене реальной геометрии взаимного расположения соседних молекул на оценку среднего числа пар N_{ij}^{kn} между единичными контактами k и n соседних молекул i и j . Приложения теории смесей больших молекул к растворам обсуждаются в обзоре [54], а для адсорбции на твердых поверхностях в [68, 84].

Сравнение результатов кластерного подхода с методом прямого построения статистической сум-

мы [94] дано на рис. 3а для кривых двумерного давления, создаваемого квадратными молекулами со стороной квадрата равной двум узлам [95]. Кривая 1 отвечает вириальным разложениям [96], кривая 2 взята из [97] – она построена по уравнениям работы [94], которые совпадают с построениями [98], аппроксимирующими вириальные разложения [96] путем выделения диаграмм в виде полных звезд. Кривая 3 отвечает кластерному подходу [84]. Во всей области плотности (вставка) результаты [97] и кластерного подхода дают практически одинаковый результат – отличия составляют $<1\%$. Сопоставление с точными результатами [96] указывает на близость результатов до $\theta \sim 20\%$. Расхождения при больших плотностях обусловлены ограниченностью вириального ряда, а также возможной необходимостью дополнительного учета локального упорядочения частиц (отсутствующих в [94, 95]).

Рис. 3б демонстрирует сравнение расчетов, выполненных методом молекулярной динамики [99] и МРГ для молекул бензола на графите [85]. При молекулярном моделировании все ориентации молекул бензола вблизи поверхности разбивались на две группы: угол ориентации больше и меньше 45° . В первом случае молекулы считались расположенными перпендикулярно поверхности, а втором – параллельно. Полное заполне-

ние поверхности отвечало упорядоченной фазе типа $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$. В решеточной модели было принято, что отношение узлов занимаемых молекулой бензола при горизонтальной и вертикальной ориентациях, равно двум, и в вертикальном положении бензол занимает три узла поверхности. Отношение параметров латеральных взаимодействий двух молекул в одинаковом горизонтальном и вертикальном положениях, отвечающих кривым на рис. 3б, равно $\sim 1/4$. (Перекрестное взаимодействие, как обычно, принималось равным среднегеометрической величине.) Эти оценки хорошо согласуются с характеристиками межмолекулярного взаимодействия для указанных положений бензола [99].

Отметим, что кластерный подход позволяет рассматривать не только прямоугольные объекты, но и сглаженные формы частиц, в частности, большие сферические и эллипсоидные частицы.

Статистическое обоснование МРГ

Вопрос о строгом теоретическом обосновании решеточных моделей жидкого состояния и модели решеточного газа неоднократно обсуждался в литературе. Считается, что впервые такое обоснование было дано в работах Кирквуда [100, 101] (см. также [9, 51, 102]). Он исходил из первоначального разбиения объема системы решеткой на элементарные ячейки размером порядка размера молекулы. Внутри ячейки молекула двигалась в поле своих соседей, имеющих фиксированные положения в центрах своих ячеек. В рамках этих допущений были построены интегральные уравнения распределения центра массы молекул внутри ячейки в приближении среднего поля. Также было получено выражение для среднего свободного объема, приходящегося на одну молекулу, как функция межмолекулярных взаимодействий.

Основное возражение против решеточных моделей вызывал сам факт наличия решетки, определяющий дальний порядок в жидкости, который отсутствует в реальности [21]. Работы [100, 101] не снимали этого возражения. В известном обзоре [10] обсуждался ряд форм усреднений положений центра масс молекул внутри ячеек, которые могли бы исключить формальное присутствие решетки, однако соответствующие работы не были реализованы. Возможно, одна из главных причин такого результата связана с использованием уравнений в приближении молекулярного поля, тогда как было понятно, что при рассмотрении жидкого состояния необходим учет эффектов корреляции. Следует отметить работу [103], использующую гауссовскую функцию распределения молекул внутри ячейки. Позже было показано [104], что формальное присутствие решетки

не препятствует построению цепочки уравнений типа ББККИ для условных коррелятивных функций распределений. Наконец, в работах [105, 106] была получена прямая связь между цепочкой ББККИ и уравнениями МРГ. Для демонстрации этой связи использован кластерный подход, который позволил обобщить традиционные уравнения МРГ для объемных фаз на произвольные неоднородные системы [46].

Для описания распределения молекул воспользуемся непрерывным аналогом кластерного подхода [46, 105]. В случае группы с одинаковым числом молекул M , но отличающихся своими координатами, рассмотрим отношение функций (4)

$$\begin{aligned} \theta(r_1, \dots, r_M) &= \theta(r_1^*, \dots, r_M^*) \xi \times \\ &\times \exp \left\{ \beta \sum_{1 \leq i < j \leq M} [\varepsilon(|r_i^* - r_j^*|) - \varepsilon(|r_i - r_j|)] \right\}, \quad (8) \\ \xi &= \Lambda / \Lambda^*, \quad \Lambda = \int \dots \int_V dr_{M+1} \dots dr_N \times \\ &\times \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{1 \leq i \leq M; M+1 \leq j \leq N} \varepsilon(|r_i - r_j|) + \right. \right. \\ &\left. \left. + \sum_{M+1 \leq i < j \leq N} \varepsilon(|r_i - r_j|) \right] \right\}, \end{aligned}$$

где координаты молекул в разных группах обозначены через r_i и r_i^* соответственно (координатам со звездочкой отвечает Λ^*).

Выделим из M молекул группу, содержащую m молекул в сфере объемом ω , которую будем считать центральной. Объем ω окружен сферой ω_R , радиус которой не меньше, чем $\omega^{1/3} + R$, где R – радиус потенциала взаимодействия между молекулами. В объеме $(\omega_R - \omega)$ находятся остальные $(M - m)$ молекул. Если зафиксировать их координаты, то независимо от положения m центральных молекул $\xi = 1$ и формула (8) переписется как

$$\begin{aligned} \theta(r_1, \dots, r_m | r_{m+1}, \dots, r_M) &= \theta(r_1^*, \dots, r_m^* | r_{m+1}, \dots, r_M) \times \\ &\times \exp \left\{ \beta \sum_{1 \leq i < j \leq m} [\varepsilon(|r_i^* - r_j^*|) - \varepsilon(|r_i - r_j|)] \right\} + \quad (9) \\ &+ \sum_{1 \leq i \leq m; m+1 \leq j \leq M} [\varepsilon(|r_i^* - r_j|) - \varepsilon(|r_i - r_j|)] \left\}. \end{aligned}$$

Выражения (9) представляют собой множества соотношений, отличающихся различным расположением как центральных молекул, так и молекул в окружающей ее области $(\omega_R - \omega)$. Они являются непрерывными аналогами отношений

(6). В случае дискретного распределения молекул эти соотношения использовались в кластерном подходе для решеточных структур при $m = 1$ и 2 [46]. Эти же соотношения могут быть использованы для описания систем с непрерывным распределением молекул. Чтобы доказать последнее следует рассмотреть систему (8), в которой M заменена на m , а величина N на M , и положить $r_i = r_i^*$, $2 \leq i \leq m$, $r_1^* = r_1 + dr_1$. Разлагая в ряд по dr_1 выражение (8), получим

$$\frac{\partial}{\partial r_1} \ln \theta(r_1, \dots, r_m) + \beta \frac{\partial}{\partial r_1} U_m + \frac{\partial}{\partial r_1} \xi = 0, \quad (10)$$

где U_m – энергия группы из m молекул, определенная в (2), а производная ξ , согласно (1), (2), приводит к следующему выражению:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_1} \xi = \frac{\beta(M-m)}{V\theta(r_1, \dots, r_m)} \int_V dr_{m+1} \theta(r_1, \dots, r_{m+1}) \times \\ \times \frac{\partial}{\partial r_1} \varepsilon(|r_1 - r_{m+1}|). \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, уравнения (10) и (11) представляют собой систему интегродифференциальных уравнений БГКИ [8–11]. Уравнения (8) определяют взаимосвязь различных конфигураций групп, состоящих из одинакового числа молекул, которые отличаются своими координатами. Дифференциальные изменения этих вероятностей при покоординатном изменении положений каждой из молекул группы подчиняются системе уравнений БГКИ.

Уравнения (9) представляют собой один из конкретных способов расположения молекул, подчиняющихся интегральным соотношениям (8). Процедуру перечисления расположений молекул в областях ω и $(\omega_R - \omega)$ можно организовать произвольным образом. Разобьем пространство указанных областей некоторой сеткой с шагом λ_n ; $n\lambda_n = 2^{1/6}D$, где D – диаметр молекулы и n – число узлов сетки, приходящихся на ее диаметр. (Ограничимся равномерной сеткой с одинаковым шагом λ_n по всем направлениям в пространстве; в общем случае шаги по разным направлениям могут отличаться.) Такая постановка задачи сводит ее к задаче размещения молекул, занимающих более одного узла решетки при учете взаимодействия между ними.

Обозначая событие нахождения центра молекулы в узле сетки f через состояние занятости компонентом A , а отсутствие молекулы в узле через вакансию (компонент v), систему (9) можно переписать в дискретной форме аналогичной уравнениям (7). Получающаяся система уравнений отличается от уравнений (7) тем, что параметр решетки λ_n есть переменная величина. Его изменение

меняет значения числа координационных сфер в пределах радиуса потенциала R и, соответственно, наборы чисел z_r , однако структура системы уравнений остается неизменной. С помощью переменного параметра λ_n можно построить последовательные приближения для описания структуры жидкого состояния. В этой последовательности первое приближение ($\lambda \equiv \lambda_1$) отвечает условию того, что каждая молекула занимает один узел решетки – традиционное положение решеточных моделей [51]. Для описания термодинамических характеристик жидких систем часто бывает достаточно только первого приближения, а для анализа структуры необходима мелкая сетка.

В итоге, статистическое обоснование решеточных моделей жидкого состояния имеет место без априорного использования понятия решетки. Разностная система уравнений для дискретных функций распределений в случае мелкой сетки дает описание структуры жидкого состояния, как и в теориях интегродифференциальных или интегральных уравнений жидкости. По сути в работах [100, 101] была дана процедура построения средних величин эффективных параметров межчастичного взаимодействия по непрерывным потенциальным кривым. Это процедура, которая вскрывает смысл эффективных параметров, сохраняет свое значение и при новой процедуре построения последовательных приближений для разных λ_n .

Мелкая сетка. Идея о мелкой сетке в МРГ может быть реализована как задача исследования распределения больших частиц по уравнениям (9) или как построение интегральных непрерывных уравнений на заданной решеточной структуре (см. ниже). Корректность первого способа непосредственно следует из анализа распределения многоцентровых молекул на одномерной структуре [107–109], который при уменьшении шага сетки приводит к известным уравнениям состояния Тонкса [21, 110] ($p v_0 = \theta / [\beta(1 - \theta)]$) и к распределению для парной функции распределения [111]: $\theta_{AA}(r) = \theta^2 \exp[-\theta(r - D)/D(1 - \theta)] / (1 - \theta)$, где D – диаметр молекулы [105, 106]. Идея дробления объема ячеек использовалась в теории плавления [112, 113] и при разработке теории жидкого состояния на базе уравнений для полимерных молекул [114].

Эта же идея нашла применение при поиске эффективных алгоритмов в методе Монте-Карло [115, 116]. Технически много проще реализовать стохастическую процедуру на дискретном множестве узлов, чем в непрерывном пространстве. Идея дробления ячеек использовалась также для описания адсорбции сферически симметричных молекул (которые аппроксимируются сферой или квадратом) на аморфных поверхностях [117, 118]. Упрощение достигается за счет специ-

ального приема, в котором на каждой подрешетке используются уравнения для одноцентровых частиц, которые решаются достаточно быстро, вместо решения уравнений для больших молекул. На примере расчета адсорбции атомов аргона на аморфной поверхности рутила эта процедура показала свою высокую эффективность [117, 118].

Континуальное КХП и его аппроксимации

Если размер сетки уменьшается и соседние молекулы находятся на расстояниях не ближе чем диаметр молекул D (чтобы исключить взаимную блокировку), то из уравнений (9) получается обобщение процедуры [100, 101], приводящее к континуальному варианту решеточных моделей.

В этом случае случайная величина $\gamma_f^i(r)$ определяет событие того, что центр массы частицы i находится в точке r внутри ячейки f , $r \in \Delta(f)$. Полная энергия системы запишется в следующем виде [68]:

$$H = \sum_{f,i} \int_{\Delta(f)} v_f^i(r) \gamma_f^i(r) dr_i - \frac{1}{2} \sum_{\rho=1}^R \sum_{f,g} \sum_{i,j} \int_{\Delta(f)} \int_{\Delta(g)} \epsilon_{ij}(r_{fg}|\rho) \gamma_f^i(r) \gamma_g^j(r) dr_i dr_j, \tag{12}$$

где величина $v_f^i(r)$ отражает внутренние степени свободы частицы i и потенциал взаимодействия частицы с внешним полем (или с твердым телом) в ячейке f , объем ячейки f обозначается символом $\Delta(f)$; $\epsilon_{ij}(r_{fg}|\rho)$ – энергия взаимодействия частиц ij , имеющих координаты r_f^i и r_g^j в ячейках f и g соответственно, $r_{fg} = |r_f^i - r_g^j|$. Ячейки g находятся в ρ -ой координационной сфере узла f , R – радиус потенциала взаимодействия.

В континуальном КХП решение ищется относительно функции распределений $\theta_f^i(r_i)$ и $\theta_{fg}^{ij}(r_i r_j|\rho)$, которые являются обобщениями обычных функций дискретных распределений. Первые функции характеризуют вероятность нахождения частицы i в точке r внутри ячейки f . Функции $\theta_{fg}^{ij}(r_i r_j|\rho)$ характеризуют вероятность нахождения центров масс частиц i и j в точках r_i и r_j внутри ячеек f и g на расстоянии ρ координационных сфер. Для устранения произвола в значениях размеров ячеек следует минимизировать энергию Гельмгольца системы.

Решение системы интегральных уравнений позволяет найти искомые функций распределений и с их помощью рассчитать энергетические параметры

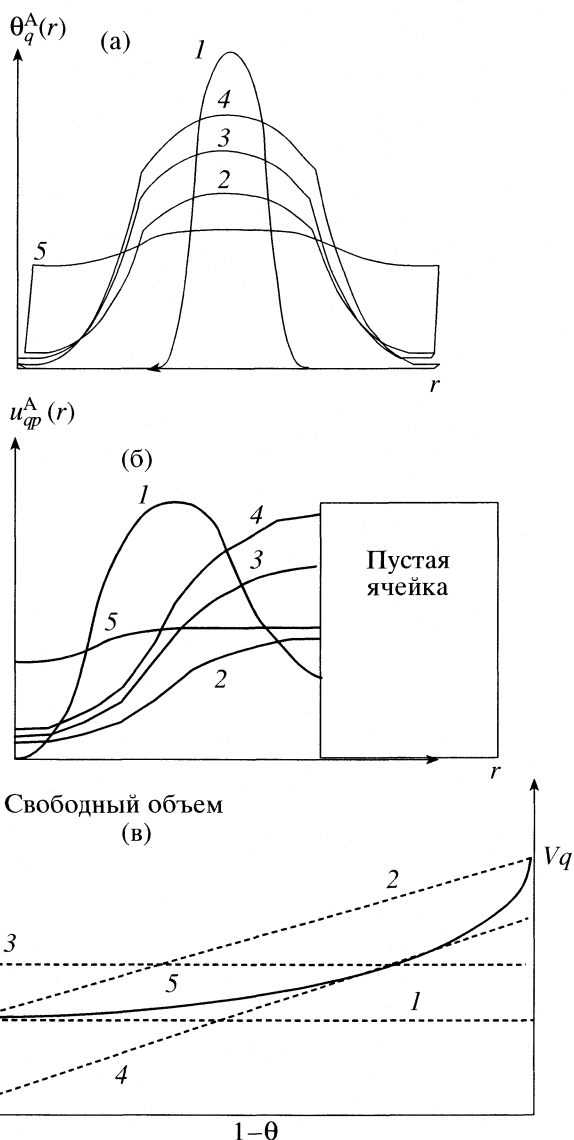


Рис. 4. Распределение центра массы внутри ячейки (а), распределение условной функции нахождения молекулы рядом со свободной ячейкой (б), свободный объем флюида как функция плотности флюида (в), согласно работам: [120] (1), [121] (2), [122] (3), [123] (4), кривая 5 – континуальное КХП для $z = 6$.

$$\epsilon_{ij}(\rho) = \frac{1}{\theta_{fg}^{ij}(\rho)} \sum_{f,g} \int_{\Delta(f)} \int_{\Delta(g)} \epsilon_{ij}^{fg}(r_i r_j|\rho) \theta_{fg}^{ij}(r_i r_j|\rho) dr_i dr_j, \tag{13}$$

где сумма по f и g берется по всем парам узлов, находящихся на расстоянии ρ . (На мелкой сетке с уменьшением ее размера значения (13) быстро сближаются с потенциальной кривой межмолекулярного взаимодействия.)

На рис. 4а показаны типовые кривые распределения молекул $\theta_q^A(r)$ в ячейке q для разных ус-

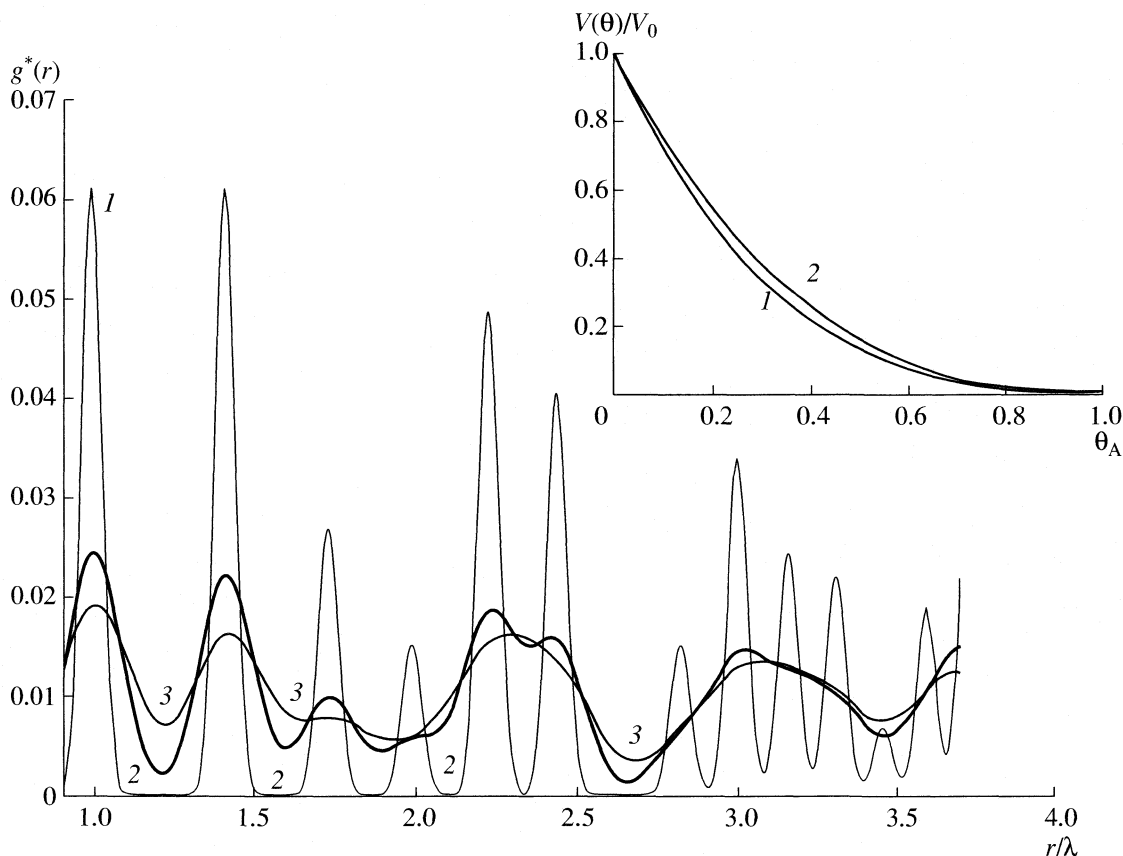


Рис. 5. Условные функции распределения $g^*(r)$, рассчитанные [126] для горячего кристалла (1) и жидкости при низкой (2) и высокой (3) температурах. Вставка: точное (1) и приближенное (2) значения отношения $V(\theta)/V(\theta=0)$ для $z=12$.

ловий. Кривые 1, 3 и 5 показывают изменение характера распределения молекул с увеличением температуры при постоянной плотности (площади под этими кривыми совпадают), а кривые 2, 3 и 4 – с увеличением плотности флюида при постоянной температуре. Рис. 4б демонстрирует соответствующие условные вероятности $u_{qp}^A(r) = \theta_{pq}^{vA}(r)/\theta_p^v$ в локальном распределении частиц A в узле q рядом со свободной ячейкой p . Кривая 1 отражает сильную локализацию молекулы в узле q , тогда как на других кривых молекула A стремится расположиться на границе со свободной соседней ячейкой p . Здесь площади под кривыми 1, 3 и 5 отличаются, так как эта функция зависит от температуры.

“Свободный” объем η_q^A есть, по определению [100, 119], область пространства в центральной ячейке, где частица может свободно передвигаться. В данном подходе (рис. 4в) величина свободного объема является функцией локального окружения частицы, в отличие от всех других решеточных теорий жидкого состояния [18–20, 120–123], где η_q^A либо не зависит от локального окружения, либо определяется несогласованно с равновес-

ным локальным распределением как некая эмпирическая функция числа пустых ближайших соседей. Различие в кривых 5 и 1–4 объясняют, что неудачи ранних работ [18–20, 120–123] по применению решеточных моделей и их ограниченное использование связаны с несогласованным расчетом величины свободного объема для разных плотностей флюида. (Кривая 5 соответствует кривой $\eta_q^A(\theta)$ для $z=12$, предложенной из физических соображений на рис. 62 [10].)

Решения континуального КХП могут быть эффективно аппроксимированы и значительно ускорены, если использовать характерные решеточные построения, включающие концепции об исключенном объеме для центра масс частиц в ячейке, о мягкости решеточной структуры и колебаниях соседних молекул. Эти построения непосредственно связаны с разными степенями свободы молекул [124]. Так, поступательные движения молекул реализуются в “свободном” объеме; “мягкость” решеточной структуры определяется средней величиной относительного смещения молекул, а колебательные движения молекул реализуются в их связанном состоянии. Эти понятия о разных типах движений четко определены в

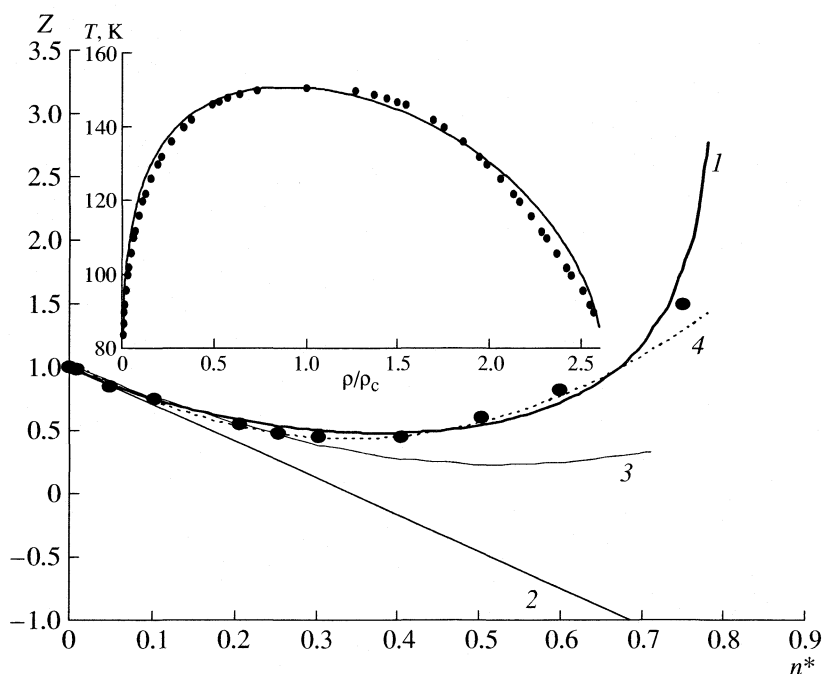


Рис. 6. Концентрационные зависимости фактора сжимаемости аргона [136]. Эксперимент при 162 К [142] (точки), расчет по МРГ (кривая 1); расчет по вириальным уравнениям [141]: 2 – учет второго вириального коэффициента, 3 – учет второго и третьего вириальных коэффициентов, 4 – учет с второго по четвертый вириальных коэффициентов (n^* – числовая плотность). Вставка: фазовая диаграмма аргона, значки – экспериментальные значения [143], сплошная линия – расчет [140] при $d_t = 0.15$, $u = 0.00075$, $\kappa = 0.1$ (ρ – плотность).

разреженном газе и твердой фазе. В плотных газах и жидкостях все молекулы постоянно находятся в поле друг друга, и эти понятия о “чистых” движениях имеют условный смысл. Все межмолекулярные расстояния Δr можно разделить на три интервала: 1) $\Delta r \ll \lambda$, 2) $\Delta r \sim \lambda$ и 3) $\Delta r \gg \lambda$, которые являются характерными для твердой, жидкой и газовой фаз. Самые малые смещения связаны с колебательным движением соседних молекул. Движения в областях $\Delta r \sim \lambda$ и $\Delta r \gg \lambda$ связаны с относительным поступательным движением молекул. Соответственно, концепция об объеме, доступном для движения молекул (который является дополнительным к исключенному объему), имеет место для газа и жидкости (но не для твердого тела).

“Исключенный” объем [125]. В плотных фазах соседние молекулы препятствуют движению произвольно выбранной центральной частицы, в результате чего часть объема системы оказывается ей недоступна. Влияние соседей на величину исключенного объема легко пояснить на примере свободной и заполненной решеток. В первом случае центр массы молекулы может находиться в любой точке ячейки. Во втором случае центр массы молекул может находиться только в малой центральной части ячейки, так как остальной объем блокирован соседями, фиксированными в центрах своих ячеек. Величину этого объема $V(\theta \sim 1) = \kappa^3$, доступного для движения центра массы центральной молекулы, можно опреде-

лить из простой геометрической модели, где κ – среднеквадратичное смещение частиц в твердом теле в гармоническом приближении для температур выше температуры Дебая [29]. Отношение $V(\theta)/V(\theta = 0) = L(\theta)^d$, где $L(\theta)$ – линейный размер области, доступный центру масс молекулы в данной ячейке, характеризует долю свободного объема, в которой движется центр массы молекулы. В простейшем приближении $L(\theta) = t_{Av} + \kappa t_{AA}$, где t_{AA} – условная вероятность нахождения рядом двух молекул. На вставке рис. 5 показаны точная (1) и приближенная (2) величины отношения $V(\theta)/V(\theta = 0)$ как функция плотности флюида для решетки $z = 12$. (Видно, что обе кривые практически близки и подобны кривой 5 на рис. 4в). Из рис. 4а, б следует, что при $\theta \sim 0$ среднеквадратичное смещение молекулы равно $L(\theta = 0) = \lambda$, поэтому данная величина $L(\theta)$ также аппроксимирует среднеквадратичное смещение молекулы в ячейке в заданном направлении; т.е. среднеквадратичное смещение выражается через параметры леннард-джонсовского взаимодействия без притяжения дополнительных подгоночных параметров [125].

Данная аппроксимация дает возможность рассчитать поведение условной вероятности $g^*(r)$ нахождения молекулы на расстоянии r относительно фиксированной “центральной” молекулы. Типовые зависимости функции $g^*(r)$ для “горячего” кристалла и для жидкости при низких и высоких

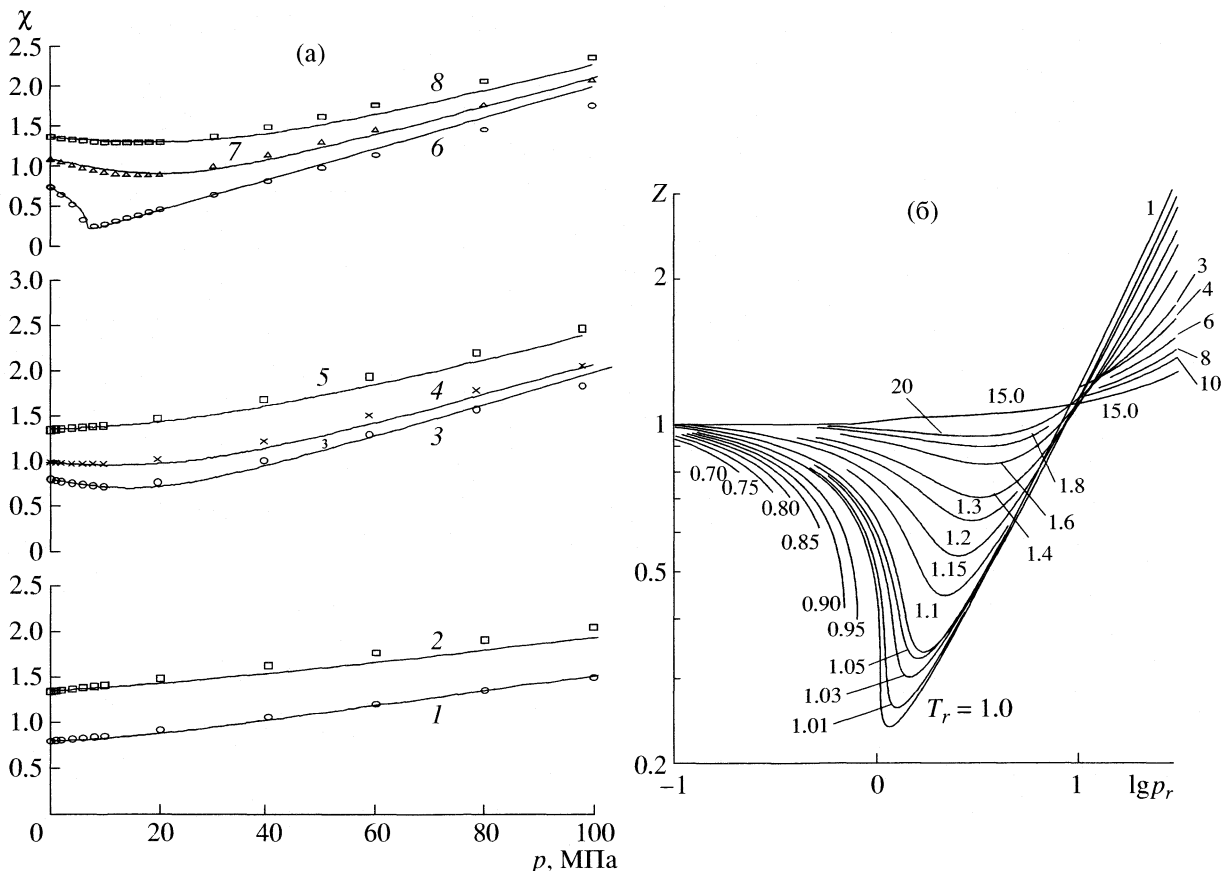


Рис. 7. Зависимости коэффициента сжимаемости (а) χ некоторых газов от давления p (МПа). Сплошные кривые – расчет, значки – эксперимент. Молекулярный водород при 223 (1) и 373 К (2) [144, 145]; молекулярный азот при 223 (3), 273 К (4) и 373 К (5) [144, 146]; метан при 203 (6), 298 (7) и 373 К (8) [144, 147]. Обобщенная диаграмма (б) фактора сжимаемости плотных газов, подчиняющихся закону соответственных состояний.

температурах представлены, согласно определению работы [21], на рис. 5 [126]. (Функции $g^*(r)$ могут быть пересчитаны к обычной радиальной функции распределения [20, 21]). МРГ позволяет показать существенное различие между функциями $g^*(r)$ для твердого и жидкого состояний, так же как и для жидкости при разных температурах без использования каких-либо привлечений моделей о структурной диффузии жидкости [127, 128].

Мягкость решетки характеризует среднее расстояние λ между узлами (средний размер ячейки), которое определяется из минимума энергии Гельмгольца системы. Для газообразного состояния размер ячейки связан с расстоянием молекул в изолированном димере. Для твердого тела средний размер ячейки определяется взаимодействиями молекулы со всеми окружающими соседями. Для определения среднего размера ячейки λ не используются никакие дополнительные параметры. Он находится из условия минимума энергии Гельмгольца системы [121] или через теорему вириала [129, 130]. В результате, с ростом плотности происходит уменьшение размера ячейки. Эти изменения играют важную роль при количест-

венном расчете фазовых диаграмм, так как меняются положения жидкофазной ветви (относительно такой же ветви для жесткой решетки), которая дает плотность тройной точки $\rho \sim 0.81\text{--}0.86$ (в зависимости от z), что близко к экспериментальному значению плотности в тройной точке и к результатам численного моделирования методом молекулярной динамики.

Колебания молекул характеризуют их тепловое движение в связанном состоянии. Учет колебаний влияет на средние значения межмолекулярных взаимодействий (14) и, соответственно, через условие мягкости решетки на все равновесные распределения. Разложение в ряд выражения (14) по малым отклонениям молекул при их колебаниях относительно среднего размера ячейки (с учетом ангармонических вкладов эта техника была разработана в [131–133]) приводит к появлению температурной зависимости параметра латеральных взаимодействий: $\varepsilon = \varepsilon_0(1 - uT)$, где функция u аппроксимирует вклад колебательного движения молекул. Факт температурной зависимости энергетического параметра хорошо известен в решеточных моделях [51–55], когда

функция u рассматривалась в качестве подгоночного параметра. В данной ситуации речь идет об однозначной связи этой функции с потенциальными атом-атомными кривыми без введения каких-либо параметров.

Учет указанных молекулярных свойств решеточной системы резко упрощает аппроксимацию непрерывного распределения молекул, сохраняя традиционную технику решения системы алгебраических уравнений в МРГ, что уменьшает время расчета равновесного распределения молекул до двух порядков по сравнению с использованием интегральных уравнений.

Приложения к паро-жидкостным системам

При описании экспериментальных данных в широком диапазоне плотностей важную роль играет тип межмолекулярного потенциала. Для расчета газообразных и жидких фаз наиболее часто используется леннард-джонсовский потенциал с параметрами: σ (диаметр твердой сферы) и ϵ_0 (глубина потенциальной ямы изолированного димера) [9]. Эти параметры были получены из экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту и коэффициенту сдвиговой вязкости при низких плотностях, и их традиционно используют в методах Монте-Карло и молекулярной динамики при любых плотностях. Однако хорошо известно, что для высоких плотностей необходим учет вклада тройных взаимодействий [11, 134, 135]. Для работы во всем диапазоне плотностей в МРГ была построена следующая аппроксимация эффективного парного потенциала типа Леннард-Джонса [136–138]:

$$\epsilon_{AA}(r) = 4\epsilon_{ef} \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (14)$$

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_0(1 - d_{tr}\Delta_{tr}t_{AA})(1 - uT),$$

где ϵ_{ef} – глубина ямы эффективного парного потенциала, зависящая от вкладов тройных взаимодействий (d_{tr}) и от температуры (u). Тройные вклады учитываются только для ближайших соседей (Δ_{tr} – символ Кронекера), d_{tr} – параметр тройного взаимодействия, связанный с энергией тройного взаимодействия ϵ_3 как $d_{tr} = 0.2(z - 1)\epsilon_3/\epsilon_0$ [46, 139]. Функция t_{AA} – условная вероятность нахождения рядом третьей частицы А. При малых плотностях глубина ямы имеет обычное значение ϵ_0 . В формуле (14) принято, что температурные и концентрационные вклады влияют независимо (в общем случае происходит зацепление температурного и концентрационного вкладов). Для адекватного описания экспериментальных систем необходимо рассматривать взаимодействия на расстояниях не менее чем четыре координационные сферы ($R \geq 4$). (Для многокомпонентной смеси со-

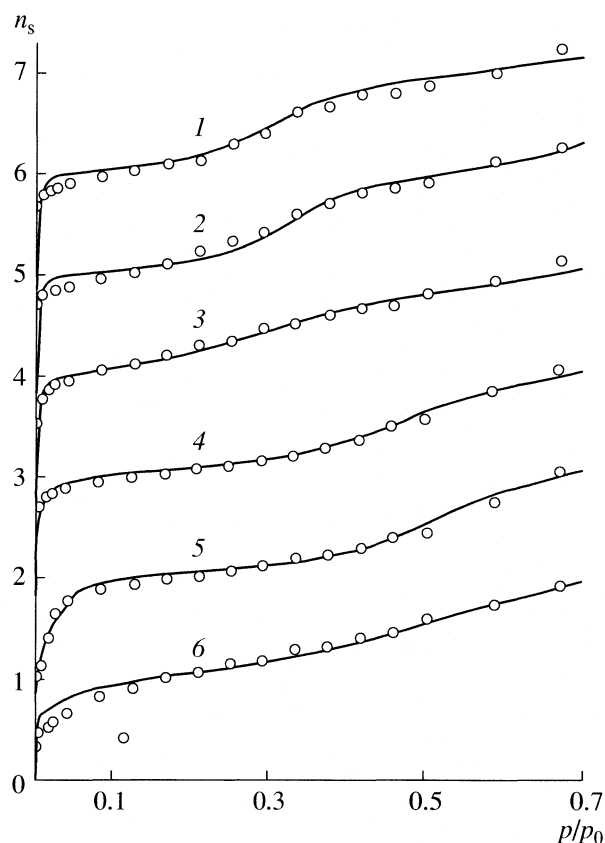


Рис. 8. Сравнение расчетов МРГ (линии) и метода Монте-Карло (символы) для изотерм полислойной адсорбции аргона на трех кристаллических гранях рутила: (100) – 1, 4, (101) – 2, 5, (110) – 3, 6, для двух потенциалов взаимодействия аргон – рутил [40] (1–3) и [117, 118] (4–6) (все кривые сдвинуты последовательно вверх на единицу) [148]; n_s – число монослоев, p_0 – давление насыщенного пара при 85 К.

храняется такая же структура эффективных потенциалов [140].)

Возможности указанных выше модификаций МРГ для описания экспериментальных данных иллюстрируются на примере плотных газов аргона ($\sigma = 0.34$ нм и $\epsilon_0 = 119$ К [9]) в объемной фазе на рис. 6. На поле (а) сопоставлены расчеты фактора сжимаемости $Z = p/nkT$, где n – числовая плотность, в МРГ [136] и по вириальному разложению [141] с экспериментальными данными при температурах $T = 162$ К [142] (кривая 2). Видно, что для описания экспериментальных данных и для достижения согласия с решеточной моделью необходимо использовать как минимум пять членов вириального разложения. На вставку показана кривая расслаивания аргона, рассчитанная с учетом калибровки и температурной зависимости (14) [139] и экспериментальные данные [143]. Плотность аргона отложена в нормированном виде ρ/ρ_c , где ρ_c – плотность в критической точке. Во всей области температур имеется удовлетво-

рительное согласие. Критический показатель β для рассчитанной и экспериментальной кривых равен 0.37.

Теория дает удовлетворительное согласие с экспериментом для других газов (рис. 7). Поле (а) иллюстрирует описание экспериментальных данных для водорода, метана и азота. По оси ординат отложена зависимость коэффициента сжимаемости $\chi = PV/(P_s V_s)$ от давления (индекс "s" означает стандартные условия: 1 атм и 0°C). Видно, что основные особенности коэффициента сжимаемости простейших газов для разных температур удовлетворительно отражаются в МРГ до тысячи атмосфер [137]. Для плотных газов, подчиняющихся закону соответственных состояний (молекулы которых не обладают специфическими взаимодействиями), имеет место так называемый обобщенный коэффициент сжимаемости [9, 141]: в координатах Z – приведенное давление для разных приведенных температур все вещества имеют одни и те же кривые (приведенные величины нормированы на соответствующие значения в критических точках). На рис. 7б построен обобщенный коэффициент сжимаемости в широком диапазоне температур. Рассчитанные кривые [137, 139] с точностью до 3–4% описывают обобщенный коэффициент сжимаемости, построенный по экспериментальным данным [9, 141].

В завершение краткого представления о соответствии экспериментальным данным расчетов МРГ приведем сравнение изотерм адсорбции аргона на трех кристаллических гранях поверхности рутила с расчетами Монте-Карло [148]. В данных расчетах использовались идентичные потенциалы взаимодействия аргона с поверхностями [40, 117, 118] и между атомами аргона с учетом тройных вкладов [135] (рис. 8). Оба метода дают хорошо согласующиеся результаты.

Обсуждение и выводы

Давно отмечено [102], что по точности расчета всех термодинамических характеристик, исключая структурные свойства, МРГ не уступает методам Монте-Карло, молекулярной динамики и интегральным уравнениям. Дать подробный обзор работ в многочисленных областях приложений МРГ не представляется возможным. Помимо ссылок, указанных выше, достаточно только упомянуть о развитии МРГ с целью учета деформации твердых тел в задачах адсорбции и абсорбции [82, 148–150]. Также следует отметить расширение МРГ для сильно неоднородных систем не только на близкодействующие многочастичные потенциалы, в том числе и возможность проведения квантовохимических расчетов межмолекулярных взаимодействий [46, 139], но и на кулоновский потенциал [151].

Успех решеточных моделей в прикладных задачах для паро-жидкостных систем был связан с использованием энергетических параметров для подгонки к экспериментальным данным. Статистическое обоснование МРГ дает прямую связь между потенциальными кривыми межмолекулярного взаимодействия и энергетическими параметрами (13). Это устраняет подгоночный характер энергетических параметров и позволяет оперировать с межмолекулярными потенциалами взаимодействия как и во всех других методах молекулярного уровня (это было показано выше; см. также [68, 124]).

Более того, так как решение обратных задач в МРГ реализуется значительно быстрее, стабильней и точнее, чем в других методах, то при отсутствии данных о параметрах потенциальных кривых их можно найти из соответствующих экспериментов. Сложившаяся система употребления параметров потенциала Леннард-Джонса, например, ориентируется на значения, определенные для систем с малой плотностью [9]. Использование этих параметров для средних и высоких плотностей в большинстве случаев не обосновано и искажает реальную картину. Например, в работе [82] показано, что парные вклады сохраняются для аргона в объемной фазе и на поверхности CdCl_2 , но тройные вклады меняются существенно, и это значительно меняет исследуемые характеристики. Этот вывод был подтвержден при адсорбции аргона на поверхности рутила [148].

Главный вопрос в статистической теории – взаимное распределение молекул. Решеточная структура служит в качестве удобного способа для грубого задания расстояния между молекулами, которое уточняется параметрами "исключенного" объема, мягкостью и учетом колебаний ближайших связанных молекул. Число ближайших соседей решетки не отражает структуру флюида. Только для сферически симметричных молекул, занимающих одну ячейку, при низких температурах оно совпадает с реальной структурой плотноупакованных кристаллов. При любом переходе на более мелкую сетку, которое неизбежно происходит при рассмотрении смесей частиц разного размера, прямая связь между структурой системы и типом решетки исчезает. Шаг сетки и число соседей в координационных сферах решеточной структуры определяются удобством моделирования, которое всегда может быть проконтролировано уменьшением шага сетки. Все молекулярные параметры МРГ (размер ячейки, доля "исключенного" объема и вклад колебаний ближайших связанных молекул) не содержат дополнительных параметров. Они определяются только из свойств потенциальных функций при минимизации энергии Гельмгольца по параметрам разбиения объема на ячейки.

Как и термодинамический подход [1–3], МРГ применима к любой из фаз. Помимо парных функций, она включает в себя уравнения на унарные функции распределения, поэтому относится к так называемым двухфазным подходам [152, 153]. На мелкой сетке для соотношений (9) номер узла f определяет номер подрешетки, определяемой данным разбиением λ_n рассматриваемого элемента объема. Если имеется преимущественное заполнение одной из подрешеток, то в системе возникает дальний порядок, относящийся к твердой фазе. Если заполнения всех подрешеток эквивалентны, то имеем систему без дальнего порядка (газ или жидкость). На крупной сетке (одноузельные частицы) ситуация резко упрощается. Хорошо известные концепции [128] об исключенном объеме, мягкости решетки и колебаниях ближайших молекул напрямую связывают разные степени свободы молекул в разных фазах с характером взаимного распределения молекул на разных пространственных шкалах.

Процедура замыкания интегральных уравнений формулируется в виде некоторых эмпирических функциональных выражений. Выбор выражений неоднозначен и, как правило, контролируется по результатам численных экспериментов. Математический характер процедуры замыкания интегральных уравнений в еще большей степени проявляется для смесей [153–155]. Введение в функциональные связи дополнительных соотношений возвращает ситуацию к “подгоночному” типу построений как это было раньше в МРГ.

Расходимость интегральных уравнений для парных функций распределений при кристаллизации, вследствие неустойчивости однородного распределения молекул, требует (как и МРГ) дополнительного включения интегрального уравнения на унарную функцию распределения. Это требует очень больших вычислительных ресурсов. (Отметим, что аналогичная проблема существует и при использовании метода молекулярной динамики [156–158].) Поэтому использование в качестве “затравочных” распределений в МРГ периодических распределений [24–26] для последующего их уточнения заведомо даст выигрыш в реализации без какого-либо ущерба по обоснованности такого пути поиска решения.

На больших расстояниях ($r \gg \lambda$) в МРГ можно построить уравнения, тождественные интегральным уравнениям жидкости [159]. В критической области все они отвечают так называемому средне-полевому поведению с критическим показателем $\beta = 1/2$, поэтому привязка только к данным в одной критической точке [160] недостаточна для описания фазовых диаграмм [68, 80]. Такая процедура дает сдвиг критической точки, но сдвиг критической точки не обеспечивает изменения кривизны фазовой диаграммы. Согласно скей-

линговой теории [75–77] в окрестности критической точки для изменения β необходимо введение соответствующей калибровочной функции [81, 82], либо использование ренормгрупповой процедуры [76–79].

Наконец, необходимо указать на важное отличие МРГ и теории интегральных уравнений, также связанное с математическим характером процедуры замыкания интегральных уравнений. Знание равновесных распределений необходимо в кинетических задачах. На их основе рассчитываются диссипативные коэффициенты [9, 11, 161] и скорости реакций, протекающие в кинетическом режиме [162]. Для расчета кинетических процессов необходима самосогласованность описания скоростей элементарных стадий любых процессов и равновесных состояний конденсированной фазы. Специфика элементарных скоростей стадий состоит в том, что сам элементарный акт зависит от состояний всего своего окружения [46, 163, 164]. Для учета влияния конденсированной среды на скорость стадии необходим расчет всего спектра локальных корреляторов всех порядков внутри объема равного объему первой координационной сферы реагентов. Такая самосогласованная процедура расчета корреляторов высокого порядка на сегодняшний день реализована только в рамках МРГ. Аналогичная задача в теории интегральных уравнений практически невозможна (по крайней мере, она даже никогда не обсуждалась).

Работа частично выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32072а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. С. 9.
2. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.
3. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
4. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. С. 350.
5. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
6. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
7. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
8. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946.
9. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
10. Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N. Y.: McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1956.
11. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.

12. Маейр Дж., Генперт-Маейр М. Статистическая механика. М.: Мир, 1980.
13. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
14. Onsager L. // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 117.
15. Domb C. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149; 245.
16. Fisher M.E. // Math. Phys. 1963. V. 4. P. 278.
17. Baxter R.J. Exactly Solved Model in Statistical Mechanics. London: Academ. Press, 1982.
18. Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F. // Proc. Roy. Soc. 1937. V. 163A. P. 53.
19. Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F. // Ibid. 1938. V. 165A. P. 1.
20. Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F. // Ibid. 1939. V. 169A. P. 317.
21. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961. 200 с.
22. Martunov G.A. Fundamental Theory of Liquids: Method of Distribution Functions. Bristol: A. Hilger, 1992.
23. Martunov G.A. Classical Statistical Mechanics. Fundamental Theories of Physics. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1997. V. 89.
24. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М.: Изд-во МГУ, 118 с.
25. Базаров И.П., Николаев П.Н. Корреляционная теория кристалла. М.: Изд-во МГУ, 1981. 232 с.
26. Базаров И.П., Геворкян Э.В. Статистическая теория твердых и жидких кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1983. 262 с.
27. Борн М., Хуанг К. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
28. Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968.
29. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: ГИФМЛ, 1963. 312 с.
30. Кривоглаз М.А., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958.
31. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979.
32. Tarasona P. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 2575.
33. Bruno E., Marconi U.M.B., Evans R. // Physica. A. 1987. V. 141. P. 187.
34. Tarasona P., Marconi U.M.B., Evans R. // Mol. Phys. 1987. V. 60. P. 573.
35. Sokolowski S., Fischer J. // Ibid. 1990. V. 71. P. 393.
36. Monte-Carlo method in statistical mechanics: Topics in current physics / Ed. by K. Binder. Springer, Heidelberg, 1984. V. 36.
37. Monte-Carlo Methods in Statistical Mechanics. Topics in Current Physics / Ed. by K. Binder, Berlin: Springer-Verlag, 1979. V. 7.
38. Nicolson D., Parsonage N.G. Computer Simulation and The Statistical Mechanics of Adsorption. N. Y.: Academ. Press, 1982.
39. Бродская Е.Н., Пиотровская Е.М. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 1. С. 29.
40. Steele W.A. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 2355.
41. Гривцов А.Г. // Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Ю.К. Товбина. М.: Наука, 1996. С. 16.
42. Zgrablich G. // Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces / Eds. by W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich. Amsterdam: Elsevier, 1997. V.104.
43. Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinski-Bartkowiak M. Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. P. 1573.
44. Neimark A.V., Ravilovich P.I., Vishnyakov A. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62A. P. R1493.
45. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Серия хим. 2004. № 12. С. 2763.
46. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
47. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 273.
48. Фишер М. Природа критического состояния.
49. Монтролл Э. Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. С. 92.
50. Шулепов Ю.В., Аксененко Е.В. Решеточный газ. Киев: Наукова Думка, 1981. 268 с.
51. Barker J.A. Lattice theories of the liquid state. Oxford: Pergamon Press, 1963.
52. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: ГИТТЛ, 1956. 507 с.
53. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с.
54. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
55. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
56. Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 762.
57. Товбин Ю.К. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1982. № 9. С. 15.
58. Товбин Ю.К. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. С. 888.
59. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 865.
60. Jaroniec M., Madey R. Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Amsterdam: Elsevier, 1988.
61. Rudzinski W., Everett D.H. Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. London: Academ. Press, 1992. 578 p.
62. Kramers H., Wannier G.H. // Phys. Rev. 1941. V. 60. P. 252.
63. Kinzel W., Selke W., Binder K. // Surface Sci. 1982. V. 121. P. 13
64. Derrida B., de Seze L., Vannimenus J. // Lecture Notes in Physics. Berlin: Springer-Verlag. 1981. V. 149. P. 46.
65. Товбин Ю.К. // Хим. физика. 1996. Т. 15. С. 75.
66. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 70. С. 700.
67. Tovbin Yu.K. // Langmuir. 1997. V. 13. P. 979.

68. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 71. № 5. С. 775.
69. Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В. // Там же. 2005. Т. 79. № 7. С. 1310.
70. Пиндюрин В.А., Суровцев С.Ю., Товбин Ю.К. // Там же. 1986. Т. 60. С. 1471.
71. Суровцев С.Ю., Пиндюрин В.А., Товбин Ю.К. // Там же. 1986. Т. 60. С. 1465.
72. Kikuchi R., Brush S.G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 195.
73. Rundrotas P.J., Lapinskas S., Rosengren A. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 6486.
74. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Т. 5. М.: Наука, 1964.
75. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с.
76. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ϵ -разложение. М.: Мир, 1975.
77. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
78. Niemeijer T., van Leeuwen J.M.J. // Physica. 1974. V. 71. P. 17.
79. Тарасенко А.А., Чумак А.А. // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1989. № 11. С. 98.
80. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2254
81. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1531.
82. Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 6041.
83. Voehn B.E., Martire D.E. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 1961.
84. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 3. С. 458.
85. Товбин Ю.К. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 6. С. 140.
86. Barker J.A. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1526
87. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
88. Guggenheim E.A. Mixtures. Oxford: Clarendon Press, 1952. 271 p.
89. Miller A.R. The Theory of Solutions of High Polymers. Oxford: Clarendon Press, 1948.
90. Flory P.J. Principle of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univer. Press, 1953.
91. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1467.
92. Товбин Ю.К., Жидкова Л.К., Комаров В.Н. // Там же. 2001. № 5. С. 752.
93. Смирнова Н.А. // Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. С. 1152.
94. Туманян Н.П., Шахатуни А.Г. // Армянский хим. журн. 1982. Т. 35. С. 103.
95. Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Соколова Е.П. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 714.
96. Hoover W.G., Alder B.J., Ree F.H. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 3528.
97. Sokolova E.P., Tumanyan N.P. // Liquid Crystals. 2000. V. 27. № 6. P. 813.
98. Mitra K., Allant A.R. // J. Phys. C. 1979. V. 12. P. 2261.
99. Vernov V.A., Steele W.A. // Fundamentals of Adsorption IV. Tokyo: Kodansha, 1993. P. 695.
100. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 380.
101. Salsburg Z.W., Kirkwood J.G. // Ibid. 1952. V. 20. P. 1538.
102. Barker I.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 46. № 4. P. 587.
103. Mayer J.E., Careri G. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1001.
104. Потт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.
105. Товбин Ю.К. Дис. ... докт. дис. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1985. 380 с.
106. Товбин Ю.К. // Теоретические методы описания свойств растворов. Межвузовский сб. науч. тр. Иваново, 1987. С. 44.
107. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 46. № 5. С. 1239.
108. Товбин Ю.К. // Теорет. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. № 3. С. 258.
109. Товбин Ю.К. // Там же. 1976. Т. 12. № 2. С. 196.
110. Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976.
111. Verhagen A.M.W. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 3. P. 2223.
112. Cowley E.R. // Ibid. 1979. V. 71. P. 458.
113. Cowley E.R., Barker J.A. // Ibid. 1980. V. 73. P. 3452.
114. Sanchez I.C., Lacombe R.H. // Ibid. 1976. V. 80. P. 2353.
115. Panagiotopoulos A.Z. // Ibid. 2000. V. 112. P. 7132.
116. Floriano M.A., Caponetti E., Panagiotopoulos A.Z. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 3143.
117. Tovbin Yu.K. // Ibid. 1999. V. 15. P. 6107.
118. Гвоздев В.В., Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 6. С. 1109.
119. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
120. Chernushki F., Eyring H. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 547.
121. Ono S. // Mem. Fac. Eng. Kyushi. Univ. 1947. V. 10. P. 190.
122. Peek H.M., Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 1252.
123. Rowlinson J.S., Curtiss C.F. // Ibid. 1951 V. 19. P. 1519.
124. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 118.
125. Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К. // Там же. 1999. Т. 73. С. 304.
126. Tovbin Yu.K. // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 196. P. 71.
127. Prins I., Petersen H. // Physica. 1936. V. 3. P. 147.
128. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
129. Федянин В.К. // Поверхностные явления в жидкостях. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. С. 232.
130. Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 12. С. 3020.

131. Плакида Н.М. // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 238.
132. Загребнов В.А., Федянин В.К. // ТМФ. 1972. Т. 10. С. 127.
133. Федянин В.К. Теоретические методы описания свойств растворов. Межвузовский сб. науч. тр. Иваново, 1987. С. 40.
134. Rac Z., Collins M.F. // Phys. Rev. B. 1980. V. 20. P. 229.
135. Rodrigues S.P.J., Fernandes F.M.S.S. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 3917.
136. Егоров Б.В., Комаров В.Н., Маркачев Ю.Е., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 882.
137. Товбин Ю.К., Комаров В.Н. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 562.
138. Комаров В.Н., Товбин Ю.К. // ТВТ. 2003. Т. 41. № 2. С. 1.
139. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2711.
140. Товбин Ю.К., Комаров В.Н. // Там же. 2005. Т. 79. № 10. В печати.
141. Reid R.C., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. N.Y.: McGraw-Hill, 1966.
142. Levelt J. // Physica. 1960. V. 26. № 6. P. 361.
143. Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Стандартгиз, 1976.
144. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 960 с.
145. Ривкин С.Л. Термодинамические свойства газов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1987. 312 с.
146. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 234 с.
147. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1984. 197 с.
148. Ramalho J.P.P., Rabinovich A.B., Yermich D.V., Tovbin Yu.K. // Appl. Surf. Sci. 2005. In print.
149. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 7. С. 1158.
150. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 721.
151. Товбин Ю.К. // Там же. 1996. Т. 70. № 10. С. 1783.
152. Мартынов Г.А. // УФН. 1999. Т. 169. С. 595.
153. Саркисов Г.Н. // Там же. 1999. Т. 169. С. 625.
154. Киселев О.В., Мартынов Г.А. // Теоретические методы описания свойств растворов. Межвузовский сб. науч. тр. Иваново, 1987. С. 29.
155. Клинов А.В., Дьяконов Г.С., Дьяконов С.Г. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 602.
156. Verwer P., Leusen F. // Rew. Comput. Chem. 1998. V. 12. P. 327.
157. Matsumoto V., Saito S., Ohmine I. // Nature. 2002. V. 416. P. 409.
158. Белащенко Д.К., Павлов Р.Н. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 2013.
159. Кузьмин В.Л. // ТМФ. 1976. Т. 28. С. 389.
160. Мартынов Г.А., Одваркова И., Малиевский А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1375.
161. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976.
162. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высш. школа, 1976. 374 с.
163. Товбин Ю.К., Федянин В.К. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 4. С. 989.
164. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 284.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 535.36

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ РЯДА АЛКАН–ПЕРФТОРАЛКАН

© 2005 г. В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин

Российская академия наук, Институт теплофизики, Екатеринбург

E-mail: itp@itp.uran.ru

Поступила в редакцию 09.12.2004 г.

Для системы гексан–перфтороктан экспериментально изучена зависимость критической температуры растворения от давления в интервале 0.1–230 МПа. Измерены тепловой и объемный эффекты смешения раствора вблизи критической точки расслаивания. Показано, что полученные экспериментальные данные следуют универсальным соотношениям в обобщенных переменных, обнаруженным для многих систем с верхней критической точкой растворения.

Влияния давления на расслаивание раствора гексан–перфтороктан

Для бинарных систем из ряда алкан–перфторалкан характерна ограниченная растворимость в жидком состоянии. Линия равновесия таких растворов имеет верхнюю критическую точку. Для них характерны положительный наклон линии критических точек и положительные значения избыточных объемов и энтальпий в критической точке растворения. Особенность таких систем – сильная зависимость критической температуры растворения от давления [1]. Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению расслаивания и обобщению имеющегося эмпирического материала по двухфазным равновесиям в других бинарных системах алкан–перфторалкан.

Для изучения влияния давления на расслаивание была выбрана система гексан–перфтороктан околокритического состава. Для опытов использован *n*-гексан марки “ч.д.а.”, перфтороктан содержал 99.1% продукта. Исследование влияния давления на температуру расслаивания жидкого раствора проводилось в камере высокого давления. Конструкция камеры и методика измерений подробно описаны в работе [2]. Камера была снабжена окнами из сапфира и позволяла проводить визуальные наблюдения за образцом. Давление создавалось грузопоршневым манометром МП-2500 класса точности 0.05. Для измерения температуры использовалась медь-константановая термопара, которая вводилась непосредственно в камеру высокого давления. Погрешность измерения температуры в опыте составляла 0.05 К. Камера погружалась в жидкостной термостат, позволявший поддерживать температуру с точностью ± 0.01 К в интервале от 200 до 420 К. Для приготовления растворов использовался весовой метод. Состав образца определялся с точностью не хуже 0.02%.

Заполнение камеры исследуемым раствором производилось при температуре, соответствующей гомогенному состоянию образца. Опыты проводились при постоянной температуре, давление повышалось постепенно. Вблизи точки расслаивания давление изменяли с шагом 0.5 МПа. Точка фазового превращения фиксировалась по помутнению образца, которое предшествовало расслаиванию.

Результаты измерения зависимости температуры расслаивания системы гексан–перфтороктан от давления в диапазоне 0.1–230 МПа для состава, близкого к критическому ($x_c = 0.295$ моль. доли перфтороктана), приведены в табл. 1. Экспериментальные данные показаны точками на рис.

Таблица 1. Экспериментальные данные для зависимости критической температуры растворения от давления системы гексан–перфтороктан

<i>T</i> , К	<i>p</i> , МПа	Δp , МПа
310.7	0.1	0
318.79	12.5	0.1
323.43	19.5	–0.2
331.94	33.5	–0.1
341.17	49.0	–0.4
350.32	65.0	–0.7
352.78	70.0	–0.2
360.01	84.5	0.7
370.17	103.5	–0.1
380.95	126.0	0.4
392.05	149.5	0.2
403.27	174.5	0.1
414.13	199.5	–0.4
424.02	224.0	0

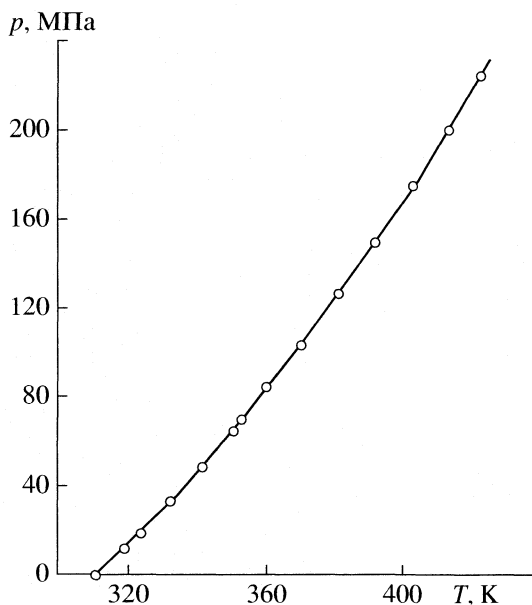


Рис. 1. Зависимость критической температуры растворения системы гексан–перфтороктан от давления.

1. Зависимость давления расслаивания от температуры можно аппроксимировать уравнением Симона [3], предложенным первоначально для линий плавления чистых веществ:

$$p, \text{ МПа} = 177.1 \times [(T/310.7)^{2.63} - 1]. \quad (1)$$

Отклонения (Δp) экспериментальных значений давления от аппроксимации (1) также приведены в табл. 1. Среднее квадратичное отклонение экспериментальных данных от уравнения Симона составляет 0.4 МПа.

Значения избыточных функций двухкомпонентной смеси вблизи критической точки расслаивания в существенной мере определяют характер поведения линии критических точек раствора. Знание величин избыточного объема и избыточной энтальпии позволяет оценить наклон этой кривой, определить тип критической точки. Для измерения избыточного объема раствора гексан–перфтороктан использовался стеклянный пикнометр. Точность измерения объема образца составляла 0.05%. Удельный избыточный объем v^E определялся с использованием соотношения

$$v^E = v - (1-x)v_1 - xv_2, \quad (2)$$

где v – удельный объем раствора, v_1 и v_2 – мольные объемы чистых компонентов, x – концентрация второго компонента, мол. доли. Измеренное значение избыточного объема раствора гексан–перфтороктан в критической точке расслаивания v_c^E составляет 4.3 см³/моль.

Измерение избыточной энтальпии (теплоты смешения) h_c^E проводилось с использованием калориметра Кальве типа МИД-200. Чувствительность калориметрической ячейки составляла 0.2 В/Вт. Погрешность измерения величины h_c^E не превышала 2%. Полученное значение h_c^E составляет 1870 Дж/моль. Обе величины v_c^E и h_c^E относятся к атмосферному давлению.

Термодинамическое подобие растворов алкан–перфторалкан

Кривая сосуществования (бинодаль раствора) в окрестности критической температуры T_c при фиксированном давлении описывается масштабным соотношением

$$\frac{x'' - x'}{2x_c} = B \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right|^\beta \quad (3)$$

с универсальным показателем $\beta \approx 0.325$. Здесь T_c и x_c – критическая температура и критическая концентрация второго компонента соответственно, x' и x'' – концентрации равновесно сосуществующих фаз, B – индивидуальная постоянная (амплитуда бинодали), зависящая от свойств компонентов. Растворы с одинаковой амплитудой B образуют группу термодинамически подобных систем в отношении расслаивания. Величину B можно принять в качестве параметра подобия для T , x -кривых равновесия.

Однопараметрическое термодинамическое подобие по отношению к зависимости температуры расслаивания от давления означает существование общей зависимости вида

$$F(\tilde{p}, \tilde{T}, x/x_c \approx \text{const}, c) = 0 \quad (4)$$

для p , T -линий равновесия группы веществ, где \tilde{p} и \tilde{T} – приведенные давление и температура равновесия жидкость–жидкость, c – параметр. Уравнение Симона

$$p/p_* + 1 = (T/T_0)^c \quad (5)$$

служит примером обобщенного соотношения (4). Температура T_0 в уравнении (5) отвечает равновесию фаз при нулевом (атмосферном) давлении, p_* и c – постоянные. Значения T_0 и p_* служат масштабами температуры и давления для линии расслаивания. Асимптотическое давление p_* при $T = 0$ имеет смысл характерного внутреннего давления конденсированной фазы в низкотемпературном пределе [4]. По порядку величины p_* соответствует теоретической прочности жидкости на разрыв.

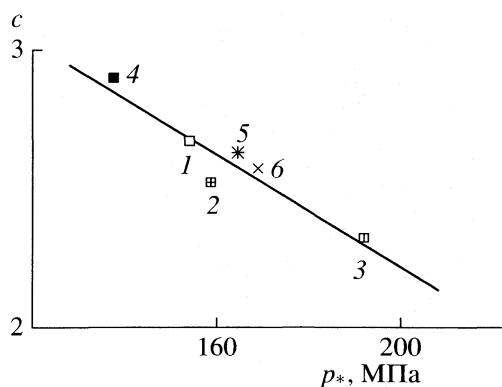


Рис. 2. Связь между параметрами c и p_* уравнения Симона для линий критических точек растворов алкан-перфторалкан: 1 – пентан-перфторгексан, 2 – пентан-перфтороктан, 3 – гексан-перфторгексан, 4 – гептан-перфторгексан, 5 – гексан-перфтороктан, 6 – октан-перфторметилциклогексан.

Выбор уравнения Симона в качестве зависимости (4) предполагает использование приведенных величин давления и температуры в виде

$$\tilde{p} = \frac{p + p_*}{p_*}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_0}. \quad (6)$$

Точки с координатами $T = T_0, p = 0$ будут совпадать для линий расслаивания разных систем, в приведенных координатах для этой точки имеем $\tilde{T} = 1, \tilde{p} = 1$. Показатель степени c в уравнении Симона служит параметром подобия для линий расслаивания. Линии расслаивания с близкими значениями показателя c описываются общей кривой в безразмерных координатах (6). Параметр c имеет смысл приведенного наклона линии равновесия при температуре расслаивания T_0 :

$$c = \frac{T_0 \left(\frac{dp}{dt} \right)_{T_0}}{p_*}. \quad (7)$$

Использование масштабов p_* и T_0 позволяет определить безразмерные величины для избыточных объема \tilde{v}^E и теплоты \tilde{h}^E на линии равновесия жидкость-жидкость в следующем виде:

$$\tilde{v}^E = \frac{v^E p'}{RT_0}, \quad \tilde{h}^E = \frac{h^E}{RT_0}, \quad (8)$$

где $p' = p + p_*$ давление в сдвинутой на величину p_* шкале, индивидуальной для каждой системы.

Экспериментальные данные по расслаиванию систем алкан-перфторалкан можно анализировать с привлечением соотношений подобия. Для этих систем обнаруживается простая связь между параметрами c и p_* уравнения Симона. На рис. 2 для группы систем алкан-перфторалкан показана корреляция между параметрами c и p_* . Наряду с данными для раствора гексан-перфтороктан из на-

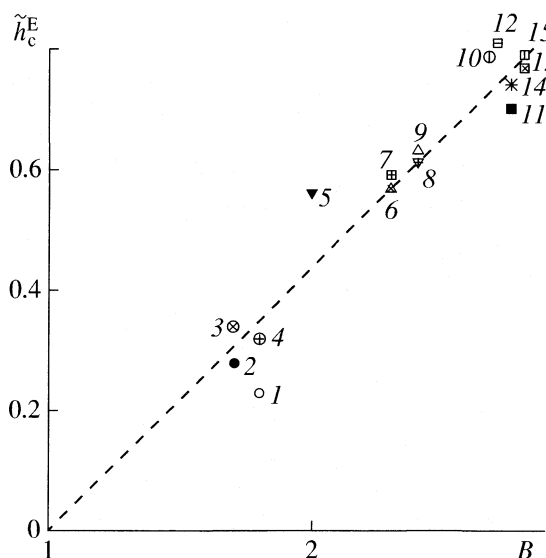


Рис. 3. Связь между амплитудой бинодали B и приведенной избыточной энтальпией раствора критического состава \tilde{h}_c^E для группы растворов с ВКТР: 1 – метанол-пентан, 2 – метанол-гексан, 3 – метанол-гептан, 4 – метанол-циклогексан, 5 – гексан-нитробензол, 6 – ацетон-пропан, 7 – ацетон-бутан, 8 – ацетон-пентан, 9 – ацетон-гексан, 10 – гексан-перфторгексан, 11 – гептан-перфторгексан, 12 – октан-перфторгексан, 13 – пентан-перфтороктан, 14 – гексан-перфтороктан, 15 – гептан-перфтороктан.

стоящей работы для построения использованы данные для других растворов этой группы, полученные в [1]. На рис. 2 также нанесена точка для раствора октан-перфторметилциклогексан [1], которая удовлетворяет полученной связи.

Экспериментальные данные для линии критических точек и избыточных свойств раствора гексан-перфтороктан удовлетворяют полученным ранее корреляциям, которые характеризуют термодинамическое подобие растворов с верхней критической точкой расслаивания для более широкого класса веществ [4]. На рис. 3 показана корреляция между амплитудой бинодали B и избыточной энтальпией раствора критического состава \tilde{h}_c^E при атмосферном давлении. Значения амплитуды бинодали B для растворов (рис. 4) рассчитывались по экспериментальным данным, взятым из литературы. Ссылки на соответствующие работы приведены в табл. 2, где наряду с величиной B даны безразмерные избыточные объемы и энтальпии в критических точках растворов и параметры уравнения Симона. Величины \tilde{v}_c^E рассчитаны по экспериментальным данным [1]. Для расчета \tilde{h}_c^E использованы данные по теплоте смешения [5]. Как следует из табл. 2, значения безразмерных величин B и \tilde{h}_c^E в группе растворов ал-

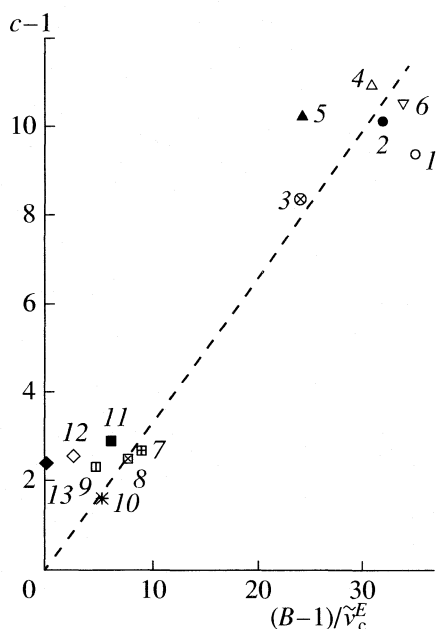


Рис. 4. Связь между параметром подобия c и комплексом $(B-1)/\tilde{v}_c^E$: 1 – метанол–пентан, 2 – метанол–гексан, 3 – метанол–циклогексан, 4 – ацетон–гексан, 5 – ацетон–октан, 6 – ацетон–декан, 7 – пентан–перфторгексан, 8 – пентан–перфтороктан, 9 – гексан–перфторгексан, 10 – гексан–перфтороктан, 11 – гептан–перфторгексан, 12 – октан–перфторметилциклогексан, 13 – четыреххлористый углерод–перфторметилциклогексан.

кан–перфторалкан близки для разных систем. Можно заключить, что эти растворы относятся к одной группе термодинамически подобных раство-

ров в отношении поведения их фазовых T , x -диаграмм.

На рис. 4 показана корреляция между параметром подобия c для критической кривой и приведенным избыточным объемом \tilde{v}_c^E для раствора критического состава при $T_c = T_0$, т.е. при нулевом внешнем давлении:

$$c \sim (B-1)/\tilde{v}_c^E, \quad (9)$$

где B – амплитуда бинодали раствора в масштабном соотношении (3). Для построения корреляции (9) использовались данные для бинарных систем с ВКТР: алкан–перфторалкан, ацетон–алкан, метанол–алкан и некоторых других растворов углеводородов. Из рис. 4 следует, что для критических изоплет растворов с ВКТР параметр c тесно связан с объемным эффектом v^E образования раствора.

Из определения (7) с учетом эмпирического соотношения для линий критических точек растворов с ВКТР [12]

$$dp/dT_c \approx h_c^E/T_c v_c^E \quad (10)$$

получаем приближенное соотношение:

$$c \approx h_c^E/p_* v_c^E, \quad (11)$$

которое связывает параметры критической кривой с избыточными свойствами раствора при нулевом (атмосферном) давлении.

На рис. 5 показана связь между c и комплексом $h_c^E/p_* v_c^E$. Это может служить косвенным подтверждением эмпирического соотношения (10), так как

Таблица 2. Основные величины, характеризующие термодинамическое подобие критических кривых для растворов с ВКТР

Раствор	x_c	T_0 , К	p_* , МПа	c	\tilde{v}_c^E	\tilde{h}_c^E	B
Метанол–пентан	0.517	287.5	98.7 [1]	9.33	0.014	0.19	1.5 [7]
Метанол–гексан	0.450	307.0	90.3 [1]	10.1	0.019	0.25	1.6 [7]
Метанол–циклогексан	0.501	318.5	109.2 [6]	8.32	0.029	0.30	1.7 [6]
Ацетон–гексан	0.518	238.7	170.4 [1]	10.9	0.058	0.61	2.8 [8]
Ацетон–октан	0.432	255.9	173.5 [1]	10.2	0.060	0.70	2.5 [8]
Ацетон–декан	0.289	269.9	156.6 [1]	10.5	0.050	0.66	2.7 [9]
Пентан–перфторгексан	0.330	273.3	166.5 [1]	2.67	0.20	0.77	2.5 [5]
Пентан–перфтороктан	0.266	287.9	171.3 [1]	2.52	0.23	0.77	2.6 [5]
Гексан–перфторгексан	0.351	295.8	204.5 [1]	2.32	0.38	0.75	2.5 [5]
Гексан–перфтороктан	0.295	310.7	177.1	2.63	0.34	0.72	2.8 [10]
Гептан–перфторгексан	0.384	316.4	150.1 [1]	2.90	0.29	0.76	2.6 [5]
Октан–перфторметилциклогексан	0.440	313.0	181.6 [1]	2.57	0.22	0.70	1.6 [1]
Четыреххлористый углерод–перфторметилциклогексан	0.286	297.2	313.3 [1]	2.39	0.32	0.49	1.1 [11]

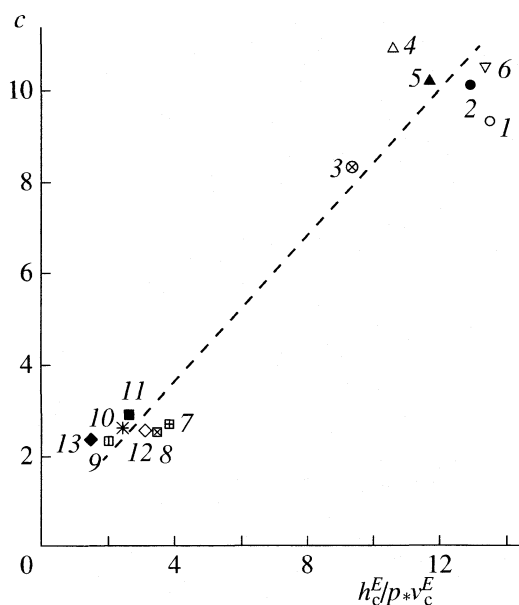


Рис. 5. Связь между параметром подобия c и комплексом $h_c^E / p^* v_c^E$ для группы растворов с ВКТР; 1–13 – см. рис. 4.

вблизи критической точки с использованием корреляции (11) или обнаруженной связи между величинами c и p^* для систем ряда алкан–перфторалкан, показанной на рис. 2, и затем восстановить линию критических точек в приближении уравнения Симона. Отметим, что эту линию можно найти, опираясь только на свойства раствора (B, \tilde{v}_c^E) или (B, \tilde{h}_c^E), относящиеся к одному давлению (атмосферному).

Работа выполнена по интеграционному проекту в рамках Программы совместных исследований СО РАН и УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skripov V.P., Faizullin M.Z. // J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 21. P. 687.
2. Файзуллин М. З. Скрипов В. П. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 2. С. 46.
3. Simon F. E., Glatzel G. // Z. anorg. Chem. 1929. V. 178. № 3. S. 309.
4. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
5. Скрипов В.П., Пожарская Г.И. // Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. С. 144.
6. Roth K., Schneider G.M., Frank E.U. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 1. S. 5.
7. Kiser R.W., Johnson G.D., Shetlar M.D. // J. Chem. Eng. Data. 1961. V. 6. № 3. P. 338.
8. Wolff H., Bernstorff K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 10. S. 1093.
9. Azocar O., Edwards J. // Monatsh. Chem. 1971. V. 102. № 6. S. 1866.
10. Пожарская Г.И., Самохин С.П., Скрипов В.П. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 6. С. 1147.
11. Thompson D.R., Rice O.K. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 17. P. 3547.
12. Myers D.B., Smyth R.A., Katz J., Skott R.L. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 10. P. 3341.

показатель степени в уравнении Симона (параметр подобия c) определяется непосредственно из обработки экспериментальных p, T -данных для изоплеты.

Корреляции, представленные на рис. 4, 5, предполагают следующую связь между параметром линии критических точек c в уравнении (5) и свойствами раствора при атмосферном давлении (B, \tilde{h}_c^E):

$$(c - 1)/c \sim (B - 1)/\tilde{h}_c^E, \tag{12}$$

которая позволяет оценить значение c по известным величинам B и \tilde{h}_c^E . Знание параметра c позволяет определить давления p^* по известным значениям теплоты \tilde{h}_c^E и объема \tilde{v}_c^E смешения раствора

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 549.67:536.631

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТАЛЛИЙЗАМЕЩЕННОЙ ФОРМЫ НАТРОЛИТА
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2005 г. И. Е. Пауков*, Ю. А. Ковалевская*, В. А. Дребущак**, Ю. В. Сереткин**

Российская академия наук, Сибирское отделение,

**Институт неорганической химии, Новосибирск*

***Институт минералогии и петрографии, Новосибирск*

E-mail: paukov@che.nsk.su

Поступила в редакцию 29.12.2004 г.

В температурном интервале 5.9–313 К с использованием адиабатического вакуумного калориметра исследованы термодинамические свойства таллийзамещенной формы природного цеолита натролита. Обнаружены два фазовых перехода I рода при температурах 251.7 и 293.9 К. Определены энтальпии и энтропии фазовых переходов. Полученные результаты сравнены с данными по калиевой форме натролита. Для обеих ионообменных форм при низких температурах обнаружен значительный вклад в теплоемкость, обусловленный эйнштейновской модой. Сделан вывод, что наиболее вероятная причина ее возникновения – колебания внекаркасных (обменных) катионов.

В работе [1] показано, что замещение ионов натрия в каналах натролита на ионы таллия приводит к существенному изменению физико-химических свойств. Обнаружено, что такое замещение приводит к появлению при 252 К аномалии теплоемкости, связанной с фазовым переходом I рода. Однако подробных и точных данных о термодинамических свойствах таллийзамещенной формы натролита (далее Тl-натролита) вблизи аномалии до сих пор нет. Авторы [1] предположили, что этот фазовый переход связан со структурным превращением типа упорядочения–разупорядочения внекаркасной подрешетки, поскольку по ЯМР спектрам ^1H , ^{203}Tl , ^{205}Tl в области фазового перехода наблюдалось скачкообразное изменение диффузионной подвижности молекул воды и внекаркасных катионов.

При исследовании термодинамических и структурных свойств при низких температурах калийзамещенной формы натролита (далее К-натролита) нами был обнаружен фазовый переход I рода вблизи 250.3 К с раздвоением пика на кривой $C_p(T)$ [2]. В связи с этим представлялось интересным провести подробное исследование низкотемпературных термодинамических свойств Тl-натролита и сравнить термодинамические свойства обеих форм натролита в области фазовых превращений и в широком интервале температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. В качестве исходного образца был взят природный натролит (Хибины), представленный крупными (до 10 см) бесцветными при-

матическими блоками. По данным рентгенофлюоресцентного анализа, химический состав образца натролита соответствует формуле: $\text{Na}_{1.81}\text{Ca}_{0.03}\text{Mg}_{0.09}\text{Al}_{2.05}\text{Si}_{2.95}\text{O}_{10} \cdot 2.05\text{H}_2\text{O}$, $Z = 8$. Содержание воды определено по потере веса после прокаливания при 900°C в течение 30 мин. Определенные нами параметры элементарной ячейки $a = 18.2941(12) \text{ \AA}$, $b = 18.6505(12) \text{ \AA}$, $c = 6.5879(4) \text{ \AA}$, $V = 2247.77(18) \text{ \AA}^3$ хорошо согласуются с литературными данными [3]. По критерию разности параметров элементарной ячейки $b - a$ [4], данный образец характеризуется полной упорядоченностью каркасных катионов Al и Si.

Для получения Тl-натролита образец природного натролита был измельчен до размеров $<0.09 \text{ мм}$. Навеска 9.5 г помещалась в сосуд с 200 г сухой соли TlNO_3 . Замещение проводилось в расплаве при 240°C в течение 8 суток. После замещения образец несколько раз промывался горячей дистиллированной водой, а затем выдерживался в автоклаве в дистиллированной воде при 150°C в течение суток. По данным термогравиметрии, содержание воды в Тl-натролите после автоклавирования составляло ~ три молекулы H_2O на формулу. Подсушенный на воздухе образец хранился в эксикаторе над насыщенным раствором соли KBr при влажности 81%. Содержание Si, Al и незамещенных катионов в образце определено с использованием рентгенофлюоресцентного анализа. Содержание Tl^+ рассчитано с учетом баланса заряда. При выдержке образца на воздухе содержание воды в нем достаточно быстро уменьшается до 2.1–2.3 молекул. Поэтому количество H_2O в ис-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости таллиевого натролита, Дж/(К моль). Молекулярная масса $M = 724.29$

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
5.88	1.941	24.60	45.74	116.99	198.1	256.94	405.5
6.45	3.089	26.54	49.58	125.41	209.5	259.62	406.1
7.05	4.167	28.47	53.42	133.87	220.5	262.24	412.4
7.64	5.533	30.84	58.22	142.69	231.8	263.58	415.0
8.23	6.805	33.68	63.76	151.83	243.3	264.89	420.5
8.88	8.425	36.58	69.29	161.25	255.0	265.19	420.9
10.10	11.45	39.39	74.58	170.88	266.9	266.12	424.3
10.48	12.40	42.63	80.57	180.60	278.6	267.81	431.3
11.30	14.67	46.41	87.52	190.51	290.0	268.68	434.7
11.35	14.74	50.16	94.30	200.70	301.5	269.09	437.0
12.46	17.80	54.53	102.1	211.09	314.1	270.46	441.9
12.51	17.97	59.46	110.5	211.86	314.9	273.74	457.0
13.78	21.80	64.80	119.4	216.34	319.8	278.42	487.8
13.79	21.75	70.73	129.2	220.62	325.6	283.09	536.8
15.12	25.22	76.77	138.9	227.65	335.5	287.67	650.0
15.23	25.31	82.85	148.5	234.81	349.3	292.14	1065.8
16.43	28.45	83.09	149.1	241.89	379.9	293.88	1086.4
17.75	31.15	89.04	158.2	246.66	444.0	295.84	583.1
19.04	33.88	95.37	167.5	249.18	577.8	310.93	455.2
20.70	37.48	101.91	177.0	251.69	691.1	313.16	457.2
22.69	41.75	108.68	186.5	254.25	454.3		

следованном образце было взято как среднее из двух определений потери массы при прокаливании до 500°C методом термогравиметрии (TG-50, Mettler) непосредственно перед загрузкой образца в калориметр и сразу после измерений. Химический состав образца соответствует формуле: $\text{Pb}_{1.87}\text{Na}_{0.05}\text{Mg}_{0.03}[\text{Al}_{1.98}\text{Si}_{3.02}\text{O}_{10}] \cdot 2.33\text{H}_2\text{O}$. По результатам уточнения структуры методом Ритвельда в пространственной группе $F1d1$, параметры его элементарной ячейки равны: $a = 19.6526(12) \text{ \AA}$, $b = 19.9769(11) \text{ \AA}$, $c = 6.5250(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.126(11)^\circ$, $V = 2561.7(2) \text{ \AA}^3$. Эти параметры близки к данным работы [1].

Результаты измерений. Измерения теплоемкости проводились в низкотемпературном вакуумном адиабатическом калориметре [5] в интервале температур от 5.9 до 313 К. Масса образца составляла 7.9926 г. Заполнение калориметрической ампулы теплообменным гелием проводилось по схеме, описанной в [6]. Экспериментальные значения теплоемкости, приведенные в табл. 1, получены методом ступенчатого нагрева. При этом обнаружены два пика теплоемкости, указывающие на фазовые переходы, вблизи 252 и 294 К. Для получения подробных термодинамических данных в окрестности 252 К проведено непрерыв-

ное сканирование температуры в адиабатических условиях в интервале 225–265 К со скоростью нагрева $\sim 0.2 \text{ K/мин}$. Максимальное значение теплоемкости получено при $T_1 = 251.70 \pm 0.05 \text{ K}$, и эта величина была принята за температуру перехода. Сканирование в адиабатических условиях при охлаждении показало, что имеется гистерезис температуры перехода $\Delta T \approx 4.5 \text{ K}$, т.е. обнаруженный переход может быть отнесен к фазовым переходам I рода.

Второй фазовый переход проявился на зависимости $C_p(T)$ в окрестности 294 К. Сканирование температуры в адиабатических условиях проведено в интервале 270–307 К. Температура максимума теплоемкости T_2 оказалась равной $293.91 \pm 0.05 \text{ K}$. При охлаждении обнаружен гистерезис температуры перехода 0.8 К. Рассчитанные по данным сканирования значения теплоемкости вместе с экспериментальными точками, полученными в интервале 200–313 К ступенчатым методом, приведены на рис. 1.

Расчет энтальпии и энтропии обнаруженных фазовых переходов выполнен относительно графически проведенной регулярной кривой теплоемкости (на рис. 1 показана пунктиром). Так как переходы частично перекрываются, в качестве

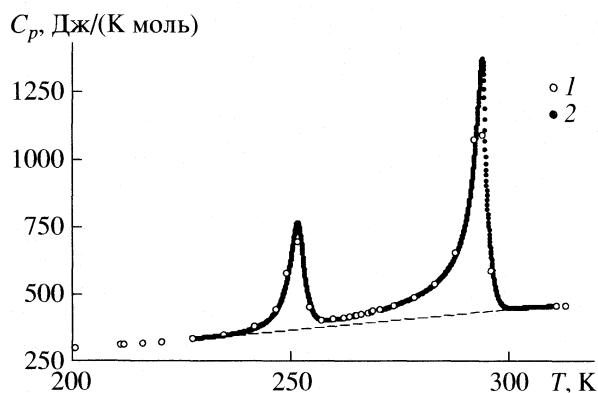


Рис. 1. Экспериментальные значения теплоемкости таллиевого натролита в области фазовых переходов, полученные методом ступенчатого (1) и непрерывного (2) нагрева.

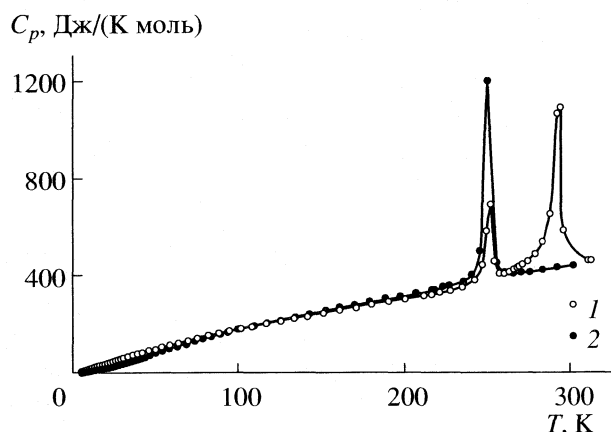


Рис. 2. Сравнение зависимостей $C_p(T)$ для таллиевого (1) и калиевого (2) натролитов.

границы между ними при расчете $\Delta_{tr}H$ мы приняли температуру относительного минимума теплоемкости при 258.0 К.

Энтальпия и энтропия каждого из переходов определялись дважды: по данным соответствующего сканирования и с помощью специально выполненного длинного калориметрического опыта, охватывающего весь температурный интервал перехода. Для определения энтальпии фазового перехода при 252 К калориметрический опыт проведен в интервале 217–262 К. Значение $\Delta_{tr}H_1 = 2049$ Дж/моль, получено как среднее между результатами определений энтальпии перехода по сканированию и в калориметрическом опыте. Полученные двумя указанными способами результаты согласуются с точностью $\approx 0.3\%$. Энтропия перехода была рассчитана как $\Delta_{tr}H_1/T_1$ и составила $\Delta_{tr}S_1 = 8.14$ Дж/(К моль). Таким же образом для второго перехода при 294 К определена энтальпия $\Delta_{tr}H_2 = 6280$ Дж/моль и энтропия $\Delta_{tr}S_2 = 21.37$ Дж/(К моль). Основная погрешность в определении энтальпии обоих переходов связана с неопределенностью проведения регулярной части и границы между переходами. По нашей оценке, она не должна быть больше 3–5%.

Экспериментальная зависимость $C_p(T)$ сглажена сплайн-функциями. В качестве исходных данных для сглаживания взяты экспериментальные данные по $C_p(T)$ при температурах от 6 до 220 К и значения теплоемкости, соответствующие проведенной графически между 220 и 310 К регулярной кривой. Изменения энтальпии и энтропии вблизи фазовых переходов отнесены к температурам переходов. Сглаженные значения теплоемкости, а также величины абсолютной энтропии, разности энтальпий и приведенного потенциала Гиббса при выбранных температурах представлены в табл. 2. Точность термодинамических величин при 298.15 К оценена с учетом разброса экспери-

ментальных точек, результатов измерений стандартного вещества – бензойной кислоты и погрешностей, связанных с расчетами термодинамических параметров фазовых переходов. Кроме того, учитывалась точность введения поправки на теплоемкость газообразного гелия, находившегося в калориметрической ампуле, количество которого было существенно большим по сравнению с градуировочными измерениями пустого калориметра. При этом основную погрешность вносит, к сожалению, неопределенность химического анализа образца: ошибка в 0.01 в подстрочном индексе таллия в химической формуле образца приводит к погрешности в 0.3% в термодинамических функциях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены зависимости $C_p(T)$ для Тl-натролита и К-натролита [2] (только ступенчатые опыты) во всем интервале температур. Наибольшие различия в теплоемкости наблюдаются при температурах ниже 80 К и в области фазовых переходов. У К-натролита вблизи 250 К имеется два пика на кривой $C_p(T)$, отстоящие друг от друга на 2 К (на рис. 2 не показаны), что может свидетельствовать о двух последовательно происходящих фазовых переходах. У Тl-натролита два фазовых перехода разнесены более, чем на 40 К, причем первый из них происходит при 251.7 К, т.е. практически при той же температуре, что и двоянный переход у К-натролита.

В работе [1] отмечено влияние степени гидратации Тl-натролита на поведение теплоемкости вблизи фазового перехода. При этом авторы имеют в виду только аномалию теплоемкости вблизи 252 К. В окрестности 294 К они не наблюдали никаких аномалий. Возможно, их образец содержал меньшее количество воды, и появление второго пика в нашем случае связано с большей гидрата-

цией. К сожалению, в [1] не приведена формула исследованного образца и не указано количество воды в нем.

Представляет интерес также сравнение зависимостей теплоемкости обеих замещенных форм с теплоемкостью исходного натролита при низких температурах (рис. 3). При гелиевых температурах теплоемкости таллиевой и калиевой форм натролита сильно отличаются от теплоемкости природного натролита [7]. При 10 К теплоемкость К-натролита в 3 раза больше, чем у природного натролита, а П-натролита – в 25 раз. Такие различия в зависимостях $C_p(T)$ натролита и его замещенных форм говорят о существенном изменении фононного спектра кристалла природного натролита при замещении ионов натрия ионами калия или таллия. На рис. 3 видно, что теплоемкость П-натролита резко возрастает при самых низких температурах. Поскольку дебаевская модель не соответствует такому быстрому росту, мы предположили, что наряду с решеточной теплоемкостью в данном случае присутствует и эйнштейновский вклад, связанный с колебаниями атомов таллия. Для того чтобы как-то выделить этот вклад, были рассчитаны разности теплоемкостей замещенных натролитов и природного натролита $\Delta C_{Тл} = C_{Тл} - C_{Na}$ и $\Delta C_{К} = C_{К} - C_{Na}$. Понятно, что решеточные теплоемкости природного натролита и его замещенных форм не вполне одинаковы, и такой способ выделения эйнштейновского вклада является только достаточно грубым приближением.

На рис. 4 показаны величины $\Delta C_{Тл}$ и $\Delta C_{К}$, равные разности теплоемкостей соответствующего замещенного и природного натролита. Линиями показаны аппроксимирующие зависимости $3nC_E(T/\Theta_E)$, где n – количество осцилляторов на формульную единицу цеолита, а Θ_E – эйнштейновская температура. Для П-натролита начальный участок кривой аппроксимируется эйнштейновским вкладом с $\Theta_E = 43.5$ К и $n = 1.8$, для К-натролита $\Theta_E = 78$ К и $n = 0.94$. Соотношение значений Θ_E для этих двух катионных форм приблизительно соответствует разнице в массах катионов. Частота колебаний классического осциллятора пропорциональна $\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$,

где m – масса атома, а k – константа, характеризующая межатомное взаимодействие. Поскольку масса катионов П примерно в 5 раз больше массы катионов К, то эйнштейновская частота для таллиевой формы натролита меньше, чем для калиевой, и это различие близко к корню квадратному из 5. Полученное при аппроксимации количество осцилляторов 1.8 для П-натролита близко к количеству атомов таллия (согласно химическому анализу – 1.87). В случае К-натролита $n = 0.94$ составляет на начальном участке температур только

Таблица 2. Теплоемкость (C_p° , Дж/(К моль)), энтропия ($S^\circ(T)$, Дж/(К моль)), изменение энтальпии ($\Delta H^\circ = H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль) и приведенный потенциал Гиббса ($\Phi^\circ(T)$, Дж/(К моль)) таллиевой натролита при различных температурах

T, K	C_p°	$S^\circ(T)$	ΔH°	$\Phi^\circ(T)$
5.88	2.028	0.4388	2.088	0.0836
10	11.20	3.562	27.99	0.7628
15	24.70	10.66	117.8	2.806
20	36.16	19.39	270.9	5.844
25	46.53	28.58	477.8	9.467
30	56.53	37.95	735.6	13.43
35	66.27	47.40	1043	17.61
40	75.73	56.87	1398	21.92
45	84.97	66.32	1800	26.33
50	94.00	75.75	2247	30.80
60	111.4	94.43	3275	39.85
70	128.0	112.9	4472	48.97
80	144.1	131.0	5834	58.10
90	159.6	148.9	7353	67.19
100	174.3	166.5	9022	76.24
120	202.2	200.7	12790	94.15
140	228.4	233.9	17100	111.8
160	253.5	266.0	21920	129.0
180	277.6	297.3	27230	146.0
200	300.8	327.8	33020	162.7
220	324.9	357.5	39270	179.0
240	352.1	387.0	46040	195.1
251.70	368.9	404.1	50250	204.5
251.70	368.9	412.2	52300	204.5
260	380.8	424.4	55410	211.3
280	409.6	453.7	63320	227.5
293.91	429.6	474.0	69150	238.7
293.91	429.6	495.4	75430	238.7
300	438.4	504.3	78080	244.0
313.16	457.5	523.5	83980	255.4
298.15	435.8 ± 1.8	501.6 ± 2.0	77270 ± 300	242.4 ± 1.9

* Величина $\Phi^\circ(T) = S^\circ(T) - [H^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$.

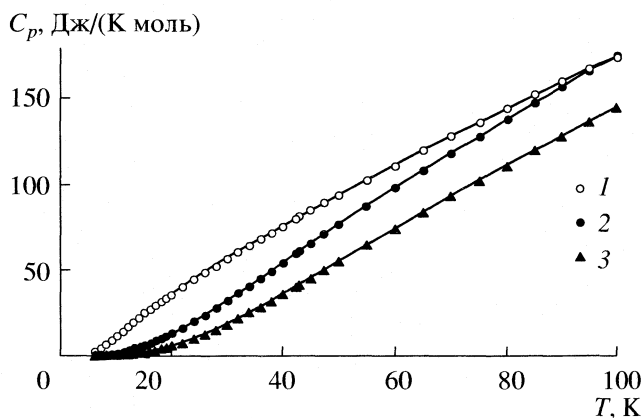


Рис. 3. Зависимости $C_p(T)$ при низких температурах для исходного натролита и его ионообменных форм: 1 – таллиевый натролит, 2 – калиевый натролит [2], 3 – природный натролит [7].

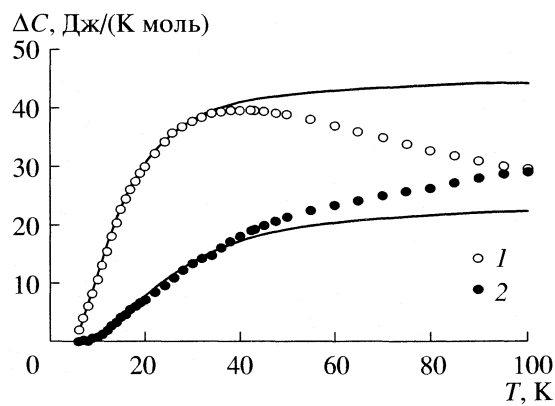


Рис. 4. Разности теплоемкостей замещенных натролитов и природного натролита: 1 – таллиевый натролит, 2 – калиевый натролит; линиями показаны аппроксимирующие зависимости.

половину от количества атомов калия (1.86). При повышении температуры количество осцилляторов в К-натролите растет, как будто в колебаниях начинает принимать участие вторая половина атомов калия. В то же время при повышении температуры величина эйнштейновского вклада для Т1-натролита уменьшается. Это несоответствие может быть связано с тем, что мы аппроксимировали разности теплоемкостей рассматриваемых цеолитов в предположении о постоянстве вклада колебаний каркаса при замещении катионов. Скорее всего, этот вклад изменится. В природном натролите нет явных признаков эйнштейновской моды, как в катионообменных формах. Возможно, этот вклад и присутствует, но при самых низких температурах является несущественным из-за более высокой эйнштейновской температуры.

Таким образом, фазовые переходы в катион-замещенных формах достоверно связаны с замещением натрия другими катионами, поскольку они отсутствуют в природной натриевой форме. При этом важную роль играет и количество воды в молекуле цеолита. При удалении воды фазовый переход в катионных формах исчезает [1]. В то же время в природном паранатролите с натриевым катионом, который имеет избыточное коли-

чество молекул воды по сравнению с натролитом, фазовый переход не появляется [8], отсутствует и заметный эйнштейновский вклад. Более детальное исследование термодинамических свойств К- и Т1-натролита вблизи фазовых переходов в зависимости от содержания воды в них будет опубликовано в следующей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панич А.М., Белицкий И.А., Мороз Н.К. и др. // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 1. С. 67.
2. Пауков И.Е., Ковалевская Ю.А., Сереткин Ю.В., Белицкий И.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1560.
3. Gottardi G., Galli E. Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1985.
4. Alberti A., Vezzalini G. // Acta Cryst. 1981. V. B37. P. 781.
5. Bessergenev V.G., Kovalevskaya Yu.A., Paukov I.E. et al. // J. Chem. Thermodynamics. 1992. V. 24. P. 85.
6. Пауков И.Е., Белицкий И.А., Фурсенко Б.А., Ковалевская Ю.А. // Геохимия. 1997. № 10. С. 1070.
7. Johnson G.K., Flotow H.E., O'Hare P.A.G., Wise W.S. // Amer. Miner. 1983. V. 68. P. 1134.
8. Paukov I.E., Moroz N.K., Kovalevskaya Yu.A., Belitsky I.A. // Phys. Chem. Minerals. 2002. V. 29. P. 300.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.71:541.12

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{H}_2\text{O}-n\text{-C}_6\text{H}_{14}-n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$

© 2005 г. С. М. Расулов, А. Р. Расулов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики, Махачкала

E-mail: kamilov_i@iwt.ru

Поступила в редакцию 19.10.2004 г.

Методом пьезометра постоянного объема экспериментально исследованы термические свойства тройной системы $0.8030\text{H}_2\text{O} + 0.1007n\text{-C}_6\text{H}_{14} + 0.0963n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Измерения pVT -свойств проведено вдоль восьми различных изохор в интервале температур 312.08–691.06 К, плотностей 83.0–581.3 кг/м³ и давлений до 60 МПа. По точкам перегиба и излома на зависимостях $p(T)$ построены кривые фазового равновесия жидкость–жидкость и жидкость–пар; pVT -свойства описаны уравнением Соаве–Редлиха–Квонга.

Исследование теплофизических свойств тройных систем вода–углеводород–алифатический спирт представляет значительный теоретический и практический интерес в связи с широким их использованием в нефтяной и нефтехимической промышленности, энергетике, химических технологиях, топливной промышленности и т.д. Фазовые диаграммы таких смесей имеют крайне сложный характер, и знание фазовых равновесий жидкость–жидкость и жидкость–пар многокомпонентных систем имеет большую научную значимость при проектировании сепарационных и экстракционных процессов.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования pVT -свойств и фазовых равновесий жидкость–жидкость и жидкость–пар трехкомпонентной системы $0.8030\text{H}_2\text{O} + 0.1007n\text{-C}_6\text{H}_{14} + 0.0963n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (концентрация в мол. долях). Измерения термических свойств проведено вдоль восьми различных изохор в интервале температур 312.08–691.06 К, плотностей 83.0–581.3 кг/м³ и давлений до 60 МПа. Имеющиеся в литературе данные по фазовому равновесию в системе вода– n -гексан– n -пропанол относятся, в основном, к температурам $\sim 20^\circ\text{C}$ [1–4]. В наиболее широкой области параметров состояния исследованы C_p , pVT -свойства смеси $0.3950(\text{мас.})\text{H}_2\text{O} + 0.2789n\text{-C}_6\text{H}_{14} + 0.3261n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в работе [5] и pVT -свойства смеси $0.3265\text{H}_2\text{O} + 0.4778n\text{-C}_6\text{H}_{14} + 0.1957n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в [6].

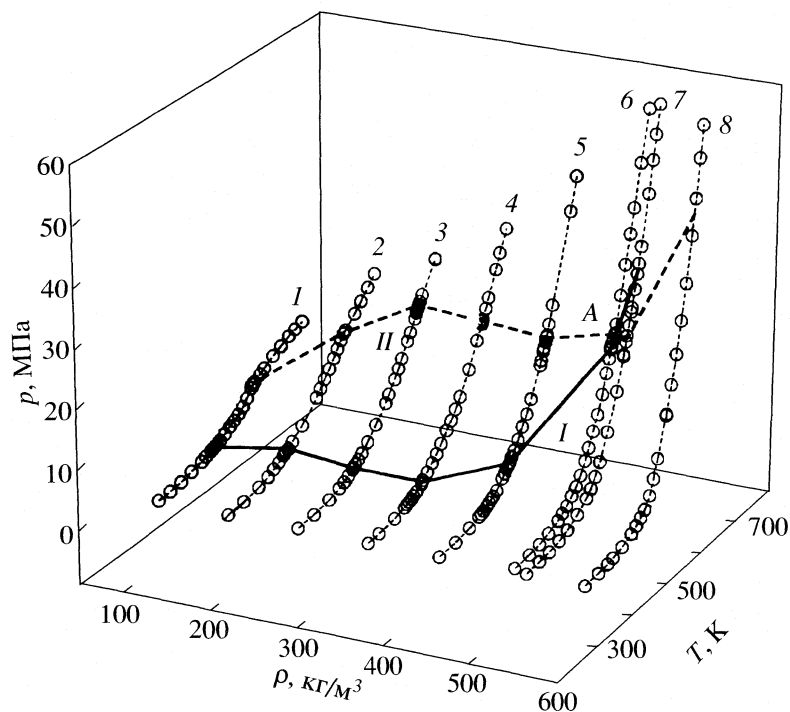
Из бинарных систем, составляющих тройную смесь вода– n -гексан– n -пропанол, наиболее полно исследована двойная расслаивающаяся смесь n -гексан–вода [7–10]. Для двойных смесей n -пропанол–вода и n -пропанол– n -гексан известно [11–13], что их компоненты достаточно хорошо растворимы друг в друге в широкой области параметров со-

стояния. Это позволяет считать тройную смесь вода– n -гексан– n -пропанол квазибинарной системой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основной частью измерительной установки является цилиндрическая трубка из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 8.721 мм. Для лучшего выравнивания температуры на трубку горячей прессовкой надет массивный медный блок, на торцах и в средней части которого просверлены отверстия для размещения спаев термодпар и термосопротивления. Температура системы поддерживалась автоматически тремя терморегуляторами ВРТ-3 с точностью 0.01 К. Давление фиксировалось мембранным датчиком чувствительностью 0.005 МПа, установленным на одном торце трубки, и измерялось до 1 МПа стрелочным образцовым манометром, а выше – грузопоршневым манометром МП-600 с точностью 0.05%. Объем пьезометра определялся калибровкой по воде ($21.160 \pm 0.025 \text{ см}^3$). Для перемешивания исследуемой смеси в пьезометр помещался груз цилиндрической формы с коническими концами из нержавеющей стали. На изменение объема пьезометра в зависимости от температуры и давления вносились поправки. Вся система устанавливалась на полуосях и могла свободно вращаться на 180 град.

Для компенсации тепловода по полуосям на них наматывался нагреватель, мощность которого регулировалась в зависимости от показаний дифференциальной термодпары. Заполнение пьезометра проводили под вакуумом через вентиль на торце пьезометра. Компоненты смеси взвешивались на аналитических весах с погрешностью не более 0.5 мг. Погрешность измерения плотности составляла 0.12–0.15%. Для подготовки сме-



Кривые зависимости давления от температуры по изоخورам (линии 1–8) для тройной системы вода–*n*-гексан–*n*-пропанол. Сплошная кривая I соответствует фазовому переходу жидкость–жидкость, пунктирная линия II – фазовому переходу жидкость–пар. В точке A происходит пересечение кривых I и II.

сей были использованы деаэрированная вода двойной дистилляции, *n*-гексан чистотой 99.94% и пропиловый спирт марки “х.ч.”. Подробное описание установки приведено в [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные значения давления (p) в зависимости от температуры (T) вдоль восьми различных изоخور приведены в табл. 1. На зависимостях давления $p(T)$ (рисунок, кривые 1–8) вдоль изоخور наблюдаются точки перегиба и излома, соответствующие фазовым переходам жидкость–жидкость и жидкость–пар. Изоخور без перегиба и излома проходит через точку максимума температуры – критондентерму линии фазового равновесия, которая не всегда соответствует критической температуре. Соединение точек перегиба и излома дает линии фазового равновесия жидкость–жидкость и жидкость–пар (рисунок, кривые I и II). Координаты точек перегиба и излома определяются графическим методом с точностью ± 0.05 К (по температуре) и ± 0.005 МПа (по давлению). Кривые фазового равновесия жидкость–жидкость и жидкость–пар имеют сложный вид.

Линия фазового равновесия жидкость–пар имеет вид простой параболы в p – T -координатах в широком диапазоне параметров состояния, а линия фазового равновесия жидкость–жидкость более похожа на кубическую параболу. В точке A (ри-

сунок) происходит пересечение кривых I и II, и линия жидкость–жидкость проходит выше линии жидкость–пар. Это означает, что при $\rho > 498$ кг/м³ и $T > 578$ К сначала происходит фазовый переход жидкость–пар, а потом жидкость–жидкость.

Значения T и p на кривых фазовых равновесий жидкость–пар и жидкость–жидкость для тройной системы вода–*n*-гексан–*n*-пропанол приведены в табл. 2. Линия фазового равновесия жидкость–жидкость хорошо аппроксимируется полиномом седьмой степени:

$$T = 451.4697214139 - 0.3744835171\rho + 4.2630301401 \times 10^{-3}\rho^2 + 3.4157216856 \times 10^{-5}\rho^3 - 5.1946446374 \times 10^{-7}\rho^4 + 2.1059473464 \times 10^{-9}\rho^5 - 3.5442528336 \times 10^{-12}\rho^6 + 2.1780312051 \times 10^{-15}\rho^7,$$

а линия фазового равновесия жидкость–пар – полиномом шестой степени:

$$T = 620.2020667905 - 3.4249657946\rho + 4.93968246 \times 10^{-2}\rho^2 - 2.7055144274 \times 10^{-4}\rho^3 + 7.132459987 \times 10^{-7}\rho^4 - 9.175657982 \times 10^{-10}\rho^5 + 4.6352298271 \times 10^{-13}\rho^6.$$

При этом отклонение аппроксимированных значений от экспериментальных не превышает 0.6%.

Таблица 1. Экспериментальные значения температур (T , К) и давления (p , МПа) вдоль различных изохор для тройной системы вода- n -гексан- n -пропанол (ρ , кг/м³)

T	p	T	p	T	p	T	p	T	p	T	p
$\rho = 83.0$		$\rho = 166.1$		$\rho = 249.1$		$\rho = 415.2$		$\rho = 498.2$		$\rho = 514.8$	
316.06	0.05	467.24	3.31	622.19	21.14	314.86	0.05	413.01	1.18	555.78	18.10
344.22	0.16	477.76	3.93	625.48	21.74	355.69	0.26	438.86	2.02	572.58	23.14
370.73	0.37	503.13	5.43	627.27	21.97	392.72	0.74	451.27	2.59	573.17	23.33
396.26	0.79	538.98	8.35	628.17	22.15	418.33	1.34	462.16	3.26	579.22	25.28
420.99	1.30	549.67	9.39	629.38	22.28	424.16	1.50	475.71	4.24	581.49	26.14
431.29	1.58	560.31	10.45	632.19	22.68	430.22	1.72	488.00	5.20	585.89	27.7
444.67	1.93	571.17	11.64	638.96	23.58	439.19	2.04	500.00	6.41	591.58	29.78
447.57	2.04	583.19	12.93	673.54	28.04	444.74	2.33	511.96	8.18	593.48	30.41
452.63	2.18	592.79	14.08	$\rho = 332.2$		450.96	2.64	521.70	9.93	600.80	33.15
457.79	2.24	601.86	15.18	312.08	0.04	454.72	2.85	533.21	12.08	607.07	35.37
467.02	2.52	608.56	16.06	340.76	0.15	464.66	3.32	543.82	14.33	610.80	36.95
478.61	2.95	610.19	16.19	381.49	0.55	480.11	4.54	556.39	17.14	616.98	39.52
492.40	3.59	613.41	16.43	407.46	1.04	486.44	5.10	566.13	20.12	635.06	47.49
502.16	4.08	637.79	18.20	414.16	1.24	491.76	5.62	573.18	22.24	646.17	52.54
512.34	4.64	654.81	19.54	419.31	1.39	495.22	5.86	577.41	23.68	654.86	56.32
524.06	5.29	673.38	21.04	425.78	1.56	497.76	6.08	578.76	23.93	664.82	60.72
535.44	6.28	691.06	22.60	431.12	1.80	500.06	6.18	580.52	24.64	$\rho = 581.3$	
546.91	7.49	$\rho = 249.1$		438.76	2.10	505.92	6.88	583.83	25.02	315.19	0.05
550.56	7.91	315.86	0.06	452.26	2.72	511.98	7.58	586.86	25.67	351.29	0.21
552.18	8.04	354.99	0.27	453.17	2.85	522.19	8.91	587.76	25.88	377.18	0.46
554.94	8.18	392.80	0.73	456.26	3.16	533.96	10.52	591.27	27.28	391.02	0.67
569.24	8.74	418.86	1.37	468.30	3.89	544.66	12.10	602.41	31.64	415.51	1.22
579.74	9.28	430.91	1.80	480.97	4.78	556.99	14.02	614.26	36.18	440.49	2.08
602.77	10.26	442.50	2.30	492.86	5.68	581.06	18.52	625.89	40.79	453.69	2.70
623.18	11.00	453.31	2.83	505.02	6.78	583.91	19.20	636.17	44.64	465.57	3.43
644.77	11.74	454.79	3.04	519.86	8.22	589.43	20.52	653.36	51.31	476.27	4.26
660.41	12.16	459.67	3.28	531.20	9.35	590.52	20.76	675.30	59.18	489.04	5.99
678.76	12.70	467.61	3.66	542.30	10.74	590.69	21.03	$\rho = 514.8$		500.01	8.24
$\rho = 166.1$		477.16	4.28	554.71	12.22	595.16	21.80	315.80	0.05	510.51	10.99
315.51	0.05	492.84	5.37	577.97	15.70	598.26	22.54	350.59	0.21	532.07	17.04
353.90	0.24	515.34	7.18	599.74	19.62	599.27	22.84	377.26	0.47	532.66	17.26
391.68	0.71	539.97	9.58	610.84	21.97	604.37	24.41	403.00	0.94	544.91	21.47
415.86	1.24	549.34	10.68	612.33	22.37	613.52	27.28	425.91	1.56	556.56	25.99
429.99	1.72	564.47	12.45	614.59	22.64	660.66	40.95	452.80	2.76	567.54	31.14
443.40	2.26	574.00	13.80	622.66	24.10	677.31	46.12	476.66	4.24	579.50	36.87
454.00	2.78	582.86	15.06	630.16	25.64	$\rho = 498.2$		489.00	5.26	593.27	44.10
457.62	3.00	598.47	17.30	649.67	29.49	323.16	0.07	500.38	6.68	603.10	49.80
460.82	3.20	605.94	18.52	661.01	31.78	362.21	0.32	512.57	8.49	613.46	55.87
466.29	3.26	617.64	20.30	677.76	35.17	388.62	0.64	532.84	12.47	621.76	60.85
466.68	3.30										

Таблица 2. ρ , T , p -данные на кривых фазовых равновесий жидкость–пар и жидкость–жидкость для тройной системы вода– n -гексан– n -пропанол

ρ , кг/м ³	T , К	p , МПа	T , К	p , МПа
	Жидкость–жидкость		Жидкость–пар	
83.0	451.7	2.13	551.4	12.04
166.1	466.4	3.29	609.3	6.02
249.1	453.7	2.94	628.3	4.01
332.2	453.8	2.96	612.4	3.01
415.2	498.2	6.10	597.4	2.41
498.2	578.0	23.85	587.3	2.01
514.8	608.2	35.81	580.4	1.94
581.3	–	–	599.1	1.72

Описание pVT -свойств осуществлялось с помощью уравнения Соаве–Редлиха–Квонга [15, 16]

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)},$$

где V – мольный объем, $R = 8.31451$ Дж/(моль К) – газовая постоянная. Коэффициенты a и b связаны с критическими параметрами, кроме того, a является функцией температуры и связан с ацентрическим фактором ω [16]. Выражения для коэффициентов a и b имеют вид:

$$a = a_c \alpha(T, \omega),$$

$$a_c = 0.42747 R^2 T_c^2 p_c^{-1},$$

$$\alpha = [1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2) \times (1 - T^{0.5} T_c^{-0.5})]^2,$$

$$b = 0.08664 R T_c p_c^{-1}.$$

Необходимые для расчетов значения критических параметров и ацентрического фактора ω для компонентов системы вода– n -гексан– n -пропанол взяты из [17–19] и приведены в табл. 3. Там же приведены и рассчитанные значения a_c и b .

Таблица 3. Значения критической температуры (T_c , К), давления (p_c , МПа), плотности (ρ_c , кг/м³), фактора ацентричности Питцера (ω) и рассчитанные значения a_c (Па/(м³/кг)²) и b (м³/кг) для компонентов системы вода– n -гексан– n -пропанол

Компоненты	T_c	p_c	ρ_c	ω	a_c	b
Вода [17]	647.096	22.064	322.00	0.344	1654.03	0.00115
n -Гексан [18]	507.200	3.025	233.50	0.296	323.89	0.00137
n -Пропанол [19]	536.700	5.168	274.04	0.624	436.52	0.00121

Для тройной системы коэффициенты a и b определяются на основе комбинационных правил смешения [15, 16]

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}, \quad a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{1/2},$$

$$b = \sum x_i b_i, \quad i, j = 1, 2, 3,$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в смеси (здесь и далее $i = 1$ соответствует воде, $i = 2$ – n -гексану и $i = 3$ – n -пропанолу); a_i , b_i – коэффициенты чистого i -го компонента. Рассчитанные значения a_c и b_c для компонентов системы вода– n -гексан– n -пропанол представлены в табл. 3. Коэффициенты парного взаимодействия k_{ij} определяются методом наименьших квадратов из условия наилучшего описания термических свойств смеси уравнением состояния. Для исследуемой системы наилучшее соответствие получается при $k_{12} = 0.087$, $k_{13} = 0.125$ и $k_{23} = 0.139$. Средняя погрешность описания давления при этом составляет 6%, максимальная – 10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы поддержки ведущих научных школ НШ № 2253.2003.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьева А.И., Карапетьянц М.Х. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 5. С. 1144.
2. McCants J.F., Jones J.N., Hopson W.H. // Ind. and Eng. Chem. 1953. V. 45. № 2. P. 454.
3. Кошельков В.А., Павленко Т.Г., Титова В.Н. и др. // Тр. Алтайского политех. института. 1974. № 41. С. 84.
4. Павленко Т.Г., Кошельков В.А., Тимофеева В.С., Серафимов Л.А. // Там же. 1974. № 41. С. 93.
5. Степанов Г.В., Шахбанов К.А. // Фазовые переходы и теплофизические свойства многокомпонентных систем. Махачкала: Даг. ФАН СССР, 1990. С. 12.
6. Расулов С.М., Расулов А.Р. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1153.
7. Brunner E. // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 335.
8. De Loos Th.W., Penders W.G., Lichtenthaler R.N. // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. P. 83.
9. Tsonopoulos C., Wilson G.M. // AIChE Journal. 1983. V. 29. № 6. P. 990.

10. *Расулов А.Р., Расулов С.М.* // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. Вып. 12. С. 1937.
11. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. В 2-х кн. М.: Наука, 1966.
12. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Справочное изд. Л.: Химия, 1988. С. 350.
13. *Степанов Г.В., Шахбанов К.А., Буй О.А.* // Теплофизические свойства индивидуальных веществ и смесей. Махачкала: Даг. ФАН СССР, 1989. С. 58.
14. *Расулов С.М., Хамидов М.М.* // ПТЭ. 1999. № 1. С. 148.
15. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
16. *Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю.* Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992. 272 с.
17. *Александров А.А.* // Теплоэнергетика. 1998. № 9. С. 69.
18. *Герасимов А.А., Григорьев Б.А.* // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 2. С. 197.
19. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. С. 96.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.6:546.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПЕНТАНАТРИЙ-ТИТАН-трис(ФОСФАТА)

© 2005 г. Е. А. Асабина*, В. И. Петьков*, А. В. Маркин*, Н. Н. Смирнова*,
А. М. Ковальский**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**Российская академия наук, Институт экспериментальной минералогии, Московская область,
Черноголовка

E-mail: petkov@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 17.02.2005 г.

Изучена температурная зависимость теплоемкости кристаллического пентанатрий-титан-трис(фосфата) в области 7–650 К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ в области 0–650 К. По абсолютному значению энтропии вычислена его стандартная энтропия образования из простых веществ при 298.15 К. По данным о теплоемкости рассчитана фрактальная размерность $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ в интервале 30–50 К. Проведено сравнение термодинамических свойств фосфатов $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$).

Ортофосфаты *d*-переходных металлов IV группы и натрия общей формулы $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) принадлежат к обширному классу соединений с базисной структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP). Основой кристаллических структур NZP-соединений является трехмерный каркас $\{[\text{L}_2(\text{XO}_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$, где L – октаэдрический катион с преимущественно ковалентным характером связи металл–кислород, X – анионообразующий элемент с тетраэдрической розеткой химических связей, *p* – заряд каркаса [1]. В фосфатах $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ионы натрия принимают участие в построении каркаса структуры (совместно с Ti или Zr) и заселении ее полостей [2, 3].

Особенности строения NZP-соединений определяют перспективность их использования в качестве материалов, обладающих термической, химической и радиационной устойчивостью, способностью практически не расширяться при нагревании, малой теплопроводностью, каталитической активностью [4]. NZP-фосфаты с относительно высокими концентрациями щелочных элементов представляют интерес для практики отверждения токсичных, в том числе радиоактивных, отходов с высоким щелочно-солевым содержанием [5].

Публикации, посвященные NZP-соединениям, затрагивают в основном вопросы структурной неорганической химии, синтеза, термической и химической устойчивости, ионной проводимости. Работы по определению термодинамических свойств, которые позволили бы установить общие соотношения между структурными, энергетическими и энтропийными характеристиками NZP-соединений, малочисленны [6–8]. В наших калориметрических исследованиях получены термодинамиче-

ские характеристики родоначальника семейства – фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [9], фосфата циркония $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ ($\equiv \text{Zr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$) [10], щелочно-циркониевых фосфатов $\text{AZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [11] и $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ [12].

Данная работа продолжает исследование термодинамических свойств натрийсодержащих NZP-фосфатов и посвящена калориметрическому изучению температурной зависимости теплоемкости кристаллического пентанатрий-титан-трис(фосфата) в области от 7 до 650 К, расчету его термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–650 К, определению стандартной энтропии образования при 298.15 К. Также в работе проведено сравнение термодинамических свойств NZP-фосфатов состава $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный образец и его характеристики. Фосфат $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ получен твердофазным методом. Исходными веществами для синтеза служили реактивы марки “х.ч.”: NaCl, TiO_2 (анатаз), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Тонкую смесь стехиометрических количеств исходных реагентов подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 473 К в течение 12 ч, 873 К – 24 ч и 1023 К – 60 ч. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием.

Синтезированный образец представлял собой белый поликристаллический порошок. Состав и строение полученного фосфата подтверждены с использованием методов рентгенофазового, эле-

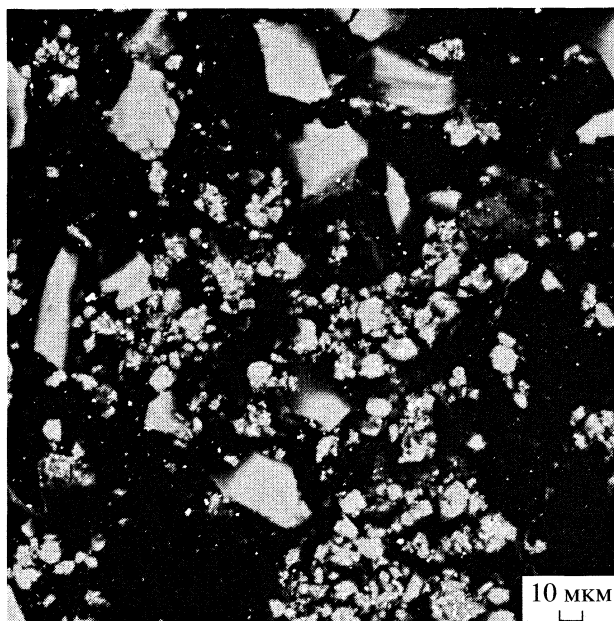


Рис. 1. Микроструктура образца $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$.

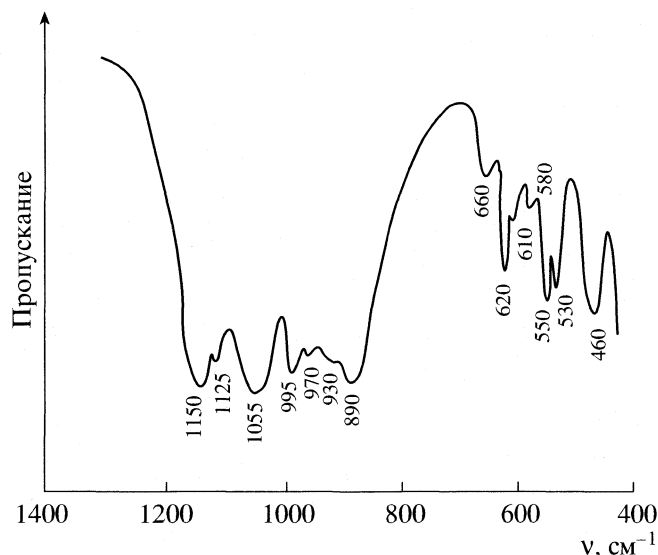


Рис. 2. ИК-спектр фосфата $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$.

ктронно-зондового и химического анализов, ИК-спектроскопии.

Рентгенограмма образца записана на дифрактометре ДРОН-3.0 в CuK_α -фильтрованном излучении. Набор межплоскостных расстояний сопоставлен с данными, приведенными в [2]. На рентгенограмме присутствовали рефлексы отражения, характерные лишь для $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$. Параметры ромбоэдрической ячейки соединения (пр. гр. $R\bar{3}2$) в гексагональной упаковке определены по проиндексированной рентгенограмме в интервале углов 2θ от 10 до 50 град и уточнены методом наименьших квадратов: $a = 9.064(4) \text{ \AA}$, $c = 21.70(4) \text{ \AA}$, $V = 1544 \text{ \AA}^3$, $Z = 6$.

Контроль химического состава и однородности образца осуществляли методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа CamScan MV-2300, оснащенного энергодисперсионным детектором Link INCA ENERGY 200C. Результаты электронно-зондового анализа показали, что образец является однородным, состоит из кристаллитов размером от 1 до 50 мкм (рис. 1), его состав с учетом погрешности метода (~ 2 ат. %) отвечает формуле $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$.

Химический состав образца подтвержден элементным анализом. Навеску образца растворили в водном растворе HF. Содержание Na определяли атомно-абсорбционным методом на приборе Perkin-Elmer 603. Содержание Ti определяли гравиметрически с купфероном по методике [13], содержание P – колориметрически на спектрофотометре СФ-46 по методике [14] с ванадатом и молибдатом аммония. Результаты анализа показали, что содержание элементов соответствует форму-

ле $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$; найдено (мас. %): Na – 25.61, Ti – 10.74, P – 20.79; вычислено: Na – 25.67, Ti – 10.69, P – 20.75.

Функциональный состав полученного образца подтверждают результаты ИК-спектроскопии. ИК-спектр поглощения образца (рис. 2), приготовленного методом тонкодисперсных пленок на подложке из KBr, записан на спектрофотометре Specord 75 IR в диапазоне частот 1400–400 cm^{-1} : в спектре полностью отсутствуют полосы поглощения, которые могут быть связаны с присутствием пирофосфатных групп. По положению и форме полос поглощения он подобен спектру $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ [15], т.е. ортофосфаты $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) обладают полным функциональным подобием.

Аппаратура и методики калориметрических измерений. Для измерения температурной зависимости теплоемкости C_p° фосфата в области 7–380 К использовали теплофизическую установку БКТ-3.07 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в [16]. Надежность работы калориметра проверена измерением теплоемкости меди особой чистоты марки “ос.ч.-11-4”, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-1. По результатам калибровок и поверок калориметра погрешность измерения теплоемкости веществ при температурах 7–10 К не более 2%, при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.5% и в области 40–380 К составляет 0.2%. В калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра было помещено 1.0101 г фосфата $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$.

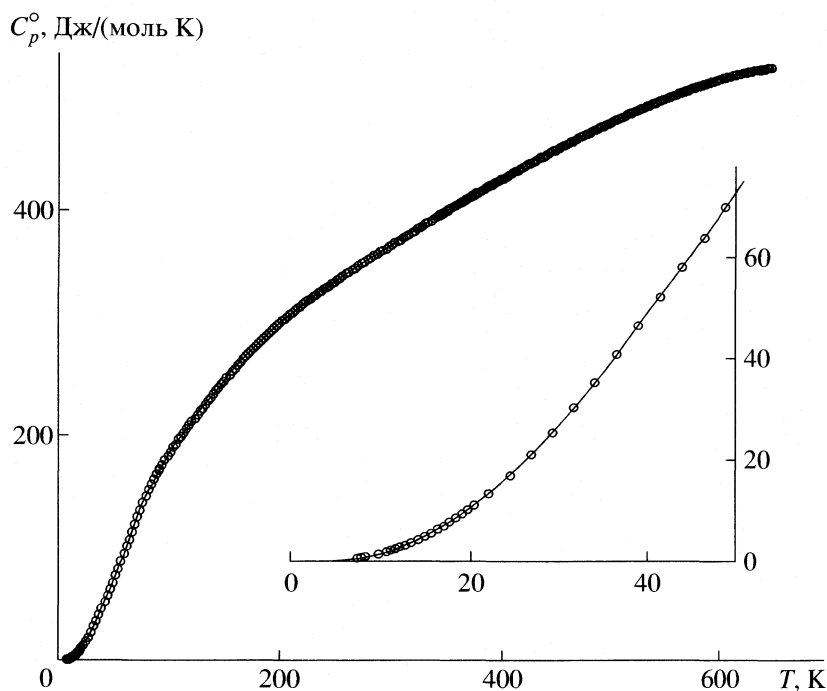


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$.

Для изучения теплоемкости в интервале 340–650 К применяли динамический калориметр АДКТТМ, работающий по принципу тройного теплового моста. Конструкция калориметра и методика работы описаны в [17, 18]. Надежность работы калориметра проверена измерением теплоемкости стандартных образцов меди особой чистоты, эталонного синтетического корунда. Погрешность определения теплоемкости составляет 2–2.5%. Однако, поскольку теплоемкость исследованного фосфата в интервале 340–380 К измеряли также и в адиабатическом вакуумном калориметре, а условия измерений в динамическом калориметре подбирали так, чтобы в указанном температурном интервале значения C_p° , полученные на обоих калориметрах, совпадали, то полагали, что при $T > 380$ К величина C_p° определяется с погрешностью 0.5–1.5%. В ампулу динамического калориметра было помещено 0.8139 г фосфата.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Теплоемкость кристаллического $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ изучена в области 7–650 К (табл. 1). При измерениях в адиабатическом вакуумном калориметре получено 172 экспериментальных значения C_p° . Измерения теплоемкости в динамическом калориметре проведены в режиме непрерывного нагревания калориметра с веществом при скорости нагревания 1.5 К/мин. Эксперименталь-

ные значения C_p° усредняли с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышало погрешности измерений теплоемкости. Все экспериментальные точки C_p° и усредняющая кривая в интервале 0–650 К приведены на рис. 3. Видно, что теплоемкость фосфата $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ не имеет каких-либо особенностей: она плавно увеличивается с ростом температуры.

Ранее нами изучены термодинамические свойства $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ в интервале 0–620 К [12]. На кривой $C_p^\circ = f(T)$ для $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ наблюдается фазовый переход первого рода при 406.9 К, связанный с процессом изменения позиционной упорядоченности каркаса структуры, расположенных в полостях каркаса структуры. Отсутствие фазового перехода у фосфата $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ можно объяснить, по-видимому, меньшей подвижностью катионов натрия в меньших по размеру полостях каркасной структуры этого соединения по сравнению с $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$.

Представлялось интересным обработать данные низкотемпературной теплоемкости с учетом мультifractalности колебательных состояний атомов и получить значение фрактальной размерности D [19, 20] для фосфатов $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$). Значение D служит опосредованной характеристикой топологии атомного строения и позволяет судить о характере гетеродинамичности

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(моль К)) кристаллического $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, $M = 447.74$ г/моль

T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	T, K	$C_p^\circ(T)$
Серия 1				Серия 3							
7.26	0.677	100.59	185.4	237.90	330.2	339.7	394	445.7	452	551.4	500
7.73	0.815	103.03	189.1	240.19	331.4	341.8	396	447.5	453	553.2	500
8.18	0.954	105.48	192.3	242.47	333.1	343.8	397	449.4	454	555.0	501
9.56	1.40	107.92	195.9	244.75	335.1	345.9	398	451.2	455	556.8	502
10.51	1.95	110.36	198.8	247.02	336.5	347.9	399	453.1	456	558.6	502
10.98	2.22	112.80	201.9	249.28	337.7	350.0	400	454.9	457	560.4	503
11.45	2.54	115.23	205.3	251.82	339.5	352.0	402	456.7	458	562.2	504
11.89	2.84	117.66	208.3	254.65	341.5	354.1	403	458.6	459	564.0	504
12.51	3.25	120.09	211.7	257.47	343.4	356.2	404	460.4	460	565.8	505
13.21	3.73	122.52	214.5	260.29	345.5	358.2	405	462.2	461	567.5	506
13.95	4.33	124.94	217.7	263.10	346.9	360.3	406	464.0	461	569.3	506
14.72	4.95	127.37	221.0	265.90	348.9	362.3	408	465.8	462	571.1	507
15.42	5.57	129.80	223.9	268.58	350.5	364.2	409	467.6	463	572.8	507
16.13	6.320	132.21	227.2	271.36	352.7	366.2	410	469.4	464	574.6	508
16.82	6.996	134.63	230.3	274.14	354.2	368.1	411	471.2	465	576.4	509
17.51	7.720	137.05	233.0	276.90	355.9	370.0	412	473.0	466	578.2	509
18.19	8.510	139.46	236.5	279.66	357.5	371.9	413	474.9	467	580.0	510
18.87	9.320	141.88	239.6	282.38	359.3	373.7	414	476.7	467	581.7	510
19.56	10.23	144.29	242.2	285.10	361.1	375.5	415	478.4	468	583.5	511
20.23	11.09	146.69	245.0	287.80	362.7	377.3	416	480.2	469	585.3	512
21.86	13.34	149.09	247.5	290.49	364.3	379.1	417	482.0	470	587.1	512
24.24	16.88	151.49	250.5	293.16	365.7	380.8	418	483.8	471	589.0	513
26.64	20.92	153.89	253.3	295.84	367.7	382.6	419	485.6	472	590.8	513
29.05	25.23	156.28	256.2	298.48	368.7	384.3	420	487.4	472	592.6	514
31.46	30.17	158.68	259.2	301.13	370.7	386.0	421	489.2	473	594.5	514
33.89	35.15	161.06	262.0	303.77	372.4	387.7	422	491.0	474	596.3	515
36.34	40.67	163.45	264.8	306.38	373.8	389.5	423	492.8	475	598.2	516
38.80	46.36	165.84	267.3	308.98	375.2	391.2	424	494.6	476	600.0	516
41.26	52.12	168.22	269.7	311.36	377.0	392.9	425	496.4	476	601.9	517
43.73	58.00	170.60	272.2	313.92	378.5	394.7	426	498.2	477	603.7	517
46.21	63.70	172.98	274.8	316.47	379.7	396.4	427	500.0	478	605.6	518
48.68	69.80	175.35	276.9	318.98	381.4	398.2	428	501.9	479	607.4	518
51.17	76.00	177.72	279.2	321.50	383.4	400.0	428	503.7	480	609.3	519
53.66	82.08	180.09	281.7	323.99	384.9	401.7	429	505.5	481	611.1	519
56.15	88.44	182.46	284.0	326.43	386.1	403.5	430	507.3	481	613.0	520
58.63	94.86	184.82	286.2	328.90	387.9	405.3	431	509.2	482	614.8	520
61.11	101.7	187.18	288.5	331.34	389.2	407.1	432	511.0	483	616.6	521
63.58	108.3	189.54	290.9	333.77	390.4	408.9	433	512.8	484	618.4	521
66.07	114.8	191.89	292.8	336.17	392.3	410.7	434	514.6	484	620.2	521
68.55	121.4	194.24	294.9	338.56	393.6	412.5	435	516.5	485	621.9	522
71.04	127.8	196.58	297.2	340.88	394.8	414.3	436	518.3	486	623.7	522
73.52	134.3	198.88	299.5	343.23	396.2	416.1	437	520.2	487	625.5	523
75.99	140.4	201.22	301.5	345.55	397.5	417.9	438	522.0	488	627.3	523
78.48	146.2	203.56	303.2	347.86	399.0	419.8	439	523.9	488	629.0	523
80.94	151.5	205.89	305.2	349.78	400.0	421.6	440	525.7	489	630.8	524
83.43	156.3	208.23	307.4	352.05	401.4	423.5	441	527.6	490	632.6	524
85.96	160.9	210.55	309.1	354.24	402.4	425.3	442	529.4	491	634.5	524
88.46	165.5	212.88	311.2	356.47	404.0	427.2	443	531.2	491	636.3	525
90.95	169.8	215.20	313.1	358.68	405.2	429.0	444	533.1	492	638.1	525
93.25	173.8	217.52	314.8	360.82	406.6	430.9	445	534.9	493	639.9	525
95.70	177.8	219.83	316.5	362.98	407.7	432.7	446	536.8	494	641.7	526
98.15	181.5	222.14	318.5	365.13	408.9	434.6	447	538.6	494	643.5	526
		224.45	320.2	367.25	410.2	436.5	448	540.5	495	645.3	526
		226.75	321.7	369.29	411.3	438.3	449	542.3	496	647.2	526
		228.76	323.6	371.37	412.4	440.2	450	544.2	497	648.9	527
		231.02	325.2	373.43	413.6	442.0	451	546.0	497		
		233.31	326.7	375.40	414.6	443.9	451	547.8	498		
		235.61	328.5	377.42	415.7			549.6	499		

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции кристаллического $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$, $M = 447.74$ г/моль

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - G^\circ(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.215	0.000300	0.072	0.0000900
10	1.62	0.00430	0.573	0.00150
15	5.20	0.0207	1.85	0.00710
20	10.80	0.0597	4.059	0.0215
25	18.25	0.1368	7.191	0.0430
30	27.17	0.2563	11.23	0.0807
35	37.51	0.4181	16.18	0.1483
40	49.28	0.6222	22.04	0.2594
45	60.96	0.9041	28.27	0.3679
50	73.06	1.243	35.19	0.5168
60	98.58	2.089	51.11	0.9772
70	125.3	3.209	68.08	1.556
80	149.5	4.587	86.68	2.348
90	168.3	6.158	105.1	3.303
100	184.4	7.944	124.0	4.455
110	198.5	9.852	142.2	5.789
120	211.7	11.91	160.1	7.299
130	224.4	14.09	177.5	8.991
140	236.9	16.40	194.6	10.85
150	249.0	18.83	211.4	12.88
160	260.5	21.38	227.8	15.07
170	271.5	24.03	243.9	17.44
180	281.8	26.80	259.8	19.95
190	291.4	29.67	275.3	22.63
200	300.3	32.63	290.4	25.46
210	308.8	35.67	305.3	28.44
220	316.7	38.80	319.8	31.56
230	324.3	42.01	334.1	34.83
240	331.5	45.29	348.0	38.24
250	338.5	48.64	361.7	41.79
260	345.2	52.06	375.1	45.48
270	351.7	55.54	388.3	49.29
280	358.0	59.09	401.2	53.24
290	364.0	62.70	413.9	57.32
298.15	368.9	65.69	424.0	60.73
300	370.0	66.37	426.3	61.52
310	376.4	70.10	438.5	65.84
320	382.6	73.90	450.6	70.29
330	388.7	77.75	462.4	74.85
340	394.6	81.67	474.1	79.53
350	400.4	85.65	485.7	84.33
360	406.2	89.68	497.0	89.25
370	411.8	93.77	508.2	94.27
380	418	97.9	519	99.4

Таблица 2. Окончание

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(моль К)	$-[G^\circ(T) - G^\circ(0)],$ кДж/моль
390	423	102	530	105
400	429	106	541	110
410	434	111	552	116
420	439	115	562	121
430	444	120	573	127
440	450	124	583	133
450	455	129	593	138
460	459	133	603	144
470	464	138	613	150
480	469	142	623	157
490	474	147	633	163
500	478	152	642	169
510	482	157	652	176
520	487	161	661	182
530	491	166	670	189
540	495	171	680	196
550	499	176	689	203
560	503	181	698	210
570	506	186	707	217
580	510	191	715	224
590	513	197	724	231
600	516	202	733	238
610	519	207	741	246
620	521	212	750	253
630	523	217	758	261
640	525	223	767	268
650	527	228	775	276

структуры твердых тел: в случае тел цепной структуры $D = 1$, слоистой – 2, пространственной – 3. Согласно [19], величину D можно получить на основании обработки зависимости $\ln C_v$ от $\ln T$ с использованием уравнения:

$$\ln C_v = \ln A + D \ln(T/\theta_{\max}), \quad (1)$$

где A – постоянная величина для конкретного твердого тела. Можно без заметной погрешности допустить, что при $T < 50$ К величина $C_p^\circ = C_v$, и тогда, используя соответствующие экспериментальные данные о теплоемкости, получим для фосфатов $Na_5M(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr$) значение $D = 3$ в интервале от 30 до 50 К, что соответствует их пространственной (каркасной) структуре. Значения D получены с погрешностью 0,9%.

При $T < 30$ К вплоть до температуры начала измерений теплоемкость $Na_5Ti(PO_4)_3$ и изученного нами ранее $Na_5Zr(PO_4)_3$ [12] описывается функцией теплоемкости Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T). \quad (2)$$

Характеристическую температуру Θ_D подбирали по экспериментальным значениям C_p° в интервале 7–11 К при числе степеней свободы $n = 3$. Полученное значение для $Na_5Ti(PO_4)_3$: $\Theta_D = 104.1$ К; ранее приведенное в [12] для $Na_5Zr(PO_4)_3$: $\Theta_D = 117.8$ К. Значение Θ_D ($n = 3$) для $Na_5M(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr$) рассчитывали по уравнению (2) с погрешностью 2%, что не превышало погрешности измерения C_p° в указанной области температур. Разница в численных значениях Θ_D , приведенных на одно и то же число степеней свободы, обусловлена неодинаковой жесткостью структурных каркасов соединений $Na_5M(PO_4)_3$, и позволяет сделать заключение о более жесткой кристаллической решетке фосфата $Na_5Zr(PO_4)_3$. Это, в свою очередь, и приводит к более раннему (при более низких температурах) размораживанию решеточных колебаний у соединения $Na_5Ti(PO_4)_3$.

Таблица 3. Теплоемкость и стандартные термодинамические функции образования кристаллических фосфатов $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ при $T = 298.15$ К

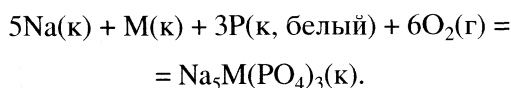
M	C_p° , Дж/(моль К)	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль К)	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
Ti	368.9	–	1217 ± 2	–
Zr	388.9	5586 ± 4	1217 ± 2	5223 ± 4

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций фосфата $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ температурную зависимость теплоемкости экстраполировали от 7 до 0 К по функции теплоемкости Дебая (2) с приведенными выше параметрами. Принимали, что при $T < 7$ К уравнение (2) воспроизводит значения C_p° с приведенной выше погрешностью 2%.

Значения энтальпий [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$] и энтропий $S^\circ(T)$ изученного фосфата рассчитывали численным интегрированием соответствующих зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$, функции Гиббса [$G^\circ(T) - H^\circ(0)$] – по энтальпиям и энтропиям соединения при соответствующих температурах. Полагали, что погрешность расчета функций не вносила существенного вклада в точность их определения, т. е. она не превышала указанной ранее погрешности измерения теплоемкости. Сглаженные значения теплоемкости вместе с термодинамическими функциями [$H^\circ(T) - H^\circ(0)$], $S^\circ(T)$ и [$G^\circ(T) - H^\circ(0)$] приведены в табл. 2.

По величинам абсолютных энтропий (Дж/(моль К)) кристаллического фосфата $S^\circ(\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 424.0 \pm 1.0$ (табл. 2) и соответствующих простых веществ [21]: $S^\circ(\text{Na}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 51.30 \pm 0.20$, $S^\circ(\text{Ti}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 30.72 \pm 0.10$, $S^\circ(\text{P}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 41.09 \pm 0.25$, $S^\circ(\text{O}_2, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = 205.152 \pm 0.005$ рассчитана стандартная энтропия образования изученного соединения. Она составила величину: $\Delta_f S^\circ(\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1217 \pm 2$ Дж/(моль К).

Теплоемкость и стандартные термодинамические функции образования соединений $\text{Na}_5\text{M}(\text{PO}_4)_3$ (M = Ti, Zr) при 298.15 К приведены в табл. 3. Значения термодинамических параметров образования относятся к следующему процессу:



Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена изобарная теплоемкость кристаллического пентанатрий-титантрис(фосфата) в интервале 7–650 К и рассчитаны термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ при 0–650 К, определена стандартная энтропия его образования из простых ве-

ществ при 298.15 К. Полученные данные сопоставлены с термодинамическими функциями $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$. По данным о теплоемкости рассчитана фрактальная размерность $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ в интервале 30–50 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32127) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 4663).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петьков В.И., Дорохова Г.И., Орлова А.И. // Кристаллография. 2001. № 1. С. 76.
2. Krimi S., Mansouri I., Jazouli A.El. et al. // J. Alloys Comp. 1992. V. 188. P. 120.
3. Boilot J.P., Collin G., Comes R. // Solid State Commun. 1983. V. 45. № 3. P. 231.
4. Петьков В.И., Асабина Е.А. // Стекло и керамика. 2004. № 7. С. 23.
5. Pet'kov V.I., Orlova A.I., Trubach I.G. et al // Czechoslovak J. Physics. 2003. V. 53. P. A639.
6. Maier J., Warhus U., Gmelin E. // Solid State Ionics. 1986. V. 18/19. P. 969.
7. Warhus U., Maier J., Rabenau A. // J. Solid State Chem. 1988. V. 72. № 1. P. 113.
8. Abello L., Chhor K., Barj M. et al. // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. № 9. P. 3380.
9. Петьков В.И., Кирьянов К.В., Орлова А.И., Китаев Д.Б. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 478.
10. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Kir'yanov K.V. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. № 5. P. 467.
11. Pet'kov V.I., Kir'yanov K.V., Orlova A.I., Kitaev D.B. // J. Therm. Anal. Cal. 2001. V. 65. № 2. P. 381.
12. Петьков В.И., Кирьянов К.В., Асабина Е.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 797.
13. Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966. 1111 с.
14. Умланд Ф., Янсен А., Туриг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975. 533 с.
15. Куражковская В.С., Орлова А.И., Петьков В.И. и др. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 1. С. 74.
16. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
17. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 43. № 6. С. 1620.
18. Kabo A.G., Diky V.V. // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79.
19. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
20. Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S., Shebershneva O.V. // Thermochim. Acta. 1995. V. 269/270. P. 109.
21. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA Key Values for Thermodynamics. N. Y.; Washington: Hemisphere Publ. Co., 1989.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.4:542.943

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ АНТРАЦЕНА СИНГЛЕТНЫМ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

© 2005 г. Е. А. Венедиктов, Е. Ю. Туликова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: eav@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 19.04.2004 г.

Исследована кинетика окисления антрацена синглетным молекулярным кислородом в апротонных средах. Установлена зависимость скорости реакции от акцепторных свойств растворителя. Результаты объяснены в рамках специфического механизма сольватации интермедиата.

Реакция [4 + 2] циклоприсоединения является одной из важнейших в химии синглетного молекулярного кислорода ($^1\text{O}_2$, $^1\Delta_g$) [1–6]. Несмотря на то, что эта реакция известна давно, остается еще много вопросов, связанных с ее кинетикой.

Не вызывает сомнения тот факт, что реакция зависит от растворителя [4–6]. Однако выводы относительно механизма этого влияния в литературе противоречивы. Согласно [5], причиной ускорения реакции является электростатическая составляющая сольватации эксиплексного интермедиата. На примере окисления тетрацена нами показано, что это явление можно объяснить в рамках специфической сольватации, связанной с акцепторными свойствами растворителя [6]. Поскольку этот вопрос является дискуссионным, целесообразно продолжить его изучение, расширив круг исследуемых соединений.

В настоящей работе изучено влияние растворителя на реакцию [4 + 2] циклоприсоединения $^1\text{O}_2$ на примере сенсibilизированного фотоокисления антрацена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использован антрацен квалификации “ч.д.а.”. Тетрафенилпорфин ($\text{H}_2\text{TФП}$) получен согласно [7]. Растворители: диэтиловый эфир, бензол, 1,4-диоксан, ацетон, пиридин и ДМФА подготовлены в соответствии с [8].

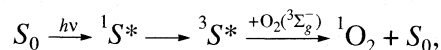
Процесс [4 + 2] циклоприсоединения $^1\text{O}_2$ моделировали реакцией сенсibilизированного фотоокисления антрацена ($c \sim 1 \times 10^{-4}$ моль/л) в насыщенных воздухом растворах, используя в качестве сенсibilизатора $\text{H}_2\text{TФП}$ ($c = 3 \times 10^{-5}$ моль/л). Выбор последнего обусловлен более высокой его устойчивостью к окислению в этих условиях [15] по сравнению с антраценом [2, 4]. Растворы освещали в кварцевой кювете (1×1 см) через стеклянный светофильтр ЖС-11 с коротковолновой

границей пропускания при 390 нм светом от осветителя ОВС-1, оснащенного галогенной лампой КГМ-9-70 мощностью 70 Вт. Окисление антрацена контролировали спектрофотометрически в области полосы электронного поглощения при 342 нм.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре “Specord-M40”. Значения времени жизни $^1\text{O}_2$ находили из данных по кинетике затухания его люминесценции, измеренной на модернизированном лазерном импульсном флуориметре LIF-200 [9]. Все эксперименты были проведены при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ (~ 293 К).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

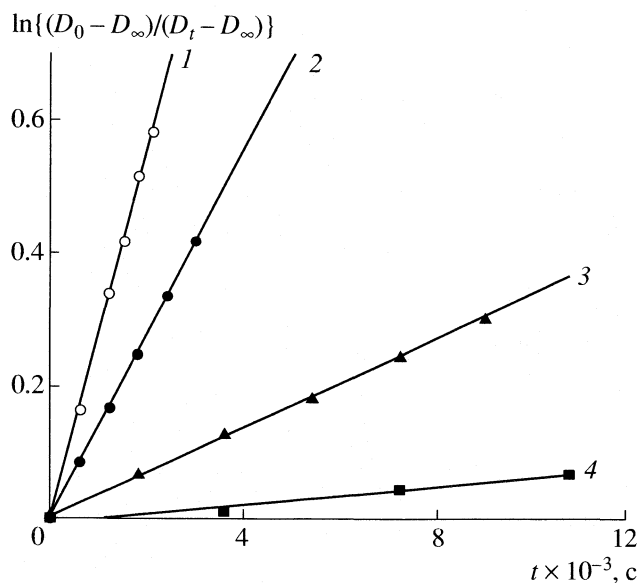
Фотохимическое превращение антрацена в насыщенных воздухом растворах связано с присоединением $^1\text{O}_2$ [1–4]. Первым этапом реакции является фотообразование $^1\text{O}_2$. При использовании $\text{H}_2\text{TФП}$ как фотосенсibilизатора [10] $^1\text{O}_2$ появляется в процессе



где S_0 , $^1S^*$ и $^3S^*$ – основное и возбужденные синглетное и триплетное состояния $\text{H}_2\text{TФП}$; $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ – кислород воздуха.

Реакция заканчивается образованием устойчивых при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ эндопероксидов [1]. Пероксиды обладают более коротковолновым УФ-поглощением, чем исходное соединение. Поэтому окисление сопровождается падением интенсивности полос в электронном спектре поглощения антрацена. Эти изменения достаточно тривиальны и в работе не рассматриваются. Кинетические данные, представляющие цель настоящего исследования, представлены на рисунке.

Видно, что кинетические зависимости в координатах $\ln[(D_0 - D_\infty)/(D_t - D_\infty)] - t$ представляют собой прямые. Отсюда можно сделать вывод [11],



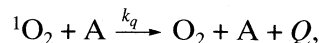
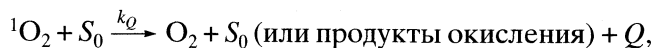
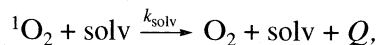
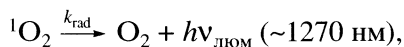
Кинетические зависимости реакции сенсibilизированного фотоокисления антрацена в насыщенных растворах ДМФА (1), пиридина (2), бензола (3) и диэтилового эфира (4); здесь D_0 , D_t и D_∞ – начальное, текущее и конечное значения оптической плотности раствора антрацена соответственно.

что окисление антрацена следует кинетическому закону псевдопервого порядка и может быть описано уравнением вида

$$-d[A]/dt = k_{\text{эфф}}[A], \quad (1)$$

где $[A]$ – начальная концентрация антрацена. Следовательно, наклон прямых характеризует эффективную константу скорости реакции ($k_{\text{эфф}}$), которая, как видно из рисунка, зависит от растворителя. Чтобы найти связь между $k_{\text{эфф}}$ и истинной константой скорости реакции (k_r), рассмотрим кинетику дезактивации $^1\text{O}_2$.

Согласно [1–5, 9, 12–16], дезактивацию $^1\text{O}_2$ можно описать совокупностью следующих элементарных процессов



где k_{rad} – радиационная константа скорости; k_{solv} и k_Q – полные константы скорости дезактивации $^1\text{O}_2$ растворителем (solv) и $\text{H}_2\text{TФП}$ соответственно; k_q и k_r – физическая и химическая константы скорости дезактивации $^1\text{O}_2$ антраценом; Q – энергия $^1\text{O}_2$, частично рассеянная в процессе дезактивации в виде тепла. Тогда, для скорости окисления антрацена в условиях квазистационарности может быть записана формула общего вида:

$$-d[A]/dt = \frac{k_r \gamma I [A]}{k_{\text{rad}} + k_{\text{solv}}[\text{solv}] + k_Q[S_0] + (k_q + k_r)[A]}, \quad (2)$$

где γ и I – квантовый выход фотохимического образования $^1\text{O}_2$ и количество поглощенного света в растворе $\text{H}_2\text{TФП}$ соответственно; $[\text{solv}]$, $[S_0]$ и $[A]$ – молярные концентрации компонентов раствора.

По разным источникам [12–14] величина k_{rad} в растворе не превышает 10 с^{-1} . Значение $k_{\text{solv}}[\text{solv}]$ можно аппроксимировать константой скорости затухания люминесценции $^1\text{O}_2$ [13]

$$k = 1/\tau,$$

где τ – время жизни $^1\text{O}_2$ в растворителе (таблица). По результатам измерений тушения люминесценции $^1\text{O}_2$ величина k_Q равна в среднем $8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ с}^{-1}$ в CCl_4 [13, 15], а $(k_q + k_r) = 7.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ с}^{-1}$ в дейтеробензоле (бензол – d_6) [16]. В растворителях с более выраженными акцепторными свойствами ожидается рост этих констант [4–6]. Поэтому концентрации $\text{H}_2\text{TФП}$ и антрацена выбирались таким образом, чтобы даже в случае десятикратного их увеличения скорость дезактивации $^1\text{O}_2$ контролировалась исключительно его реакцией с растворителем или другими словами, чтобы выпол-

Значения времени жизни $^1\text{O}_2$ и констант скорости окисления антрацена для различных растворителей и их свойства

Растворитель	$\tau \times 10^6, \text{ с}$	$k_{\text{эфф}}/k_{\text{эфф. б}}$	$k_r/k_{r, б}$	AN	ϵ	n
Диэтиловый эфир	32	0.24	0.22	3.9	4.2	1.3526
Бензол	30	1.00	1.00	8.2	2.3	1.5011
1,4-Диоксан	27	2.27	2.52	10.8	2.2	1.4224
Ацетон	50	4.21	2.53	12.5	20.7	1.3588
Пиридин	16	4.19	7.86	14.2	12.3	1.5095
ДМФА	22	8.50	11.59	16.0	36.7	1.4303

Примечание. Значения AN , ϵ и n взяты из [8, 11].

нялось условие $k_{\text{solv}}[\text{solv}] \gg (k_{\text{rad}} + k_{\text{Q}}[S_0] + (k_q + k_r)[A])$. Контрольные измерения показали, что в исследованных системах τ зависит только от растворителя и его значения находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными [5, 12, 14]. Это означает, что данное приближение представляется вполне разумным. Отсюда, выражение (2) можно переписать в более простом виде

$$-d[A]/dt = k_r \gamma I[A] \tau. \quad (3)$$

Комбинируя уравнения (1) и (3) имеем

$$k_{\text{эфф}} = k_r \gamma I \tau. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что при условии постоянства интенсивности поглощенного света, экспериментально достигаемого подбором одинаковых оптических плотностей сенсibilизатора, и пренебрегая различием величин γ в разных средах [17], изменение k_r при смене растворителя можно найти по уравнению

$$k_r/k_{r,6} = (k_{\text{эфф}}/k_{\text{эфф},6})(\tau_6/\tau), \quad (5)$$

опираясь на $k_{\text{эфф}}$ и τ . В этом выражении символ “б” обозначает кинетические параметры, найденные в бензоле как эталонном растворителе. Окончательные результаты приведены в таблице.

Из представленных в таблице данных видно, что k_r также зависит от растворителя. Анализ показывает, что имеет место корреляция между величиной $k_r/k_{r,6}$ и акцепторностью растворителя по Гутману (AN). Эта зависимость в координатах $\ln(k_r/k_{r,6})-AN$ описывается уравнением вида

$$\ln(k_r/k_{r,6}) = (-2.746 \pm 0.280) + (0.325 \pm 0.024)(AN), \quad (r = 0.989). \quad (6)$$

Включение в многопараметрическое рассмотрение таких параметров растворителя, как ϵ и n в виде $\{(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)\}$ и $\{(n^2 - 1)/(n^2 + 2)\}$, не улучшает корреляции. Отсюда можно сделать вывод, что электростатическая составляющая сольватации не оказывает заметного влияния на ход реакции. Очевидно, что влияние растворителя объясняется специфической сольватацией. Рассматривая эти данные с точки зрения ступенчатого механизма реакции [3–6], эффект растворителя

можно объяснить в рамках сольватационной стабилизации интермедиата, предположительно, эксиплексной природы.

Суммируя результаты работы, можно отметить, что наблюдаемый эффект растворителя аналогичен тому, который был описан для процесса окисления тетрацена [6]. Вместе с тем, особенностью этой реакции является более высокая чувствительность к растворителю, которую мы связываем с увеличением времени жизни ее интермедиата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
2. Stevens B., Perez S.R., Ors J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 22. P. 6846.
3. Frimer A.A. // Chem. Rev. 1979. V. 79. P. 359.
4. Lissi E.A., Encinas M.V., Lemp E., Rubio M.A. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 699.
5. Aubry J.-M., Mandard-Cazin B., Rougee M., Bensason R.V. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 9159.
6. Venedictov E.A., Tulikova E.J. // Tetrahedron Letter. 2003. V. 44. № 15. P. 3215.
7. Treibs A., Huberle N. // Lieb. Ann. 1968. B. 718. S. 183.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437.
9. Венидиктов Е.А., Токарева О.Г. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 2. С. 186.
10. Венидиктов Е.А., Красновский А.А. (мл.). // Химия высоких энергий. 1980. Т. 14. № 6. С. 531.
11. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985. С. 182.
12. Дарманян А.П. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 9. С. 1192.
13. Schmidt R., Brauer H.-D. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 23. P. 6976.
14. Schmidt R. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 18. P. 6983.
15. Красновский А.А. (мл.), Венидиктов Е.А., Черненко О.М. // Биофизика. 1982. Т. 27. В. 6. С. 966.
16. Токарева О.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1997.
17. Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. № 1. P. 113.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА
В МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ

© 2005 г. А. А. Ахлебинина*, Ж.-Ф. Ламонье**, И. Ф. Московская*, Л. М. Кустов*,
П. А. Чернавский*, А. Абукаис**, Б. В. Романовский*

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

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

**Лаборатория катализа и экологии, Университет Литтораль –

Кот д'Опаль, Дюнкерк, Франция

Поступила в редакцию 17.01.2005 г.

Ансамбли наночастиц оксида железа, стабилизированные в каналах и полостях молекулярных сит NaY и MCM-41, синтезированы путем *in situ* окисления моно- и полиядерных Fe-содержащих прекурсоров. Полученные материалы исследованы методами малоуглового рентгенофазового анализа, электронной спектроскопии, магнитометрии и адсорбции N₂.

Одним из основных факторов, определяющих эффективность нанесенных металлических или оксидных катализаторов, является дисперсность активного компонента. Традиционный способ получения такого рода систем путем пропитки пористых носителей растворами солей (нитратов, оксалатов и т.п.) с последующим термическим разложением или окислением, как правило, не приводит к образованию высокодисперсных активных фаз. В этом отношении более предпочтительна химическая прививка органических металлокомплексов как соединений-предшественников (прекурсоров) к поверхности пористых материалов [1–3] или пропитка носителей растворами моно- или полиядерных комплексов прекурсоров. Последние превращаются в активный компонент катализатора при более низких температурах, чем неорганические соли, что уменьшает вероятность образования крупных частиц активной фазы при последующей восстановительной или окислительной обработке. Кроме того, превращение полиядерных прекурсоров сразу же приводит к формированию небольших кластеров, обладающих резко пониженной подвижностью в порах носителя, и следовательно, не склонных к агрегации.

В связи с этим в настоящей работе исследованы Fe-содержащие материалы, полученные на основе различных соединений железа как прекурсоров и микро- и мезопористых молекулярных сит как носителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров использовали трехядерный карбонил железа Fe₃(CO)₁₂ “х.ч.”, моноядерный ацетилацетонат железа Fe(C₅H₇O₂)₃ (Aldrich, 97%) и для сравнения нитрат железа Fe(NO₃)₃ · 9H₂O “ч.д.а.”. В качестве носителей использовали синтетический цеолит NaY (диаметр входных окон 8.1 Å), мезопористое молекулярное сито MCM-41 (диаметр каналов 35 Å) и силикагель марки Силохром С-120 (средний диаметр пор 300 Å). Синтез молекулярного сита MCM-41 проводили по методике, описанной в работе [4]. Железосодержащие прекурсоры вводили в пористые носители тремя различными способами: путем пропитки толуольным раствором “по влагежкости”, путем адсорбции из раствора в толуоле, а также обработкой носителя суспензией гидроксида железа в растворе его ацетилацетонатного комплекса. Образцы с нанесенными прекурсорами после удаления растворителя прокаливали в токе воздуха при 550°C в течение 6 ч.

Содержание железа в полученных образцах определяли атомно-эмиссионным методом. Текстуальные характеристики образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на сорбтометре ASAP 2000 Micromeritics. Электронные спектры в УФ- и видимой областях получали на спектрофотометре Specord-40M (Carl Zeiss) в кварцевой кювете. Измерение намагниченности железосодержащих образцов проводили на вибрационном магнитометре оригинальной конструкции [5], позволяющем исследовать *in situ* металлсодержащие катализаторы в условиях температурно-программированного восстановления водородом. Дифракцию рентгеновского излучения

на малых углах осуществляли на дифрактометре Brucker AXS в диапазоне $2\theta = 1-8$ град, время накопления 4 с на CuK-излучении при шаге сканирования 0.02 град.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1–3 приведены данные по содержанию железа в образцах (расчет на металлическое железо), определенному аналитически, в сопоставлении с введенным по расчету количеством. Приведенные данные позволяют сопоставить эффективность различных способов нанесения активной фазы катализатора.

Из табл. 1 видно, что при использовании трехъядерного карбонила Fe как прекурсора содержание железа почти во всех полученных образцах в 1.5–3 раза меньше номинального. Такой результат может быть связан как с чисто геометрическим фактором (так как размер молекулы карбонильного комплекса соизмерим с размером входного окна большой полости цеолита), так и с потерей прекурсора в процессе термообработок образца. Оценка молекулярных размеров карбонильного комплекса железа $Fe_3(CO)_{12}$ показала, что сумма межъядерных расстояний по самой длинной цепочке атомов в этой молекуле составляет 8.3 Å (Cambridge Structural Data Base System).

Следовательно, можно полагать, что молекула додекакарбонильного прекурсора будет проникать внутрь пористой структуры не только мезопористых носителей (MCM-41 и SiO_2), но и микропористого цеолита (NaY). В то же время додекакарбонил железа, плохо растворимый в большинстве органических растворителей, при температуре удаления растворителя (60°C) уже достаточно летуч [6], что может приводить к потере значительной доли введенного металла в процессе приготовления образца. Поэтому даже путем многократных пропиток носителя раствором этого прекурсора не удастся получить образцы с содержанием железа более 1 мас. %.

Напротив, при использовании в качестве прекурсора ацетилацетонатного комплекса Fe, как видно из табл. 2, метод пропитки дает его реальное содержание, близкое к номинальному во всех носителях. Кроме того, приведенные данные показывают, что в этом случае можно получить материалы, содержащие более 1 мас. % железа, причем в случае мезопористого носителя MCM-41 фактическое содержание железа весьма близко к номинальному, тогда как для образца на основе цеолита NaY оно значительно меньше расчетного. Этот факт свидетельствует о том, что в случае микропористого цеолитного носителя молекулы ацетилацетоната железа испытывают существенные диффузионные затруднения при проникновении внутрь каналов. Наконец, хорошо раство-

Таблица 1. Экспериментальное (A) и расчетное (B) содержание железа в образцах, полученных из $Fe_3(CO)_{12}$, мас. %

№	Способ введения	c, %	A	B
1	I	0.5	0.12	0.34
2	A	1	0.16	0.34
3	I	0.5	0.19	0.34
4	I	1	0.23	0.68
5	II	1	0.40	1.37
6	III	1	0.62	2.0
7	I	0.25	0.15	0.21
8	I	0.5	0.19	0.42
9	I	0.5	0.20	0.28
10	I	1	0.30	0.57
11	II	1	0.35	1.14
12	I	1	0.46	0.57
13	I	5	1.04	2.85

Примечание. Для образцов 1–6 носитель – NaY, 7 и 8 – MCM-41, 9–13 – SiO_2 . Способ введения прекурсора – однократная (I), двух- (II) и трехкратная (III) пропитка раствором концентрации c; A – адсорбция из раствора концентрации c.

Таблица 2. Экспериментальное (A) и расчетное (B) содержание железа в образцах, полученных из $Fe(acac)_3$, мас. %

Носитель	Способ введения	A	B
NaY	I	0.28	0.30
NaY	II	0.80	4.5
MCM-41	I	0.15	0.23
MCM-41	II	1.50	1.51
MCM-41	III	3.0	4.5
SiO_2	I	0.11	0.15

Примечание. Способ введения прекурсора: I – однократная пропитка 1%-ным раствором, II – адсорбция из 1%-ного раствора.

Таблица 3. Экспериментальное (A) и расчетное (B) содержание железа в образцах, полученных из $Fe(NO_3)_3$, мас. %

Носитель	Способ введения	A	B
NaY	I	0.24	0.22
NaY	II	0.43	0.44
MCM-41	III	3.41	4.5
SiO_2	I	0.38	0.37

Примечание. Способ введения прекурсора: однократная пропитка 0.5%-ным раствором (I) и 1%-ным раствором (II), адсорбция из 1%-ного раствора (III).

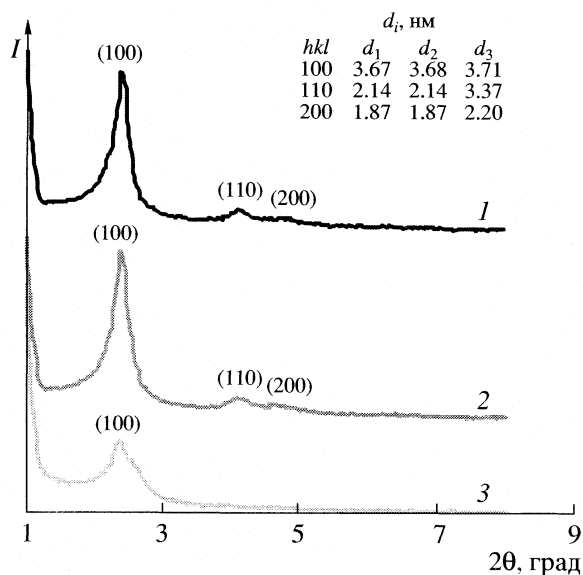


Рис. 1. Спектры малоуглового рассеяния рентгеновского излучения образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, полученных из додекакарбонила железа (1) и из ацетилацетоната железа (2, 3); 1 и 2 – 0.15, 3 – 2.99 мас. % Fe.

римый и небольшой по размерам нитратный прекурсор независимо от метода нанесения и размеров пор носителя входит в его полости в заданных количествах (табл. 3).

Следует отметить, что капельный способ введения растворенного прекурсора в пористую матрицу, обычно используемый в методе “пропитки по влагоемкости”, может приводить к неравномерному распределению вещества прекурсора по всему объему матрицы. При таком способе нанесения прекурсор мгновенно адсорбируется в точке нанесения, а обедненный раствор распределяется по остальной части образца; аналогичное наблюдение было описано в работе [7]. К другому недостатку этого метода относятся затруднения, которые возникают при попытке увеличить содержание активного компонента путем много-

кратных пропиток (см. табл. 1). По-видимому, нанесенный при первой пропитке прекурсор становится центром кристаллизации при последующих пропитках, в результате чего формируются крупные агрегированные частицы, которые блокируют часть внутреннего объема матрицы. В принципе этого недостатка лишен метод адсорбции из растворов, хотя и он ограничен растворимостью прекурсора в используемом растворителе.

Структура образцов, полученных с использованием додекакарбонила и ацетилацетоната железа как прекурсоров и содержащих разное количество оксида железа, была исследована методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Как видно из дифрактограммы, приведенной на рис. 1, положение рефлексов и их относительная интенсивность при малом содержании железа (0.15 мас. %, кривые 1 и 2) соответствуют упорядоченной структуре гексагонально упакованных цилиндрических пор [8]. При увеличении количества железа до 2.99 мас. % в образце (кривая 3) наблюдаются уширение дифракционных максимумов и сдвиг в область малых углов, что свидетельствует о некотором разупорядочении структуры, хотя в целом она остается такой же, как и в исходном мезопористом молекулярном сите MCM-41 [9].

Для оценки дисперсности оксидных частиц Fe_2O_3 , образовавшихся в каналах и полостях носителей после термоокислительного разложения прекурсора, был использован метод оптической спектроскопии [10]. На рис. 2 и 3 приведены электронные спектры поглощения (ЭСП), полученные для образцов с различным содержанием железа (кривые 1–3), а также для массивного оксида железа (кривая 4). Как видно из приведенных ЭСП, максимум поглощения массивного оксида железа (кривая 4) соответствует области ~550 нм. Сдвиг максимума полос поглощения в исследуемых Fe-содержащих образцах относительно положения максимума для массивного Fe_2O_3 позво-

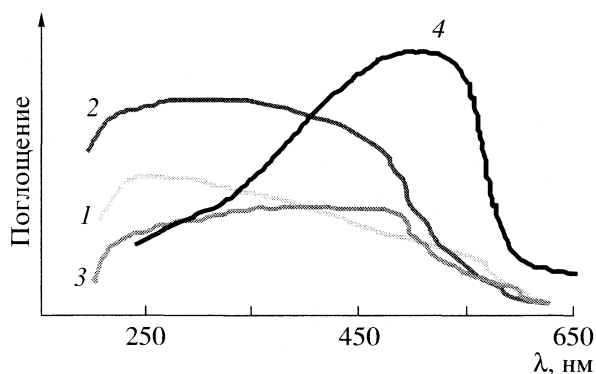


Рис. 2. Электронные спектры поглощения образцов NaY, содержащих 0.23 (1), 0.62 (2), 9.0 мас. % Fe (3), и массивного оксида железа (4).

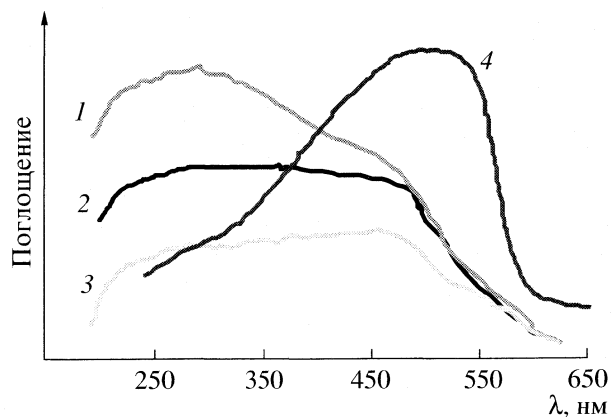


Рис. 3. Электронные спектры поглощения образцов MCM-41, содержащих 0.85 (1), 3.40 (2), 9.0 мас. % Fe (3), и массивного оксида железа (4).

ляет качественно оценить относительную дисперсность оксидных частиц. Наибольший сдвиг в область ~250–300 нм наблюдается для образцов с содержанием железа до 1 мас. % как в цеолите NaY (рис. 2, кривая 1), так и в молекулярном сите MCM-41 (рис. 3, кривая 1); минимальный сдвиг максимума в область 475–500 нм имеют образцы с максимальным содержанием железа – 9 мас. % для обоих носителей (рис. 2 и 3, кривые 3). В образцах, полученных двухкратной пропиткой цеолита NaY додекакарбонилем железа (рис. 2, кривая 2) и адсорбцией нитрата железа ситом MCM-41 с содержанием железа 3.40 мас. % (рис. 3, кривая 2), наблюдается широкая полоса поглощения, свидетельствующая о наличии набора как мелких, так и крупных частиц оксида железа.

Приведенные выше экспериментальные данные позволяют лишь качественно судить об относительных размерах оксидных частиц, которые образуются в порах носителя при окислении соединений-предшественников. В этой связи представлялось интересным использовать метод магнетометрии для приближенной оценки границ их протяженности для образцов, где общее содержание железа составляло 9 мас. %, и часть которого приходилась на долю заведомо низкодисперсных частиц гидроксида железа. Полученные магнетометрические данные приведены на рис. 4. Образец нанесенного на силикагель Fe₂O₃ был взят для сравнения. Видно, что образцы, полученные на основе молекулярно-ситовых носителей с содержанием 9 мас. %, обнаруживают резкий рост намагниченности при их восстановлении в водороде.

Размер частиц образующегося металлического железа был оценен по зависимости остаточной намагниченности и коэрцитивной силы от размеров частиц металла [11]. Для образцов, полученных на основе молекулярно-ситовых носителей, он составляет 10–20 нм, причем из общего количества железа на долю частиц такого размера приходится ~26% для микропористого носителя NaY и 5% – для мезопористого носителя MCM-41; остальные частицы имеют размер менее 10 нм. Отсюда следует, что обработка пористого носителя суспензией нерастворимого соединения железа в растворе его комплекса или соли, как описано в работе [12], приводит к образованию полидисперсной системы, которая содержит набор частиц разного размера, в том числе и крупнодисперсных. Напротив, частицы оксида железа в образцах с малым содержанием железа (до 1 мас. %) по данным ЭСП являются высокодисперсными и равномерно распределенными в объеме носителя.

Таким образом, нанесение менее 1 мас. % Fe как на микро-, так и на мезопористые молекулярные сита приводит к формированию высокодисперсных частиц оксида железа размером не более 1.2–3.5 нм. При нанесении 1–3.5 мас. % Fe внутри мезо-

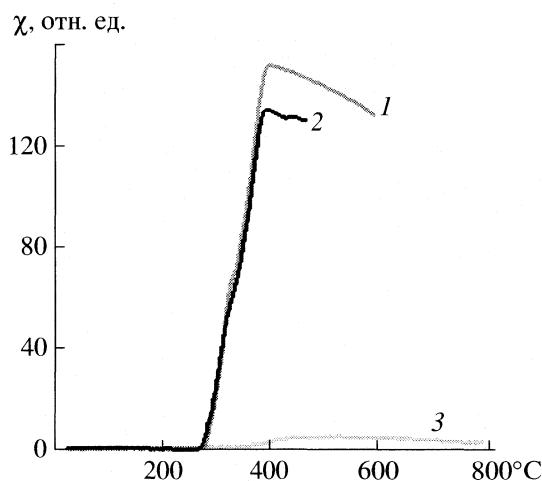


Рис. 4. Зависимости намагниченности от температуры в процессе температурно-программируемого восстановления в H₂ образцов Fe₂O₃/MCM-41 (1) и Fe₂O₃/NaY (2) с 9.0 мас. % Fe, а также образца Fe₂O₃/SiO₂ с 0.30 мас. % Fe (3).

пор носителя MCM-41 оксид железа образуется в виде полидисперсных частиц. Введение 9 мас. % Fe в обоих случаях приводит к появлению низкодисперсных частиц на внешней поверхности носителя.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32045а) и в рамках Программы поддержки ведущих научных школ РФ (грант НШ-1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brunel D. // Micropor. Mesopor. Mater. 1999. V. 27. P. 329.
2. Ying J.Y., Mehnert C.P., Wong M.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. B. 38. S. 57.
3. De Vos D.E., Dams M., Sels B.F., Jacobs P.A. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3615.
4. Gruen M., Unger K.K., Matsumoto A., Tsutsumi K. // Micropor. Mesopor. Mater. 1999. V. 27. P. 207.
5. Киселев В.В., Чернавский П.А., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 1. С. 280.
6. Сыркин В.Г. // Карбонилы металлов. М.: Химия, 1983. 196 с.
7. Panpranot J., Kaewkun S., Praserttham P., Goodwin J. // Catal. Lett. 2003. V. 91. P. 95.
8. Beck J.S., Vartuli J.C., J. Roth T.W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10 834.
9. Kohn R., Paneva D., Dimitrov M. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 63. P. 125.
10. Mortier W.J., Schoonheydt R.A. // Progr. Solid State Chem. 1985. V. 16. P. 1.
11. Чернавский П.А. // ЖВХО. 2002. Т. 16. № 3. С. 19.
12. Schuth F., Wingen A., Sauer J. // Micropor. Mesopor. Mater. 2001. V. 44–45. P. 465.

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ DL- α -АЛАНИЛ- β -АЛАНИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2005 г. Л. А. Кочергина, О. Н. Крутова, С. Н. Гридчин

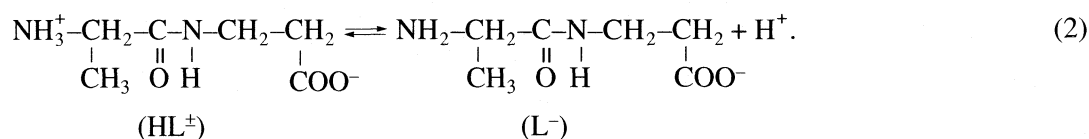
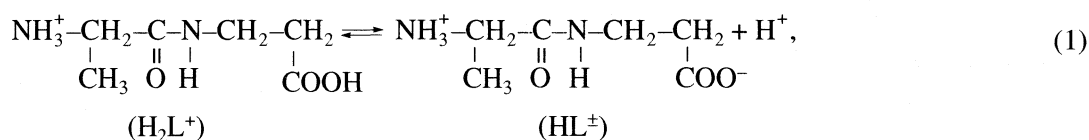
Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 10.11.2004 г.

Потенциометрическим и калориметрическим методами исследованы протолитические равновесия в водных растворах DL- α -аланил- β -аланина. Впервые получены термодинамические характеристики (pK , ΔG , ΔH , ΔS) ступенчатой диссоциации дипептида как в водно-солевых растворах, так и в стандартном состоянии.

Диссоциацию DL- α -аланил- β -аланина в водном растворе можно представить схемой:



В литературе отсутствует информация по термодинамике кислотно-основных равновесий с участием DL- α -аланил- β -аланина. Поэтому целью настоящей работы является потенциометрическое определение констант диссоциации и протонирования указанного дипептида, прямое калориметрическое измерение тепловых эффектов реакций при 298.15 К и $I = 0.5, 1.0, 1.5$ (KNO₃) и расчет соответствующих термодинамических характеристик для стандартных состояний реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован DL- α -аланил- β -аланин марки “хроматографически гомогенный” фирмы “Reanal” (Венгрия). Содержание основного вещества в препарате по результатам потенциометрического титрования в среде ледяной уксусной кислоты составило 99.9%. Препарат использовался без дополнительной очистки. Растворы дипептида готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном бидистилляте непосредственно перед проведением опыта. Нитрат калия марки “ч.” был дважды перекристаллизован из бидистиллированной воды. Растворы KOH и HNO₃ готовили из реактивов квалификации “х.ч.” Концентрацию рабочих растворов устанавливали обычными титриметрическими методами [1].

Потенциометрическое титрование DL- α -аланил- β -аланина выполнено при 298.15 К и значении ионной силы 0.5 (KNO₃). Точный объем раствора пептида с заданным значением ионной силы помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Концентрация пептида составила 0.01 моль/л. Титрование проводили стандартными растворами KOH (для определения константы диссоциации “бетаинового” протона) и HNO₃ (для определения константы протонирования карбоксильной группы), содержащими фоновый электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления; количество добавляемого титранта определяли гравиметрически.

Для определения равновесной концентрации H⁺ измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента был использован рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ± 0.1 мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью ± 0.05 К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стан-

Таблица 1. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора DL- α -аланил- β -аланина ($c_{\text{исх}} = 0.8652$ моль/кг раствора) с 0.1 М раствором HNO_3 ($\text{pH}_{\text{исх}} 5.4$ – $\text{pH}_{\text{кон}} 1.1$), $T = 298.15$ К

m , г	$\Delta_{\text{mix}}H$	m , г	$\Delta_{\text{dil}}H$	α	$\Delta_{\text{dis}}H$
$I = 0.5$					
0.40020	–1940	0.39995	–660	0.9878	1305 ± 120
0.40040	–1980	0.40000	–610	0.9878	
0.40080	–1900 (1940 ± 100)	0.40075	–700 (650 ± 120)	0.9878	
$I = 0.1$					
0.40030	–980	0.39995	1030	0.9875	2005 ± 100
0.40035	–1020	0.40005	1050	0.9875	
0.40045	–890 (960 ± 100)	0.40075	980 (1020 ± 100)	0.9875	
$I = 1.5$					
0.40000	120	0.40060	2560	0.9866	2469 ± 120
0.40070	90	0.40005	2520	0.9866	
0.40055	150 (120 ± 100)	0.40015	2590 (2556 ± 120)	0.9866	

Примечание. В скобках приведены средние значения.

дартным растворам HNO_3 и KOH , содержащим KNO_3 для создания необходимого значения ионной силы.

Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени [2].

Для нахождения теплового эффекта процесса (1) были измерены теплоты взаимодействия раствора дипептида ($\text{pH}_{\text{исх}} 5.7$), с 0.1 М раствором HNO_3 . В калориметрический стаканчик помещали 40.02 мл минеральной кислоты, в ампулу – точную навеску раствора пептида (концентрация раствора 0.8652 моль/кг раствора). Измерение теплот смешения проводили при значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0, 1.5 (KNO_3) и температуре 298.15 К. В тех же концентрационных и температурных условиях были измерены теплоты разведения пептида в растворе фонового электролита; причем значение pH раствора электролита составляло 5.7. Результаты термохимических опытов по измерению тепловых эффектов процесса (1) представлены в табл. 1.

При определении тепловых эффектов процесса (2) были измерены теплоты взаимодействия водного раствора пептида (концентрация раствора 0.8652 моль/кг раствора) с 0.1 М раствором KOH , а также теплоты разведения раствора пептида в растворах фонового электролита (KNO_3). Полученные величины $\Delta_{\text{mix}}H^I$ и $\Delta_{\text{dil}}H^I$ пептида представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет констант диссоциации и протонирования DL- α -аланил- β -аланина выполнен по программе PH METR [3], в основу работы которой положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений pK с использованием модифицированного алгоритма Хука–Дживса. Критериальная функция имеет вид:

$$F = \sum (\lg [\text{H}^+]_{j, \text{экс}} - \lg [\text{H}^+]_{j, \text{расч}})^2 \rightarrow \min, \quad (3)$$

где $\lg [\text{H}^+]_{j, \text{экс}}$, $\lg [\text{H}^+]_{j, \text{расч}}$ – логарифмы равновесных концентраций H^+ , измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях pK . Расчет равновесных концентраций осуществлялся по методу Бринкли [4]. Рассчитанные таким образом величины pK приведены в табл. 3.

На рис. 1. представлена диаграмма равновесий в водном растворе DL- α -аланил- β -аланина, рассчитанная с использованием определенных нами величин pK . Из диаграммы равновесий видно, тепловые эффекты исследуемых равновесий могут быть определены независимо один от другого.

Тепловой эффект диссоциации частицы H_2L^+ ($\Delta_{\text{dis}}H_{\text{H}_2\text{L}^+}$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{\text{dis}}H_{\text{H}_2\text{L}^+} = -(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)/\alpha_1, \quad (4)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – теплота взаимодействия раствора α -аланил- β -аланина с 0.1 М раствором HNO_3 , $\Delta_{\text{dil}}H$ – теплота разведения раствора пептида в растворе фо-

Таблица 2. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора DL- α -аланил- β -аланина ($c_{\text{исх}} = 0.8652$ моль/кг раствора) с 0.02 М растворами KOH ($\text{pH}_{\text{исх}} 5.4$ – $\text{pH}_{\text{кон}} 11.7$) $T = 298.15$ К

m , г	$-\Delta_{\text{mix}}H^I$	$\Delta_{\text{dil}}H^I$	$-\Delta_{\text{neut}}H$	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^\pm)$
$I = 0.5$				
0.40020	10910	–660	10170	47280 ± 340
0.40040	11230	–610	10290	
0.40055	10620	–700	10380	
	(10920 ± 260)	(-650 ± 120)	(10270 ± 260)	
$I = 1.0$				
0.40005	8430	1030	9640	47920 ± 300
0.40020	8640	1050	9580	
0.40025	8520	980	9470	
	(8540 ± 210)	(1020 ± 100)	(9560 ± 220)	
$I = 1.5$				
0.40000	6520	2560	9090	48750 ± 310
0.40020	6600	2520	9160	
0.40030	6410	2590	8970	
	(6514 ± 200)	(2520 ± 120)	(9070 ± 220)	

Примечание. В скобках приведены средние значения; m – навеска пептида.

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой ионизации DL- α -аланил- β -аланина в водном растворе ($T = 298$ К)

Процесс	$\text{p}K^\circ$	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , Дж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/(моль К)
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{HL}^\pm + \text{H}^+$	3.32 ± 0.05	18.95 ± 0.35	762 ± 150	60.1 ± 1.0
$\text{HL}^\pm = \text{L}^- + \text{H}^+$	8.37 ± 0.03	47.77 ± 0.15	46513 ± 350	4.24 ± 1.4

нового электролита, α_1 – полнота протекания реакции протонирования частицы HL^\pm ($\alpha = 97$ – 98%).

Процесс нейтрализации пептида в водном растворе можно представить уравнением

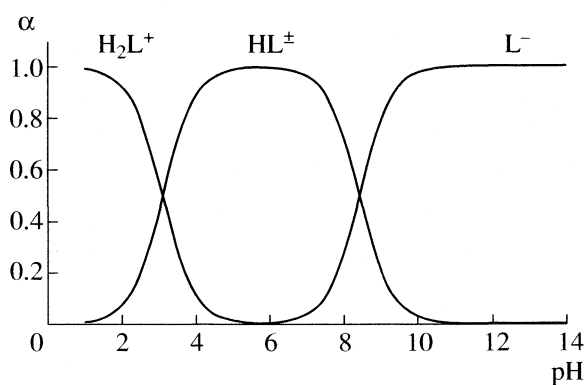
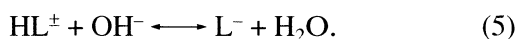


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе DL- α -аланил- β -аланин при 298.15 К и $I = 0.0$.

Тепловой эффект диссоциации бетаинового протона DL- α -аланил- β -аланина ($\Delta_{\text{dis}}H_{\text{HL}^\pm}$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{\text{neut}}H = (\Delta_{\text{mix}}H^I - \Delta_{\text{dil}}H^I)/\alpha_2, \quad (6)$$

$$\Delta_{\text{dis}}H_{\text{HL}^\pm} = \Delta_{\text{neut}}H - \Delta H_w,$$

где $\Delta_{\text{mix}}H^I$ – тепловой эффект смешения раствора пептида с раствором KOH, $\Delta_{\text{dil}}H^I$ – тепловой эффект разведения раствора пептида в растворе фонового электролита, α_2 – полнота протекания процесса (5) 99.9%, ΔH_w – теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Величина ΔH_w для KNO_3 была взята из [5]. Рассчитанные тепловые эффекты ступенчатой диссоциации пептида приведены в табл. 2. Погрешность определена как стандартное отклонение средней величины из трех параллельных опытов.

Тепловые эффекты диссоциации пептида в стандартном растворе найдены экстраполяцией теплот ступенчатой диссоциации DL- α -аланил- β -аланина при фиксированных значениях ионной си-

лы на нулевую ионную силу, по уравнению, предложенному в [6]:

$$\Delta_r H_i - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_r H_i^0 + bI, \quad (7)$$

где $\Delta_r H_i$, $\Delta_r H_i^0$ – изменение энтальпии 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.

Точки в координатах $\Delta_r H - \Delta Z^2 \Psi(I)$ от (I) , удовлетворительно укладывались на прямую (рис. 2). При обработке по методу наименьших квадратов получили теплоты ступенчатой диссоциации пептида при нулевой ионной силе $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+) = -762 \pm 150$ Дж/моль и $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^+) = 46510 \pm 350$ Дж/моль.

Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации DL- α -аланил- β -аланина были рассчитаны на основании результатов прямых калориметрических измерений и наших данных по константам диссоциации пептида; они представлены в табл. 3.

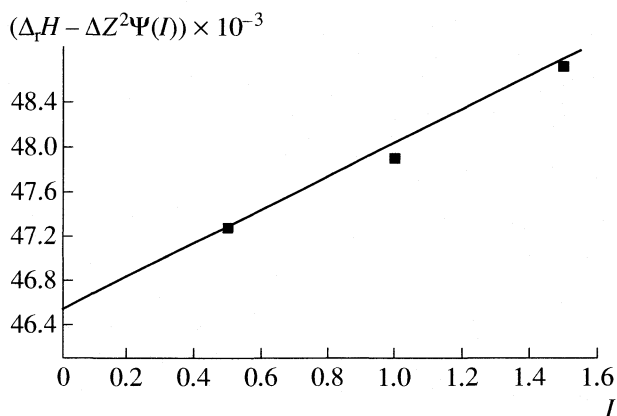


Рис. 2. Определение стандартного теплового эффекта диссоциации DL- α -аланил- β -аланина (частицы HL^\pm) при 298.15 К.

Для анализа данных по термодинамике реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования с биолигандами оказывается полезным подход, основанный на представлениях

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процессов кислотно-основного взаимодействия в растворе β -аланил- β -аланина, α -аланил- α -аланина, α -аланина, α -аланил- β -аланина и их температурнозависимые и независимые составляющие

T, K	pK°	$\Delta_r H^\circ,$ кДж/моль	$-\Delta_r S^\circ,$ Дж/(моль К)	$-A$	$-\Delta_r H_3^\circ,$ кДж/моль	$-\Delta_r H_{\text{H}_3}^\circ,$ кДж/моль	$\Delta_r G_3^\circ,$ кДж/моль
$\text{H}_2\beta\text{-Ala-}\beta\text{-Ala}^+ \longleftrightarrow \text{H}\beta\text{-Ala-}\beta\text{-Ala}^\pm + \text{H}^+$							
288.15	4.02 ± 0.03	3.66	64.5	5800	6.67	10.37	21.49
298.15	4.02 ± 0.02	2.41	68.8		7.98	10.39	22.49
308.15	4.006 ± 0.03	1.10	73.1		9.38	10.36	23.53
$\text{H}\beta\text{-Ala-}\beta\text{-Ala}^\pm \longleftrightarrow \text{H}^+ + \beta\text{-Ala-}\beta\text{-Ala}^-$							
288.15	9.88 ± 0.04	47.10	25.6	3321	4.02	51.78	12.31
298.15	9.59 ± 0.03	47.24	25.1		4,57	51.81	12.87
308.15	9.33 ± 0.03	47.58	24.1		5.06	51.80	13.47
$\text{H}_2\alpha\text{-Ala-}\alpha\text{-Ala}^+ \longleftrightarrow \text{H}\alpha\text{-Ala-}\alpha\text{-Ala}^\pm + \text{H}^+$							
288.15	3.12 ± 0.01	-0.51	61.4	5610	6.46	5.95	20.78
298.15	3.12 ± 0.01	-1.72	65.5		7.73	6.01	21.75
308.15	3.13 ± 0.01	-2.44	67.8		8.92	6.48	22.76
$\text{H}\alpha\text{-Ala-}\alpha\text{-AlaL}^\pm \longleftrightarrow \text{H}^+ + \alpha\text{-Ala-}\alpha\text{-Ala}^-$							
288.15	8.82 ± 0.02	45.69	61.43	2439	2.97	49.22	9.04
298.15	8.54 ± 0.02	45.89	65.49		3.35	49.24	9.46
308.15	8.28 ± 0.02	45.69	67.85		3.84	49.23	9.89
$\text{H}_2\alpha\text{-Ala}^+ \longleftrightarrow \text{H}\alpha\text{-Ala}^\pm + \text{H}^+$							
289.15	2.43 ± 0.04	3.39	35.2	3850	5.4	8.8	15.0
$\text{H}\alpha\text{-Ala}^\pm \longleftrightarrow \text{H}^+ + \alpha\text{-Ala}^-$							
298.15	10.09 ± 0.04	45.54	40.4	4130	6.0	51.5	16.1
$\text{H}_2\alpha\text{-Ala-}\beta\text{-Ala}^+ \longleftrightarrow \text{H}\alpha\text{-Ala-}\beta\text{-Ala}^\pm + \text{H}^+$							
298.15	3.32 ± 0.05	0.76	61.4	5630	7.39	8.15	
$\text{H}\alpha\text{-Ala-}\beta\text{-AlaL}^\pm \longleftrightarrow \text{H}^+ + \alpha\text{-Ala-}\beta\text{-Ala}^-$							
298.15	8.37 ± 0.03	46.51	4.24	2135	2.93	49.44	8.28

Герни, подробно описанный в [7]. Изменение энтальпии можно представить в виде суммы температурно-зависимого ($\Delta_r H_3$) и температурно-независимого ($\Delta_r H_{нз}$) слагаемых

$$\Delta_r H = \Delta_r H_3 + \Delta_r H_{нз}. \quad (8)$$

В работе [7] было предложено разделить протоноакцепторные частицы на две группы в зависимости от величины вклада $\Delta_r H_{нз} = \Delta_r G_{нз}$. Первая группа характеризуется высоким значением данного вклада; сюда относятся все частицы, содержащие аминогруппу. Численные значения вклада $\Delta_r H_{нз} = \Delta_r G_{нз}$ при протонировании частиц этого типа составляет, как правило, 40–50 кДж/моль и больше. Эту группу называют неэлектростатической; значение зависящего от температуры вклада при протонировании частиц этого типа невелико.

У частиц второй группы, протонирование которых происходит через кислород, величина независимого от температуры вклада много меньше и лишь в редких случаях превышает 12 кДж/моль. Примерно такую же величину составляет у частиц этой группы и зависящий от температуры вклад $\Delta_r H_3$. В нашем случае (табл. 4) молекулы дипептидов содержат функциональные группы двух видов, протонирование – NR₂ происходит, очевидно, – как у частиц первой группы ($\Delta_r H_{нз}$ для

β -аланил- β -аланина составляет 51.81 кДж/моль), а протонирование кислородсодержащего фрагмента – как у частиц второй группы ($\Delta_r H_{нз}$ для β -аланил- β -аланина составляет 10.39 кДж/моль).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. С. 235.
2. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиацетарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
3. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
4. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
5. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. Калориметрическое определение теплоты ионизации воды в присутствии различных электролитов. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов, М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
7. Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ. МОДЕЛИ ГРЕБЕНЧАТОЙ
АССОЦИИ С ОТВЕТВЛЕНИЯМИ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ДЛИНЫ

© 2005 г. В. А. Дуров*, М. Н. Артёмов**,**, И. Ю. Шилов*

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

**Университет Чикаго, Иллинойс, США

E-mail: durov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 01.12.2004 г.

Построена модель надмолекулярной структуры жидкости, состоящей из цепочечных и разветвленных гребнеобразных агрегатов с ответвлениями единичной и двойной длины и модель гребнеобразных агрегатов с ответвлениями произвольной длины. Найдены аналитические выражения для концентраций ассоциатов различного состава и строения, а также интегральных и дифференциальных характеристик агрегации. Из интегральных характеристик надмолекулярной структуры жидкости рассмотрены средняя степень ассоциации, длина главной цепи, число и длина ответвлений, число водородных связей, образуемых одной молекулой. Из дифференциальных характеристик структуры жидкости рассмотрены функции распределения молекул по числам образуемых ими водородных связей, распределения ассоциатов по размерам и доля свободных ОН-групп. Получены аналитические выражения для дипольных моментов агрегатов и дипольного фактора корреляции, позволяющие рассчитать диэлектрическую проницаемость жидкости. Исследованы зависимости интегральных и дифференциальных параметров надмолекулярной структуры жидкости, дипольного фактора корреляции и диэлектрической проницаемости от константы линейного роста цепи и константы ветвления в приложении к одноатомным спиртам. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными и результатами компьютерного моделирования.

Развитие моделей надмолекулярной организации и физико-химических свойств жидких систем представляет интерес для разработки новых методов анализа структуры неупорядоченных конденсированных систем, выявления роли дальних корреляций молекул за пределами ближайших координационных сфер и создания фундаментальных основ жидкофазного материаловедения [1–5]. Особый интерес представляют жидкие системы с нековалентными межмолекулярными взаимодействиями типа водородных связей, в которых имеет место образование лабильных надмолекулярных структур различного состава и строения. Развитые в последние годы подходы, опирающиеся на обобщенные квазихимические модели, позволяют дать описание термодинамических, диэлектрических, оптических и кинетических свойств жидкостей и растворов на основе единой модели надмолекулярной организации жидкости [1–5].

Диэлектрическая проницаемость ϵ_s относится к макроскопическим свойствам, весьма чувствительным к структуре жидкости. Поэтому построение и апробация моделей надмолекулярной организации жидких систем связаны в первую очередь с анализом диэлектрической проницаемости ϵ_s и дипольного фактора корреляции g^d , которые

для однокомпонентной жидкости связаны уравнением Онзагера–Кирквуда–Фрелиха [6],

$$\frac{9kT(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)V_m}{4\pi N_A \epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2} = g^d \mu^2, \quad (1)$$

где k – константа Больцмана, T – температура, N_A – число Авогадро, ϵ_∞ – деформационная диэлектрическая проницаемость, V_m – мольный объем, μ – дипольный момент молекулы в вакууме. Уравнение (1) позволяет рассчитать дипольный фактор корреляции из экспериментальных данных. Обобщение уравнения (1) для растворов дано в работе [7]. С другой стороны, дипольный фактор корреляции однокомпонентной жидкости g^d может быть рассчитан на основе модели ее надмолекулярной структуры по уравнению [3, 5, 8]

$$g^d = \frac{1}{\mu^2} \sum_n \frac{c_n}{c^0} \langle M_n^2 \rangle, \quad (2)$$

где суммирование ведется по мономерным молекулам и ассоциатам, которые перечисляются индексом n , c_n – молярная концентрация n -меров, c^0 – общая (брутто) концентрация жидкости в расчете на мономерные единицы, $\langle M_n^2 \rangle$ – средний квадрат дипольного момента n -мера M_n , причем

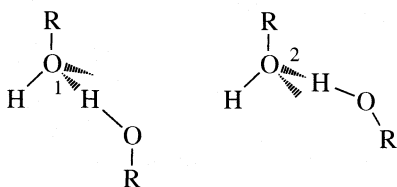


Рис. 1. Два способа образования водородной связи в ассоциатах спиртов. Цифрами 1 и 2 обозначены состояния связи.

усреднение проводится по внутренним степеням свободы ассоциата, в частности, по углам поворота молекул относительно связывающих их водородных связей.

Задача о расчете концентраций ассоциатов и дипольного фактора корреляции индивидуальных жидкостей для модели цепочечной структуры ассоциатов с учетом нескольких возможных способов образования водородных связей в ассоциатах (состояний связей) решена в работах [8, 9]. В работах [9, 10] для ряда n -алканолов была обоснована модель ассоциации с коррелированными состояниями Н-связей в ассоциатах. Обзор результатов развития этой модели и ее приложений к жидкостям с преимущественно цепочечным типом надмолекулярных структур, т.е. одноатомным спиртам, N -монозамещенным амидам и их растворам приведен в [1–5].

Вывод о существовании также и циклических ассоциатов спирта был сделан прежде всего на основании минимума на кривой зависимости дипольного фактора корреляции растворов спиртов в неполярных растворителях от состава раствора [11, 12]. Модели спиртов с учетом цепочечной и циклической ассоциации применялись для описания структуры и свойств растворов тетрагидрометан-метанол [11] и циклогексан-этанол [12]. Показано, что влияние циклических ассоциатов на физико-химические свойства растворов наиболее существенно в разбавленных растворах спиртов.

Наряду с цепочечными и циклическими агрегатами спиртов возможно существование разветвленных надмолекулярных структур за счет образования трех водородных связей одной молекулой спирта благодаря гидроксильному атому водорода и двум неподеленным парам электронов атома кислорода. Экспериментальные методы в настоящее время не позволяют определить доли молекул, образующих различные числа водородных связей, поэтому роль разветвленных структур в спиртах и их растворах оставалась до последнего времени малоисследованной. Оценки долей молекул, образующих различные числа водородных связей, были получены из данных компьютерного моделирования (Монте-Карло и молекулярная динамика) [13–20]. Так, моделирова-

ние жидкого метанола [13–19] показало, что доля молекул, связанных тремя водородными связями, составляет от 6 до 16% при $T \approx 298$ К; для этанола соответствующая величина равна ≈ 4 –5% [14, 20].

В работе [21] была построена модель гребнеобразных ассоциатов с ответвлениями единичной длины в главной цепи и охарактеризованы зависимости структуры и диэлектрических свойств жидкости от параметров модели в приложении к одноатомным спиртам. В дальнейшем для краткости эту модель будем называть моделью 1. Поскольку в компьютерном моделировании метанола [17] наблюдались ассоциаты и с более длинными ответвлениями, в данной работе развиты две новые модели разветвленной ассоциации: модель агрегации с ответвлениями единичной и двойной длины (модель 2) и ответвлениями произвольной длины в главной цепи ассоциата (модель 3). Для определенности модели изложены в приложении к одноатомным спиртам.

Построение модели надмолекулярной структуры включает определение структуры ассоциатов и нахождение выражений для концентраций ассоциатов различного состава и строения и брутто-концентрации жидкости c^0 (уравнение баланса). Это позволяет вычислить интегральные (средние) степень ассоциации \bar{n} , длина главной цепи \bar{L}_C , число ответвлений в ассоциате \bar{N}_B , длина ответвлений \bar{L}_B и дифференциальные (доли молекул f_i , участвующих в образовании i водородных связей, где $i = 0, 1, 2, 3$, доля свободных ОН-групп f_{OH} , функции распределения ассоциатов по размерам) параметры агрегации. Для расчета диэлектрических свойств необходимо нахождение выражений для средних квадратов дипольных моментов ассоциатов $\langle M_n^2 \rangle$ и дипольного фактора корреляции g^d .

Структура ассоциатов и термодинамика ассоциативных равновесий

Образование цепочечных ассоциатов рассматривается как последовательные присоединения молекул спирта друг к другу, начиная с первой молекулы, у которой атом водорода гидроксильной группы не участвует в образовании водородной связи. Водородная связь между любыми двумя молекулами спирта в ассоциате может быть в одном из двух возможных состояний, которые различаются взаимной ориентацией молекул [8] (рис. 1). Поэтому цепочечный ассоциат определяется не только числом молекул n , но и набором индексов l , характеризующим состояния каждой водородной связи: $\{n, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}\}$. Для алканолов показано [8, 9], что состояния связей в линейных цепях этих спиртов одинаковы (коррелированные состояния Н-связей), т.е. каждый линейный

n -мер существует в виде двух изомеров $\{n, 1, 1, \dots, 1\}$ и $\{n, 2, 2, \dots, 2\}$, которые являются зеркальными отражениями (энантиомерами) при соответствующих углах поворота молекул относительно Н-связей (рис. 1). Такие цепочечные ассоциаты будем для краткости обозначать также как $\{n, l\}$, $l = 1, 2$. В [8, 9] рассмотрены и другие модели цепочечной ассоциации спиртов, в частности, модель с некоррелированными, случайно чередующимися состояниями Н-связей; эта модель реализуется в некоторых алициклических и ароматических одноатомных спиртах [1–5].

Образование разветвленных гребнеобразных структур рассматривается как ветвление цепочечных ассоциатов. При этом предполагается, что главную цепь образуют связи, находящиеся в одном и том же состоянии (для определенности, например, “1”), а состояния связей “2” между молекулами в боковых цепях также одинаковы между собой, но отличаются от состояния связей главной цепи. Ответвления разрешены на всех молекулах главной цепи кроме первой и последней, что связано с проблемой перечисления ассоциатов, а также с выбором единственной константы равновесия, описывающей процесс ветвления, для всех молекул главной цепи.

В модели 2 обозначим p -ый структурный изомер ассоциата с длиной главной цепи m , в котором имеется i единичных ответвлений, j двойных ответвлений, с состоянием связей l в главной цепи как $\{m, i, j, p, l\}$, причем $i + j \leq m - 2$; $l = 1, 2$. Такой ассоциат содержит $n = m + i + 2j$ молекул.

Образование ассоциатов описывается следующими константами равновесия: K – константа димеризации мономеров, K' – константа линейного роста цепи, начиная с тримеров, K_B – константа ветвления. Константы равновесия, выраженные через концентрации молекул и агрегатов, определяются выражениями:

$$K = \frac{c_{\{2,l\}}}{c_1^2}, \quad K' = \frac{c_{\{n+1,l\}}}{c_{\{n,l\}}c_1}, \quad n \geq 2, \quad (3)$$

$$K_B = \frac{c_{\{m,i+1,j,r,l\}}}{c_{\{m,i,j,p,l\}}c_1}$$

где c_1 – концентрация мономеров, $c_{\{2,l\}}$ – концентрация димера с состоянием связи $l = 1, 2$ и т.д. Константа ветвления K_B соответствует реакции присоединения мономера к главной цепи и принимается не зависящей от места ответвления, а также от наличия других разветвлений в цепи. Константа дальнейшего роста ответвления принималась равной K' . Концентрационные константы равновесия K, K', K_B (3), используемые для расчета концентраций ассоциатов, связаны с соответствующими термодинамическими константами равновесия K^T, K'^T, K_B^T , выраженными через активности агрегатов, соотношениями, полученными в рамках квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора QCNAS [1–5].

Аналогично, в модели 3 обозначим p -ый структурный изомер ассоциата с длиной главной цепи m , в котором имеется m_1 единичных ответвлений, m_2 двойных ответвлений и т.д. вплоть до m_k ответвлений длины k , с состоянием связей l в главной цепи как $\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, l\}$, причем $m_1 + m_2 + \dots + m_k \leq m - 2$; $l = 1, 2$. Такой ассоциат содержит $n = m + m_1 + 2m_2 + \dots + km_k$ молекул. Константы равновесия K, K', K_B в модели 3 имеют такой же смысл, как и в модели 2, за исключением того, что ответвления не ограничены по длине.

Взаимная ориентация молекул в ассоциатах описывается матрицами перехода между системами координат соседних молекул. Для ассоциатов спиртов матрицы, усредненные по ориентационным параметрам, выписаны в работе [9]:

$$\langle \mathbf{T}^{(1,2)} \rangle = \begin{pmatrix} 0.346 - 0.259\eta_{1,2} \mp 0.551\beta_{1,2} & -0.334 - 0.268\eta_{1,2} \mp 0.571\beta_{1,2} \pm 0.793\eta_{1,2} - 0.373\beta_{1,2} \\ 0.021 - 0.624\eta_{1,2} \pm 0.306\beta_{1,2} & -0.020 - 0.646\eta_{1,2} \pm 0.316\beta_{1,2} \mp 0.440\eta_{1,2} - 0.898\beta_{1,2} \\ \pm 0.630 \pm 0.163\eta_{1,2} + 0.292\beta_{1,2} \mp 0.609 \pm 0.169\eta_{1,2} + 0.302\beta_{1,2} & -0.421\eta_{1,2} \pm 0.235\beta_{1,2} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где $\eta_{1,2}, \beta_{1,2}$ – ориентационные параметры (например, для метанола $\eta_1 = \eta_2 = 0.27, \beta_1 = \beta_2 = 0$), а индексы 1, 2 соответствуют двум состояниям Н-связи. Поскольку разветвление рассматривается как присоединение молекулы к главной цепи, в которой все состояния связей одинаковы, матрицу перехода между системами координат соседних молекул в главной цепи будем обозначать через \mathbf{T} , а матрицу перехода между системами координат молекулы, образующей ветвление, и молеку-

лы, входящей в главную цепь, как \mathbf{T}_B . Соотношение этих матриц может быть представлено как $\mathbf{T}^{(1)} = \mathbf{T}, \mathbf{T}^{(2)} = \mathbf{T}_B$ или $\mathbf{T}^{(2)} = \mathbf{T}, \mathbf{T}^{(1)} = \mathbf{T}_B$.

Интегральные и дифференциальные характеристики гребенчатой ассоциации с ответвлениями единичной и двойной длины

Концентрация агрегата $\{m, i, j, p, l\}$, т.е. p -ого структурного изомера ассоциата, имеющего m

молекул в главной цепи, i единичных и j двойных ответвлений, с состоянием связей l в главной цепи, в соответствии с формулами (3) определяется соотношением

$$c_{\{m, i, j, p, l\}} = c_1(Kc_1)(K'c_1)^{m-2}(K_{\text{в}}c_1)^i(K_{\text{в}}K'c_1^2)^j. \quad (5)$$

В силу сделанных допущений, правая часть уравнения (5) не зависит от индексов p и l и в дальнейшем для определенности будет обозначаться через $c_{\{m, i, j, 1, 1\}}$.

Брутто-концентрация жидкости c^0 определяется соотношением:

$$c^0 = \sum_{n=1}^{\infty} nc_n = c_1 + 2 \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{i=0}^{m-2} \sum_{j=0}^{m-2-i} (m+i+2j) C_{m-2}^{i,j} c_{\{m, i, j, 1, 1\}}, \quad (6)$$

где полиномиальный коэффициент $C_{m-2}^{i,j} = \frac{(m-2)!}{i!j!(m-2-i-j)!}$ [22] учитывает число возможных ассоциатов с различным расположением ответвлений различной длины, а коэффициент 2 перед суммой учитывает два возможных состояния связи в главной цепи. Используя формулу полиномиального разложения [22], получаем:

$$c^0 = c_1 + \frac{2Kc_1^2(2 - K'c_1 + K'^2K_{\text{в}}c_1^3)}{(1 - K'c_1 - K'K_{\text{в}}c_1^2 - K'^2K_{\text{в}}c_1^3)^2}. \quad (7)$$

Для суммарной концентрации мономеров и ассоциатов c_{sum} находим:

$$c_{\text{sum}} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n = c_1 + \frac{2Kc_1^2}{1 - K'c_1 - K'K_{\text{в}}c_1^2 - K'^2K_{\text{в}}c_1^3}. \quad (8)$$

Для концентрации молекул в главных цепях c_{main}^0 , концентрации ответвлений c_{br} , суммарной концентрации молекул, входящих в ответвления c_{br}^0 , имеют место соотношения:

$$c_{\text{main}}^0 = c_1 + \frac{2Kc_1^2(2 - K'c_1 - K'K_{\text{в}}c_1^2 - K'^2K_{\text{в}}c_1^3)}{(1 - K'c_1 - K'K_{\text{в}}c_1^2 - K'^2K_{\text{в}}c_1^3)^2}, \quad (9)$$

$$c_{\text{br}} = \frac{2KK'K_{\text{в}}c_1^4(1 + K'c_1)}{(1 - K'c_1 - K'K_{\text{в}}c_1^2 - K'^2K_{\text{в}}c_1^3)^2}, \quad (10)$$

$$c_{\text{br}}^0 = \frac{2KK'K_{\text{в}}c_1^4(1 + 2K'c_1)}{(1 - K'c_1 - K'K_{\text{в}}c_1^2 - K'^2K_{\text{в}}c_1^3)^2}.$$

Соотношения (7)–(10) дают возможность рассчитать среднюю степень ассоциации \bar{n} , среднюю

длину главной цепи \bar{L}_C , среднее число ответвлений в ассоциате \bar{N}_B и среднюю длину ответвлений \bar{L}_B , определяемых соотношениями:

$$\bar{n} = \frac{c^0}{c_{\text{sum}}}, \quad \bar{L}_C = \frac{c_{\text{main}}^0}{c_{\text{sum}}}, \quad \bar{N}_B = \frac{c_{\text{br}}}{c_{\text{sum}}}, \quad \bar{L}_B = \frac{c_{\text{br}}^0}{c_{\text{br}}}. \quad (11)$$

Найдем дифференциальные характеристики надмолекулярной структуры для данной модели. Доли молекул f_i ($i = 0, 1, 2, 3$), участвующих в образовании i Н-связей, даются соотношениями (12), (13), полученными после ряда преобразований:

$$f_0 = \frac{c_1}{c^0}, \quad f_1 = \frac{2Kc_1^2(2 - 2K'c_1 - K'K_{\text{в}}c_1^2 - K'^2K_{\text{в}}c_1^3)}{c^0(1 - K'c_1 - K'K_{\text{в}}c_1^2 - K'^2K_{\text{в}}c_1^3)^2}, \quad (12)$$

$$f_2 = \frac{2KK'c_1^3(1 + K'K_{\text{в}}c_1^2)}{c^0(1 - K'c_1 - K'K_{\text{в}}c_1^2 - K'^2K_{\text{в}}c_1^3)^2}, \quad (13)$$

$$f_3 = \frac{2KK'K_{\text{в}}c_1^4(1 + K'c_1)}{c^0(1 - K'c_1 - K'K_{\text{в}}c_1^2 - K'^2K_{\text{в}}c_1^3)^2},$$

причем $f_0 + f_1 + f_2 + f_3 = 1$.

Среднее число водородных связей, образуемых одной молекулой жидкости, рассчитывается по формуле

$$n_{\text{НВ}} = f_1 + 2f_2 + 3f_3. \quad (14)$$

Для доли свободных ОН-групп получаем соотношение:

$$f_{\text{ОН}} = \frac{c_{\text{sum}}}{c^0} = \frac{1}{\bar{n}}. \quad (15)$$

Числовая и весовая функции распределения ассоциатов по размерам даются выражениями:

$$f_n = \frac{c_n}{c_{\text{sum}}}, \quad w_n = \frac{nc_n}{c^0}. \quad (16)$$

При этом суммарная концентрация всех n -меров c_n , рассчитывается по формулам

$$c_2 = 2c_{\{2, 1\}}, \quad c_3 = 2c_{\{3, 1\}},$$

$$c_n = 2 \sum_{k=0}^{[(2n-4)/3]} \sum_{i,j} C_{n-2-k}^{i,j} c_{\{n-k, i, j, 1, 1\}}, \quad n \geq 4, \quad (17)$$

где квадратные скобки означают целую часть числа, а второе суммирование проводится по всем целым неотрицательным корням уравнения $i + 2j = k$, совместимым с условием $i + j \leq n - 2 - k$.

Исследуем поведение модели, в которой константа димеризации для простоты полагается равной константе дальнейшего роста цепи: $K = K'$, в за-

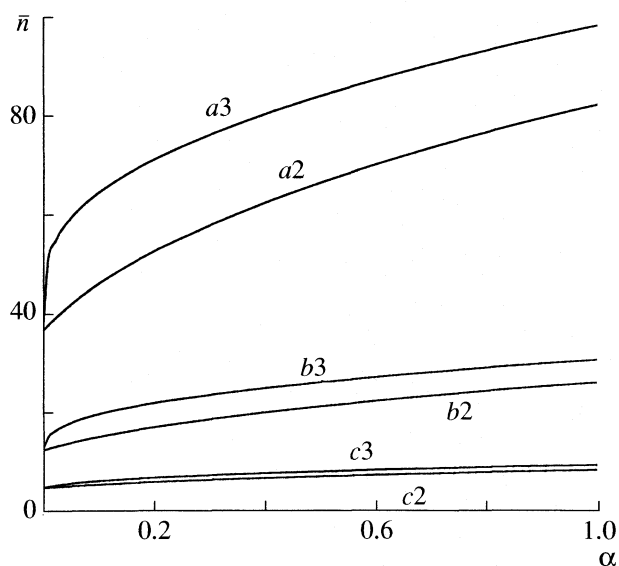


Рис. 2. Зависимости средней степени ассоциации \bar{n} от параметра $\alpha = K_b/K'$, при $K = K' = 100$ (a), 10 (b), 1 (c) в моделях 2 и 3 (2 и 3 соответственно).

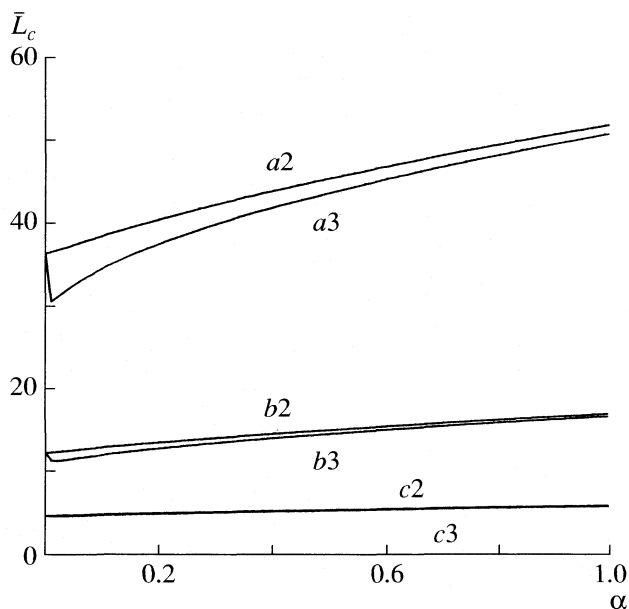


Рис. 3. Зависимости средней длины главной цепи \bar{L}_c от параметра α . Обозначения см. рис. 2.

висимости от параметра $\alpha = K_b/K'$, характеризующего вероятность ветвления. Параметры модели возьмем те же, что и для модели единичных ответвлений [21]: $c^0 = 25$ моль/л, значения констант цепочечной ассоциации $K = 100$ л/моль (a), 10 л/моль (b), 1 л/моль (c). Значение $K = 100$ л/моль приблизительно соответствует метанолу при $T = 300$ К [10].

Расчеты показывают, что средняя степень ассоциации \bar{n} , длина главной цепи \bar{L}_c , число ответвлений в ассоциате \bar{N}_B монотонно увеличиваются с ростом константы K и параметра ветвления α (рис. 2–4). Напротив, средняя длина ответвлений \bar{L}_B , на которую в данной модели наложено ограничение $1 \leq \bar{L}_B \leq 2$, монотонно уменьшается с ростом параметра α (рис. 5).

Увеличение параметра ветвления α приводит к росту функций f_1, f_3 и уменьшению f_0, f_2 . Зависимости f_3 – доли молекул, участвующих в трех связях, от параметра ветвления α при различных значениях константы линейного роста цепи K' приведены на рис. 6. Зависимости f_i для моделей 2 и 1 [21] качественно весьма близки. В то же время, модель 2 дает большие значения степени ассоциации \bar{n} , длины главной цепи \bar{L}_c , числа ответвлений \bar{N}_B и их длины \bar{L}_B , и соответственно меньшие значения доли свободных ОН-групп f_{OH} при тех же значениях параметра ветвления α .

Полагая на основании данных численного эксперимента [13–19], что $f_3 = 10\%$, получаем при $K = 100$ л/моль значение параметра ветвления $\alpha = 0.09$, что существенно ниже значения $\alpha = 0.16$,

найденного для модели с единичными ответвлениями [21].

Распределение молекул, образующих 0, 1, 2, 3 водородных связей, при $\alpha = 0.09$ и $K = 100$ качественно соответствует результатам компьютерного моделирования (рис. 7). При этом доля мономеров $f_0 = 0.034\%$, рассчитанная по модели 2, существенно ниже оценок этой величины в компьютерном моделировании, например $f_0 = 1.8\%$ [14]. В свою очередь, средняя степень ассоциации, рассчитанная по модели 2 ($\bar{n} = 45$), значительно превышает степень агрегации, наблюдаемую в численном эксперименте, которая составляет 5–16 [13, 16–19]. Основная причина этого расхождения связана, вероятно, с недостаточным размером основной ячейки моделирования [17].

При $\alpha = 0.09$ и $K = 100$ доля свободных ОН-групп $f_{OH} = 2.2\%$, что согласуется с данными ИК-спектроскопии: $f_{OH} = 2\text{--}3.4\%$ при $T = 293$ К [23]. В свою очередь, среднее число водородных связей $n_{HB} = 1.96$ согласуется с рентгенодифракционными данными [24–26], согласно которым координационное число молекулы метанола при комнатной температуре, оцененное из площади пика, отвечающего водородной связи $O\cdots O$, лежит в интервале 1.8–2.

При значении $\alpha = 0.09$ и $K = 100$ средний ассоциат содержит 45 молекул, имеет главную цепь длиной 38 молекул, на которой расположено в среднем 4.5 ответвлений по 1.5 молекулы.

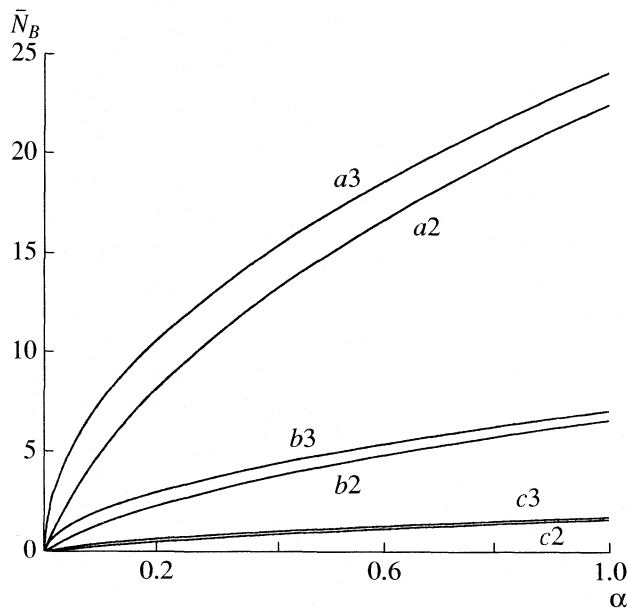


Рис. 4. Зависимости среднего числа ответвлений \bar{N}_B от параметра α . Обозначения см. рис. 2.

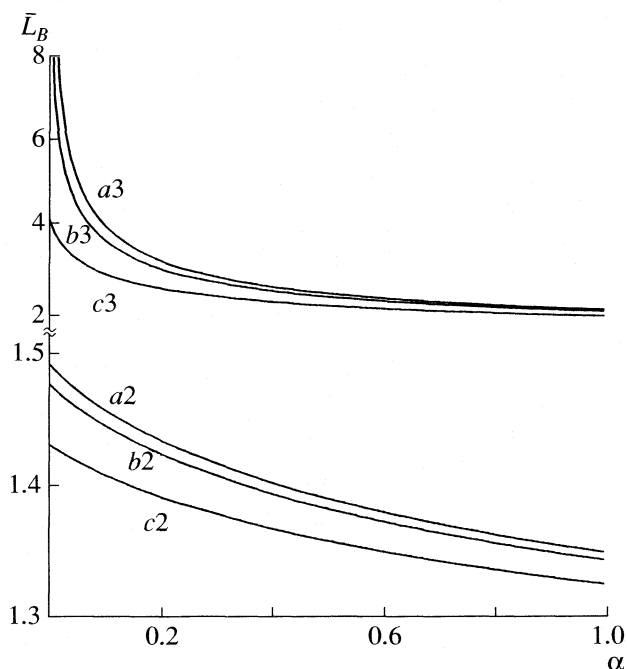


Рис. 5. Зависимости средней длины ответвлений \bar{L}_B от параметра α . Обозначения см. рис. 2.

Диэлектрические свойства жидкости, содержащей гребнеобразные ассоциаты с ответвлениями единичной и двойной длины

Для дипольного фактора корреляции g^d (2) имеем:

$$g^d = \frac{c_1}{c} + \frac{1}{\mu^2 c^0} \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{i=0}^{m-2} \sum_{j=0}^{m-2-j} \sum_{p=1}^{C_{m-2}^{i,j}} \sum_{l=1}^2 c_{\{m,i,j,p,l\}} \langle M_{\{m,i,j,p,l\}}^2 \rangle = \tag{18}$$

$$= \frac{c_1}{c} + \frac{2}{\mu^2 c^0} \sum_{m=2}^{\infty} c_{\{m,1\}} \sum_{i=0}^{m-2} \sum_{j=0}^{m-2-j} \sum_{p=1}^{C_{m-2}^{i,j}} \frac{c_{\{m,i,j,p,1\}}}{c_{\{m,1\}}} \langle M_{\{m,i,j,p,1\}}^2 \rangle,$$

где $c_{\{m,i,j,p,l\}}$ – концентрация агрегата $\{m, i, j, p, l\}$, $\langle M_{\{m,i,j,p,l\}}^2 \rangle$ его средний квадрат дипольного момента, $c_{\{m,1\}}$ концентрация линейных ассоциатов длины m . Учитывая соотношение $\frac{c_{\{m,i,j,p,1\}}}{c_{\{m,1\}}} = (K_B c_1)^i (K_B K' c_1^2)^j$, разобьем сумму по i, j в формуле (18) на три части:

$$\sum_{i=0}^{m-2} \sum_{j=0}^{m-2-j} \sum_{p=1}^{C_{m-2}^{i,j}} \frac{c_{\{m,i,j,p,1\}}}{c_{\{m,1\}}} \langle M_{\{m,i,j,p,1\}}^2 \rangle = \tag{19}$$

$$= A_2(m) + B_2(m) + C_2(m),$$

где

$$A_2(m) = \sum_{i=0}^{m-2} \sum_{j=0}^{m-2-i} C_{m-2}^{i,j} (K_B c_1)^i (K_B K' c_1^2)^j \times \tag{20}$$

$$\times (\langle M_{\{m,1\}}^2 \rangle + i \mu^2 + j \langle M_{\{2,2\}}^2 \rangle),$$

$$B_2(m) = 2(K_B c_1) \left(\sum_{i=0}^{m-3} \sum_{j=0}^{m-3-i} C_{m-3}^{i,j} (K_B c_1)^i (K_B K' c_1^2)^j \right) \times$$

$$\times \sum_{s=2}^{m-1} \langle \tilde{M}_{\{m,1\}} \mathbf{T}^{s-1} \mathbf{T}_B \boldsymbol{\mu} \rangle + \tag{21}$$

$$+ 2(K_B K' c_1^2) \left(\sum_{i=0}^{m-3} \sum_{j=0}^{m-3-i} C_{m-3}^{i,j} (K_B c_1)^i (K_B K' c_1^2)^j \right) \times$$

$$\times \sum_{s=2}^{m-1} \langle \tilde{M}_{\{m,1\}} \mathbf{T}^{s-1} \mathbf{T}_B M_{\{2,2\}} \rangle,$$

$$C_2(m) = 2(K_B c_1)^2 \left(\sum_{i=0}^{m-4} \sum_{j=0}^{m-4-i} C_{m-4}^{i,j} (K_B c_1)^i (K_B K' c_1^2)^j \right) \times$$

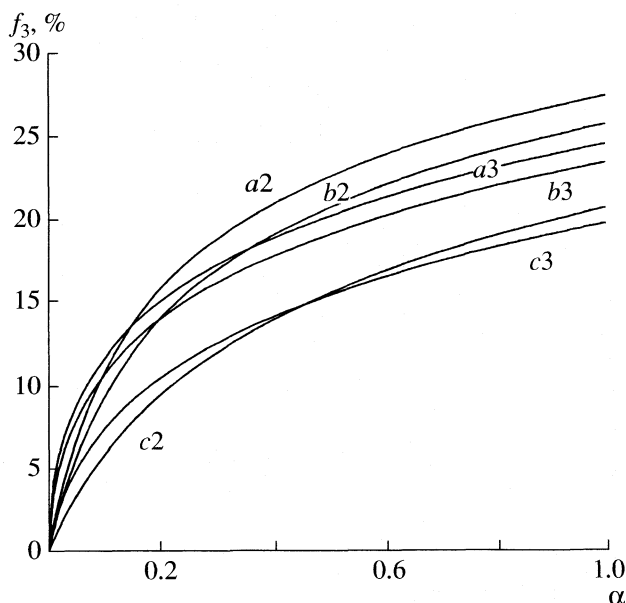


Рис. 6. Зависимости доли молекул с тремя водородными связями f_3 от параметра α . Обозначения см. рис. 2.

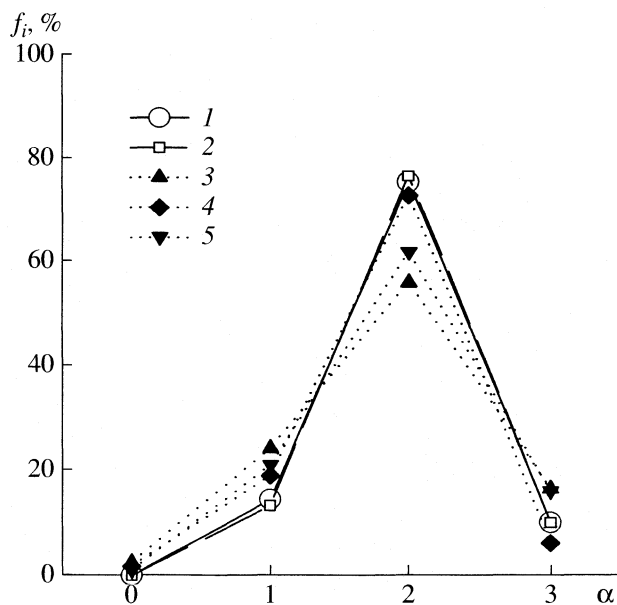


Рис. 7. Распределение молекул метанола по числу образуемых водородных связей f_i ($i = 0, 1, 2, 3$). 1 – расчет по модели 2 при $K = K' = 100$, $\alpha = 0.09$; 2 – расчет по модели 3 при $K = K' = 100$, $\alpha = 0.07$; 3 [13], 4 [14], 5 [15] – оценки по данным компьютерного моделирования. Точки соединены для удобства восприятия.

$$\begin{aligned}
 & \times \sum_{2 \leq s < t \leq m-1} \tilde{\mu} \langle \tilde{\mathbf{T}}_B \mathbf{T}^{t-s} \mathbf{T}_B \rangle \mu + \\
 & + 2(K_B K' c_1^2)^2 \left(\sum_{i=0}^{m-4} \sum_{j=0}^{m-4-i} C_{m-4}^{i,j} (K_B c_1)^i (K_B K' c_1^2)^j \right) \times \\
 & \times \sum_{2 \leq s < t \leq m-1} \tilde{\mathbf{M}}_{\{2,2\}} \langle \tilde{\mathbf{T}}_B \mathbf{T}^{t-s} \mathbf{T}_B \rangle \mathbf{M}_{\{2,2\}} + 2(K_B c_1) \times \\
 & \times (K_B K' c_1^2) \left(\sum_{i=0}^{m-4} \sum_{j=0}^{m-4-i} C_{m-4}^{i,j} (K_B c_1)^i (K_B K' c_1^2)^j \right) \times \\
 & \times \sum_{2 \leq s < t \leq m-1} \tilde{\mathbf{M}}_{\{2,2\}} \langle \tilde{\mathbf{T}}_B \mathbf{T}^{t-s} \mathbf{T}_B \rangle \mu + 2(K_B c_1) \times \\
 & \times (K_B K' c_1^2) \left(\sum_{i=0}^{m-4} \sum_{j=0}^{m-4-i} C_{m-4}^{i,j} (K_B c_1)^i (K_B K' c_1^2)^j \right) \times \\
 & \times \sum_{2 \leq s < t \leq m-1} \tilde{\mu} \langle \tilde{\mathbf{T}}_B \mathbf{T}^{t-s} \mathbf{T}_B \rangle \mathbf{M}_{\{2,2\}}.
 \end{aligned} \tag{22}$$

В формулах (20)–(22) $\mathbf{M}_{\{2,2\}} = \mu + \mathbf{T}_B \mu$ – дипольный момент двойного ответвления, знак тильда (\sim) означает операцию транспонирования матриц, а индекс 2 в $A_2(m)$, $B_2(m)$ и $C_2(m)$ обозначает рассматриваемую здесь модель надмолекулярной агрегации, т.е. модель 2.

Физический смысл вкладов $A_2(m)$, $B_2(m)$ и $C_2(m)$ аналогичен смыслу соответствующего разбиения

в модели 1 [21]. Слагаемое $A_2(m)$ определяет вклад в дипольный фактор корреляции, обусловленный корреляциями диполей молекул внутри главной цепи и внутри ответвлений. Слагаемое $B_2(m)$ выражает вклад корреляций между диполями главной цепи и диполями ответвлений. Наконец, слагаемое $C_2(m)$ отражает корреляции между диполями различных ответвлений.

В итоге получаем:

$$g^d = g_{A,2} + g_{B,2} + g_{C,2}. \tag{23}$$

Найдем вклады в фактор корреляции (23). Имеем:

$$g_{A,2} = \frac{c_1}{c} + \frac{2}{\mu^2 c} \sum_{m=2}^{\infty} c_{\{m,1\}} A_2(m), \tag{24}$$

Преобразуя выражение (24), находим:

$$\begin{aligned}
 g_{A,2} = & 1 + \\
 & + \frac{4Kc_1^2}{\mu^2 c^0 (1 - K'c_1 - K'K_B c_1^2 - K'^2 K_B c_1^3)^2} \tilde{\mu} \langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W}_2 \mu + \\
 & + \frac{4KK'^2 K_B c_1^5}{\mu^2 c^0 (1 - K'c_1 - K'K_B c_1^2 - K'^2 K_B c_1^3)^2} \tilde{\mu} \langle \mathbf{T}_B \rangle \mu,
 \end{aligned} \tag{25}$$

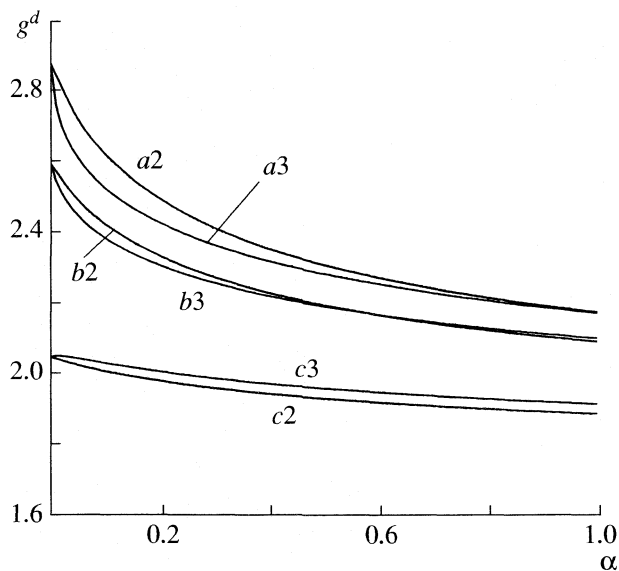


Рис. 8. Зависимости фактора корреляции g^d от параметра α . Обозначения см. рис. 2.

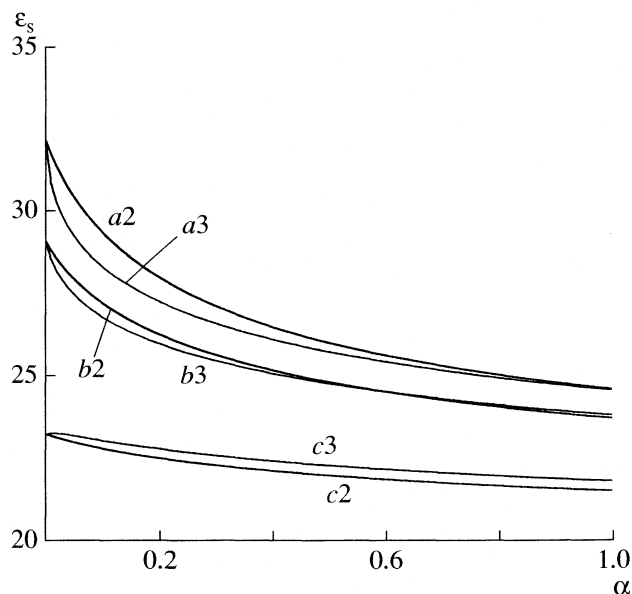


Рис. 9. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_s от параметра α . Обозначения см. рис. 2.

где $\mathbf{W}_2 = [\mathbf{E}_3 - K'c_1(1 + K_b c_1 + K_b K' c_1^2) \langle \mathbf{T} \rangle]^{-1}$.

Для слагаемого $g_{B,2}$ имеем:

$$g_{B,2} = \frac{2}{\mu^2 c^0} \sum_{m=3}^{\infty} c_{\{m,1\}} B_2(m). \quad (26)$$

После преобразований получаем:

$$g_{B,2} = \frac{4KK'K_b c_1^4 (1 + K'c_1)}{\mu^2 c^0 (1 - K'c_1 - K'K_b c_1^2 - K'^2 K_b c_1^3)^2} \times \\ \times \tilde{\mu}(\langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W}_2 + \tilde{\mathbf{W}}_2 \langle \tilde{\mathbf{T}} \rangle + \mathbf{E}_3) \langle \mathbf{T}_b \rangle \mu + \\ + \frac{4KK'^2 K_b c_1^5}{\mu^2 c^0 (1 - K'c_1 - K'K_b c_1^2 - K'^2 K_b c_1^3)^2} \times \\ \times \tilde{\mu}(\langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W}_2 + \tilde{\mathbf{W}}_2 \langle \tilde{\mathbf{T}} \rangle + \mathbf{E}_3) \langle \mathbf{T}_b \rangle^2 \mu, \quad (27)$$

где \mathbf{E}_3 – единичная матрица третьего порядка.

Наконец, для третьего слагаемого $g_{C,2}$ получаем:

$$g_{C,2} = \frac{4KK'^2 K_b c_1^6}{\mu^2 c^0 (1 - K'c_1 - K'K_b c_1^2 - K'^2 K_b c_1^3)^2} \times \\ \times \mu \langle \tilde{\mathbf{T}}_b \rangle [(1 + K'c_1)^2 \langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W}_2 + \\ + (K'^2 c_1^2 + K'c_1) \langle \tilde{\mathbf{T}}_b \rangle \langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W}_2 + \\ + (K'c_1 + K'^2 c_1^2) \langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W}_2 \langle \mathbf{T}_b \rangle + \\ + K'^2 c_1^2 \langle \tilde{\mathbf{T}}_b \rangle \langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W}_2 \langle \mathbf{T}_b \rangle] \langle \mathbf{T}_b \rangle \mu. \quad (28)$$

Таким образом, уравнения (23)–(28) определяют фактор корреляции для модели ассоциатов произвольной длины с единичными и двойными ответвлениями в главной цепи.

На рис. 8 показана зависимость дипольного фактора корреляции g^d от параметра ветвления α при разных значениях константы K . Увеличение параметра α приводит к уменьшению фактора корреляции, причем значения фактора корреляции в основном определяются первым членом в уравнении (23), т.е. корреляциями дипольных моментов внутри главной цепи и внутри ответвлений. По сравнению с моделью 1 [21], модель 2 предсказывает более быстрое уменьшение фактора корреляции с ростом α .

Из дипольного фактора корреляции g^d с помощью соотношения (1) была рассчитана диэлектрическая проницаемость ϵ_s . В расчетах использовались параметры $T = 298$ К, $\epsilon_\infty = 1.96$, $V_m = 40.73$ мл/моль, $\mu = 1.66$ Д [11]. На рис. 9 показана зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_s от параметра α . Для жидкости, состоящей из неразветвленных ассоциатов (т.е. при значении $\alpha = 0$), значение диэлектрической проницаемости $\epsilon_s = 32.2$ при $K = 100$. Соответственно, при $\alpha = 0.09$ и $K = 100$ значение $\epsilon_s = 29.6$, при экспериментальном значении $\epsilon_s = 32.7$ [27].

Интегральные и дифференциальные характеристики гребенчатой ассоциации с ответвлениями произвольной длины

Концентрация агрегата $\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, l\}$, т.е. p -ого структурного изомера ассоциата с длиной главной цепи m , в котором имеется m_1 еди-

ничных ответвлений, m_2 двойных ответвлений и т. д. до m_k ответвлений длины k , и состоянием связей l в главной цепи определяется соотношением:

$$C_{\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, l\}} = c_1(Kc_1)(K'c_1)^{m-2} \prod_{i=1}^k [K_B c_1 (K'c_1)^{i-1}]^{m_i} \quad (29)$$

В силу сделанных допущений, правая часть уравнения (29) не зависит от индексов p и l и в дальнейшем для определенности будет обозначаться через $c\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, 1, 1\}$.

Брутто-концентрация жидкости c^0 определяется соотношением:

$$c^0 = c_1 + 2 \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{m_0, m_1, m_2, \dots, m_k} \left(m + \sum_{i=1}^k im_i \right) \times C_{m-2}(m_0, m_1, m_2, \dots, m_k) c_{\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, 1, 1\}} \quad (30)$$

Полиномиальный коэффициент $C_{m-2}(m_0, m_1, m_2, \dots, m_k) = (m-2)!/[m_0!m_1!m_2!\dots m_k!]$, где $m_0 = m-2-m_1-m_2-\dots-m_k$ [22], учитывает число возможных ассоциатов с различным расположением ответвлений различной длины, а коэффициент 2 перед суммой учитывает два возможных состояния связи в главной цепи. После суммирования по числам $m_0, m_1, m_2, \dots, m_k$ в уравнении (30) выполняется предельный переход $k \rightarrow \infty$, необходимый для учета ответвлений произвольной длины.

Используя формулу полиномиального разложения [22] и выполняя дальнейшее суммирование в (30), получаем:

$$c^0 = c_1 + 2Kc_1^2 \times \left(2 - K'c_1 + \frac{K^2 K_B c_1^3}{(1 - K'c_1)^2} \right) / \left(1 - K'c_1 - \frac{K' K_B c_1^2}{1 - K'c_1} \right)^2 \quad (31)$$

Для суммарной концентрации мономеров и ассоциатов c_{sum} аналогично находим:

$$c_{\text{sum}} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n = c_1 + \frac{2Kc_1^2}{1 - K'c_1 - K'K_B c_1^2 / (1 - K'c_1)} \quad (32)$$

Для концентрации молекул в главных цепях c_{main}^0 , концентрации ответвлений c_{br} , суммарной

концентрации молекул, входящих в ответвления c_{br}^0 , имеют место соотношения:

$$c_{\text{main}}^0 = c_1 + \frac{2Kc_1^2(2 - K'c_1 - K'K_B c_1^2 / (1 - K'c_1))}{(1 - K'c_1 - K'K_B c_1^2 / (1 - K'c_1))^2} \quad (33)$$

$$c_{\text{br}} = \frac{2KK'K_B c_1^4}{(1 - K'c_1)(1 - K'c_1 - K'K_B c_1^2 / (1 - K'c_1))^2} \quad (34)$$

$$c_{\text{br}}^0 = \frac{2KK'K_B c_1^4}{(1 - K'c_1)^2(1 - K'c_1 - K'K_B c_1^2 / (1 - K'c_1))^2}$$

Соотношения (31)–(34) дают возможность рассчитать по формулам (11) среднюю степень ассоциации \bar{n} , длину главной цепи \bar{L}_C , число ответвлений в ассоциате \bar{N}_B и длину ответвлений \bar{L}_B .

Найдем дифференциальные характеристики надмолекулярной структуры для данной модели. Доли молекул f_i ($i = 0, 1, 2, 3$), участвующих в образовании i Н-связей, даются соотношениями:

$$f_0 = c_1/c^0, \quad f_1 = \frac{2Kc_1^2(2 - 2K'c_1 - K'K_B c_1^2 / (1 - K'c_1))}{c^0(1 - K'c_1 - K'K_B c_1^2 / (1 - K'c_1))^2} \quad (35)$$

$$f_2 = \frac{2KK'c_1^3(1 + K'K_B c_1^2 / (1 - K'c_1)^2)}{c^0(1 - K'c_1 - K'K_B c_1^2 / (1 - K'c_1))^2} \quad (36)$$

$$f_3 = \frac{2KK'K_B c_1^4}{c^0(1 - K'c_1)(1 - K'c_1 - K'K_B c_1^2 / (1 - K'c_1))^2}$$

Среднее число водородных связей, образуемых одной молекулой жидкости, доля свободных ОН-групп рассчитываются по формулам (14), (15) соответственно. Числовая и весовая функции распределения ассоциатов по размерам даются формулами (16). При этом суммарная концентрация всех n -меров, c_n ($n \geq 2$), рассчитывается по формулам

$$c_2 = 2c_{\{2,1\}}, \quad c_3 = 2c_{\{3,1\}}, \quad c_n = 2c_{\{n,1\}} + 2 \sum_{k=1}^{n-3} \sum_{m_0, m_1, m_2, \dots, m_k} C_{n-2-k}(m_0, m_1, m_2, \dots, m_k) c_{\{n-k, m_1, m_2, \dots, m_k, 1, 1\}}, \quad n \geq 4, \quad (37)$$

где второе суммирование проводится по всем целым неотрицательным решениям системы уравнений

$$\begin{cases} m_1 + 2m_2 + \dots + km_k = k \\ m_0 + m_1 + m_2 + \dots + m_k = n - 2 - k. \end{cases} \quad (38)$$

Исследуем поведение модели ассоциированной жидкости, в которой константа димеризации полагается равной константе дальнейшего роста цепи: $K = K'$, в зависимости от параметра $\alpha = K_B/K'$, характеризующего вероятность ответвлений в главной цепи. Параметры модели возьмем те же, что и для моделей 1 [21] и 2: $c^0 = 25$ моль/л, значения констант цепочечной ассоциации $K = 100$ л/моль (а), 10 л/моль (b), 1 л/моль (с).

Результаты расчетов показаны на рис. 2–7. Средние степень ассоциации \bar{n} и число ответвлений в ассоциате \bar{N}_B монотонно увеличиваются с ростом константы K и параметра α (рис. 2, 4), а средняя длина главной цепи \bar{L}_C проходит через минимум (рис. 3). Этот минимум объясняется тем, что при небольших значениях параметра α ($\alpha \leq 0.01$) концентрация молекул в главных цепях c_{main}^0 уменьшается быстрее суммарной концентрации ассоциатов c_{sum} . Это происходит из-за того, что после появления ответвления дальнейший рост главной цепи и цепи ответвления управляется одной и той же константой K' ; поэтому наряду с ассоциатами с относительно длинной главной цепью, но более короткой боковой, возможно появление ассоциатов с обратным соотношением длин главной и боковой цепей. При дальнейшем росте параметра α возникает больше ответвлений в главной цепи, что приводит к удлинению главной цепи и переходу молекул из небольшого числа длинных ответвлений в более многочисленные, но более короткие ответвления. В результате уменьшение концентрации c_{main}^0 приостанавливается, средняя длина главной цепи \bar{L}_C увеличивается, а средняя длина ответвлений \bar{L}_B монотонно уменьшается с ростом параметра α (рис. 5). При $\alpha \rightarrow 0$ величина \bar{L}_B приближается к соответствующим значениям степени ассоциации \bar{n} .

Увеличение параметра разветвления α приводит к росту функции f_3 , уменьшению f_0, f_2 , а величина f_1 в зависимости от значения константы K может либо монотонно увеличиваться, либо проходить через минимум. Зависимости f_3 – доли молекул, участвующих в трех связях, от параметра α при различных значениях параметров модели приведены на рис. 6. Характер зависимостей величин f_i для моделей 1 [21], 2 и 3 качественно весьма близок. В то же время, модель 3 дает значительно большую степень ассоциации \bar{n} , число ответвлений \bar{N}_B и их длину \bar{L}_B , но, соответственно, меньшую долю свободных ОН-групп $f_{\text{ОН}}$ при тех же значениях параметра ветвления α .

Полагая, что $f_3 = 10\%$, получаем при $K = 100$ л/моль значение параметра ветвления $\alpha = 0.07$, что закономерно ниже значения $\alpha = 0.16$, найденного для модели с единичными ответвлениями [21] и $\alpha = 0.09$ для модели с единичными и двойными ответвлениями.

Распределение молекул, образующих 0, 1, 2, 3 водородных связей, при $\alpha = 0.07$ и $K = 100$ близко к распределению для модели 2 и качественно соответствует результатам компьютерного моделирования (рис. 7).

При значении $\alpha = 0.07$ и $K = 100$ доля свободных ОН-групп $f_{\text{ОН}} = 1.6\%$, что близко к данным ИК-спектроскопии [23], а среднее число водородных связей $n_{\text{НВ}} = 1.97$ согласуется с рентгенодифракционными данными [24–26] (см. выше).

При значении $\alpha = 0.07$ и $K = 100$ средний ассоциат содержит ~60 молекул, имеет главную цепь длиной 33 молекулы, на которой расположено в среднем 6 ответвлений, включающих в среднем четыре–пять молекул.

Диэлектрические свойства жидкости, содержащей гребнеобразные ассоциаты с ответвлениями произвольной длины

Для дипольного фактора корреляции g^d (2) имеем:

$$\begin{aligned} g^d &= \frac{c_1}{c^0} + \frac{1}{\mu^2 c^0} \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{m_0, m_1, m_2, \dots, m_k} C_{m-2}(m_0, m_1, m_2, \dots, m_k) \sum_{p=1}^2 \sum_{l=1}^2 C_{\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, l\}} \langle M_{\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, l\}}^2 \rangle = \\ &= \frac{c_1}{c^0} + \frac{2}{\mu^2 c^0} \sum_{m=2}^{\infty} C_{\{m, 1\}} \sum_{m_0, m_1, m_2, \dots, m_k} C_{m-2}(m_0, m_1, m_2, \dots, m_k) \sum_{p=1}^2 \frac{C_{\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, 1\}}}{C_{\{m, 1\}}} \langle M_{\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, 1\}}^2 \rangle, \end{aligned} \quad (39)$$

где $\langle M_{\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, l\}}^2 \rangle$ есть средний квадрат дипольного момента агрегата $\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, l\}$. Аналогично уравнению (30), после суммирования

по числам $m_0, m_1, m_2, \dots, m_k$ в формуле (39) выполняется предельный переход $k \rightarrow \infty$ для учета ответвлений произвольной длины.

Учитывая соотношение $\frac{C_{\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, 1\}}}{C_{\{m, 1\}}} = \sum_{m_0, m_1, m_2, \dots, m_k}^{C_{m-2(m_0, m_1, m_2, \dots, m_k)}} \sum_{p=1} \frac{C_{\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, 1\}}}{C_{\{m, 1\}}} \times \langle M_{\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, 1\}}^2 \rangle = A_3(m) + B_3(m) + C_3(m)$, разобьем сумму по числам $m_0, m_1, m_2, \dots, m_k$ в формуле (39) на три части: где

$$A_3(m) = \left[m \left(1 + \frac{K_B c_1}{1 - K' c_1} \right)^{m-2} + (m-2) \left(1 + \frac{K_B c_1}{1 - K' c_1} \right)^{m-3} \frac{K_B c_1}{(1 - K' c_1)^2} \right] \mu^2 + 2 \left(1 + \frac{K_B c_1}{1 - K' c_1} \right)^{m-2} \tilde{\mu} [m \langle \mathbf{T} \rangle (\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-1} - \langle \mathbf{T} \rangle (\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle)^m (\mathbf{E}_3 - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-2}] \mu + 2(m-2) \left(1 + \frac{K_B c_1}{1 - K' c_1} \right)^{m-3} \frac{K' K_B c_1^2}{(1 - K' c_1)^2} \tilde{\mu} [\langle \mathbf{T}_B \rangle (\mathbf{E}_3 - K' c_1 \langle \mathbf{T}_B \rangle)^{-1}] \mu, \tag{41}$$

$$B_3(m) = 2(K_B c_1) \left[1 + K_B c_1 \sum_{k=0}^{\infty} (K' c_1)^k \right] \sum_{s=2}^{m-3m-1} \left\langle \tilde{\mathbf{M}}_{\{m, 1\}} \mathbf{T}^{s-1} \mathbf{T}_B \left(\sum_{k=1}^{\infty} (K' c_1)^{k-1} \mathbf{M}_{\{k, 2\}} \right) \right\rangle, \tag{42}$$

$$C_3(m) = 2(K_B c_1)^2 \left[1 + K_B c_1 \sum_{k=0}^{\infty} (K' c_1)^k \right]^{m-4} \times \sum_{2 \leq s < t \leq n-1} \left\langle \left(\sum_{k=1}^{\infty} (K' c_1)^{k-1} \tilde{\mathbf{M}}_{\{k, 2\}} \right) \tilde{\mathbf{T}}_B \mathbf{T}^{t-s} \mathbf{T}_B \left(\sum_{k=1}^{\infty} (K' c_1)^{k-1} \mathbf{M}_{\{k, 2\}} \right) \right\rangle. \tag{43}$$

В формулах (40)–(43) $\mathbf{M}_{\{k, 2\}} = \sum_{j=1}^k \langle \mathbf{T}_B \rangle^{j-1} \mu$ – дипольный момент ответвления длины k , а индекс 3 в обозначениях $A_3(m)$, $B_3(m)$ и $C_3(m)$ обозначает рассматриваемую здесь модель надмолекулярной агрегации. Физический смысл вкладов $A_3(m)$, $B_3(m)$ и $C_3(m)$ аналогичен смыслу соответствующего разбиения в моделях 1 [21] и 2 (см. выше).

В итоге, фактор корреляции g^d для этой модели можно разбить на три слагаемых:

$$g^d = g_{A,3} + g_{B,3} + g_{C,3}. \tag{44}$$

Найдем вклады в фактор корреляции g^d (44). Имеем:

$$g_{A,3} = \frac{c_1}{c} + \frac{2}{\mu^2 c^0} \sum_{m=2}^{\infty} c_{\{m, 1\}} A_3(m). \tag{45}$$

После преобразований находим:

$$g_{A,3} = 1 + \frac{4Kc_1^2}{\mu^2 c^0 \left(1 - K'c_1 - \frac{K'K_B c_1^2}{1 - K'c_1} \right)^2} \tilde{\mu} \langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W}_3 \mu + \frac{4KK^2 K_B c_1^5}{\mu^2 c^0 \left(1 - K'c_1 - \frac{K'K_B c_1^2}{1 - K'c_1} \right)^2 (1 - K'c_1)^2} \tilde{\mu} \langle \mathbf{T}_B \rangle \mathbf{W}_0 \mu, \tag{46}$$

где

$$\mathbf{W}_3 = \left[\mathbf{E}_3 - K'c_1 \left(1 + \frac{K_B c_1}{1 - K'c_1} \right) \langle \mathbf{T} \rangle \right]^{-1},$$

$$\mathbf{W}_0 = (\mathbf{E}_3 - K'c_1 \langle \mathbf{T}_B \rangle)^{-1}.$$

Для слагаемого $g_{B,3}$ имеем:

$$g_{B,3} = \frac{2}{\mu^2 c^0} \sum_{m=3}^{\infty} c_{\{m, 1\}} B_3(m). \tag{47}$$

После преобразований получаем:

$$g_{B,3} = \frac{4KK'c_1^3}{\mu^2 c_0 \left(1 - K'c_1 - \frac{K'K_B c_1^2}{1 - K'c_1}\right)^2} \frac{K_B c_1}{1 - K'c_1} \times \quad (48)$$

$$\times \tilde{\mu}(\langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W}_3 + \tilde{\mathbf{W}}_3 \langle \tilde{\mathbf{T}} \rangle + \mathbf{E}_3) \langle \mathbf{T}_B \rangle \mathbf{W}_0 \mu.$$

Наконец, для третьего слагаемого $g_{C,3}$ имеем:

$$g_{C,3} = \frac{2}{\mu^2 c_0} \sum_{m=4}^{\infty} c_{\{m,1\}} C_3(m). \quad (49)$$

После преобразований получаем:

$$g_{C,3} = \frac{4KK'^2 c_1^4}{\mu^2 c_0 (1 - K'c_1 - K'K_B c_1^2 / (1 - K'c_1))^2} \times \quad (50)$$

$$\times \left(\frac{K_B c_1}{1 - K'c_1}\right)^2 \tilde{\mu} \tilde{\mathbf{W}}_0 \langle \tilde{\mathbf{T}}_B \rangle \langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W}_3 \langle \mathbf{T}_B \rangle \mathbf{W}_0 \mu.$$

Таким образом, уравнения (44)–(50) определяют фактор корреляции g^d в модели ассоциатов с произвольной длиной главной цепи и с ответвлениями произвольной длины.

На рис. 8 показана зависимость дипольного фактора корреляции g^d от параметра α при разных значениях константы K . Увеличение параметра α приводит к уменьшению фактора корреляции, причем значения фактора корреляции в основном определяются первым членом в уравнении (44), т.е. корреляциями дипольных моментов внутри главной цепи и внутри ответвлений. По сравнению с моделями 1 и 2 модель 3 предсказывает более быстрое уменьшение фактора корреляции с ростом α .

На рис. 9 показана зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_s от параметра α . При $\alpha = 0.07$ и $K = 100$ значение $\epsilon_s = 28.8$ при экспериментальном значении $\epsilon_s = 32.7$ [27].

Отметим, что целью приведенных в данной работе результатов расчетов для жидкого метанола является выявление качественных закономерностей влияния разветвленных структур на характеристики ассоциации, дипольный фактор корреляции и диэлектрическую проницаемость жидкости. Соответствующие численные результаты получены без учета циклических агрегатов спирта [11, 12] и в рамках простейшего предположения о равенстве констант равновесия димеризации K и дальнейшего роста линейных цепей K' , обсуждение которого содержится в работах [9, 10].

Таким образом, в работе построены две новые модели надмолекулярной структуры жидкости, состоящей из цепочечных и разветвленных гребнеобразных агрегатов: модель с ответвлениями единичной и двойной длины (модель 2) и модель с ответвлениями произвольной длины (модель 3). Найдены аналитические выражения для расчета

концентраций ассоциатов различного состава и строения и ряда интегральных и дифференциальных характеристик агрегации, а именно: средних значений степени ассоциации, длины главной цепи, числа и длины ответвлений, числа водородных связей, образуемых одной молекулой, функций распределения молекул по числам образуемых ими водородных связей и распределения ассоциатов по размерам, доли свободных ОН-групп. Получены выражения для дипольных моментов агрегатов и дипольного фактора корреляции, позволяющие проводить расчеты диэлектрической проницаемости жидкостей.

Исследованы зависимости интегральных и дифференциальных характеристик надмолекулярной структуры жидкости, а также дипольного фактора корреляции и диэлектрической проницаемости от константы линейного роста цепи и параметра ветвления (отношения константы ветвления и линейного роста цепи) в приложении к метанолу.

Показано, что модели воспроизводят допускающие экспериментальное изучение характеристики надмолекулярной структуры и диэлектрической проницаемости жидкого метанола. Они дают весьма подробную микроскопическую картину надмолекулярной организации жидкости, сопоставимую по степени детализации с результатами компьютерного моделирования. В частности, модели воспроизводят долю молекул, образующих три водородные связи, но расходятся с численным экспериментом в оценке доли мономеров и средней степени ассоциации жидкого метанола, что связано, в частности, с недостаточным размером основной ячейки, используемой при компьютерном моделировании. Отсутствие ограничений длины ответвлений в ассоциатах спиртов в модели 3 делает ее более адекватной для описания структуры спиртов.

Модель допускает дальнейшее развитие, в частности, в направлении учета циклических и древообразных ассоциатов. Кроме того, развитые методы могут быть использованы для описания разветвленной полимеризации. При этом особый интерес здесь представляют методы вычисления дипольных моментов разветвленных структур, которые приложимы и к нахождению средних размеров агрегатов.

Работа поддержана Государственной программой поддержки ведущих научных школ (НШ № 1275.2003.3) и Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32819).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуров В.А. Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. С. 170.
2. Durov V.A. // J. Mol. Liquids. 2003. V. 103–104. № 1. P. 41.

3. *Durov V.A.* // *Pure Appl. Chem.* 2004. V. 76. № 1. P. 1.
4. *Durov V.A.* *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories, and Simulations*/Ed. by J. Samios, V.A. Durov. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics, and Chemistry, V. 133, Kluwer, Dordrecht, 2004. P. 17.
5. *Durov V.A.* // *J. Mol. Liquids.* 2005. V. 118. № 1–3. P. 101.
6. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
7. *Дуров В.А.* // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 6. С. 1587.
8. *Дуров В.А.* // Там же. 1981. Т. 55. № 11. С. 2833.
9. *Дуров В.А.* // Там же. 1982. Т. 56. № 2. С. 384.
10. *Дуров В.А., Усачёва Т.М.* // Там же. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
11. *Durov V.A., Shilov I.Yu.* // *J. Mol. Liquids.* 2001. V. 92. № 1. P. 165.
12. *Дуров В.А., Терещин О.Г.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 2. С. 270.
13. *Jorgensen W.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 2. P. 543.
14. *Jorgensen W.L.* // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. № 7. P. 1276.
15. *Palinkas G., Hawlicka E., Heinzinger K.* // *Ibid.* 1987. V. 91. № 16. P. 4334.
16. *Veldhuizen R., de Leeuw S.W.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. № 7. P. 2828.
17. *Shilov I.Yu., Rode B.M., Durov V.A.* // *Chem. Phys.* 1999. V. 241. № 1. P. 75.
18. *Kostzolanyi T., Bako I., Palinkas G.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. № 10. P. 4546.
19. *Chalaris M., Samios J.* // *Ibid.* 1999. V. 103. № 7. P. 1161.
20. *Gonzales M.A., Enciso E., Bermejo F.J., Bee M.* // *Ibid.* 1999. V. 110. № 16. P. 8045.
21. *Дуров В.А., Артемов М.Н.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 2. С. 270.
22. *Бронштейн И.Н., Семендяев К.А.* Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. М.: Наука, 1981. С. 198.
23. *Luck W.A.P., Ditter W.* // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1968. B. 72. H. 3. S. 365.
24. *Zachariasen W.H.* // *J. Chem. Phys.* 1935. V. 3. № 3. P. 158.
25. *Wertz D.L., Kruh R.K.* // *Ibid.* 1967. V. 47. № 2. P. 388.
26. *Narten A.H., Habenschuss A.* // *Ibid.* 1984. V. 80. № 7. P. 3387.
27. *Dannhauser W., Bahe L.W.* // *Ibid.* 1964. V. 40. № 10. P. 3058.

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
β-АЛАНИЛ-β-АЛАНИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИИИ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2005 г. Л. А. Кочергина, О. Н. Крутова, А. В. Волков

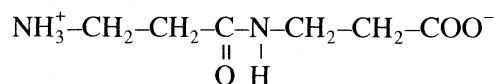
Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kohergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 16.12.2004 г.

Определены тепловые эффекты растворения кристаллического β-аланил-β-аланина в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования пептида и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Данные по стандартным термодинамическим свойствам дипептидов весьма немногочисленны, а для β-аланил-β-аланина (C₆H₁₂N₂O₃ (HL[±])):



вообще отсутствуют.

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования β-аланил-β-аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения пептида в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат пептида марки “хроматографически гомогенный” фирмы “Reanal” (Венгрия). Перед взяти-

ем навески дипептида высушивали до постоянной массы при 343 К. Бескарбонатный раствор КОН готовили по обычной методике [1] из реактива марки “х.ч.” Для поддержания заданного значения ионной силы применяли перекристаллизованный из бидистиллята нитрат калия.

Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени [2]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 40.02 мл. Навеску пептида взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали на РС 486DX2 с использованием программы RRSU [3].

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения β-аланил-β-аланина в воде при 298.15 К (Дж/моль)

<i>M</i>	<i>m</i> × 10 ³	<i>x</i>	−Δ _{sol} <i>H</i>	<i>M</i>	<i>m</i> × 10 ³	<i>x</i>	−Δ _{sol} <i>H</i>
0.00745	1.139	48730	5039	0.01805	2.808	19770	545
0.00720	1.123	50120	5057	0.02360	3.689	15030	5602
0.00710	1.108	49410	5095	0.02375	3.713	14950	5589
0.01205	1.881	29530	5100	0.02380	3.713	14950	5512
0.01230	1.885	29770	5190	0.03580	5.593	9920	5814
0.01200	1.882	29530	5150	0.03530	5.582	9990	5690
0.01750	2.761	20100	5370	0.03575	5.577	9950	5885
0.01800	2.808	19770	5400				

Обозначения: *M* – навеска пептида (г), *m* – моляльность раствора (моль HL[±]/1000 г H₂O), *x* – разведение (моль H₂O/моль HL[±]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

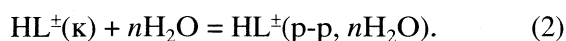
Величины стандартных энтальпий сгорания и образования β-аланил-β-аланина рассчитаны по аддитивному групповому методу [4, 5], основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первоначального окружения для атомов. Расчет энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения проводили по формуле

$$\Delta_{c(f)}H^\circ(\text{тв.}) = \sum_{i=1}^n A_i \Delta_{c(f)}H_i^\circ, \quad i = 1, 2, 3 \dots n, \quad (1)$$

где $\Delta_{c(f)}H_i^\circ$ – энергетический вклад в теплоту сгорания и образования определенной атомной группы, A_i – число таких атомных групп в молекуле, n – число типов атомных групп в молекуле.

Исходные данные для расчета $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ исследуемого соединения приведены в табл. 3.

Процесс растворения β-аланил-β-аланина в воде можно представить схемой



Стандартные энтальпии образования раствора β-аланил-β-аланина при различных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К}), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ – стандартная энтальпия образования кристаллического β-аланил-β-аланина (-709.9 ± 1.9 кДж/моль); $\Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ К})$ – теплота растворения пептида. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что теплота образования β-аланил-β-аланина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартную энтальпию образования цвиттер-иона β-аланил-β-аланина в гипотетически недиссоциированном состоянии при конечном разведении в водном растворе находили по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недис.}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) + \\ + \alpha(\text{H}_2\text{L}^+) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+) - \alpha(\text{L}^-) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\alpha(\text{H}_2\text{L}^+)$, $\alpha(\text{L}^-)$ – доли частиц H_2L^+ , L^- соответственно; $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_2\text{L}^+)$, $\Delta_{\text{dis}} H(\text{HL}^\pm)$ – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частицы H_2L^+ . Значения $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm)$ определены ранее [6]. Суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (4) не превы-

Таблица 2. Тепловые эффекты растворения β-аланил-β-аланина в растворе КОН при 298.15 К

<i>M</i> , г	$-\Delta_{\text{sol}} H$, кДж/моль	α
$c_{\text{кон}}^\circ = 0.0058$, моль/л		
0.01855	15.67 ± 0.15	0.9960
0.01855	15.64 ± 0.15	0.9954
0.01815	15.72 ± 0.15	0.9962
$c_{\text{кон}}^\circ = 0.0308$, моль/л		
0.09860	16.80 ± 0.13	0.9981
0.09870	16.69 ± 0.13	0.9981
0.09820	16.75 ± 0.13	0.9982
$c_{\text{кон}}^\circ = 0.0574$, моль/л		
0.18350	17.80 ± 0.13	0.9975
0.18605	17.69 ± 0.13	0.9998
0.18305	17.75 ± 0.13	0.9985

Обозначение: *M* – масса навески.

Таблица 3. Отдельные энергетические вклады в энтальпии сгорания и образования β-аланил-β-аланина, кДж/моль [5]

Группа	<i>n</i>	$-\Delta_f H_i^\circ$	$-\Delta_c H_i^\circ$
(C)–NH ₂	1	50.8	232.1
(N)(C)–CH ₂	2	42.6	640.3
(C) ₂ –CH ₂	2	27.8	651.7
(N)(C)–C=O	1	182.3	211.7
(C) ₂ –NH	1	-28.9	168.1
C–COOH	1	435.3	100.7

Обозначение: *n* – число типов атомных групп в молекуле.

шал 0.4 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартную энтальпию образования β-аланил-β-аланина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по (4), на нулевое значение моляльности раствора *m* (рис. 1).

В результате по МНК найдена величина

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недис.}, 298.15 \text{ К}) = \\ = -716.7 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Стандартную энтальпию образования частицы L^- в водном растворе определяли, используя данные по теплоте растворения пептида в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не

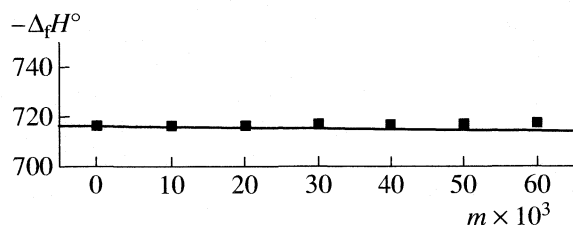
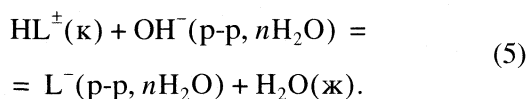


Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования β-аланил-β-аланина в водном растворе ($\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K})$).

менее 1 : 2 (табл. 2). Процесс растворения пептида в растворе КОН можно представить схемой



Расчет показал, что полнота протекания реакции (5) составляла не менее 99.9%.

Поскольку в реакции (5) $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения пептида при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [7]

$$\Delta_f H_{(5)} = \Delta_f H_{(5)}^\circ + iI, \quad (6)$$

где $\Delta_f H_{(5)}$ и $\Delta_f H_{(5)}^\circ$ – тепловые эффекты процесса (5) при конечном и нулевом значениях ионной силы. Результаты графической экстраполяции тепловых эффектов растворения $\text{HL}^\pm(\text{к})$ в растворе КОН представлены на рис. 2.

Используя полученные величины $\Delta_f H_{(5)}^\circ$ и значения $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K})$, рекомендованные справочником [8], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона пептида:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H_{(5)}^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, 298.15 \text{ K}) = -716.31 - 2.42 = -718.73 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (9)$$

Значения стандартных энтальпий образования β-аланил-β-аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе получены впервые. Они являются ключевыми величинами в термохимии пептида, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с β-аланил-β-аланином.

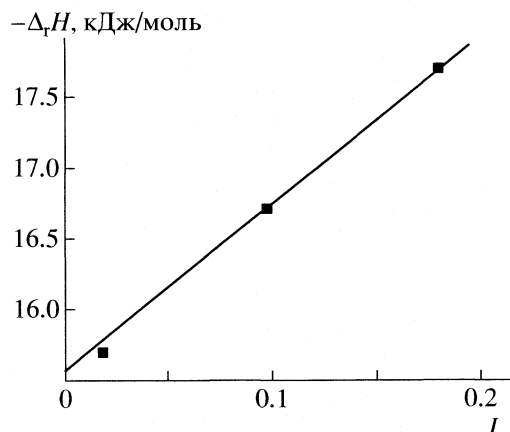


Рис. 2. Графическое определение теплового эффекта растворения β-Ala-β-AlaH[±](к) в растворе КОН при бесконечном разведении.

$$\begin{aligned} &= -709.9 - 230.04 - 15.00 + 285.83 = \\ &= -669.07 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Стандартную энтальпию образования частицы HL^\pm рассчитывали также по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K}) = \\ &= -669.0784 - 47.24 = -716.31 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (8)$$

Значение стандартной энтальпии образования цвиттер-иона пептида удовлетворительно согласуется с ранее полученной нами величиной $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = -716.7 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}$. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = -716.5 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}$.

Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М: Изд-во АН СССР, 1962. 398 с.
2. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиантарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, эта-

- ноламин-N,N-диметилен-фосфоновой кислот. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
3. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. 219 с.
 4. *Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
 5. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 6. С. 69.
 6. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов, М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
 7. Термические константы веществ. Вып III / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1971.
 8. *Волков А.В.* Стандартные энтальпии сгорания и образования кислород- и азотсодержащих органических соединений: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 1996. С. 104.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ НА АКТИВНОСТЬ ВОДЫ В ФАЗЕ РАСТВОРА СШИТОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА

© 2005 г. Н. Б. Ферাপонтов, М. В. Коробов

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

E-mail: nferapontov@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 22.12.2004 г.

Представлена теоретическая модель, описывающая равновесную сорбцию водяного пара сшитым полиэлектролитом, которая указывает на возможную физическую природу давления набухания. Установлено, что в рамках модели давление набухания постоянно при фиксированном числе связей в сшитом полиэлектролите, поэтому отношение активностей воды в растворах сшитого полиэлектrolита и низкомолекулярного электролита при одинаковых давлениях водяного пара должно быть неизменным. Существование подобной константы распределения воды подтверждено двумя экспериментальными методами.

Сшивание молекул линейных полиэлектролитов (ПЭ) поперечными связями препятствует распрямлению участков цепи полимерной молекулы и удалению их друг от друга. Вследствие этого, сшитые полиэлектролиты (СПЭ) в воде и водных растворах низкомолекулярных электролитов (НМЭ) набухают, но не растворяются. Сам факт набухания свидетельствует о том, что полярные группы СПЭ взаимодействуют с жидкостью, в которую помещен СПЭ. Об этом же говорит и зависимость степени набухания полимера от его природы и внешних условий, в частности, от количества поперечных связей и активности воды. Кроме того, известно, что степень набухания СПЭ, помещенного в атмосферу водяного пара меньше, чем непосредственно в растворе с соответствующей активностью воды.

Для описания состава и свойств компонентов в набухом СПЭ обычно используют подход, предложенный Доннаном в [1, 2]. Позже, в [3, 4] этот аппарат был использован для описания равновесий в системах СПЭ – внешний раствор и СПЭ – пар. Указанные равновесия рассматривались как мембранные, осмотические. Практически сразу было установлено, что экспериментальные результаты нечасто совпадают с теоретическими расчетами, выполненными с использованием такого подхода. Тем не менее, и в настоящее время “доннановский подход” является самым распространенным.

В работе Л.К. Архангельского [5], равновесие между СПЭ и внешним раствором или паром рассматривалось как мембранное не осмотическое. Кроме того, автор считал, что набухшая в воде или водном растворе гранула представляет собой двухфазную систему. Допускалось, что граница раздела фаз не совпадает с поверхностью грану-

лы и внешний раствор может проникать внутрь последней.

В [6] предложена более полная модель систем, состоящих из воды, НМЭ и СПЭ. Такие системы рассматриваются как двухфазные, состоящие из двух растворов: раствора НМЭ и раствора СПЭ. В рамках этой модели дается определение фазы раствора сшитого полиэлектrolита (РСПЭ). Из него следует, что при контакте с раствором НМЭ, фаза РСПЭ состоит из СПЭ, воды и НМЭ, который может проникать в эту фазу из внешнего раствора. Другая фаза – это раствор низкомолекулярного электролита (или вода), который присутствует как снаружи, так и внутри гранулы. Подчеркивается, что раствор, проникающий внутрь гранулы, по составу не отличается от внешнего. Иногда фаза раствора СПЭ практически не содержит НМЭ и состоит только из СПЭ и воды.

Если же СПЭ находится в атмосфере водяного пара, то в этом случае он представляет собой гомогенный раствор СПЭ, концентрация и активность воды в котором связаны с давлением водяного пара во внешней фазе. Кроме того, в [6] предложено (с учетом свойств молекул органических соединений [7]) считать, что свойства полярных групп в СПЭ не отличаются от свойств таких же групп в мономере, который по своему строению не отличается от строения сегмента полимера. Это соответствие позволяет описывать свойства растворов СПЭ, используя справочные данные о свойствах растворов НМЭ.

В предлагаемой работе с позиций гетерофазной модели [6] проанализированы результаты изучения сорбции водяного пара СПЭ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Одной из основных характеристик любого раствора является его концентрация. Это относится и к растворам СПЭ. В [8–10] для определения равновесных концентраций растворов СПЭ предложено использовать данные, получаемые при изучении сорбции воды полиэлектролитами из водяного пара. Они дают достаточно точную информацию об удельном количестве сорбированной воды при заданном давлении водяного пара (p_w) в равновесной газовой фазе. При одинаковых внешних условиях ($T = \text{const}$, $p_w = \text{const}$) количество сорбированной воды связано как с природой самого полиэлектролита, так и с количеством поперечных связей.

Присутствие в полимере поперечных связей, не изменяя ни химические свойства, ни, тем более, природу полярных групп, приводит к ситуации, в которой при набухании ограничивается расстояние между этими группами. В результате концентрация групп, а значит и активность воды в растворе СПЭ, становятся функциями (в том числе) и количества поперечных связей. Чем их больше, тем плотнее и жестче полимерная сетка, тем меньше удельная сорбция воды и, соответственно, степень набухания полимера.

В [6, 9, 10] высказано предположение, что зависимость активности воды от моляльной концентрации для раствора СПЭ и раствора соответствующего НМЭ должна быть одинаковой; т.е. если равны концентрации

$$\bar{m}(\text{РСПЭ}) = m(\text{РНМЭ}),$$

то должны быть равны и активности воды в растворах

$$\bar{a}_w(\text{РСПЭ}) = a_w(\text{РНМЭ}). \quad (1)$$

Одним из способов экспериментальной проверки такого предположения является изопиестический метод [11]. В этом случае активности воды в равновесных фазах должны быть связаны уравнением

$$a_w = \frac{P_w}{P_w^\circ}, \quad (2)$$

где a_w – активность воды в растворах НМЭ или СПЭ при температуре T , p_w и p_w° – давления равновесного водяного пара над раствором НМЭ (СПЭ) и над чистой водой. Однако из полученных экспериментальных данных следует, что одинаковым значениям активности воды, рассчитанным по уравнению (2), соответствуют различные концентрации растворов СПЭ и НМЭ и, таким образом, предположение (1), видимо, нарушается.

Тем не менее, простая термодинамическая модель позволяет устранить внешнее противоречие

между соотношением (1) и экспериментальными данными.

Запишем выражения для химического потенциала воды в РНМЭ и РСПЭ:

$$\begin{aligned} \mu(p, T, m) &= \mu^\circ(p, T) + RT \ln a_w(m), \\ \mu(p, T, \bar{m}) &= \bar{\mu}^\circ(\bar{p}, T) + RT \ln \bar{a}_w(\bar{m}), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\mu^\circ(p, T)$ и $\bar{\mu}^\circ(\bar{p}, T)$ – стандартные химические потенциалы жидкой воды в РНМЭ и РСПЭ соответственно. Оба этих стандартных потенциала равны химическому потенциалу чистой жидкой воды при температуре T , однако, при разных давлениях на жидкую фазу. Разница в давлениях связана с тем, что РНМЭ представляет собой традиционную объемную жидкую фазу, а РСПЭ – жидкую фазу с развитой искривленной поверхностью. Такое строение поверхности РСПЭ связано с тем, что набухшая в паре гранула представляет собой полимерный каркас, ячейки которого заполнены раствором. По модельным представлениям каркас выполняет функцию стенок капилляра. Поверхность гранулы в этом случае представляет собой череду капиллярных менисков, а находящийся внутри раствор испытывает капиллярное давление. Размер ячеек измеряется в нем и зависит от количества поперечных связей.

Предположим, что обе фазы находятся под одинаковым внешним давлением p (обычно, реальным атмосферным давлением), которое существенно больше, чем давление насыщенного водяного пара. Кроме того, фаза РСПЭ испытывает капиллярное давление. С учетом кривизны поверхности можно записать:

$$\bar{p} = p + 2\sigma/r, \quad (4)$$

где p – одинаковое внешнее давление на РСПЭ и РНМЭ, σ – поверхностное натяжение на границе РСПЭ – водяной пар, r – радиус кривизны поверхности раствора СПЭ. Дополнительное давление в правой части (4), это – давление набухания. Видно, что оно зависит от r (определяется каркасом СПЭ) и не зависит от количества адсорбированной воды.

Выражение (4) позволяет получить соотношение между стандартными химическими потенциалами в РСПЭ и РНМЭ:

$$\bar{\mu}^\circ\left(p + \frac{2\sigma}{r}, T\right) = \mu^\circ(p, T) + \frac{2V\sigma}{r}, \quad (5)$$

где V – парциальный мольный объем воды.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда растворы СПЭ и НМЭ одинаковой концентрации находятся в равновесии с насыщенным водяным паром:

$$\mu_r^\circ(T) + RT \ln \frac{\bar{p}_w}{p_w^\circ} = \mu^\circ(p, T) + \frac{2V\sigma}{r} + RT \ln \bar{a}_w(\bar{m}), \quad (6)$$

$$\mu_r^\circ(T) + RT \ln \frac{p_w}{p_w^\circ} = \mu^\circ(p, T) + RT \ln a_w(m),$$

где $\mu_r^\circ(T)$ – стандартный химический потенциал водяного пара при температуре T , p° – стандартное давление, равное одной атмосфере.

Если верна гипотеза о равенстве, в этом случае, и активностей воды (см. (1)), то для давлений насыщенного пара воды над РСПЭ и РНМЭ выполняется соотношение:

$$\ln \frac{\bar{p}_w}{p_w} = \frac{2V\sigma}{RT\bar{r}}; \quad m = \bar{m}. \quad (7)$$

Уравнение (7) показывает, что над растворами СПЭ и НМЭ одинаковой концентрации могут наблюдаться неравные равновесные давления водяного пара, при этом предположение о равенстве активностей воды может быть соблюдено. Такая ситуация хорошо иллюстрируется уравнением для растворов НМЭ и СПЭ с одинаковыми концентрациями:

$$\begin{aligned} \mu_r^\circ(T) + RT \ln \frac{p_w}{p_w^\circ} &= \mu^\circ(p) + RT \ln a_w \neq \\ &\neq \mu^\circ(\bar{p}) + RT \ln \bar{a}_w = \mu_r^\circ(T) + RT \ln \frac{\bar{p}_w}{p_w^\circ}, \quad (8) \\ a_w &= \bar{a}_w, \quad m = \bar{m} \end{aligned}$$

Различие в давлениях равновесного пара связано с разностью стандартных значений химических потенциалов, поэтому активности воды в РНМЭ и РСПЭ, рассчитанные по формуле (2), в этом случае нельзя сравнивать!

Соотношение (7) предсказывает, что логарифм давления насыщенного пара воды над РСПЭ должен быть больше соответствующей величины для РНМЭ той же концентрации на постоянную величину, определяемую температурой и конкретными свойствами РСПЭ. Соотношение верно для любых равных концентраций. Из него следует, что в описываемых системах должен наблюдаться как бы постоянный “сдвиг” логарифма давления насыщенного пара у РСПЭ по сравнению с РНМЭ.

Поскольку величина $\ln(\bar{p}_w/p_w)$ легко определяется из сорбционного эксперимента, соотношение (7) было проверено. Установлено, что оно удовлетворительно выполняется в исследованных системах при различных концентрациях. Соотношение (7) позволяет ввести понятие о константе

распределения воды (K_d^w) между растворами НМЭ и СПЭ. Эта константа определяется соотношением:

$$RT \ln K_d^w = -2V \frac{\sigma}{r} = RT \ln \frac{\bar{a}_w}{a_w} = -RT \ln \frac{\bar{p}_w}{p_w}, \quad (9)$$

где \bar{p}_w/p_w – отношение давлений равновесного пара воды над растворами СПЭ и НМЭ одинаковой концентрации; \bar{a}_w/a_w – отношение активностей в растворах СПЭ и НМЭ, имеющих одинаковое давление равновесного пара воды, но разные концентрации. Введение K_d^w еще раз подчеркивает, что стандартные химические потенциалы в РНМЭ и РСПЭ должны различаться на константу.

Вводимая константа определяется температурой, поверхностным натяжением на границе раздела и кривизной поверхности раздела. Эта кривизна может меняться для одного и того же СПЭ при изменении в нем количества поперечных связей. Можно предположить, что увеличение числа поперечных связей должно вести к уменьшению r и, соответственно, уменьшению K_d^w .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные уравнения весьма схожи с соотношениями, приведенными в [2]. Модель [2] допускает выполнение условия (1) для одного СПЭ при различном количестве швиков, а в качестве системы сравнения предлагает выбрать гипотетический СПЭ с “нулевой шшивкой”. В настоящей работе на основании имеющихся экспериментальных данных соотношение (1) распространено на раствор мономера, который и предлагается выбрать в качестве системы сравнения. Отметим, что модель [2] не предлагает независимого способа расчета давления набухания. Наша модель дает принципиальную возможность рассчитывать давление набухания по формуле (7). Следует отметить, что если набухающая гранула рассматривается как однофазная система (фаза РСПЭ), формализм Доннана [5] не может быть использован для описания сорбционного равновесия. Равновесие Доннана устанавливается, когда заряженные частицы присутствуют в фазах по обе стороны мембраны. В рассматриваемом случае одной из равновесных фаз является водяной пар, в котором ионов нет.

Экспериментальное определение констант распределения воды было выполнено с привлечением двух альтернативных способов: изопиестического и “метода эталонной порометрии”. Изопиестическим методом определяли концентрации растворов СПЭ, находящихся в равновесии с водяным паром при атмосферном давлении и $T = 298$ К. Методика эксперимента подробно описана в [11]. Необходимое давление водяного пара в исследуе-

мой системе создавали с помощью эталонных изопиестических насыщенных растворов НМЭ. Количество воды, сорбированное полимером из пара, определяли вычитанием массы сухого полимера из массы набухшего в паре. Исходя из удельной сорбции воды полимером (моль $\text{H}_2\text{O}/\text{г-экв. об. гр.}$) вычисляли концентрацию раствора СПЭ. Определив концентрацию, находили активность воды в этом растворе. Для этого использовали справочные данные об активности воды в растворе мономера, соответствующего по своему строению сегменту исследуемого полимера. Константу распределения воды вычисляли как отношение активности воды в фазе раствора СПЭ к активности воды в изопиестическом растворе:

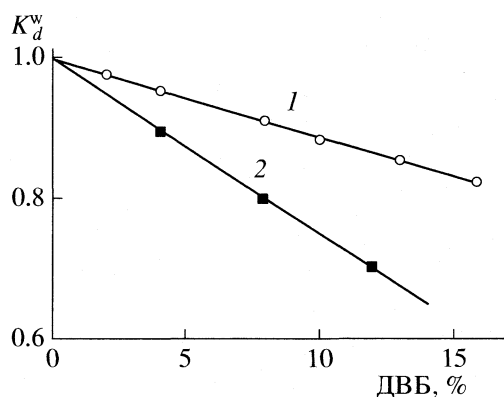
$$K_d^w = \bar{a}_w/a_w. \quad (10)$$

Значение константы зависит от природы СПЭ и от количества поперечных связей. В то же время ее значение не меняется при изменении активности воды в равновесных изопиестических растворах. Некоторые результаты приведены на рисунке и в табл. 1.

На рисунке приведены полученные на основании экспериментальных результатов данные о численных значениях констант распределения воды в зависимости от количества сшивающего агента для двух СПЭ. Этот рисунок иллюстрирует, как влияет природа полиэлектролита и количество поперечных связей на величину K_d^w . Из представленных результатов видно, что отклонение значения константы от единицы увеличивается с увеличением содержания сшивающего агента (% ДВБ).

Другой способ, который называется “Метод эталонной порометрии”, детально описан в [12]. Он основан на том, что в состоянии капиллярного равновесия по всему объему находящихся в контакте пористых тел имеет место равенство граничных потенциалов влагопереноса, определяющих очертенности заполнения или сушки поры. Этим методом измеряется равновесная зависимость влагосодержания (отношение объема жидкости к объему тела) исследуемого образца от влагосодержания эталонного образца. Имея из независимых измерений интегральную кривую распределения радиуса пор по величинам потенциалов влагопереноса в эталоне, получают информацию о количестве и размерах (радиусах) пор в исследуемом образце. Таким способом были исследованы влагосодержание и распределение пор по радиусам в некоторых СПЭ (так как исследования проводили на ионитах известных марок, в табл. 2 приведены их технические названия). Результаты представлены в [13–16]. Некоторые из них приведены в табл. 2.

Если в изопиестическом методе (I) для определения K_d^w необходимо определить концентрацию



Влияние количества сшивающего агента (ДВБ) на значение константы распределения воды для сильнокислотного катионита (1) и сильноосновного анионита (2) на полистирольной основе.

раствора СПЭ, то с помощью метода эталонной порометрии (II) определяют средний радиус пор в образце, а затем с помощью (7) вычисляют K_d^w как функцию радиуса пор в набухшем полимере (табл. 2). Как видно из табл. 2, численные значения констант, полученные этими двумя способами, удовлетворительно совпадают.

Таким образом, в настоящей работе представлена теоретическая модель, описывающая равновесную сорбцию водяного пара сшитым полиэлектролитом. Влияние каркаса СПЭ учитывается с помощью уравнения Кельвина, которое связывает активность воды с кривизной поверхности раздела РСПЭ–газ. Предполагалось, что свойства РСПЭ аналогичны свойствам мелкодисперсной фазы. Наличие кривизны приводит к возникновению избыточного давления, давления набухания, в фазе РСПЭ. Предлагаемая модель указывает на возможную физическую природу давления набухания.

В рамках модели давление набухания считалось постоянным при фиксированном числе связей в СПЭ, поэтому отношение активностей воды

Таблица 1. Влияние активности эталонного раствора на константу распределения воды (ионит КУ-2х8)

a_w	\bar{a}_w	K_d^w
0.98	0.89	0.91
0.92	0.83	0.90
0.84	0.77	0.92
0.75	0.68	0.91
0.61	0.56	0.92
0.50	0.46	0.91

Примечание. Средняя погрешность при определении $K_d^w = 0.01$.

Таблица 2. Сравнение констант распределения воды, полученных изопиестическим методом (I) и методом эталонной порометрии (II)

Ионит	Группа	K_d^w (I)	$r_p, \text{Å}$	K_d^w (II)
КРС-2п	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	0.97	398	0.98
КРС-5п	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	0.95	158	0.95
КУ-2x8	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	0.90	126	0.90
КУ-2x16	R-SO ₃ ⁻ H ⁺	0.84	79	0.84
АРА-2п	RN(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	0.96	316	0.96
АРА-5п	RN(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	0.90	132	0.90
АВ-17x8	RN(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	0.82	132	0.90

Обозначение: r_p – радиус пор.

в РСПЭ и РНМЭ при одинаковых давлениях водяного пара (p_w) должно быть неизменным. Существование подобной константы распределения воды (K_d^w) подтверждено двумя экспериментальными методами. Увеличение количества поперечных связей в СПЭ уменьшает константу распределения воды, что означает уменьшение сорбции при данном p_w . Использование полученных значений констант для описания процессов разделения на ионитах показало удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретически рассчитанными результатами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-02-81004 и № 03-03-32186).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Donnan F.G.* // *Z. Electrochem.* 1911. В. 17. С. 572 (Цит. по: Белки и теория коллоидных явлений // М.: Гизлегпром, 1933. 256 с.)
2. *Donnan F.G.* // *Z. physik. Chem.* 1932. A162. S.346 (Цит. по: Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена // Пер. с нем. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.)
3. *Bauman W.C., Eichhorn J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. V. 69. № 11. P. 2830.
4. *Sundheim B.R., Waxman M.H., Gregor H.P.* // *J. Phys. Chem.* 1953. V. 57. № 9. P. 974.
5. *Архангельский Л.К.* // Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
6. *Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т., Парбузина Л.Р.* // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. № 6. С. 1109.
7. *Днепроvский А.С., Темкина Т.И.* Теоретические основы органической химии // Л.: Химия, 1991. 560 с.
8. *Архангельский Л.К., Воеводина А.А., Матерова Е.А.* // *Вестн. ЛГУ. Сер. физ. и хим.* 1961. № 22. Вып.4. С. 102.
9. *Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R. et al.* // *React. Funct. Polym.* 1999. V. 41. P. 213.
10. *Ферапонтов Н.Б., Парбузина Л.Р., Горшков В.И. et al.* // Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей / Под ред. Г.А. Чикина. Воронеж. 1999. Вып. 25. С. 74.
11. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А.* Методы исследования ионитов. М.: Мир, 1976. 208 с.
12. *Вольфкович Ю.М., Багоцкий В.С., Сосенкин В.Е., Школьников Е.И.* // *Электрохимия.* 1980. Т. 16. № 11. С. 1620.
13. *Конonenко Н.А., Березина Н.П., Вольфкович Ю.М. и др.* // *Журн. прикл. химии.* 1985. Т. 58. С. 2199.
14. *Березина Н.П., Вольфкович Ю.М., Конonenко Н.А., Блинов И.А.* // *Электрохимия.* 1987. Т. 23. С. 912.
15. *Березина Н.П., Вольфкович Ю.М., Конonenко Н.А. и др.* // *Электрохимия.* 1989. Т. 25. № 7. С. 1009.
16. *Шелковникова Л.А., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б.* // Научная сессия МИФИ 2000. Сб. научных трудов. М.: МИФИ, 2000. Т. 9. С. 142.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.33; 544.35

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α - И ГИДРОКСИПРОПИЛ- α -
ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2005 г. И. В. Терехова, Н. А. Обухова, Р. С. Кумеев, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: ivt@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 28.12.2004 г.

Методами калориметрии растворения и ЯМР ^1H -спектроскопии изучены взаимодействия α - и гидроксипропил- α -циклодекстринов с никотиновой кислотой в водном растворе при 298.15 К и различных значениях рН. Обнаружено, что никотиновая кислота в форме катиона не вступает в комплексобразование с рассматриваемыми циклодекстринами, в то время как взаимодействие ее цвиттер-ионной формы с циклогексаамилозами является наиболее предпочтительным и приводит к образованию энтальпийно стабилизированных комплексов хозяин-гость. На основе рассчитанных термодинамических характеристик комплексобразования проанализировано влияние строения гостя и хозяина на устойчивость комплексов. С использованием данных спектроскопии ЯМР ^1H определен стехиометрический состав комплексов и предложен механизм их образования в растворе.

Никотиновая кислота (НК), относящаяся к классу водорастворимых витаминов, играет существенную роль в жизнедеятельности организма и проявляет фармакологическую активность [1]. Несмотря на высокую эффективность НК наблюдается снижение ее популярности как лекарственного средства в связи с относительно невысокой растворимостью в воде [2] и проявлением побочных эффектов [3], для устранения которых предлагается использование капсулированных форм никотиновой кислоты [4, 5]. В качестве инкапсулирующих материалов могут применяться циклические олигосахариды – циклодекстрины (ЦД), способные образовывать комплексы включения с различными органическими субстратами [6, 7].

В литературе имеются ограниченные данные по комплексобразованию ЦД с соединениями, родственными по структуре НК [8–10]. Прежде всего следует отметить, что только α -ЦД образует комплекс включения с пиридином, который составляет основу строения НК [9]. Процесс комплексобразования характеризуется следующими термодинамическими параметрами: $\lg K = 2.2$, $\Delta_c H = -11$ кДж/моль [8, 9]. Методом микрокалориметрии не было обнаружено значительных тепловых эффектов при взаимодействии большего по размеру β -ЦД с НК и метилникотинамом при рН 7.0 [10]. Таким образом, анализ имеющихся опубликованных работ показал, что только α -ЦД проявляет способность к комплексобразованию с производными пиридина, данные по взаимодействию НК с модифицированными ЦД отсутствуют в литературе. Поэтому, цель нашей работы

состояла в выявлении возможности комплексобразования α -ЦД и гидроксипропил- α -циклодекстрина (ГП- α -ЦД) с НК в водном растворе при различных значениях рН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались коммерческие образцы НК (ICN Pharmaceuticals), α -ЦД (Fluka) и гидроксипропил- α -ЦД со степенью замещения 0.6 на одно глюкопиранозное звено (Aldrich). Степень чистоты реактивов составляла 98–99%. ЦД представляли собой устойчивые кристаллогидраты, содержание воды в которых, определенное термogravиметрически, составляло 10.5 и 12.6% для α -ЦД и ГП- α -ЦД соответственно, и это учитывалось при расчете концентрации. Все растворы приготовлены весовым методом на основе свежеприготовленной дегазированной бидистиллированной воды.

Хорошо известно, что НК существует в водном растворе в форме цвиттер-иона, который способен протонироваться ($\lg K = 2.05$) и диссоциировать в водном растворе ($\lg K = -4.81$) [11]. Для правильной постановки эксперимента и грамотной интерпретации результатов необходимо точно знать, какая из форм молекулы гостя вступает в комплексобразование с ЦД. С этой целью было проведено расчет равновесного состава системы НК + вода (концентрации 0.03 и 0.18 моль/кг) в зависимости от рН среды, выполненный по программе “RRSU”, в основу которой заложен модифицированный метод Бринкли [12, 13]. Результаты расчетов показали, что независимо

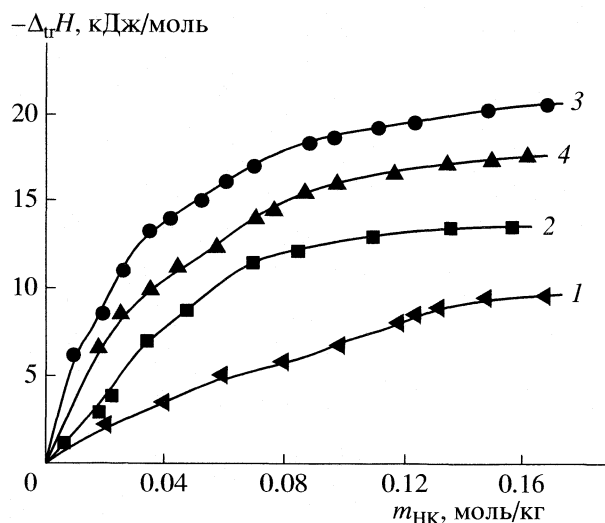


Рис. 1. Экспериментальные зависимости энтальпии переноса циклодекстринов из воды в водные растворы никотиновой кислоты от концентрации никотиновой кислоты при 298.15 К: 1–3 – α -ЦД, рН 1.9 (1), 6.8 (2), 3.4 (3); 4 – ГП- α -ЦД, рН 3.4.

от рассматриваемых концентраций НК существует преимущественно в виде катиона до рН 2, в форме цвиттер-иона – при рН 2–5, а при рН > 5 – в форме аниона. Значения рН водных растворов НК концентрации от 0.03 до 0.18 моль/кг, определенные на иономере И-130 с погрешностью ± 0.01 , находились в пределах 3.0–3.4, и это свидетельствовало о 95% содержании ее цвиттерионной формы в растворе в указанном концентрационном интервале. Поэтому, при изучении взаимодействия цвиттер-иона НК с ЦД в водный раствор дополнительно не вводились никакие буферные составы. Для создания рН 6.8 использовался фосфатный буфер (0.25 моль/кг KH_2PO_4 и 0.5 моль/кг Na_2HPO_4). Исследование взаимодействий протонированной НК было выполнено при рН 1.9 на фоне соляной кислоты.

Калориметрия. Тепловые эффекты растворения определены на ампульном калориметре с изотермической оболочкой при температуре 298.15 К. Более подробное описание калориметрической установки представлено в [14]. Температура воды в термостате контролировалась с точностью ± 0.005 К. Погрешность в определении тепловых эффектов растворения составляла 0.8%.

Навеска кристаллического ЦД постоянной массы (0.0120 ± 0.0005 г для α -ЦД и 0.0300 ± 0.0005 г для ГП- α -ЦД) помещалась в стеклянную ампулу и растворялась сначала в воде, а затем в водных растворах НК переменной концентрации (0.03–0.17 моль/кг). Экспериментально определенные энтальпии растворения использовались нами для расчета энтальпии переноса ЦД из воды в водные

растворы НК ($\Delta_{tr}H(w \rightarrow w + y)$) по следующему выражению:

$$\Delta_{tr}H(w \rightarrow w + y) = \Delta_s H(w + y) - \Delta_s H(w), \quad (1)$$

где $\Delta_s H(w)$ и $\Delta_s H(w + y)$ – энтальпии растворения ЦД в воде и в водном растворе НК соответственно.

Далее строились концентрационные зависимости $\Delta_{tr}H(w \rightarrow w + y)$ (рис. 1), характер поведения которых свидетельствовал об отсутствии или наличии процессов комплексообразования в исследуемых системах. В случае образования комплексов наблюдался перегиб на концентрационной зависимости, соответствующий максимальному выходу комплекса. И, наоборот, при слабых взаимодействиях, не приводящих к образованию комплексных частиц, зависимости были прямолинейными.

Термодинамические характеристики комплексообразования ($\lg K$, $\Delta_c G$, $\Delta_c H$ и $\Delta_c S$) рассчитаны с использованием компьютерной программы “HEAT” [15]. Поскольку НК и ЦД способны участвовать в реакциях диссоциации/протонирования и эти процессы могут вносить определенный вклад в величину измеряемых тепловых эффектов, то их необходимо учитывать при расчете термодинамических параметров комплексообразования ($\lg K$ и $\Delta_c H$). С этой целью в программу “HEAT” вводились константы равновесия и тепловые эффекты реакций кислотно-основного равновесия реагентов, взятые из литературы [11, 16, 17].

Спектроскопия ЯМР. Спектры ЯМР ^1H регистрировали при 298.15 К и рН 3.4 и 6 на спектрометре “Bruker AC-200” (200 МГц) в дейтерированной воде с циклогексаном в качестве внешнего стандарта. Применение температурной приставки Bruker BVT-3000 обеспечивало точность поддержания температуры ± 0.10 К. Отнесение сигналов в спектрах проводили на основе имеющихся литературных данных [18, 19].

Для выявления стехиометрии комплексов использовали метод непрерывных изменений. Готовили растворы α -ЦД и НК одинаковой концентрации (0.11 моль/кг) и смешивали их в различных соотношениях таким образом, чтобы общий объем раствора всегда оставался одинаковым. Спектры ЯМР ^1H приготовленных растворов снимали при постоянных значениях кислотности среды (рН 6). Кривая зависимости выхода комплекса от состава раствора характеризуется экстремальной точкой, которая отвечает максимально возможной концентрации комплекса, а ее положение соответствует стехиометрии комплекса [20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании данных калориметрии растворения (рис. 1) было определено, что цвиттер-ион НК образует комплекс с α -ЦД и ГП- α -ЦД, анион

НК – только с α -ЦД, а НК в виде катиона не вступает в комплексообразование ни с одним из рассматриваемых ЦД. Термодинамические характеристики обнаруженных комплексов представлены в таблице. Как видно, комплексы являются малоустойчивыми и стабилизированы только энтальпийной составляющей энергии Гиббса.

Как известно, комплексы циклодекстринов с различными органическими молекулами образуются за счет невалентных взаимодействий, к числу которых относятся гидрофобные, электростатические, ван-дерваальсовы взаимодействия, водородное связывание [21]. Гидрофобные взаимодействия характеризуются положительными значениями как энтальпии, так и энтропии [22], поэтому на основе анализа данных таблицы можно сказать, что они не являются преобладающими при комплексообразовании НК с ЦД. Высокие отрицательные значения $\Delta_c H$ и $T\Delta_c S$, полученные для всех систем, вероятно всего, могут быть обусловлены возможными водородными связями, возникающими между полярными группами гостя и хозяина, в результате чего образуется более структурированная комплексная частица.

Сравнительный анализ полученных результатов и термодинамических характеристик комплексообразования (таблица) позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, по сравнению с анионной формой НК взаимодействие цвиттер-ионной формы НК с α -ЦД более энтальпийно благоприятно и сопровождается образованием более устойчивого комплекса. Различие между цвиттер-ионом и анионом никотиновой кислоты состоит в том, что в первом случае атом азота в составе гетероцикла протонирован. Возможно, это способствует образованию дополнительных Н-связей и/или электростатических взаимодействий с макроциклом, которые приводят к более отрицательным значениям изменения энтальпии и энтропии комплексообразования. Протонированная форма НК, у которой имеются неионизированная карбоксильная группа и атом азота, к которому присоединен протон, не вступает в комплексообразование с рассматриваемыми ЦД. Таким образом можно заключить, что наличие именно ионизированной карбоксильной группы в молекуле НК определяет процесс комплексообразования с ЦД. Во-вторых, присутствие гидроксипропильных заместителей в молекуле α -ЦД не приводит к стабилизации комплексной частицы, а в слабощелочной среде вообще предотвращает связывание.

Как правило, заместители, окружающие обычно более узкую часть молекулы ЦД, либо способствуют комплексообразованию, участвуя в дополнительных взаимодействиях с функциональными группами молекулы гостя и изменяя размеры макроциклической полости, либо препятствуют об-

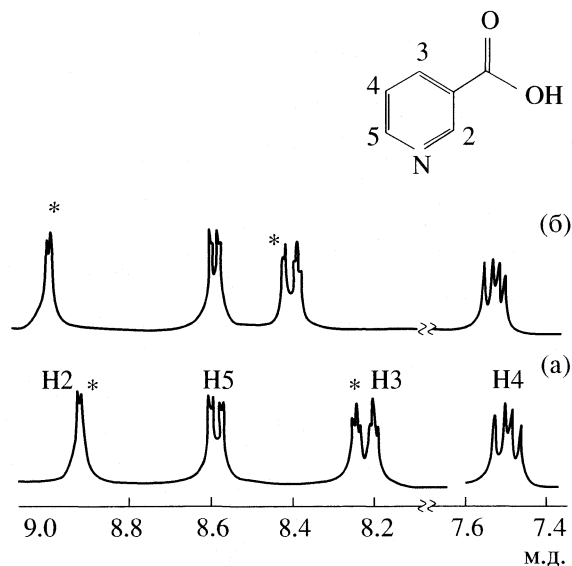


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H никотиновой кислоты (0.04 моль/кг) при 298.15 К и рН 6; а – в чистой дейтерированной воде, б – в присутствии 0.07 моль/кг α -ЦД.

разованию комплекса, создавая стерические препятствия для проникновения гостя в полость хозяина. В случае с цвиттер-ионной формой НК влияние гидроксипропильных заместителей незначительно. Их присутствие делает процесс комплексообразования менее энтальпийно благоприятным, вероятно, из-за возросшего положительного вклада в значение $\Delta_c H$ от процессов дегидратации. Об этом свидетельствует и более положительное значение $T\Delta_c S$ для системы с ГП- α -ЦД. Тот факт, что гидроксипропильные заместители не играют существенной роли при комплексообразовании, может косвенно указывать на проникновение НК в полость α -ЦД со стороны более широкой части его молекулы.

Для подтверждения выводов, сделанных на основе анализа результатов калориметрии, нами были рассмотрены изменения в спектрах ЯМР ^1H НК

Термодинамические функции 1 : 1 комплексообразования α - и гидроксипропил- α -циклодекстринов с никотиновой кислотой в водном растворе при температуре 298.15 К и различных значениях рН

Комплекс	K , кг/моль	$-\Delta_c G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_c H^\circ$, кДж/моль	$-T\Delta_c S^\circ$, кДж/моль
НК $^\pm$ / α -ЦД	33 (± 5)	8.7	26.4 (± 0.3)	17.7
НК $^\pm$ /ГП- α -ЦД	23 (± 4)	7.8	24.3 (± 0.3)	16.5
НК $^-$ / α -ЦД	14 (± 2)	6.5	23.5 (± 0.6)	17.0

Примечание. В скобках указаны квадраты стандартных отклонений, рассчитанные на основе составления ковариационной матрицы случайных ошибок. В случае НК $^-$ / α -ЦД представлены кажущиеся величины.

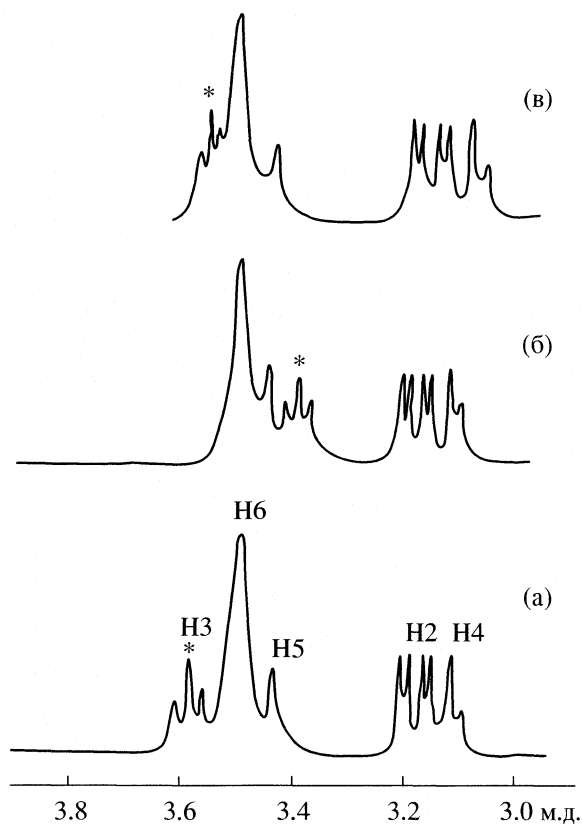


Рис. 3. Частичные ЯМР ^1H -спектры α -ЦД (0.07 моль/кг) в чистой дейтерированной воде (а) и в растворе никотиновой кислоты концентрации 0.04 моль/кг при 298.15 К и рН 3.4 (б), 6 (в).

и α -ЦД, вызванные добавлением α -ЦД к раствору НК и, наоборот, НК к раствору α -ЦД (рис. 2, 3).

На рис. 2 приведен спектр НК в чистой дейтерированной воде и в присутствии α -ЦД при рН 6. Как видно, при добавлении α -ЦД сигналы всех протонов НК сдвигаются в область слабого поля, причем максимальное смещение характерно для протонов Н2 и Н3.

На рис. 3 представлен частичный спектр α -ЦД в чистой дейтерированной воде и в присутствии НК при рН 3.4 и 6. Как известно из литературы [18], на включение гостя в полость хозяина сильнее всего реагируют протоны Н3 и Н5 ЦД, локализованные внутри полости. В обоих случаях (рис. 3б и в) наблюдается изменение положения сигнала только протона Н3, причем, для системы с преобладанием цвиттер-иона НК (рН 3.4) $\Delta\delta$ максимальна, что может быть связано с более сильным взаимодействием гостя и хозяина.

Поскольку для протона Н3 α -ЦД изменение химического сдвига максимально, то для определения стехиометрии комплекса по методу непрерывных изменений мы строили зависимость $\Delta\delta(\text{H3})$ от соотношения концентраций компонентов раство-

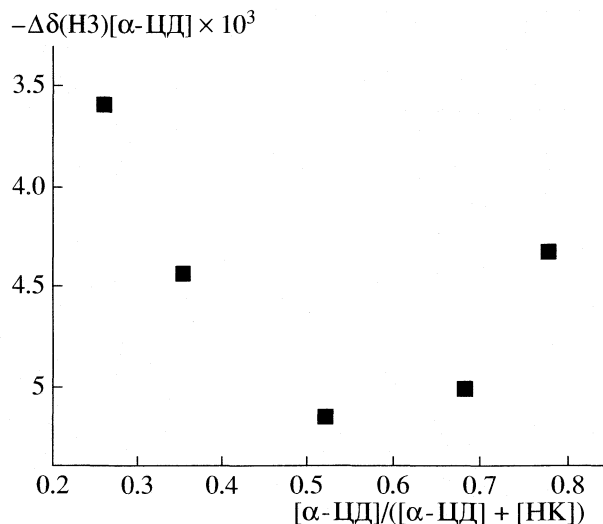


Рис. 4. Изменение положения сигнала протона Н3 α -ЦД в зависимости от соотношения концентраций компонентов в растворе при 298.15 К.

ра (рис. 4). Минимум зависимости указывает на состав комплекса 1 : 1.

Используя полученные данные ЯМР ^1H -спектроскопии и калориметрии, можно предложить следующий механизм образования 1 : 1 молекулярного комплекса между НК и α -ЦД. Молекула НК неглубоко проникает своей карбоксилатной группой с прилегающими к ней атомами в положениях 2 и 3 в полость α -ЦД со стороны более широкой части его молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-96411), гранта Президента РФ молодым ученым кандидатам наук (№ МК-1060.2003.03) и Программы № 7 ОХНМ “Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров” (проект “Фундаментальные принципы дизайна фармацевтических систем для доставки лекарственных соединений до места их функционирования на основе супрамолекулярных соединений”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия / Под ред. С.С. Дебова. М.: Медицина, 1982. С. 196.
2. Menon D., Dollimore D., Alexander K.S. // *Thermochim. Acta*. 2002. V. 392–393. P. 237.
3. Популярная медицинская энциклопедия / Под ред. В.И. Покровского. М.: Издательский Дом “ОНИКС”, “Альянс-В”, 1998. С. 87.
4. Knopp R.H., Ginsberg J., Albers J.J. // *Metabolism*. 1985. V. 34. P. 642.
5. Keenan J.M., Fontaine P.L., Wenz J.B. et al. // *Arch. Intern. Med.* 1991. V. 151. P. 1424.

6. *Uekata K., Hirayama F., Irie T.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 2045.
7. *Connors K.A.* // Ibid. 1997. V. 97. P. 1325.
8. *Rekharsky M.V., Inoue Y.* // Ibid. 1998. V. 98. P. 1875.
9. *Lewis E.A., Hansen L.D.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1973. P. 2081.
10. *Gezawi S.E., Omar N., Rabbat N.E. et al.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 1988. V. 6. № 4. P. 399.
11. *Курьшова А.С., Шарнин В.А., Душина С.В.* // XX Международная Чугаевская конф. по координац. химии. 25–29 июня 2001 г. Ростов-на-Дону. Сборник тезисов С. 293.
12. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. 112 с.
13. *Круглов В.О., Бугаевский А.А.* // Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 36.
14. *Терехова И.В., Куликов О.В.* // Изв. АН. Сер. химич. 1999. № 12. С. 2285.
15. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорганич. химии. 1982. Т. 27. С. 2169.
16. *Gelb R.I., Schwartz L.M., Bradshaw J.J., Laufer D.A.* // Bioorg. Chem. 1980. № 9. P. 299.
17. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорганич. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
18. *Schneider H.-J., Hacket F., Rüdiger V., Ikeda H.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1755.
19. *Khan T., Halle J.-C., Simonin M.-P., Schaal R.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 6. P. 587.
20. *Шлеффер Г.Л.* Комплексообразование в растворах. Л.: Химия, 1964. С. 266.
21. *Liu L., Guo Q.-X.* // J. Inclus. Phen. And Macrocyclic. Chem. 2002. V. 42. P. 1.
22. *Frank H.S., Evans M.W.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 507.

Однако, до настоящего времени не известны критерии существования таутомерных форм (например, *IIa* и *IIb*) в растворе в зависимости от природы растворителя, отсутствуют данные по устойчивости этих форм, не установлен механизм их взаимного превращения. Поэтому нами с привлечением широкого круга сред, различающихся полярностью и координирующей способностью, методами электронной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, а также спектроскопии ^1H ЯМР было изучено состояние соединений II и III в растворе, получены константы устойчивости таутомерной формы *IIb* в бензоле в присутствии электронодонорных компонентов раствора – *N,N*-диметилформамида (DMF), диметилсульфоксида (DMSO), гексаметилфосфортриамида (HMPTA) и *N,N*-диметилпропиленмочевины (DMPU).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования (I–III) получены, очищены и идентифицированы в соответствии с данными [9–11]. Органические растворители очищали и осушали согласно известным методикам [12]. Квантово-химические расчеты по оптимизации геометрии соединений *IIa* и *IIb* в основном состоянии проводились полуэмпирическим методом PM3 с последующим расчетом электронных спектров поглощения (ЭСП) и электронной структуры молекулы в возбужденном состоянии методом ZINDO/S в составе пакета программ HyperChem. ЭСП регистрировали на спектрофотометре Hitachi U-2000. Измерение спектров флуоресценции проводилось на спектрофлуориметре СДЛ-2 (ЛОМО). Регистрация осуществлялась под углом 90 град относительно источника возбуждения. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа ДКсШ-120. Регистрация флуоресценции осуществлялась с помощью фотоумножителей ФЭУ-100 (спектральный диапазон 200–800 нм) и ФЭУ-62 (700–1100 нм), работающих в режиме счета фотонов. Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker с рабочей частотой 200 МГц при 303 К в среде CDCl_3 и $\text{DMSO } d_6$. Константы таутомерного равновесия (1) рассчитывали из данных ЭСП, полученных титрованием раствора соединения II в бензоле электронодонорным растворителем (Solv) по формуле

$$K_T = [b]/([a][\text{Solv}]^2), \quad (2)$$

где $[a]$, $[b]$ и $[\text{Solv}]$ – концентрации таутомеров *a*, *b* и титранта соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таутомерное превращение типа (1) сопровождается существенной перестройкой основного контура π -сопряжения в молекуле II, что, в частности,

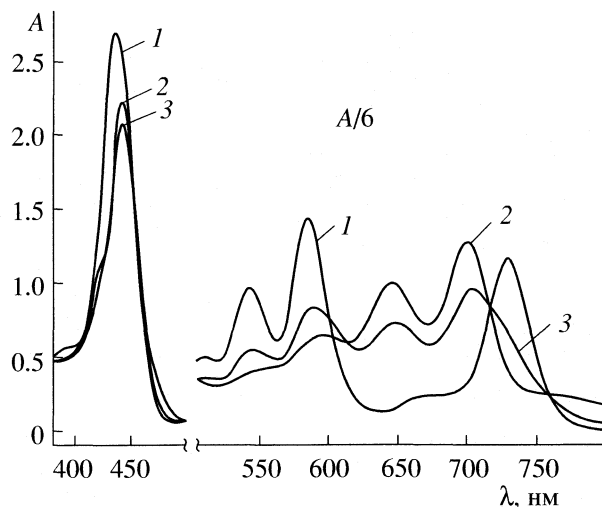


Рис. 1. Электронные спектры поглощения соединения II ($c = 1.5 \times 10^{-3}$ моль/л) в органических растворителях: 1 – C_6H_6 , 2 – DMSO, 3 – Py.

следует из данных ЭСП (рис. 1, 1 и 2). Структура полос в ЭСП собственно H_2TPP (I) и таутомеров его инвертированного аналога II также сильно отличается. Вместе с тем, в [7] показано, что ЭСП соединения II все еще может описываться четырехорбитальной моделью Плэтта–Гоутермана, применяемой для расчета спектров поглощения собственно порфиринов [3]. Инверсия одного из пиррольных колец в макроцикле H_2TPP (I) приводит к сильному батохромному смещению всех полос ЭСП. Например, интенсивная полоса Sore (B-полоса) в области 420–450 нм и батохромная полоса I (Q_x , 650–730 нм) смещаются на 19 и 81 нм в случае таутомера *a* соединения II и на 24 и 51 нм у таутомера *b* относительно полос I. Наши квантово-химические расчеты также демонстрируют длинноволновый сдвиг полосы ЭСП, соответствующей $S_0 \rightarrow S_1$ электронному переходу, и увеличение силы осциллятора Q_x -полосы, происходящие в ряду соединений $I < IIb < IIa$, что объясняется понижением синглетного возбужденного состояния S_1 , особенно для таутомера *IIa*.

Существенные различия в спектрах таутомерных форм соединения II (рис. 1) позволяют не только надежно идентифицировать их по спектральным данным, но и говорить об индивидуальности форм в растворе. Так, согласно данным ЭСП, индивидуальная форма *a* существует в среде неполярных растворителей со слабовыраженными электронодонорными свойствами, таких как гексан (C_6H_{14}), бензол (C_6H_6), толуол, дихлорметан (CH_2Cl_2), хлороформ (CHCl_3). Тип спектра таутомера *a* приведен на рис. 1, 1. Как правило, диэлектрическая проницаемость (ϵ) таких раство-

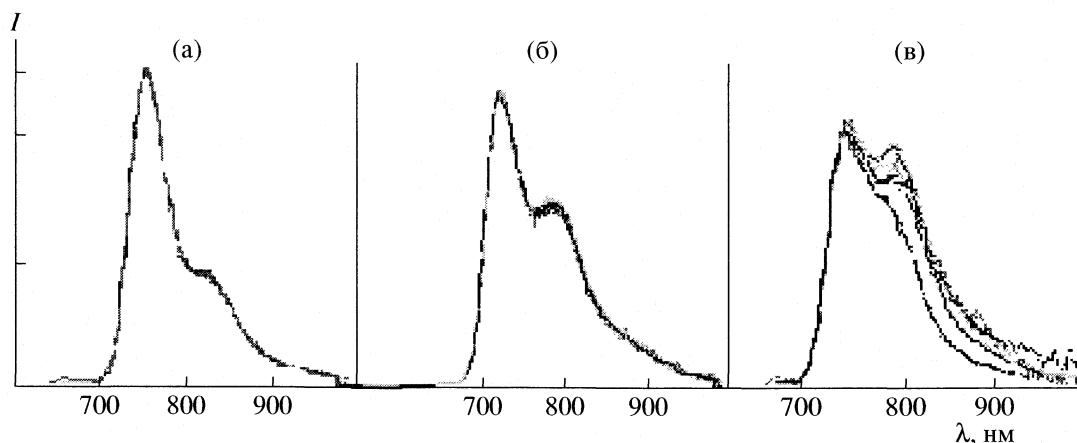


Рис. 2. Стационарные спектры флуоресценции соединения II в зависимости от длины волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 360\text{--}460$ нм) в толуоле (а), DMF (б) и Py (в); $T = 298$ К.

рителей не выше 5, а донорные числа (DN) не превышают 15 (табл. 1) [13, 14].

Таутомер *b* реализуется в среде полярных электронодонорных растворителей, например, N,N-

диметилацетамида (DMAc) [6, 7], DMF, DMSO (рис. 1, 2), HMPTA, DMPU. Нами показано, что таутомерное равновесие (1) смещено в сторону образования формы *b* только в том случае, если со-

Таблица 1. Свойства органических растворителей и формы существования соединения II в растворах

Растворитель	$\epsilon(\mu)$	DN	AN	Спектрально фиксируемые формы (II)
C_6H_{14}	1.88 (0.08)	0	0	<i>a</i>
C_6H_6	2.28 (0)	0.1	8.2	<i>a</i>
$CHCl_3$	4.72 (1.15)	4.0	23.1	<i>a</i>
HOAc	6.15 (1.70)	20.0	52.9	H_5P^{2+}
TFA	8.26 (2.28)	–	105.3	H_5P^{2+}
Diox	2.20 (0.45)	14.8	10.8	<i>a</i>
$(CH_3)_2CO$	20.70 (2.10)	17.0	12.5	<i>a + b</i>
NM	37.78 (3.56)	2.7	20.5	<i>a + H_4P^+</i>
C_3H_7OH-1	20.10 (1.65)	–	37.5	<i>a + H_4P^+ + H_5P^{2+}</i>
CH_3CN	36.02 (3.44)	14.1	18.9	<i>a + b</i>
THF	7.58 (1.75)	20.0	8.0	<i>a + b</i>
Py	12.30 (2.37)	33.1	14.2	<i>a + b</i>
DEA	3.60	50.0	–	<i>a + b</i>
Pip	4.28 (3.87)	–	–	<i>a + b</i>
DMF	36.70 (3.80)	26.6	16.0	<i>b</i>
DMSO	46.68 (3.96)	29.8	19.3	<i>b</i>
HMPTA	30.00 (5.54)	38.8	10.6	<i>b</i>
DMPU	36.10 (4.23)	34.0	–	<i>b</i>

Примечание. Характеристики растворителей взяты из [13, 14], H_4P^+ и H_5P^{2+} – обозначения однократно- и двукратнопротонованных форм II.

блюдается ряд условий: диэлектрическая проницаемость (ϵ), дипольный момент (μ) и донорное число (DN) растворителя достаточно высоки, а акцепторное число (AN) не превышает донорного: $\epsilon \geq 30$, $\mu > 3.5$ D, $DN > 25$; $DN \geq AN$. Так, в ацетонитриле (CH_3CN), растворителе с $\epsilon = 36$, но низким $DN = 14.1$ при $AN = 18.9$ в ЭСП соединения II уже наблюдается смесь таутомеров $a + b$ (табл. 1). Аналогичная ситуация реализуется в пиридине (Py), несмотря на высокое значение DN этого растворителя (рис. 1, 3, табл. 1). Смесь форм a и b спектрально фиксируется и в среде других электронодонорных растворителей с низкими значениями ϵ и μ , таких как диэтиламин (DEA, $\epsilon = 3.6$; $DN = 50$) или пиперидин (Pip, $\epsilon = 4.28$) [13, 14].

Таутомерное превращение (1) может фиксироваться различными спектральными методами. Так, зависимость положения коротковолновых максимумов в спектрах флуоресценции (754 нм в толуоле и 721 нм в DMF), а также изменение структуры полос испускания в зависимости от природы растворителя хорошо согласуется с представлениями о существовании у соединения II двух устойчивых таутомерных форм (рис. 2). Тот факт, что в обоих этих растворителях спектр флуоресценции не изменяется при варьировании длин волн возбуждения и регистрации (рис. 2, а и б), свидетельствует о присутствии только одной из двух спектральных форм порфирина (II) в каждой из указанных сред. Ранее аналогичным методом была подтверждена индивидуальность форм IIa и IIb в $CHCl_3$ и $DMAc$ соответственно [7]. Спектр флуоресценции II в Py, напротив, сильно зависит от длины волны возбуждения (рис. 2в) демонстрируя присутствие в растворе пиридина смеси соединений – таутомеров a и b .

Состояние инвертированных порфиринов в растворах подтверждается данными спектров 1H ЯМР (табл. 2), полученными для 2-аза-21-карба-тетрафенилпорфина (II) и его метилированного аналога 2-(N-метилаза)-21-карбатетрафенилпорфина (H^2NCH_3 , $^{21}CHJTPP$, III) в среде $CDCl_3$ и $DMSO d_6$. Переход II из таутомерной формы a в форму b сопровождается переносом внутрициклического протона NH, экранированного кольцевым током ароматической π -системы молекулы, на дезэкрани-

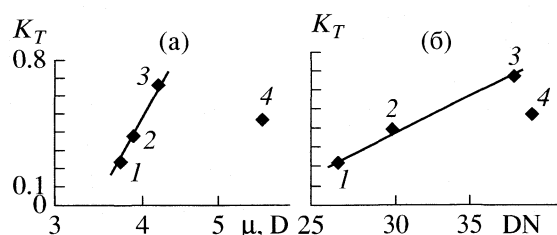


Рис. 3. Корреляции величины K_T с характеристиками органических растворителей: а – μ , б – DN; 1 – DMF, 2 – DMSO, 3 – DMPU, 4 – HMPTA.

рованный периферический атом азота (2N). Действительно, таутомеризация в среде $DMSO d_6$ приводит к возникновению у соединения II в слабом поле единичного сигнала ($\delta = +12.81$ м.д.), соответствующего протону NH в положении 2 (табл. 2), в то время как у таутомера a в $CDCl_3$ эта спектральная область чиста. Превращение (1) сопровождается очень существенным слабопольным смещением сигналов внутрициклических СН- и NH-протонов молекул IIa и IIb (на 5.75 и 2.56 м.д. соответственно) и, напротив, смещением в сильное поле периферических C_β - и C-фенильных протонов (на 1.78 м.д.). Это свидетельствует о значительном снижении π -электронного кольцевого тока в случае IIb , по сравнению с IIa , т.е. об уменьшении ароматичности таутомера b . Данные спектров 1H ЯМР для таутомеров IIa и IIb согласуются с результатами работы [6].

Как видно из данных табл. 2, инвертированный порфирин (III), у которого внешнециклический атом азота 2N метилирован, уже не подвергается таутомерии (1), поэтому спектры 1H ЯМР этого соединения в $CDCl_3$ и $DMSO d_6$ близки. Метилирование атома азота 2N фиксирует в этой молекуле контур сопряжения, соответствующий контуру таутомерной формы b неметилированного аналога II. В результате по степени ароматичности и положению сигналов протонов макроцикл III близок к таутомерной форме IIb (табл. 2).

Рост AN растворителя относительно DN свидетельствует об увеличении его протонодонорных

Таблица 2. 1H ЯМР-спектральные характеристики II и III в $CDCl_3$ и $DMSO d_6$ (δ , м.д. – химический сдвиг)

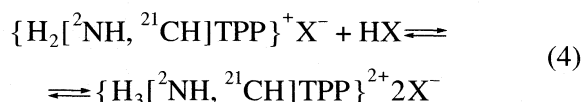
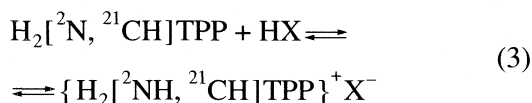
Соединение	Растворитель	δ_{21CH}	δ_{NH} (внутр)	$\delta_{CH} (\beta + Ph)$	δ_{NH} (внеш)	δ_{NCH_3}
II	$CDCl_3$	-5.07 (1H)	-2.34 (2H)	7.61–9.81	–	–
	$DMSO d_6$	0.68 (1H)	2.22 (1H)	7.52–8.13	12.81 (1H)	–
III	$CDCl_3$	0.98 (1H)	3.62 (1H)	7.40–7.95	–	3.32
	$DMSO d_6$	0.87 (1H)	Не обнаружен	7.44–8.01	–	3.52

Таблица 3. Константы таутомеризации порфирина (II) в среде C₆H₆ – донорный растворитель и характеристики растворителей

Растворитель	K_T	ϵ	μ	DN	$V_M, \text{см}^3/\text{моль}$
DMF	0.23 ± 0.01	36.7	3.8	26.6	77.4
DMSO	0.39 ± 0.01	46.7	3.96	29.8	71.3
HMPTA	0.47 ± 0.02	30.0	5.54	38.8	175.7
DMPU [15]	0.67 ± 0.01	36.1	4.23	34.0*	98.5

Примечание. Характеристики растворителей взяты из [13, 14]. Величина, отмеченная звездочкой – донорная сила D_s .

свойств, поэтому в среде растворителей с $DN < AN$ возможна реализация следующих равновесий:



В результате в растворе происходит образование смеси таутомера *IIa* (поскольку ϵ этих сред, как правило, невелики) с однократно- ($\text{H}_2[{}^2\text{NH}, {}^{21}\text{CH}]\text{TPP}^+$) и двукратнопротонированной ($\{\text{H}_3[{}^2\text{NH}, {}^{21}\text{CH}]\text{TPP}\}^{2+}$) формами соединения II, если акцепторное число растворителя $AN < 50$, как в слабо протонодонорных пропаноле-1 (C₃H₇OH-1) и нитрометане, либо образование только двукратнопротонированной формы, когда $AN > 50$, например, в среде уксусной (HOAc) или трифторуксусной (TFA) кислот (табл. 1). Согласно данным [4] первый протон в молекуле II присоединяется к внешнему, более стерически доступному атому азота ²N, а второй – к внутрциклическому атому ²³N.

Таутомеры II (*a* и *b*) равновесно превращаются друг в друга при смене состава системы “инертный растворитель–электронодонорный растворитель” (1). Нами были получены константы равновесия таутомеризации (K_T) для процесса (1) в системах C₆H₆–DMF, C₆H₆–DMSO, C₆H₆–HMPTA и C₆H₆–DMPU. Как видно из данных табл. 3, стабильность таутомерной формы *b* возрастает по мере увеличения полярности растворителя, которая характеризуется величинами ϵ и μ , и его донорности, выраженной донорным числом DN. Наилучшая корреляция значений K_T найдена с величинами μ и DN (рис. 3, а и б). По-видимому, величина DN растворителя обуславливает прочность связи донорного центра *IIb* с внешнециклическим NH-протоном, а высокий дипольный момент μ благоприятствует смещению равновесия (1) вправо за счет лучшей стабилизации растворителем ионных частиц, образующихся в ходе превращения. Вместе с тем, такая корреляция наблюдается лишь для растворителей, параметры донорности и полярности которых лежат в опре-

деленном интервале, благоприятствующем образованию таутомера *b*.

Следует отметить, что для объемного HMPTA величина K_T значительно ниже (рис. 3), чем этого можно было бы ожидать, исходя из величин его μ и DN, которые максимальны в ряду рассматриваемых растворителей (табл. 3). Очевидно, это объясняется ухудшением стерических условий для сольватации ²NH-группировки инвертированного порфирина объемной молекулой растворителя. Так, молярные объемы (V_M) DMF, DMSO и DMPU лежат в пределах 100 см³/моль, тогда как величина V_M для HMPTA почти вдвое выше (табл. 3).

Нами обнаружено, что величина K_T в температурном интервале 298–328 К в пределах ошибки эксперимента не зависит от температуры. Из этого следует, что процесс таутомеризации (1) протекает с энергией активации E , близкой к нулю, что согласуется с данными квантово-химических расчетов энергий таутомеров *a* и *b* [16, 17]. Таким образом, состояние равновесия (1) в значительной мере контролируется энтропийными, а при активном участии растворителя в процессе – сольватационными факторами [18]. Действительно, ранее было показано, что таутомер *b* стабилизирован молекулой электронодонорного растворителя даже в кристалле [6].

Возможны несколько путей реализации механизма таутомеризации инвертированных аналогов порфиринов: без участия растворителя путем туннелирования или межмолекулярного переноса протона NH, а также за счет внутримолекулярного его переноса с участием растворителя [6, 19]. По мнению авторов [6], внутримолекулярный перенос протона в ходе таутомерного превращения II осуществляется за счет возникновения сильно неплоской конформации, в которой инвертированное пиррольное кольцо наклонено в сторону координационного центра, а внутренний и внешний атомы азота сближены. Такая трактовка механизма представляется сомнительной, поскольку реакционные центры тетрапиррольной молекулы, участвующие в передаче протона, слишком удалены друг от друга, чтобы вступать в непосредственное взаимодействие, а сближение этих центров хотя бы до расстояния эффективной Н-связи

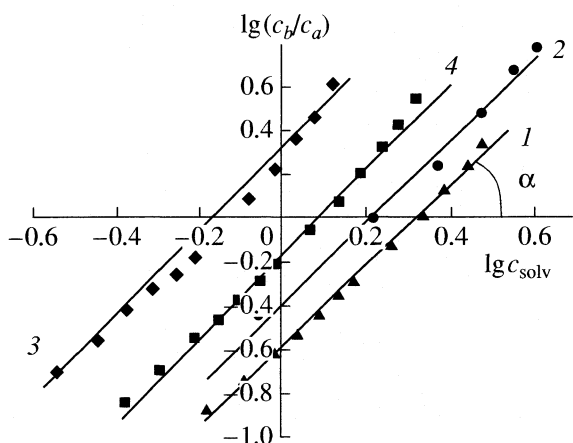


Рис. 4. Зависимость индикаторного отношения $\lg(c_b/c_a)$ концентраций таутомерных форм II в бензоле от логарифма концентрации донорного растворителя ($\lg c_{\text{solv}}$); $\text{tg } \alpha = 2$. Обозначения см. рис. 3.

($\leq 3 \text{ \AA}$) должно сильно дестабилизировать молекулу. Согласно данным квантово-химических расчетов и данным РСА оба таутомера II являются почти плоскими и, кроме того, близкими по энергии молекулами. Различие в энергии двух таутомеров составляет 3.4–5.7 ккал/моль по данным [16, 17] и 6.5 ккал/моль в соответствии с данными наших расчетов.

Сильная зависимость величины K_T от природы растворителя, очевидная важная роль энтропийного вклада в энергию Гиббса процесса таутомеризации, а также обнаруженный нами факт участия в акте переноса протона двух молекул растворителя, что следует из величин $\text{tg } \alpha$ индикаторной зависимости [$\lg(c_b/c_a) = \lg(c_{\text{solv}})$ рис. 4] позволяют предложить альтернативный механизм таутомерии (1) с участием растворителя (рис. 5).

Согласно ему, превращение таутомера *a* в таутомер *b* реализуется через ряд последовательных равновесных стадий. На первой стадии ($a \longleftrightarrow a_1$) под влиянием молекулы электронодонорного растворителя (Solv) происходит поляризация, а затем полная диссоциация одной из внутрициклических

связей NH в молекуле инвертированного порфирина (рис. 5). Отрыв протона с равной вероятностью может осуществляться как от ^{22}N , так и от ^{24}N – и в том, и в другом случае вторая стадия ($a_1 \longleftrightarrow b_1$), собственно изомеризации контура сопряжения, сопровождается внутрициклической цис-таутомерией ($^{22}\text{NH} \longleftrightarrow ^{23}\text{N}$ или $^{24}\text{NH} \longleftrightarrow ^{23}\text{N}$) [2, 3]. Можно предположить, что отрыв протона от ^{22}NH группировки будет несколько более вероятен в силу ее повышенной кислотности. В этом случае протон расположен чуть ближе к электроотрицательному 2-аза-атому. Последняя, третья стадия сопровождается протонированием периферического атома азота ($b_1 \longleftrightarrow b$). Промежуточные частицы a_1 и b_1 являются высоко реакционноспособными и никак не проявляются в ЭСП, поэтому рассчитывалась суммарная константа таутомеризации K_T (2.5), исходя из выражения констант элементарных стадий процесса

$$K_T = K_1 K_{\text{изо}} K_2, \quad (5)$$

$$K_1 = [a_1]/([a][\text{Solv}]), \quad (6)$$

$$K_{\text{изо}} = [b_1]/[a_1], \quad (7)$$

$$K_2 = [b]/([b_1][\text{Solv}]). \quad (8)$$

В рамках данного подхода (рис. 5) хорошо объясняется участие в ходе таутомерного процесса (1) двух молекул электронодонорного растворителя.

Таким образом, в настоящей работе на основании данных ряда физико-химических методов установлены основные закономерности и предложен механизм образования таутомерных форм одного из инвертированных аналогов H_2P . Следующим шагом в исследовании этих соединений должно стать выявление зависимости между состоянием их таутомерного равновесия и структурой комплексов, включая супрамолекулярные, которые они образуют в растворе.

Авторы выражают признательность П.А. Стужину (ИГХТУ) за предоставление приборного времени (Hitachi U-2000), Р.С. Кумееву (ИХР РАН) за помощь в регистрации спектров ^1H ЯМР, а также В.С. Чирвоному (ИМАФ НАН Беларуси) за внимание к работе и полезные советы и А.Ю. Панарину (ИМАФ НАН Беларусь) за помощь в фотофизических измерениях. Работа выполнена при

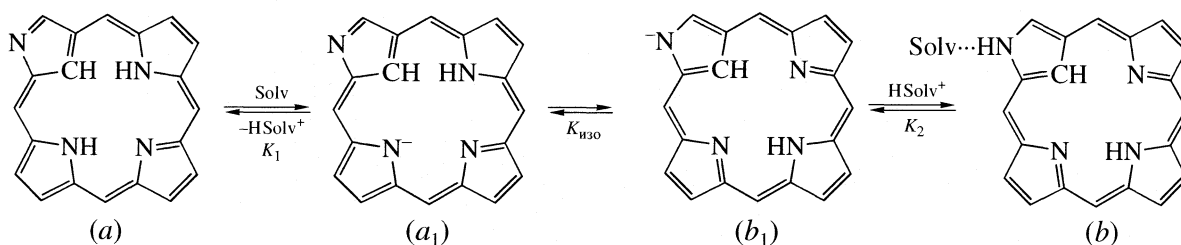


Рис. 5. Схема механизма процесса таутомеризации инвертированных аналогов порфиринов.

поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32653) и гранта Минобразования РФ (код проекта № Т02-09.1-1992). Отдельная благодарность от имени Д.Б. Березина – Фонду поддержки отечественной науки за финансовую помощь при проведении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lambert J.B., Shurvell H.F., Lightner D.A., Cooks R.G. Organic structural spectroscopy. Prentice Hall Inc., 1998. 567 p.
2. Medforth G.J. The porphyrin handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego, CA: Acad. Press, 2000. V. 5. P. 1.
3. Кузьмицкий В.А., Гаель В.И., Соловьев К.Н. Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем / Под ред. Е.С. Воропая, К.Н. Соловьева, Д.С. Умрейко. Минск: Изд-во БГУ НАН Беларуси, 2002. С. 96.
4. Chmielewski P.J., Latos-Grazynski L., Rachlewicz K., Glowiak T. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. № 7. P. 779.
5. Furuta H., Asano T., Ogawa T. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 2. P. 767.
6. Furuta H., Ishizuka T., Osuka A. et al. // Ibid. 2001. V. 123. № 25. P. 6207.
7. Belair J.P., Ziegler Ch.J., Rayesh Ch.S., Modarely D.A. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 27. P. 6445.
8. Maeda H., Furuta H. // J. of Porph. & Phthaloc. 2004. V. 8. № 1. P. 67.
9. Березин Д.Б., Андрианов В.Г., Семейкин А.С. // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 80. № 4. С. 618.
10. Geier III G.R., Lindsey J. S. // Organic Lett. 1999. V. 1. № 9. P. 1455.
11. Chmielewski P.J., Latos-Grazynski L. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1995. V. 2. P. 503.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга и С.И. Каппель. М.: Мир, 1976. 542 с.
13. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 238 с.
14. Березин Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. М.: Наука, 1992. 234 с.
15. Smirnov P., Weng L., Persson I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 5248.
16. Ghosh A. // The porphyrin handbook. / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego, CA: Acad. Press, 2000. V. 7. P. 1.
17. Chmielewski P.J., Latos-Grazynski L. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 5. P. 840.
18. Березин Б.Д. // Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов / Под ред. А.М. Кутепова. Иваново: ИХР РАН, 2001. С. 238.
19. Furuta H., Morimoto T., Osuka A. // Organic Lett. 2003. V. 3. № 9. P. 1427.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547. 854. 4:(548. 5+548. 73)

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 5-ЙОД-6-МЕТИЛУРАЦИЛА

© 2005 г. И. Г. Конкина*, З. А. Старикова**, Д. В. Любецкий**, Ю. И. Муринов**

Российская академия наук

**Уфимский научный центр, Институт органической химии*

E-mail: murinov@anrb.ru

***Институт элементорганических соединений, Москва*

E-mail: star@xray. Ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 08.12.2004 г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы кристаллы 5-йод-6-метилурацила, выделенные из водного раствора при pH 5.5. Установлено, что элементарным звеном в структуре 5-йод-6-метилурацила является псевдо-центросимметричный Н-димер типа *k*. Показано, что дальнейшая самосборка Н-димеров приводит к образованию сильно гофрированных слоев, наружная поверхность которых образована метильными группами и атомами йода. Установлено, что молекулы 5-йод-6-метилурацила имеют два центра “распознавания” водородных связей, один из которых участвует в образовании Н-димеров, другой – в их ассоциации в слой посредством водородных связей с молекулой воды. Отмечено, что подобное строение слоя в структурах производных урацила ранее не встречалось.

Производные урацила зарекомендовали себя как эффективные лекарственные средства [1]. Исследования показали, что их биологическая активность зависит не только от состава и строения молекул, но и от образующихся надмолекулярных ассоциатов. В частности, для 6-метилурацила известны две модификации субмолекулярных структур, отличающиеся расположением межмолекулярных водородных связей и имеющие различную фармакологическую активность [2]. Авторами было показано, что при растворении кристаллов одной из модификаций освобождаются сильные электроноакцепторные центры NH, и именно с ними в первую очередь взаимодействуют молекулы растворителя. При растворении же кристаллов другой модификации, по-видимому, сохраняются фрагменты лент, в которых все протоны уже участвуют в Н-связях, и свободными акцепторными центрами оказываются лишь карбонильные группы. Очевидно, это находит отражение в различиях биологических свойств двух модификаций супрамолекулярных образований 6-метилурацила (MeU). В связи с этим представляет интерес исследование супрамолекулярных структур производных урацила.

В формировании структуры кристалла существенную роль играют межмолекулярные контакты и упаковка молекул в значительной мере определяется расположением донорных и акцепторных центров. В настоящей работе были получены кристаллы и изучена супрамолекулярная структура 5-йод-6-метилурацила (5-I-6-MeU), где положение у пятого углеродного атома занято элементом, проявляющим себя как электронодонор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-Йод-6-метилурацил синтезирован в ИОХ УНЦ РАН по следующей методике. Раствор 0.023 г (2×10^{-4} моль) 6-MeU в 200 мл воды добавляли к раствору 0.0504 г (2×10^{-4} моль) I₂ в 200 мл воды и перемешивали на магнитной мешалке 18–22 ч. Далее раствор концентрировали на роторном испарителе при остаточном давлении 5–7 мм рт. ст. и температуре 50–60°C и оставляли для кристаллизации. Выход составил 60–70% (0.05 г); $T_{пл} = 262–265^\circ\text{C}$. УФ-спектр водного раствора: 280 нм (3750), 225 нм (6850). В ИК-спектре (суспензия в вазелиновом масле) зарегистрирована новая полоса валентных колебаний C–I – 586 см⁻¹.

В работе был использован 6-MeU квалификации “х.ч.” производства ОАО “Фармакон”. Кристаллический йод очищали возгонкой. УФ-спектр водного раствора получен на спектрофотометре Specord M40, ИК-спектр – на спектрофотометре Specord M82 в виде суспензии в вазелиновом масле.

Рентгеноструктурный анализ

Бесцветные кристаллы 5-I-6-Me-U · 0.5H₂O (C₅H₅O₂N₂I, $M = 261.02$), моноклинные, $a = 10.433(2)$ Å, $b = 9.363(2)$ Å, $c = 15.257(3)$ Å, $\beta = 97.80(3)$ град, $V = 1476.7(5)$ Å³, $Z = 8$, $d_{ввч} = 2.348$ г/см³, пространственная группа P2₁/n, размеры монокристалла 0.4 × 0.2 × 0.2 мм. Съемка кристалла проведена на четырехкружном автоматическом дифрактометре “Siemens-P3” при 293 К. Всего собрано 3984 отражений ($\theta_{max} = 59$ град), после усреднения эквивалентных отражений получе-

Таблица 1. Атомные координаты и параметры эквивалентного изотропного смещения в структуре 5-I-6-Me-U · 0.5(H₂O)

Атом	$x \times 10^4$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	$U_{\text{экр}} \times 10^3, \text{ \AA}^2$
I1	-5910(1)	13057(1)	-422(1)	29(1)
O1	-3611(4)	10788(4)	-139(2)	31(1)
C1	-4715(5)	12387(6)	709(3)	24(1)
N1	-2979(4)	10915(5)	1337(3)	27(1)
C2	-3766(5)	11328(6)	587(3)	20(1)
N2	-3933(5)	12432(5)	2237(3)	29(1)
O2	-2268(4)	10997(5)	2807(3)	37(1)
C3	-2981(5)	11416(6)	2174(3)	24(1)
C4	-4767(5)	12924(6)	1519(4)	28(1)
C5	-5697(6)	14024(6)	1758(4)	35(1)
O1(W)	-4415(4)	10902(5)	-2073(3)	45(1)
I2	1497(1)	6825(1)	1200(1)	38(1)
O3	-950(3)	8931(4)	1024(2)	28(1)
N3	-1543(4)	8980(5)	-461(3)	25(1)
N4	-553(4)	7551(5)	-1412(3)	28(1)
O4	-2264(4)	8965(5)	-1939(2)	34(1)
C6	228(5)	7518(6)	113(3)	25(1)
C7	-758(5)	8494(6)	299(3)	22(1)
C8	-1498(5)	8524(6)	-1307(3)	25(1)
C9	313(5)	7052(6)	-725(4)	26(1)
C10	1247(6)	6007(6)	-968(4)	35(1)

но 3803 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0309$), которые были использованы в дальнейших расчетах. Учет поглощения ($\mu = 4.286 \text{ мм}^{-1}$) проводился при помощи азимутального сканирования (ψ -коррекция) по 23 опорным отражениям.

Структура расшифрована прямым методом и последовательными синтезами электронной плотности. Все неводородные атомы локализованы на картах электронной плотности. Уточнение проведено по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода в метильных группах рассчитаны геометрически и учитывались при уточнении в модели “наездника” с $U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.5 U(\text{C})_{\text{экр}}$, где $U(\text{C})_{\text{экр}}$ – эквивалентный температурный фактор атома углерода, с которым связан соответствующий атом Н. Атомы Н(N) и Н(O) локализованы на картах электронной плотности и уточнены в изотропном приближении с использованием модели “наездника”, $U(\text{H})_{\text{изо}} = 1.5 U(\text{N}, \text{O})_{\text{экр}}$.

Окончательное значение факторов недостоверности для: $R_1 = 0.0385$ (рассчитано по F_{hkl} для 2021 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0920$ (рассчитано

по F_{hkl}^2 для всех 3803 отражений), число уточняемых параметров 190. Все расчеты проведены с помощью комплекса программ SHELXTL 5.10 [3]. Координаты атомов представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристалл 5-I-6-MeU представляет собой гидрат состава $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{I} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и содержит две кристаллографически независимые молекулы 5-I MeU, имеющие одинаковое строение (рис. 1). Молекулы плоские, длины связей и валентные углы приведены в табл. 2. Благодаря образованию водородных связей $\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$, независимые молекулы объединяются в псевдо-центросимметричный плоский Н-димер типа k [4] (параметры водородных связей представлены в табл. 3). Центросимметричность Н-димера нарушается за счет дополнительных водородных связей с молекулой воды (рис. 2). Следует отметить, что карбонильная группа одной из независимых молекул $\text{C}3=\text{O}2$ не участвует в системе водородных связей.

Фрагмент {Н-димер...H₂O} является основным структурообразующим элементом кристалла. Наличие воды приводит к особой специфике надмолекулярной организации структуры: Н-димеры объединяются между собой в двух перпендикулярных направлениях (рис. 3). Средние плоскости двух соседних димеров образуют двугранный угол 98.0 град.

Характер объединения Н-димеров можно разделить на два типа. В одном случае ассоциация димеров происходит за счет образования водородных связей $\text{N1}-\text{H} \dots \text{O}3$, близких по геометрическим параметрам к связям в Н-димере (табл. 3). В результате атом кислорода $\text{O}3$ участвует одновременно в двух водородных связях (внутри- и междимерных), благодаря чему образуются зигзагообразные цепи, ориентированные вдоль оси b (рис. 4).

Второй тип объединения Н-димеров (в направлении оси c) определяют молекулы воды. Благодаря связям $\text{N2}-\text{H} \dots \text{O}(\text{W})$, $\text{O1} \dots \text{H}-\text{O}(\text{W})$ и $\text{O4} \dots \text{H}-\text{O}(\text{W})$ цепи объединяются между собой (рис. 5). При этом молекулы воды располагаются между зигзагообразными цепями, что отчетливо видно из рис. 6, на котором представлен фрагмент слоя.

Образующийся таким образом слой (параллельный плоскости bc) имеет сильно гофрированное строение (рис. 7, где представлено строение слоев в двух проекциях). Наружнюю поверхность слоя формируют метильные группы и атомы йода. Каких-либо специфических взаимодействий (диполь-дипольных или водородных связей, наличие которых и определяет характер ассоциации) между слоями не наблюдается, все межатомные расстояния равны или больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов.

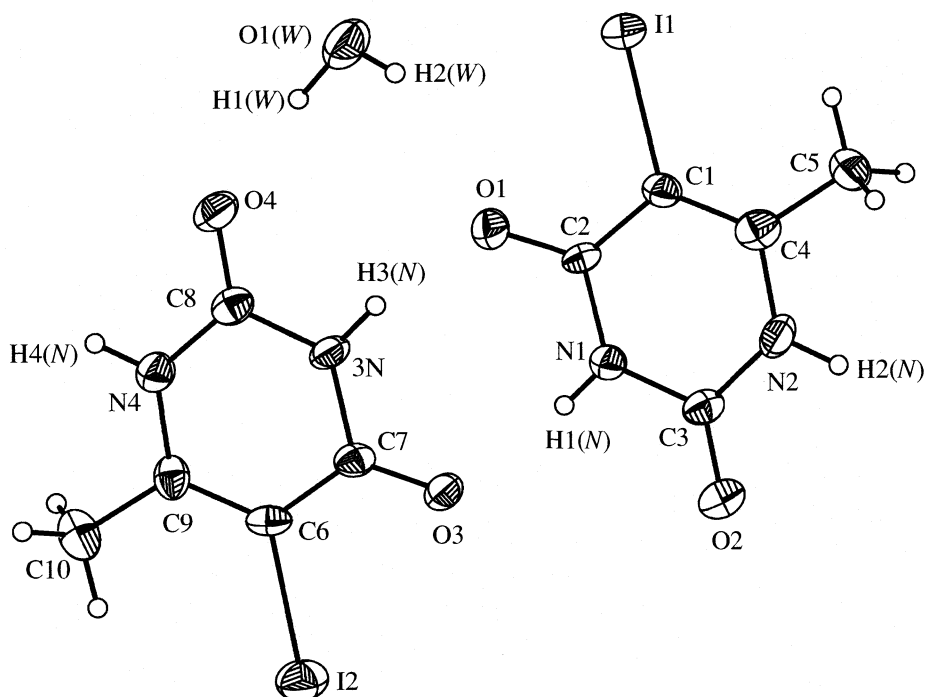


Рис. 1. Строение молекул в структуре 5-И-6-МеУ в представлении атомов эллипсоидами теплового вращения ($p = 50\%$).

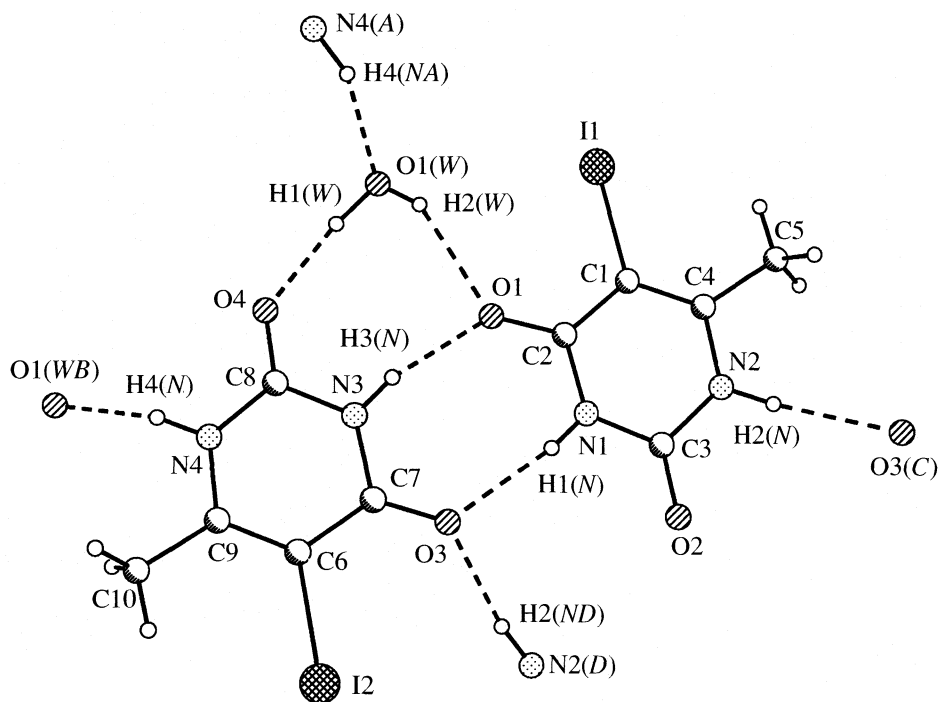


Рис. 2. Основной структурообразующий фрагмент (Н-димер...H₂O) в кристалле 5-И-6-МеУ.

В слое, помимо водородных связей, наблюдаются сокращенные контакты $\text{I} \dots \text{I}'$ [$1 - x, 1 - y, -z$], – расстояние между атомами йода 4.225 \AA , что несколько меньше усредненной длины нормального

ван-дер-ваальсового контакта, составляющего 4.29 \AA [5]. Также следует отметить, что внутри слоя атом водорода H2(W) образует водородные связи вилочного типа с двумя электронодонорами –

Таблица 2. Основные геометрические параметры (длины связей d и валентные углы ω) молекул в структуре 5-I-6-Me-U · 0.5(H₂O)

Связь	d , Å	Угол	ω , град
I1–C1	2.084(5)	I1–C1–C2	116.6(4)
C1–C2	1.431(7)	C1–C2–N1	115.7(4)
C2–O1	1.248(6)	O1–C2–N1	119.4(5)
C2–N1	1.370(6)	C2–N1–C3	127.5(4)
N1–C3	1.361(7)	N1–C3–N2	113.1(4)
C3–O2	1.203(6)	N1–C3–O2	124.2(5)
C3–N2	1.388(7)	C3–N2–C4	123.6(5)
N2–C4	1.381(7)	N2–C4–C5	113.4(5)
C4–C5	1.493(8)	N2–C4–C1	120.3(5)
C4–C1	1.342(8)	C4–C1–C2	119.6(5)
I2–C6	2.080(5)	I2–C6–C7	115.9(4)
C6–C7	1.433(8)	C6–C7–N3	113.5(5)
C7–O3	1.221(6)	O3–C7–N3	119.4(5)
C7–N3	1.401(6)	C7–N3–C8	126.1(5)
N3–C8	1.368(7)	N3–C8–N4	115.9(5)
C8–O4	1.235(6)	N3–C8–O4	122.1(5)
C8–N4	1.368(7)	C8–N4–C9	123.3(5)
N4–C9	1.370(7)	N4–C9–C10	115.3(5)
C9–C10	1.464(8)	N4–C9–C6	119.2(5)
C9–C6	1.365(8)	C9–C6–C7	121.9(5)

кислородом O1 и йодом I1 (см. табл. 3), при этом связь O1...H2(W)–O(W) очень прочная.

Как известно [4], наличие элементарных звеньев в виде димеров характерно при образовании надмолекулярных структур для ряда производных урацила. В структуре фармакопейного 6-MeU,

являющегося в данной работе исходным соединением для синтеза 5-I-6-MeU, присутствуют димеры с реализацией объединения молекул по типу k : – молекулы связаны попарно в centrosymmetric димеры с помощью водородных связей N³H...O=C⁴.

Аналогичный тип димеров образуется и в 5-I-6-MeU. Однако здесь наблюдается специфическая особенность, заключающаяся в том, что молекула воды дополнительно стабилизирует H-димер за счет водородных связей O4...H1(W)–O1(W) и O1...H2(W)–O1(W) (рис. 2) и приводит к его несимметричному строению.

Авторами [4] также отмечено, что молекулы воды в ряде случаев являются активными участниками формирования супрамолекулярных структур. Например, в моногидрате тимина, (5-MeU), молекулы воды связывают три H-димера, что приводит к образованию плоского слоя [6]. В структуре 5-NO₂-1-MeU · H₂O молекулы воды объединяют H-связями нитрогруппы соседних лент [7]. Однако образование связей через H₂O, аналогичное обнаруженному в структуре 5-I-6-MeU, не встречается в известных структурах замещенных урацилов.

Структуры ближайших аналогов изучаемого соединения – 5-галогенурацилов, имеют различный тип ассоциации молекул. В кристаллах 5-X-U с X = Cl, Br, I, в отличие от F-аналога, образования H-димеров не наблюдается. Архитектура 5-F-U описывается графом L₃⁴ (2, 4, 8) [8]. Как показано авторами [7], в структуре 5-F-U атомы фтора не принимают участия в образовании ассоциатов (димеров и цепей); H-димеры объединены связями N–H...O в цепи, которые образуют слегка гофрированные слои, по-видимому, за счет очень слабого взаимодействия F...F (3.09 Å).

Кристаллы 5-Cl-U и 5-Br-U изоструктурны [9], они содержат плоские слои, которые образованы H-лентами, состоящими из связанных водород-

Таблица 3. Водородные связи в структуре 5-I-6-Me-U · 0.5H₂O (межатомные расстояния в Å, углы в град)

D–H	$d(D–H)$	$d(H...A)$	$\angle DHA$	$d(D...A)$	A
N1–H1(N)	0.81	2.11	165	2.904(6)	O3
N3–H3(N)	0.86	2.01	163	2.838(6)	O1
N2–H2(N)	0.89	2.15	167	3.019(6)	O3 [–x – 1/2, y + 1/2, –z + 1/2]
N4–H4(N)	0.87	1.97	154	2.776(6)	O1W [–x – 1/2, y – 1/2, –z – 1/2]
O1(W)–H1(W)	1.01	1.87	173	2.871(6)	O4
O1(W)–H1(W)	1.01	3.31	118	3.879(4)	I2 [x – 1/2, –y + 3/2, z – 1/2]
O1(W)–H2(W)	0.78	2.32	140	2.957(5)	O1
O1(W)–H2(W)	0.78	3.10	141	3.730(4)	I1

Примечание. Погрешности в длинах связей и величинах углов с участием атомов водорода не приведены, поскольку атомы водорода не уточнялись; D–H – донорная группа, A – акцепторный атом.

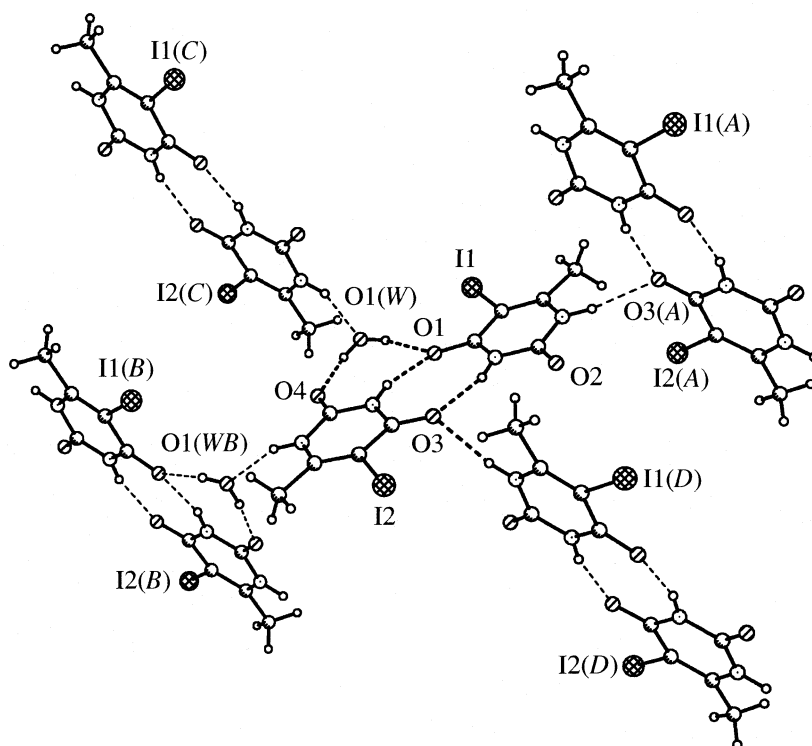


Рис. 3. Структурный фрагмент упаковки (строение ассоциата Н-димеров ближнего порядка) в 5-I-6-MeU.

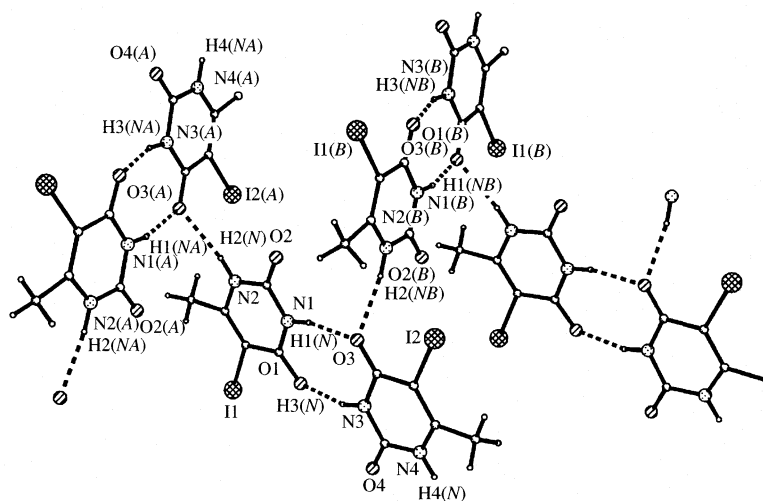


Рис. 4. Строение зигзагообразной цепи Н-димеров, вытянутой вдоль кристаллографической оси *b*.

ными связями молекул (образование сопряженных ассоциатов типа *i* и *j* [4]). Между лентами в слое наблюдается слабое диполь-дипольное взаимодействие галоген...галоген.

В структуре 5-I-U [7] Н-димеры также не образуются, молекулы объединены водородными связями в слое, имеющие такое же, как в 5-I-6-MeU, гофрированное строение (см. рис. 7).

Таким образом, ближайшее окружение (ассоциация) молекул 5-галогидзамещенных урацилов строится, как и в 5-I-6-MeU, за счет водородных связей различного типа без участия атомов галогена, хотя в 5-I-6-MeU отмечено наличие слабой внутридимерной водородной связи атома I1 с молекулой воды. Можно предположить, что природа атома галогена не влияет на характер ассоциации молекул в кристаллах, поскольку атомы галогена

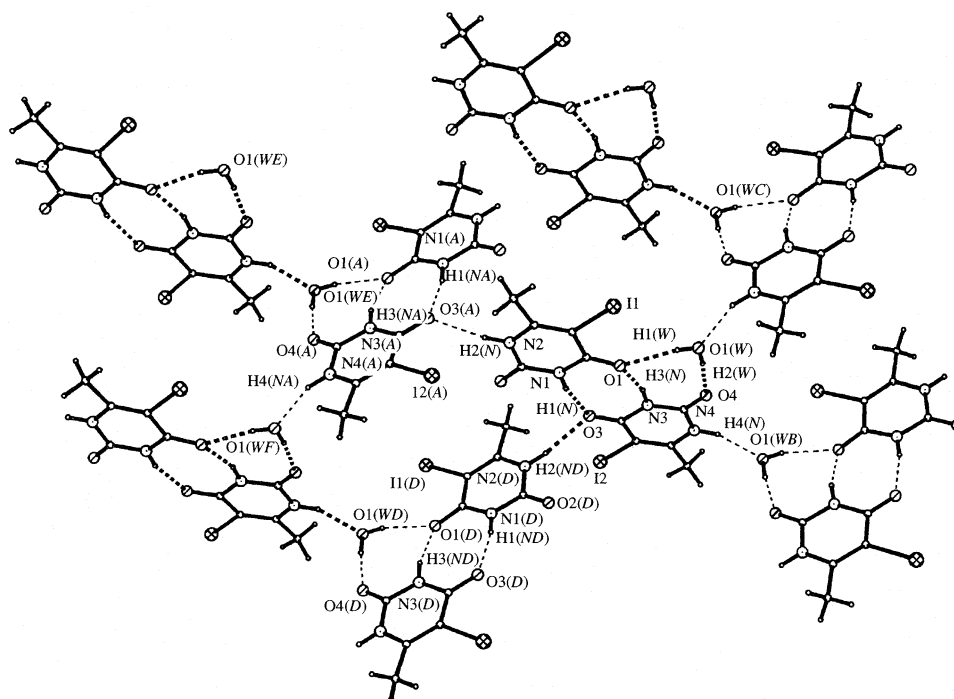


Рис. 5. Объединение цепей Н-димеров в слой.

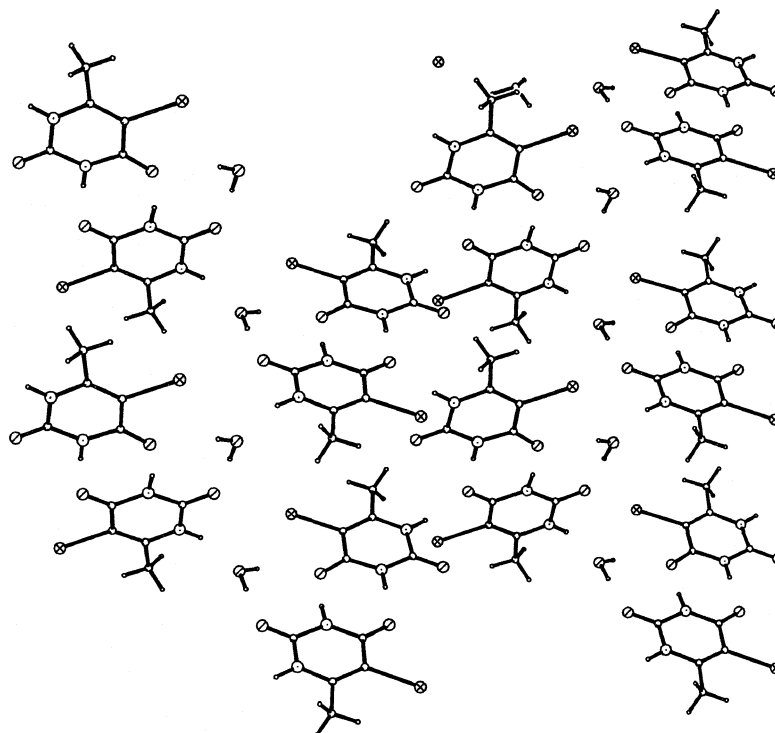


Рис. 6. Расположение молекул воды между цепочками Н-димеров в слое.

только объединяют ассоциаты (Н-цепи или Н-ленты) в слой за счет слабого диполь-дипольного взаимодействия галоген...галоген. Одинаковая гофри-

ровка Н-цепей в 5-I-U и 5-I-6-MeU (ортогональное расположение молекул), по-видимому, отражает стерический фактор, поскольку ван-дер-ваальсо-

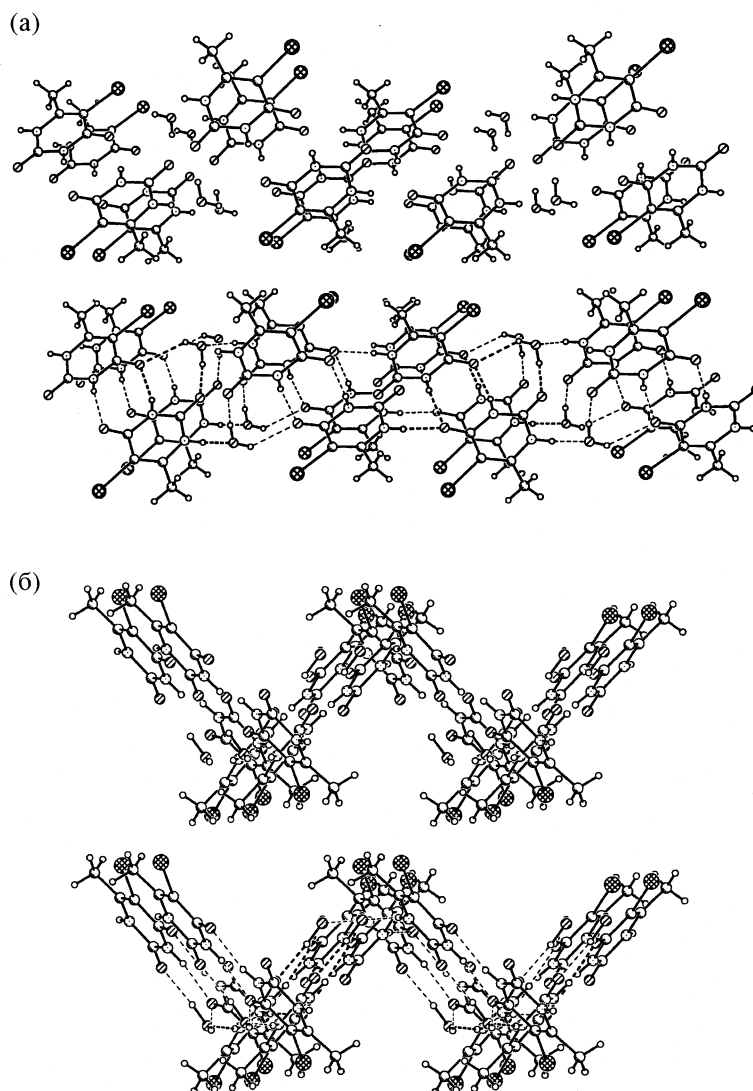


Рис. 7. Общее строение молекулярного слоя в кристаллической структуре 5-И-6-МеУ (водородные связи изображены только для одного слоя); проекции вдоль оси *b* (а), вдоль оси *c* (б).

вый радиус атома йода (2.245 Å) существенно больше радиусов атомов фтора, хлора и брома (1.40, 1.90 и 1.97 Å соответственно). [5].

Представляет интерес сравнить характер ассоциации молекул в двух 5,6-дизамещенных производных урацила – 5-И-6-МеУ и 5-ОН-6-МеУ [10]. Хотя при образовании водородных связей гидроксигруппа может проявлять бифункциональные свойства (Н-донор и Н-акцептор), в структуре 5-ОН-6-МеУ оксигруппа выступает только как Н-акцептор (образуется связь $C^2=O \cdots HO-C^5$). В отличие от 5-И-6-МеУ, где Н-димеры образуются с участием двух соседних групп $C^4=O$ и N^3-H , в структуре 5-ОН-6-МеУ димеризации не наблюдается, а за счет водородных связей, в которых участвуют три пары соседних групп $C^4=O$ и C^5-OH , $C^2=O$ и N^3H , $C^2=O$ и N^1H , молекулы объединяются

в слегка гофрированные изолированные слои (слой сеточного строения).

При введении в молекулу производного урацила атома йода можно было ожидать, что его донорный характер может помешать реализации обоих традиционных водородных связей в Н-димере 5-И-6-МеУ (тип k). Оказалось, однако, что атом йода препятствует только образованию плоских слоев или слоев сеточного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ведущих научных школ НШ-1060.2003.3 и Государственного Контракта П 8/04 “Направленный синтез и изучение физико-химических свойств супрамолекулярных систем производных нуклеиновых оснований, тритерпеновых гликозидов, олигосахаридов и дитерпеновых алкалоидов”, выполняемого в рамках Программы № 7 ОХНМ РАН

“Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мышкин В.А., Бакиров А.Б. // Оксиметилурацил (Очерки экспериментальной фармакологии). Уфа: ДАР, 2001.
2. Леонидов Н.Б., Зоркий П.М., Масунов А.Э. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2464.
3. Sheldrick G.M. SHELXTL V. 5.10. Structure Determination Software Suite. Bruker AXS. Madison. Wisconsin. USA, 1998.
4. Масунов А.Э., Грищенко С.И., Зоркий П.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 221.
5. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 446.
6. Srikrishnan T., Parthasarathy R. // Arch. Biochem. Biophys. 1985. V. 239. P. 38.
7. Sternglanz H., Freeman G.R., Bugg C.E. // Acta Cryst. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1975. V. 31. P. 1393.
8. Fallon L.I.I. // Acta Cryst. 1973. V. B29. P. 2549.
9. Sternglanz H., Bugg C. E. // Biochim. Biophys. Acta. 1975. V. 378. P. 1.
10. Иванов С.П., Лысенко К.А., Колядина О.А. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 278.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 539.192

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СОСТОЯНИЯ
A²Π ИЗОТОПОМЕРОВ ^{6,7}Li⁴⁰Ag МЕТОДОМ СВЯЗАННЫХ
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КАНАЛОВ**

© 2005 г. В. В. Мешков, А. В. Зайцевский, Е. А. Пазюк, А. В. Столяров

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

Поступила в редакцию 15.12.2004 г.

В рамках неадиабатической модели связанных колебательных каналов определены прецизионные параметры спин-орбитального и тонкого расщепления A²Π состояния ^{7,6}LiAg. Начальные оценки неадиабатических электронных матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия, как функции межъядерного расстояния, получены из релятивистских квантово-механических расчетов и одноканальной теории квантового дефекта. Установлено, что рассчитанные значения энергий компонент A²Π состояния воспроизводят их экспериментальные аналоги со среднеквадратичным отклонением 0.003 см⁻¹ для ⁷LiAg и 0.005 см⁻¹ для ⁶LiAg изотопомеров. Впервые достигнутая высокая точность описания экспериментальных термов обоих изотопомеров и наблюдающаяся при этом масс-инвариантность найденных полуэмпирических электронных параметров свидетельствуют об адекватности используемой депертурбационной модели.

Успехи в экспериментальном исследовании слабосвязанных молекулярных систем методом субдоплеровской лазерной спектроскопии “охлажденных” молекулярных пучков позволили зарегистрировать в области 14723–14937 см⁻¹ спектр поглощения молекулы LiAg, отнесенный к дублетным переходам X²Σ⁺ → A²Π и X²Σ⁺ → B²Σ⁺ [1–3] (рис. 1). Относительная точность измерений положения линий составила ~5 × 10⁻⁴ см⁻¹ [2, 3], что дало возможность полностью разрешить не только вращательную, но и тонкую и даже сверхтонкую структуру наблюдаемых ровибронных переходов, а также провести их однозначное колебательное отнесение для изотопомеров ⁷LiAg и ⁶LiAg. Для основного электронного состояния X²Σ⁺ в рамках классического анализа Данхема были получены масс-инвариантные наборы молекулярных постоянных, а также построен прецизионный адиабатический потенциал вплоть до диссоциационного предела [2]. В то же время присутствие в возбужденных состояниях A²Π и B²Σ⁺, сходящихся ко второму диссоциационному пределу (рис. 1), сильных внутримолекулярных взаимодействий вызвало существенные проблемы при попытке трансформировать экспериментальные термы в межатомные потенциалы и параметры тонкой структуры стандартными методами спектроскопического анализа. Так, использованный в [3] метод эффективного гамильтониана [4] дал лишь наборы эффективных молекулярных постоянных для каждого колебательного уровня в отдельности. При этом физический смысл полученных параметров остался неясным, так как для

них не выполняются классические изотопические соотношения. Межатомные потенциалы для обоих состояний были получены только в приближении изолированных электронных состояний [3], при этом даже спин-орбитальные компоненты слабо расщепленного состояния A²Π рассматривались независимо друг от друга из-за невозможности адекватного учета взаимных локальных возмущений.

Основная проблема теоретического описания комплекса A²Π ~ B²Σ⁺ LiAg в рамках метода эффективного гамильтониана вызвана промежуточным (a–b–c) характером связи по Гунду для этих состояний [4]. Действительно, для молекулы со столь небольшой приведенной массой (μ = 5.96820 а.е. для изотомера ⁷LiAg и μ = 5.22818 а.е. для ⁶LiAg) величина спин-орбитального расщепления (A^{so}) состояния A²Π сопоставима с энергией вращательного возбуждения уже для относительно низких значений вращательного квантового числа J. С другой стороны, по мере роста колебательного возбуждения средняя частота колебаний комплекса резко уменьшается вблизи порога диссоциации и становится сопоставимой с величиной недиагонального спин-орбитального взаимодействия для высоковозбужденных колебательных уровней, которые собственно и наблюдаются в эксперименте в силу принципа Франка–Кондона (рис. 1). Вторая проблема связана с качественно различной формой потенциальных кривых для A²Π- и B²Σ⁺-состояний, что является отражением взаимодействия ван-дер-ваальсовских и ридберговских электронных состояний,

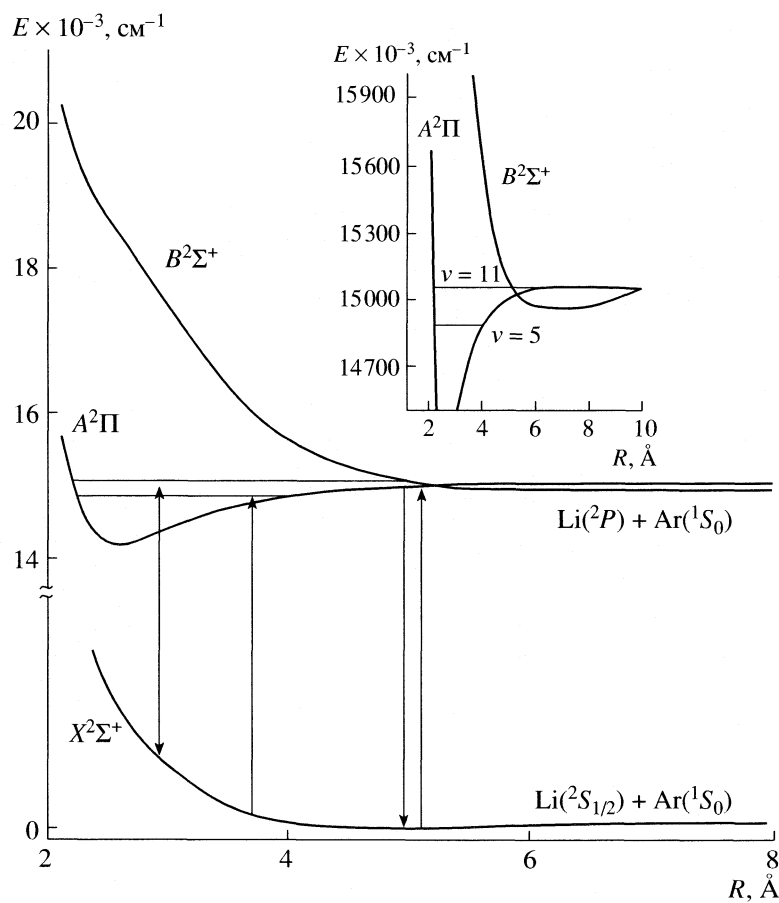


Рис. 1. Схема потенциальных кривых для низколежащих электронных состояний молекулы LiAr.

лежащих в одной и той же области энергий. Так, низколежащие состояния симметрии $^2\Sigma^+$, конфигурации которых определяются основным электронным состоянием атома инертного газа Rg, являются слабосвязанными (состояния $X^2\Sigma^+$ и $B^2\Sigma^+$ молекулы LiAr имеют только три–четыре связанных колебательных уровня) и представляют собой типичный пример ван-дер-ваальсового внутримолекулярного взаимодействия. В то же время ридберговские состояния $^2\Pi$ -симметрии характеризуются относительно высокими значениями энергии диссоциации ($D_e \approx 1000 \text{ см}^{-1}$ для $A^2\Pi$ -состояния LiAr [3]) и формой потенциальной кривой, близкой к потенциалу основного состояния катиона RgM^+ , а их ридберговский характер определяется неспаренным электроном атома щелочного металла M. Особенностью $A^2\Pi$ -состояний RgM является также аномально резкий (экспоненциальный) рост спин-орбитального расщепления $A^{so}(R)$ состояния $A^2\Pi$ с уменьшением межъядерного расстояния. Природу этого явления, получившего название “эффект тяжелого атома”, связывают с нарушением замкнутости электронной оболочки атома Rg приближающимся атомом M [5, 6].

подавляющее большинство имеющихся в литературе неэмпирических расчетов посвящены

определению только бесспиновых адиабатических потенциальных кривых молекулы LiAr [5–10], и лишь в двух работах [5, 8] имеются оценки спин-орбитального расщепления $A^{so}(R)$ состояния $A^2\Pi$. При этом какие-либо оценки недиагональных электронных матричных элементов спин-орбитального и спин-вращательного взаимодействия отсутствуют вовсе. В то же время анализ тонкой структуры комплекса $A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$ (расщепление вырожденных в адиабатическом приближении e - и f -компонент) требует одновременного учета как регулярных, так и локальных внутримолекулярных взаимодействий.

В настоящей работе предпринята попытка прямого восстановления адиабатического потенциала и параметров тонкой структуры $A^2\Pi$ -состояния LiAr из прецизионных экспериментальных длин волн [3] в рамках строгой неадиабатической модели связанных колебательных каналов (СКК), явно учитывающей эффекты спин-орбитального и спин-вращательного взаимодействий.

В рамках метода СКК неадиабатический анализ комплекса $A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$ сводится к восстановлению адиабатических потенциальных кривых взаимодействующих состояний, спин-орбитального

расщепления состояния $A^2\Pi$ и неадиабатических электронных матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействий как функций межъядерного расстояния путем минимизации суммы квадратов отклонений вычисленных значений энергии E^{calc} от их экспериментальных аналогов E^{exp} :

$$\chi^2 = \sum_i [(E_i^{\text{calc}} - E_i^{\text{exp}}) / \sigma_i]^2, \quad (1)$$

где σ_i – величина дисперсии экспериментальных термов. Экспериментальные ровибронные уровни энергии E^{exp} для обоих изотопомеров рассматриваемого комплекса были получены на основании измеренных длин волн переходов $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ и $X^2\Sigma^+ \rightarrow B^2\Sigma^+$ [3] и молекулярных постоянных для основного ($X^2\Sigma^+$) электронного состояния [2]. Величины дисперсии были оценены путем усреднения положения индивидуальных термов, полученных из разных ветвей и различных систем полос.

Электронно-колебательно-вращательный гамильтониан для $A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$ -комплекса

Для чистого “ a ”-случая связи по Гунду электронно-вращательный гамильтониан системы взаимодействующих $^2\Pi$ - и $^2\Sigma^+$ -состояний с фиксированным значением вращательного квантового числа J задается матрицей V^{elf} размерности 3×3 , элементы которой определяются следующими выражениями [4]:

а) диагональные

$$V_{2\Sigma}^{elf} = U_{2\Sigma} + BX(X \mp 1), \quad (2)$$

$$V_{2\Pi_{1/2}}^{elf} = U_{2\Pi} + BX^2 - A_{2\Pi}^{\text{so}}/2, \quad (3)$$

$$V_{2\Pi_{3/2}}^{elf} = U_{2\Pi} + B(X^2 - 2) + A_{2\Pi}^{\text{so}}/2; \quad (4)$$

б) недиагональные

$$V_{2\Pi_{1/2} \sim 2\Pi_{3/2}}^{elf} = -B(X^2 - 1)^{1/2}, \quad (5)$$

$$V_{2\Pi_{1/2} \sim 2\Sigma}^{elf} = \xi_{\Pi \sim \Sigma}^{\text{so}} + L_{\Pi \sim \Sigma} B(1 \mp X), \quad (6)$$

$$V_{2\Pi_{3/2} \sim 2\Sigma}^{elf} = -L_{\Pi \sim \Sigma} B(X^2 - 1)^{1/2}. \quad (7)$$

Здесь $X = J + 1/2$; знак \mp относится соответственно к уровням elf -симметрии; $B(R) = 1/2\mu R^2$; $U_{2\Pi}(R)$ и $U_{2\Sigma}(R)$ – адиабатические потенциалы для состояний $^2\Pi$ и $^2\Sigma$; $A_{2\Pi}^{\text{so}}(R)$ – электронный матричный элемент спин-орбитального расщепления состояния $A^2\Pi$; $\xi_{\Pi \sim \Sigma}^{\text{so}}(R)$ и $L_{\Pi \sim \Sigma}(R)$ – электронные матричные элементы соответственно спин-орби-

тального и электронно-вращательного взаимодействий между $A^2\Pi$ - и $B^2\Sigma^+$ -состояниями.

Полная ровибронная функция состояния $\Psi_{J,elf}^{\text{total}}$ рассматриваемого комплекса с фиксированным значением вращательного квантового числа J и определенной симметрии e или f может быть представлена в виде линейной комбинации произведения электронно-вращательных $\Psi_{\Lambda}^{\text{el-rot}}$ и колебательных волновых функций ϕ :

$$\Psi_{J,elf}^{\text{total}} = \frac{1}{R} [\Psi_{2\Pi_{3/2}}^{\text{el-rot}} \phi_{2\Pi_{3/2}} + \Psi_{2\Pi_{1/2}}^{\text{el-rot}} \phi_{2\Pi_{1/2}} + \Psi_{2\Sigma}^{\text{el-rot}} \phi_{2\Sigma}] = \frac{1}{R} \Psi^{\text{el-rot}} \phi, \quad (8)$$

где колебательные векторы ϕ являются решениями системы трех связанных радиальных уравнений:

$$\left(-\mathbf{I} \frac{d^2}{-2\mu dR^2} + \mathbf{V}^{elf} - \mathbf{I} E^{\text{calc}} \right) \phi = 0, \quad (9)$$

где \mathbf{I} – единичная матрица, \mathbf{V}^{elf} – матрица, элементы которой определены соотношениями (2)–(7).

Решение системы радиальных уравнений в приведенных координатах

Для решения системы связанных дифференциальных уравнений (9) использовался простейший пятиточечный конечно-разностный метод на равномерной сетке, к достоинствам которого следует отнести легкость его программной реализации в случае систем связанных уравнений. Однако этот подход имеет два существенных недостатка в случае высоковозбужденных связанных колебательных уровней. Во-первых, исходная задача определена на бесконечном интервале $R = [0, \infty)$, тогда как фактически задача решается на конечном отрезке $[R_{\text{min}}, R_{\text{max}}]$. Очевидно, что чем больше R_{max} , тем лучше учитывается асимптотика задачи, однако при этом требуется больше точек сетки и, следовательно, больше вычислительных затрат, особенно для связанных колебательных уровней вблизи диссоциационного предела. Во-вторых, не учитывается то обстоятельство, что ошибка численного дифференцирования неравномерно распределена по отрезку и возрастает в области наибольших осцилляций волновых функций, т.е. вблизи минимума потенциальной кривой.

Устранить эти недостатки позволяет замена переменных $X = X(R)$ в уравнении (9), где $X(R)$ – гладкая монотонно возрастающая функция, переводящая интервал $[0, \infty)$ в отрезок $[X_{\text{min}}, X_{\text{max}}]$. В настоящей работе использовалась функция

$$X(R) = \text{arctg} \left(\frac{R - R_e}{\alpha} \right), \quad (10)$$

которая дает лоренцевское распределение плотности точек. Оптимальные параметры R_e и α функции (10) определялись путем минимизации величины поправки Ричардсона к энергии, полученной с различным шагом интегрирования на равномерной сетке по X . Благодаря оптимизированной замене переменных удалось повысить точность нахождения собственных значений системы уравнений (9) на несколько порядков по сравнению со случаем $X(R) = R$ при тех же вычислительных затратах. Решения дискретизированной (матричной) задачи на собственные значения находились с помощью итерационной процедуры Арнольда-Ланцоша, реализованной в пакете ARPACK [11]. В качестве начальных приближений использовались значения энергии E^{exp} соответствующих экспериментальных термов.

Оценка начальных параметров и аппроксимация электронных матричных элементов

В силу нелинейности задачи минимизации функции (1) для ее решения требуются, прежде всего, максимально точные начальные приближения для неадиабатических электронных матричных элементов, которые были найдены в настоящей работе путем релятивистских квантово-механических расчетов и приближенного анализа в рамках теории квантового дефекта.

Исходной моделью для неэмпирических расчетов спин-орбитальных взаимодействий в молекуле LiAg послужило приближение релятивистских основных псевдопотенциалов [12]. Для дискретизации гамильтониана валентной электронной подсистемы использовался сгруппированный базис гауссовых функций $[5s5p3d]Li$, $[6s6p4d2f]Ag$, включающий стандартные трехэкспонентные базисные наборы, рекомендованные в [12], поляризационные функции и совокупности индивидуальных диффузных орбиталей с экспоненциальными параметрами, образующими геометрические прогрессии. Ортогональные одночастичные базисные функции (МО) были получены путем решения уравнений ССП для основного состояния иона $ArLi^+$.

Схема решения спин-скалярной (фактически нерелятивистской) электронной задачи состояла в построении и диагонализации многоэлектронного эффективного гамильтониана h^{eff} в модельном пространстве, растягиваемом доминирующими конфигурациями исследуемых состояний и конфигурациями, однократно возбужденными по отношению к ним. Такой выбор системы МО и модельного пространства отражал то обстоятельство, что структура низколежащих электронных состояний молекулы LiAg на качественном уровне может быть описана в рамках ридберговской модели "электрон в поле слабо возмущенной системы $Ar-Li^+$ ". Эффективные взаимодействия конфи-

гураций, обусловленные электронной корреляцией, вычислялись во втором порядке многочастичной теории возмущений с множественными разбиениями полного гамильтониана в рамках подхода, описанного в работах [13, 14]. Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия $A_{\Sigma\Pi}^{so}$ и $\xi_{\Pi-\Sigma}^{so}$ между полученными скалярными волновыми функциями рассчитывались в соответствии с процедурой, использованной в [15]. Благодаря тому, что диагонализация h^{eff} выполнялась после включения поправок теории возмущений, составляющие волновых функций в модельном пространстве (и, следовательно, распределение спиновой плотности, ассоциируемое с неспаренным электроном) определялись с учетом эффектов электронной корреляции. Это имеет принципиальное значение для адекватного описания спин-орбитальных взаимодействий, связанных со спиновой плотностью на сравнительно небольших расстояниях от ядра атома Ag и соответственно корреляцией неспаренного электрона и электронов Ag. Расчеты выполнялись при помощи программы DiagPT [13]; необходимые молекулярные интегралы и матричные элементы спин-орбитального взаимодействия вычислялись с использованием программного комплекса CIPSI-CIPSO ([16] и ссылки в этой работе).

Приближенная оценка электронного матричного элемента углового связывания состояний $A^2\Pi$ и $B^2\Sigma^+$ была получена в рамках одноканальной теории квантового дефекта [17]. Предполагая, что рассматриваемые электронные состояния принадлежат к одному и тому же "ридберговскому" r -комплексу с $l = 1$ и $\Lambda = 0$, матричный элемент электронно-вращательного взаимодействия можно представить в виде

$$L_{\Pi-\Sigma}(R) = (l(l+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1))^{1/2} \frac{\sin \pi \Delta v_{\Pi\Sigma}}{\pi \Delta v_{\Pi\Sigma}}, \quad (11)$$

где $\Delta v_{\Pi\Sigma} = v_{\Pi} - v_{\Sigma}$, а эффективные квантовые числа состояний v_{Σ} и v_{Π} находятся перегруппировкой уравнения Миллекена $v_i(R) = [2(U^{\text{ion}} - U_i)]^{-1/2}$. Здесь $(U^{\text{ion}} - U_i)$ – разности между ab initio потенциалами основного состояния катиона $ArLi^+$ и рассматриваемых $A^2\Pi$ - и $B^2\Sigma^+$ -состояний.

Для корректного и эффективного проведения процедуры нелинейной оптимизации полученные выше электронные матричные элементы необходимо аппроксимировать подходящими аналитическими функциями с известным асимптотическим поведением при $R \rightarrow \infty$. Соблюдение последнего требования особенно важно при полуэмпирическом анализе ровибронных уровней, лежащих вблизи диссоциационного предела. Так, диагональный матричный элемент спин-орбитального расщепления состояния $A^2\Pi$ задавался в экспоненциальной форме:

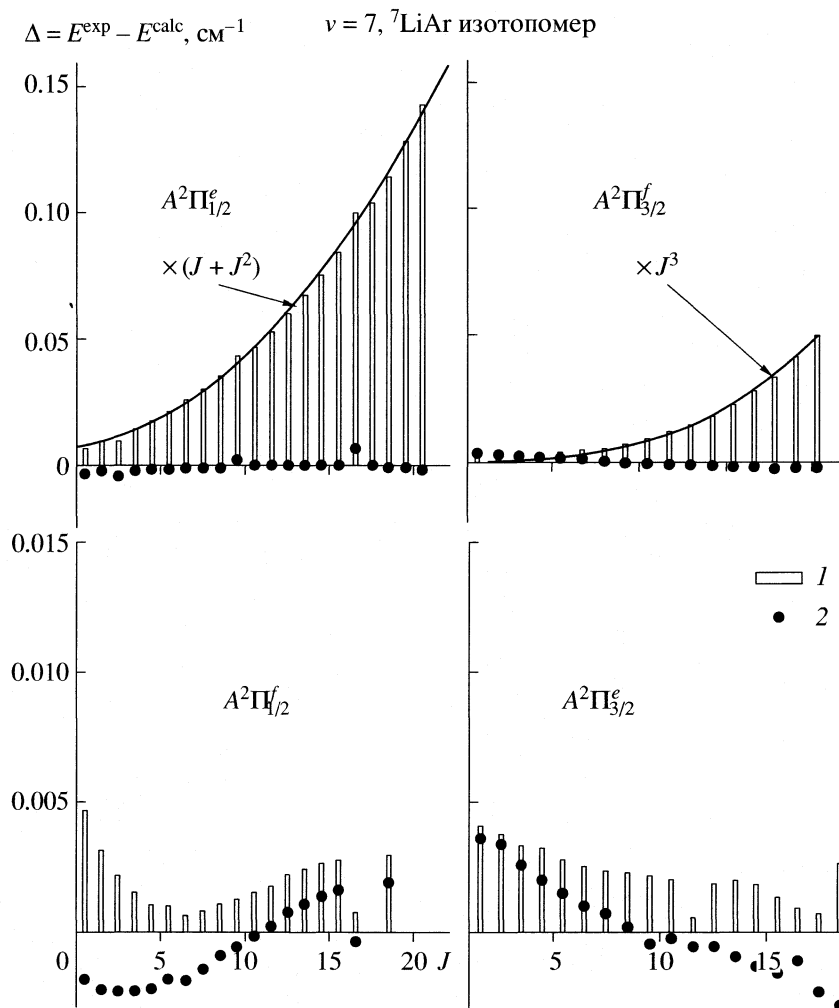


Рис. 2. Разности между экспериментальными (E^{exp}) и рассчитанными (E^{calc}) значениями энергии для компонент тонкой структуры регулярно возмущенного колебательного уровня $\nu = 7$ состояния $A^2\Pi$ изотомера ${}^7\text{LiAr}$: 1 – адиабатическое приближение, 2 – неадиабатическое приближение.

$$A_{2\Pi}^{\text{so}}(R) = \xi_{\text{Li}}^{\text{so}} + A_0 \exp\left(\sum_{k=1}^n \alpha_k (R - R_\alpha)^k\right), \quad (12)$$

$$L_{\Pi-\Sigma}(R) = -\sqrt{2} \left(\sum_{k=1}^m \frac{\gamma_k}{(1 + 2/R)^k} / \sum_{k=1}^m \gamma_k \right). \quad (14)$$

($\xi_{\text{Li}}^{\text{so}} = \frac{2}{3} |E_{2^2P_{3/2}} - E_{2^2P_{1/2}}| = 0.23 \text{ см}^{-1}$ – экспериментальная константа спин-орбитального расщепления атома Li в состоянии 2^2P [18]), тогда как для аппроксимации его недиагонального аналога использовалась функция вида

$$\xi_{\Pi-\Sigma}^{\text{so}}(R) = \frac{\xi_{\text{Li}}^{\text{so}}}{\sqrt{2}} + A_1 \exp\left(\frac{R_\epsilon - R}{\epsilon_1}\right) \times \left(1 - \exp\left(\frac{R_\epsilon - R}{\epsilon_2}\right)\right)^7. \quad (13)$$

Матричный элемент углового связывания аппроксимировался функцией

Легко заметить, что используемые $A_{2\Pi}^{\text{so}}$, $\xi_{\Pi-\Sigma}^{\text{so}}$ и $L_{\Pi-\Sigma}$ -функции стремятся на бесконечности к известным атомарным пределам $\xi_{\text{Li}}^{\text{so}}$, $-\frac{\xi_{\text{Li}}^{\text{so}}}{\sqrt{2}}$ и $-\sqrt{2}$ соответственно.

Специфика полученных экспериментальных термов для состояний $A^2\Pi$ - и $B^2\Sigma^+$ -комплекса и степень их взаимного влияния обусловлена принципом Франка–Кондона для сильно “недиагональных” электронных систем $A-X$ и $A-B$. Так, с одной стороны, экспериментально наблюдаются возбужденные колебательные уровни состояния $A^2\Pi$ ($\nu = 5-11$), перекрывающие диапазон энергий, начиная с середины потенциальной кривой

$A^2\Pi$ -состояния вплоть до его диссоциационного предела (см. рис. 1). С другой стороны, основное влияние на тонкую структуру ровибронных термов состояния $A^2\Pi$ оказывают нерезонансные (регулярные) взаимодействия с континуальными колебательными уровнями “отталкивательной” ветви потенциала $B^2\Sigma^+$ (см. рис. 1), тогда как для локальных взаимодействий особенно важна “связанная” область вблизи точки пересечения потенциалов. Следовательно, для адекватного описания как локальных, так и регулярных взаимодействий состояний рассматриваемого комплекса необходимо знать потенциальную кривую состояния $B^2\Sigma^+$ в максимально широкой области межъядерных расстояний. Для ее построения использовался так называемый “гибридный” подход, а именно: эмпирический потенциал, полученный из обработки экспериментальных данных для связанной области спектра в адиабатическом приближении [3], гладко сшивался чуть выше диссоциационного предела кубическим сплайном с “разностным” потенциалом

$$U_B = U_A^{\text{emp}} + (U_B^{\text{ab}} - U_A^{\text{ab}}), \quad (15)$$

построенным по разности рассчитанных *ab initio* кривых и эмпирической адиабатической кривой состояния $A^2\Pi$ [3]. В процессе минимизации функции (1) полученный “гибридный” потенциал для состояния $B^2\Sigma^+$ оставался фиксированным.

Для аналитического представления потенциала состояния $A^2\Pi$ использовалась модификация потенциала Леннарда-Джонса:

$$U(R) = D_e \left[1 - \left(\frac{R_e}{R} \right)^n \left(1 + \sum_{k=1}^N \beta_k z^k \right) \right]^2 + T_e, \quad (16)$$

где $z = (R - R_e)/(R + R_e)$ – приведенная координата (R_e – равновесное межъядерное расстояние), которая обеспечивает правильное асимптотическое поведение потенциала на диссоциационном пределе D_e :

$$U(R \rightarrow \infty) \rightarrow -2 \frac{D_e R_e^n}{R^n} \left[1 + \sum_{k=1}^N \beta_k \right] = -\frac{C_n}{R^n}, \quad (17)$$

где C_n – известный коэффициент дисперсионного взаимодействия [3].

При проведении оптимизационной процедуры показатель степени $n = 6$ в (16) фиксировался, а начальные параметры потенциала определялись на основе эмпирической кривой из [3]. Кроме того, предполагалось, что сумма электронной энергии T_e и энергии диссоциации D_e для $A^2\Pi$ -состояния равна $v_{\text{Li}}^{2P-2S} + D_e^X = 14936.05 \text{ см}^{-1}$, где v_{Li}^{2P-2S} – экспериментальная частота 2^2P-2^2S -перехода

атома Li [18], а D_e^X – энергия диссоциации основного электронного состояния [2].

Для минимизации функции (1) использовался алгоритм Маркарта–Левенберга, специально предназначенный для решения нелинейной проблемы наименьших квадратов [19]. Необходимые величины производных энергий по искомым параметрам α_i вычислялись с помощью теоремы Гельмана–Фейнмана, которая легко обобщается на случай системы связанных уравнений:

$$\partial E^{\text{calc}} / \partial \alpha_i = \langle \Phi^T | \partial V^{\text{elf}} / \partial \alpha_i | \Phi \rangle_R. \quad (18)$$

Обсуждение результатов

Параметры адиабатического потенциала состояния $A^2\Pi$ (D_e в см^{-1} , R_e в Å , параметры β_i безразмерны) равны:

$$\begin{aligned} D_e &= 897.2704(25), & \beta_4 &= 214.8603(37), \\ R_e &= 2.5529889(57), & \beta_5 &= -737.926(13), \\ \beta_1 &= 3.136972(28), & \beta_6 &= 755.800(39), \\ \beta_2 &= -4.04541(28), & \beta_7 &= -141.543(90), \\ \beta_3 &= -1.87364(92), \end{aligned}$$

Параметры электронных матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействий (A_0 и A_1 в см^{-1} ; $R_\alpha, R_\epsilon, \epsilon_i$ в Å ; α_1 в $(\text{Å})^{-1}$, α_2 в $(\text{Å})^{-2}$; параметры γ_i безразмерны) равны:

$A_{2\Pi}^{\text{co}}$	$\xi_{\Pi-\Sigma}^{\text{co}}$	$L_{\Pi-\Sigma}$
$R_\alpha = 0.000381(49)$	$R_\epsilon = 1.821(45)$	$\gamma_1 = 1.3876(96)$
$A_0 = 225.146(31)$	$A_1 = 88.3(3.3)$	$\gamma_2 = -1.8292(61)$
$\alpha_1 = -0.86118(38)$	$\epsilon_1 = 0.6910(90)$	$\gamma_3 = 0.7686(47)$
$\alpha_2 = -0.0098668(98)$	$\epsilon_2 = 0.541(15)$	

Параметры адиабатического потенциала состояния $A^2\Pi$ и соответствующих электронных матричных элементов, представленные выше, получены в результате минимизации функции (1) с использованием 333-х экспериментальных ровибронных термов состояния $A^2\Pi$ только одного изотопомера $^7\text{LiAg}$. Вычисленные неадиабатические значения энергии воспроизводят их экспериментальные аналоги со среднеквадратичным отклонением 0.003 см^{-1} для подавляющего большинства (328 из 333) исследованных ровибронных уровней ($v' = 5-11$, $J' = 0.5-20.5$), отвечающих всем четырем компонентам тонкой структуры состояния $A^2\Pi$. Анализ коэффициентов смещения вычисленных волновых функций указывает на строго локальный характер взаимодействия для всех пяти “выпадающих” термов. Невозможность их прецизионного описания в рамках данной методики, по-видимому, вызвана приближенным харак-

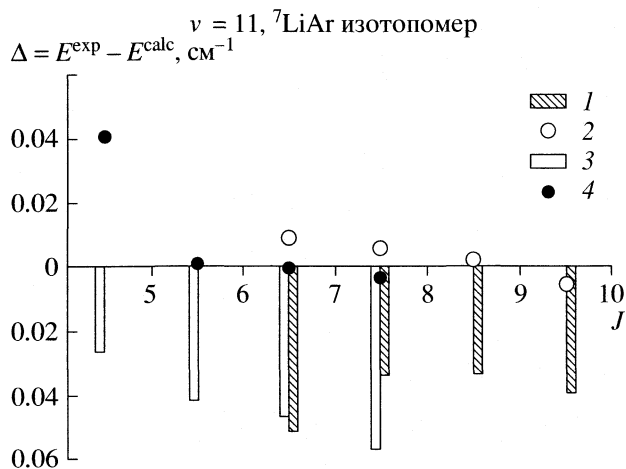


Рис. 3. Разности между экспериментальными (E^{exp}) и рассчитанными (E^{calc}) значениями энергии для компонент тонкой структуры локально возмущенного колебательного уровня $v = 11$ состояния $A^2\Pi$, лежащего вблизи диссоциационного предела: 1 и 2 – адиабатическое и неадиабатическое приближения $A^2\Pi_{1/2}^e$ соответственно, 3 и 4 – адиабатическое и неадиабатическое приближения $A^2\Pi_{3/2}^f$ соответственно.

тером используемой потенциальной кривой состояния $B^2\Sigma^+$, точность которой является критичной для описания локальных возмущений.

Для регулярных возмущений эффект неадиабатического взаимодействия между ${}^2\Pi$ - и ${}^2\Sigma^+$ -состояниями должен проявляться гораздо в большей степени в тонкой структуре компоненты ${}^2\Pi_{1/2}$, чем ${}^2\Pi_{3/2}$ [4]. В нашем случае (рис. 2) это утверждение справедливо только для e -компоненты состояния $A^2\Pi_{1/2}$ и f -компоненты $A^2\Pi_{3/2}$, поскольку f -компонента $A^2\Pi_{1/2}$ и e -компонента $A^2\Pi_{3/2}$ являются практически невозмущенными. Кроме того, для регулярных возмущений величины расщепления между e - и f -компонентами $A^2\Pi_{1/2}$ - и $A^2\Pi_{3/2}$ -состояний должны возрастать соответственно линейно и кубично по J [4], что реально наблюдается только для f -компоненты состояния $A^2\Pi_{3/2}$ (рис. 2). Эти интересные особенности рассматриваемого комплекса свидетельствует, по-видимому, о сильной конкуренции между регулярными и локальными возмущениями в возбужденных вращательных уровнях комплекса, а также о малости матричного элемента взаимодействия между f -компонентами ${}^2\Pi_{1/2}$ - и ${}^2\Sigma^+$ -состояний при больших значениях J и

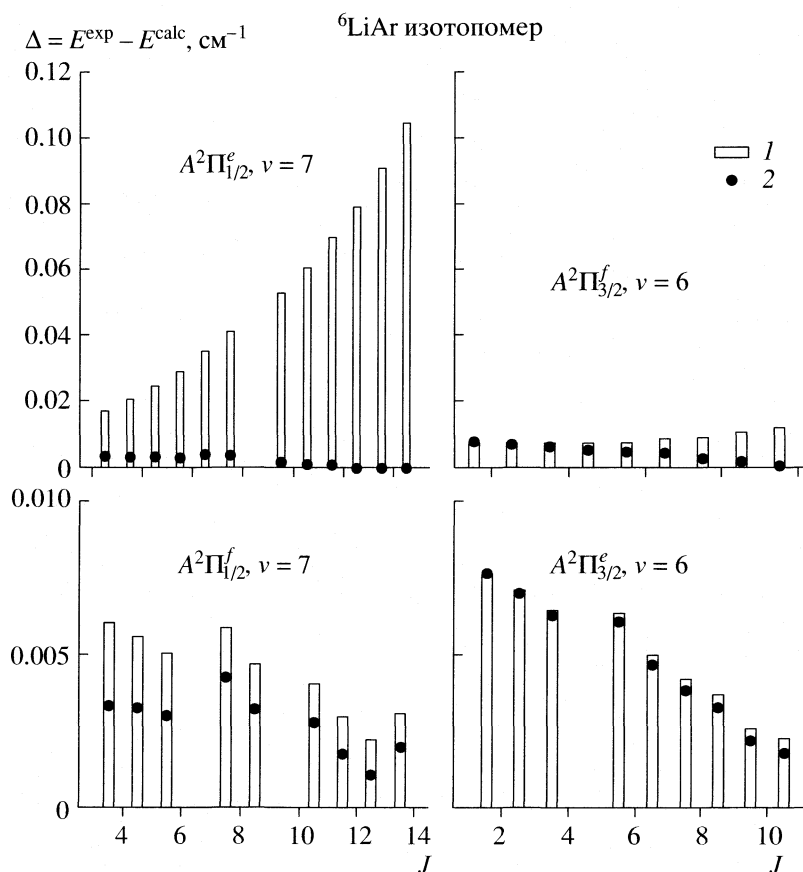


Рис. 4. Разности между экспериментальными (E^{exp}) и рассчитанными (E^{calc}) значениями энергии для компонент тонкой структуры регулярно возмущенных колебательных уровней $v = 6, 7$ состояния $A^2\Pi$ изотомера ${}^6\text{LiAg}$. Обозначения см. рис. 2.

его сильной зависимости от межъядерного расстояния R . Правильный знак предсказанного расщепления e - и f -подуровней в обоих $A^2\Pi_{1/2}$ - и $A^2\Pi_{3/2}$ -компонентах подтверждает противоположность знаков спин-орбитального и электронно-вращательного электронных матричных элементов при малых значениях R .

Как следует из рис. 3, рассматриваемая модель СКК позволяет также адекватно описать тонкую структуру локально возмущенных ровибронных термов ($v' = 11$) состояния $A^2\Pi$, лежащих в непосредственной близости ($1\text{--}2\text{ см}^{-1}$) от диссоциационного предела.

Для проверки адекватности используемой модели нами были оценены параметры тонкой структуры состояния $A^2\Pi$ изотомера ${}^6\text{LiAg}$. Для этого в оптимизационной процедуре (1) все параметры модели фиксировались, за исключением приведенной массы и электронной энергии, так как начало отсчета энергии экспериментальных термов (энергия основного электронного состояния с $v'' = N'' = 0$) зависит от приведенной массы изотомера. Предсказанные величины энергии для всех 150-ти измеренных ровибронных термов $v = 5\text{--}9$ ($J = 1.5\text{--}13.5$) состояния $A^2\Pi$ изотомера ${}^6\text{LiAg}$ совпадают с их экспериментальными аналогами со среднеквадратичным отклонением 0.005 см^{-1} , т.е. примерно с той же точностью, что и для ${}^7\text{LiAg}$ (рис. 4). Наблюдаемая масс-инвариантность электронных параметров говорит о степени достоверности используемой неадиабатической модели.

Найденная в настоящей работе величина изотопического сдвига электронной энергии $A^2\Pi$ -состояния между ${}^6\text{LiAg}$ - и ${}^7\text{LiAg}$ -изотомерами $IS_6 = -0.9827\text{ см}^{-1}$ близка к величине $-0.9991(30)\text{ см}^{-1}$, предсказанной в [3] на основании изотопической зависимости молекулярных констант основного электронного состояния [2] и сдвига энергии $2^2P\text{--}2^2S$ -перехода для изотопов ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$ [18]. Небольшое различие в рассматриваемых величинах IS_6 , по видимому, говорит о том, что абсолютная разность в адиабатической коррекции для возбужденного $A^2\Pi$ и основного $X^2\Sigma^+$ состояния молекулы LiAg составляет приблизительно 0.69 см^{-1} .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-03-32805 и 03-03-32857).

Авторы признательны проф. Д.Циммерману за предоставленные экспериментальные данные по частотам $X^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$ - и $X^2\Sigma^+ \rightarrow B^2\Sigma^+$ -переходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruhl R., Zimmermann D. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 233. P. 455.
2. Bruhl R., Zimmermann D. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 7892.
3. Bruhl R., Zimmermann D. // Ibid. 2001. V. 114. P. 3035.
4. Lefebvre-Brion H., Field R.W. Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules. N.Y. 1986.
5. Gu J., Hirsch G., Buenker R.J. et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 230. P. 473.
6. Sadlej A.J., Edwards W.D. // Int. J. Quantum Chem. 1995. V. 53. P. 607.
7. Sohlberg K., Yarkony D.R. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 7690.
8. Park S.J., Lee Y.S., Jeung G.H. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 325. P. 678.
9. Hadj Rhouma M.B. El, Berriche H., Lakhdar Z.B., Spiegelman F. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 1839.
10. Kerkines S.K., Mavridis A. // Ibid. 2002. V. 116. P. 9305.
11. Lenoucq R.B., Sorensen D.C., Yang C. ARPACK User's Guide : Solution of Large scale eigenvalue Problems with Implicitly Restarted Arnoldi Methods. 1997. P. 140.
12. Pacios L.F., Christiansen P.A. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 6. P. 2664.
13. Zaitsevskii A., Cimraglia R. // Int. J. Quantum Chem. 1999. V. 73. P. 395.
14. Izmailov A., Adamson S.O., Zaitsevskii A. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004. V. 37. № 11. P. 2321.
15. Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Zaitsevskii A. et al. // Mol. Phys. 1999. V. 96. № 6. P. 955.
16. Teichteil Ch., Pélissier M., Spiegelmann F. // Chem. Phys. 1983. V. 81. P. 273.
17. Stolyarov A.V., Pupyshev V.I., Child M.S. // J. Phys. B. 1997. V. 30. P. 3077.
18. Moore C.E. Table of Atomic Energy Levels. Washington: Nat. Bur. Stand. (U.S.) 1971.
19. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes in Fortran 77. Cambridge University Press, 1999.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК. 544.183

**КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КЛАСТЕРАХ P₄**

© 2005 г. М. Ф. Бобров, Ю. В. Сметанников, Н. П. Тарасова, В. Г. Цирельсон

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева**E-mail: smetyv@muctr.edu.ru, mikel@muctr.edu.ru*

Поступила в редакцию 16.12.2004 г.

С помощью неэмпирических квантово-химических расчетов прослежены изменения геометрических параметров при различных электронных состояниях равновесных кластеров фосфора P₄ и структур с разрывающейся связью.

Многие свойства аллотропных модификаций элементного фосфора [1, 2], способных к взаимопревращениям [3], определяются их электронным строением. Белый фосфор в зависимости от условий реакций способен проявлять как нуклеофильный, так электрофильный характер, что определяет спектр продуктов, в том числе и полимерных, на его основе [4–7]. Конструирование полимера предполагает участие в процессе реакционноспособных заготовок на основе тетрафосфора. Одним из примеров реакций, в которых можно ожидать появления кластеров P₄ различного строения, считают полимеризацию в массе белого фосфора в красный. Известно, что реализованные в промышленном масштабе процессы получения последнего приводят к целевому продукту с плохо воспроизводимыми физико-химическими свойствами [8]. Предполагают, что одной из причин этого является проявление особенностей условий синтеза полимерного фосфора [3]. Очевидно, что условия реакции в предельном случае определяют вероятность разрыва связей P–P в клеточной тетраэдрической молекуле тетрафосфора при сохранении четырехатомной группировки. В этом случае возможно образование полимеров красного фосфора как линейного, так и трехмерного строения.

С точки зрения трансформации исходного тетрафосфора в красный фосфор реакцию полимеризации можно представить в виде следующих стадий: формирование реакционноспособных интермедиатов на основе тетрафосфора, образование *n*-размерных кластеров фосфора и формирование трехмерного полимера. Имеются данные, подтверждающие протекание двух последних стадий [9], тогда как информация о природе и строении инициирующих полимеризацию частиц весьма ограничена. В частности, известно, что при рентгеновском облучении твердого раствора P₄ в CFCl₃ происходит образование катион-радикала

P₄⁺ [10], для которого предполагается вырожденное ян-теллеровски нестабильное триплетное электронное состояние ²E [10]. В результате происходит разрыв одной из связей исходной тетраэдрической структуры и образуется так называемая “бабочка”-структура с симметрией D_{2d}. Такой механизм трансформации согласуется с результатами интерпретации спектров ЭПР [10]. Методом рентгеноструктурного анализа комплекса ((Fe(CO)₄(μ-P₂))₂(μ-Fe₂(CO)₆)₂), образующегося при взаимодействии в кипящем бензоле белого фосфора с молекулой Fe₂(CO)₉, обнаружен плоский фрагмент P₄ [11].

Имеются также свидетельства об образовании аниона тетрафосфора [12]. Эти и другие данные [13] свидетельствуют о том, что фрагмент P₄ может, в принципе, иметь клеточную, плоскую, зигзагообразную и другие промежуточные структуры.

Понятно, что большое число аллотропных модификаций элементного фосфора определяется его уникальной электронной системой, экспериментальное исследование которой, однако, затруднено его высокой реакционной способностью. Квантово-химический анализ строения кластеров фосфора и особенностей химической связи в них особенно важен в такой ситуации. Проведены расчеты кластеров фосфора P_n (*n* = 2–89), направленные на определение относительной стабильности изомеров и их геометрии [13–16]. Однако детальная картина химической связи в кластерах фосфора не рассматривалась. Первоначально ограничивались описанием электронного строения P₄ в терминах гибридных орбиталей [17, 18]. Позднее анализировали карты электронной плотности, проводя неэмпирические расчеты и добившись полуколичественного соответствия расчетных и экспериментальных электронных спектров поглощения [15]. Они показали, что максимумы концентраций валентных электронов между атомами фосфора в P₄ смещены от межъядерных

векторов наружу от центра молекулы; такая картина характерна для напряженных связей. Авторы [15] считают также, что на строение молекулы P_4 влияет наличие π -связей. Предположение о возможном линейном полимере, состоящем из открытых тетраэдров P_4 [17], не подтвердилось [13].

Неэмпирические квантово-химические расчеты последних лет [13, 19] показали, что в основе структуры кластеров P_5 , P_6 , P_7 , P_8 и др. лежит искаженный тетраэдр P_4 . Последнее определяет важность проведения углубленного анализа химической связи в кластерах фосфора P_4 .

В последние годы появились новые методы анализа атомных взаимодействий в молекулярных системах, в частности, топологический анализ электронной плотности [20–22]. Этот подход уже применялся нами для соединений, содержащих фосфор – молекулярных комплексов благородных газов XeF_5PF_6 [23, 24] и ряда циклофосфазенов $P_nN_nCl_{2n}$, $n = 2–6$ [25]. В данной работе мы применили топологический анализ ЭП для исследования нейтрального тетраэдрического кластера P_4 , положительного иона P_4^+ и отрицательного иона P_4^- , а также серии неравновесных структур P_4 . Топологические свойства электронной плотности рассмотрены в связи с особенностями химической связи в различных состояниях кластеров P_4 и оценкой их реакционной способности.

Топологический анализ электронной плотности (ЭП) является частью топологической теории молекулярной структуры Бейдера [20], которая позволяет анализировать строение и природу химической связи соединений, рассматривая характеристики ЭП, рассчитанной неэмпирически или полученной экспериментально из данных по дифракции рентгеновских лучей [22]. Особенности молекулярной структуры концентрированно характеризуются с помощью параметров критических точек, точек, в которых градиент ЭП равен нулю. Одна из критических точек лежит на линии максимальной ЭП, соединяющей ядра двух атомов (линии связи). Эта седловая критическая точка называется критической точкой связи (КТС): размерность гессиана ЭП для КТС равна 3, а алгебраическая сумма собственных значений гессиана ЭП равна -1 , что записывается как $(3, -1)$.

Величина ЭП в КТС (ρ_b) характеризует силу межатомного взаимодействия и хорошо соотносится с порядком связи и ее энергией [20]. Три собственных значения гессиана ЭП в КТС представляют собой значения кривизны ЭП $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений (λ_3 – кривизна ЭП вдоль линии связи). Эти параметры характеризуют тип межатомного взаимодействия: согласно Бейдеру [13], для ковалентных взаимодействий характерны значения $\rho_b > 0.1$ а.е. и $|\lambda_1/\lambda_3| > 1$. Информативно также пространствен-

ное распределение лапласиана ЭП, отрицательные области которого выявляют области концентрации электронов и указывают на наличие электронных пар и их расположение [13]. Для ковалентных взаимодействий лапласиан ЭП в КТС ($\nabla^2\rho_b = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$) отрицателен. Величина $\epsilon = |\lambda_1/\lambda_2| - 1$, называемая параметром эллиптичности связи, дает меру преимущественного накопления ЭП в плоскости, перпендикулярной линии связи: $\epsilon > 0$ свидетельствует о неравномерном распределении ЭП в плоскости, перпендикулярной линии связи, проходящей через критическую точку связи. Это характерно, в частности, для связей, образованных с участием π -электронов.

Для циклических структур характерно также наличие двумерных минимумов ЭП, характеризующихся критическими точками типа $(3, +1)$, а для структур типа клетки – наличие критической точки $(3, +3)$, отвечающей локальному минимуму ЭП [13].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты кластеров фосфора проводились неэмпирическим методом Хартри–Фока в базисе 6-311G** с помощью программного комплекса GAMESS [26, 27]. После оптимизации геометрии на основании анализа колебательных частот были отобраны ядерные конфигурации кластеров фосфора, для которых отсутствуют мнимые частоты; такие структуры отвечают локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии. Мы исследовали также серию неравновесных структур с различными торсионными углами между плоскостью PPP и направлением на четвертый атом P от 50 до 180 град. По полученным волновым функциям при помощи модифицированного пакета программ AIMPRO [23], адаптированного для IBM PC [18, 24], были рассчитаны карты электронной плотности (ЭП), лапласиана ЭП.

Полученные геометрические и энергетические характеристики кластеров и параметры локальных свойств ЭП в критических точках приведены в табл. 1. При поиске критических точек контролировалось выполнение правила Пуанкаре–Хопфа–Морса [20]: $N - B + R - C = 1$, где N – число ядер в молекуле, а B , R и C – число критических точек типа $(3, -1)$, $(3, +1)$ и $(3, +3)$ соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нейтральный кластер P_4 в синглетном состоянии имеет форму правильного тетраэдра с межъядерным расстоянием 2.181 Å, близким к величине 2.22 Å, полученной методом V3LYP/6-311G(d) [13]. На рис. 1а изображен молекулярный граф такого кластера и показано расположение критических точек. Судя по значениям ЭП и лапласиа-

Таблица 1. Энергетические и топологические характеристики ЭП кластеров P_4

Молекула	Симметрия	r , Å	$-E$, а.е.	n	ρ_b , а.е.	$\nabla^2\rho_b$, а.е.	ϵ
$P_4^0(1)$	T_d	2.181	1362.9837	15	0.115	-0.134	0.03
$P_4^0(3)$	C_{2v}	2.198	1362.9447	9	0.116	-0.145	0.18
		2.211			0.107	-0.097	0.08
$P_4^+(2)$	T_d	2.234	1362.5505	15	0.106	-0.109	0.16
$P_4^+(2)$	D_{2h}	2.385	1362.6743	15	0.078	0.016	0.33
		2.142			0.127	-0.179	0.43
$P_4^-(2)$	C_{2v}	2.188	1362.9381	13	0.113	-0.131	0.05
		2.222			0.108	-0.115	0.10
		2.477			0.063	0.027	0.48
		2.193			0.114	-0.141	0.05

Обозначения: E – полная энергия, n – число критических точек. В скобках дано значение мультиплетности.

на ЭП в КТС (табл. 1), связь P–P – ординарная ковалентная. Значение эллиптичности связи ϵ , близкое к нулю, показывает, что вклад π -компоненты в связывание пренебрежимо мал. Это также видно из карт сечения ЭП и лапласиана ЭП (рис. 1б, в).

Угол между прямой, соединяющей ядра фосфора, и направлением на критическую точку связи равен ~ 5 град, т.е. линия связи слабо выгнута от центра тетраэдра P_4 . Такая ситуация, в принципе, характерна для “напряженных” связей, причем угол количественно отражает степень “напряженности”. Малая величина этого угла в нейтральном кластере P_4 свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае напряженность связи незначительна. Таким образом, ранее высказанное предположение [14] о существенной напряженности этой связи не подтверждается.

Области отрицательного лапласиана ЭП (рис. 1в) охватывают положения критических точек (3, -1) на всех связях, а также проявляются как локальные минимумы позади атомов P. Последние явно указывают положение неподеленных электронных пар – центров электрофильной атаки.

Нейтральный кластер P_4 в триплетном состоянии, энергия которого на 24.44 ккал/моль выше энергии нейтрального кластера в синглетном состоянии, представляет собой раскрытый тетраэдр (симметрия D_{2d}) с двугранным углом между плоскостями, равным 107.30 град (табл. 1 и рис. 2). Число и расположение критических точек в этом кластере отлично от такового в синглетном состоянии (табл. 1 и рис. 2). Если КТС между атомами P1 и P2 расположена посередине линии связи, то КТС на связях P1–P3 и P1–P4 смещены на 0.02 Å к вершинному атому. Угол между прямой, соединяющей ядра P1 и P3, и направлением на критическую точку связи равен 3 град, а для связей P1–P3 и P1–P4 ~ 4 град, т.е. линии связи слабо выгнуты от центра плоскости P1–P2–P3. Таким образом,

связи P–P и в данном случае лишь незначительно “напряжены”, как и в нейтральном кластере P_4 в синглетном состоянии.

Связи P1–P2 и P1–P3 различаются по длине, хотя тип химической связи между атомами, судя по топологическим характеристикам (табл. 1), не меняется. Расстояние P1–P2 больше, чем P1–P3 и P1–P4, оба расстояния превышают таковое в основном синглетном состоянии (табл. 1). В раскрытом кластере атомы более не нейтральны: заряд на атомах P1 и P2 составляет $-0.04 e$, а атомах P3 и P4 $+0.04 e$. Таким образом, в этом кластере появляются электрофильные и нуклеофильные центры атаки. Орбитальные порядки связей P1–P2 и P1–P3 в триплетном кластере равны 0.96 и 0.91 соответственно, что несколько ниже, чем в синглетном (0.97), причем большему расстоянию соответствует меньший порядок связи. Эллиптичность связи P1–P3 незначительно выше, а связи P1–P2 существенно выше, чем в нейтральном кластере P_4 , что говорит о неравноценном возрастании вкладов π -компоненты в связывание и о перераспределении ЭП от атомов P3 и P4 к атомам P1 и P2.

Оптимизация геометрии положительного иона P_4^+ в дублетном состоянии со стартовой геометрией в виде правильного тетраэдра без наложения условия сохранения симметрии дает правильный тетраэдр. Энергия катиона на 271.83 ккал/моль выше энергии нейтрального кластера, межъядерные расстояния на 0.053 Å больше, а характеристики ЭП меняются слабо (табл. 1 и рис. 3).

При оптимизации геометрии катиона P_4^+ со стартовой геометрией, отвечающей симметрии D_{2d} (четыре “коротких” и две “длинных” связи), была получена структура симметрии D_{2d} с энергией на 77.66 ккал/моль ниже энергии кластера с

Таблица 2. Полные энергии (E), дипольные моменты (μ) и топологические свойства ЭП структур нейтрального кластера P_4 в синглетном состоянии в зависимости от торсионного угла (P1–P2–P3)–P4

Угол, град	$r(P3-P4)$, Å	$-E$, а.е.	μ , D
50	1.596	1362.7538	0.16
60	1.888	1362.9476	0.138
70.53	2.181	1362.9837	0
80	2.428	1362.9704	0.239
90	2.671	1362.9418	0.473
100	2.893	1362.9087	0.567
110	3.094	1362.8739	0.506
120	3.271	1362.8678	0.939
150	3.648	1362.8638	0.949
160	3.720	1362.8478	0.938
180	3.777	1362.7933	0

Примечание. Угол 70.53 соответствует равновесному нейтральному тетраэдрическому кластеру.

геометрией правильного тетраэдра. Эта структура получена ранее неэмпирическим квантово-химическим расчетом [15], проведенном с теми же начальными параметрами (рис. 4а). Связи между всеми атомами фосфора в этой структуре сохраняются, а их неэквивалентность отчетливо проявляется на картах ЭП (рис. 4б). Лапласиан ЭП в КТС по-прежнему остается отрицательным (рис. 4в), при этом электроны между наиболее удаленными атомами P3 и P4 локализованы слабее.

Таким образом, положительный ион P_4^+ в дублетном состоянии имеет две ядерных конфигурации, из которых более стабильная обладает симметрией D_{2d} .

При оптимизации геометрии отрицательного иона P_4^- в дублетном состоянии со стартовой геометрией в виде правильного тетраэдра без наложения условия сохранения симметрии была получена искаженная D_{2d} -структура с энергией на 28.59 ккал/моль выше энергии нейтрального синглетного кластера (табл. 1, рис. 5). Все межъядерные расстояния в анионе больше по сравнению с нейтральным кластером. Необходимо отметить, что точка локального минимума ЭП в данной структуре пропадает; нет также кольцевой критической точки на одной из граней (P2–P3–P4). Заряды на атомах следующие: у P1 заряд равен -0.16 , у P2 и P3 -0.27 и у P4 -0.31 e; последний атом, таким образом, – наиболее вероятный центр электрофильной атаки.

Для выяснения энергетики процессов трансформации структуры кластеров фосфора были проведены расчеты различных нестабильных конформаций нейтрального кластера P_4 с различными торсионными углами (ТУ) между плоскостью P1–P2–P3 и направлением на атом P4 от 50 до 180 град (в равновесной структуре этот ТУ равен 70.53 град). Молекулярные графы кластеров P_4 с различными ТУ представлены на рис. 6, а значения энергий и дипольных моментов приведены в табл. 2.

Уменьшение угла от равновесного до 60 град ведет к увеличению энергии на 22.66 ккал/моль, а увеличение угла до 80 град повышает энергию всего на 8.39 ккал/моль. Таким образом, функционал энергии размытый и асимметричный: наблюдается почти плоская область при углах от 110 до 150 град с разностью энергии 6.38 ккал/моль. При уменьшении ТУ (P1–P2–P3)–P4 до 50 град расстояние P3–P4 уменьшается от равновесного 2.181 до 1.596 Å, величина ЭП на связи P3–P4 увеличивается. В обоих случаях имеется точка ло-

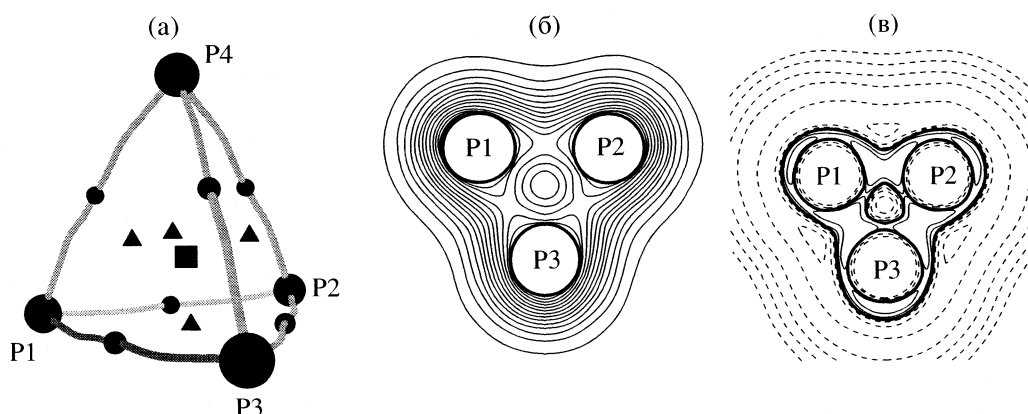


Рис. 1. Нейтральный равновесный кластер P_4 в синглетном состоянии: а – молекулярный граф и критические точки (3, –1) на линиях связи, (3, +1) на гранях – кольцевые критические точки и (3, +3) в геометрическом центре тетраэдра, б – электронная плотность в сечении через три атома фосфора, в – лапласиан ЭП (здесь и далее изолинии отрицательного лапласиана отображены сплошными линиями, положительного – штриховыми).

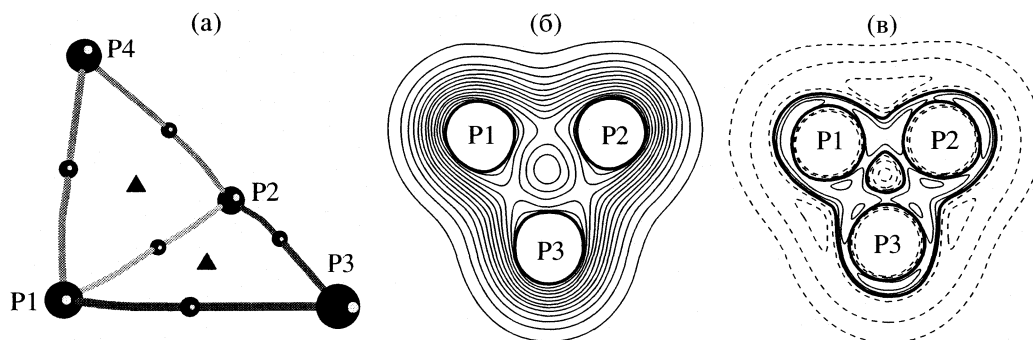


Рис. 2. Нейтральный кластер P_4 в триплетном состоянии: а – молекулярный граф и критические точки $(3, -1)$, $(3, +1)$ и $(3, +3)$, б – электронная плотность, в – лапласиан ЭП.

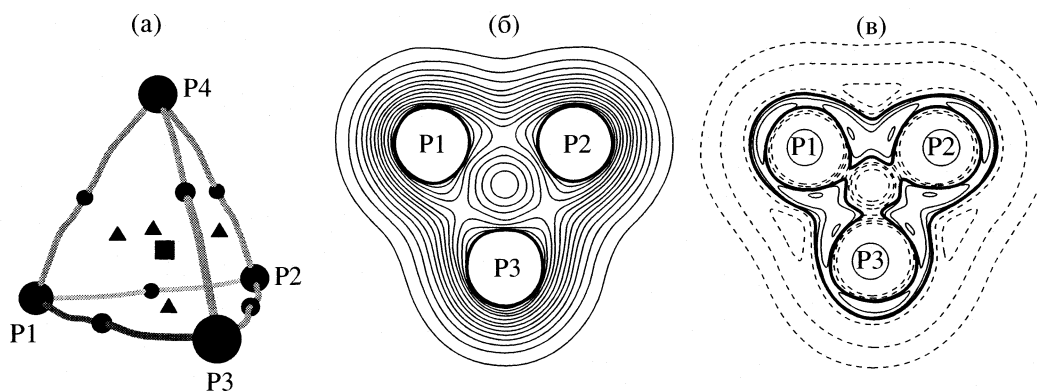


Рис. 3. Положительный ион P_4^+ симметрии T_d в дублетном состоянии: а – молекулярный граф, б – электронная плотность, в – лапласиан ЭП.

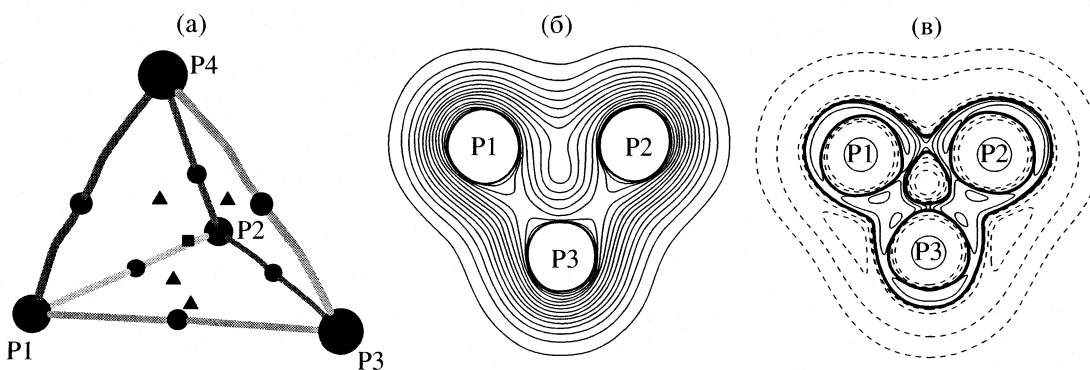


Рис. 4. Положительный ион P_4^+ симметрии D_{2h} в дублетном состоянии: а – молекулярный граф, б – электронная плотность, в – лапласиан ЭП.

кального максимума ЭП между парой атомов с наименьшим межъядерным расстоянием. Можно сказать, что при сближении атомов посередине линии P–P образуется неядерный аттрактор, а между ним и соседними ядрами фосфора формируются два одномерных минимума ЭП. В обоих случаях двумерные минимумы на гранях сохраняются. Начиная с ТУ, равного 90 град, локальный минимум во внутреннем пространстве кластера

P_4 не обнаруживается. Одновременно пропадает одномерный минимум ЭП между атомами P3–P4.

Увеличение угла (P1–P2–P3)–P4 от равновесного до 180 град при увеличении расстояния между удаляющимися атомами P от 2.181 до 3.777 Å, ведет к уменьшению ЭП между ними. При значении угла, равном 85 град смещение электронов к бассейнам атомов P3 и P4 максимально. При угле, равном 90 град, седло ЭП между удаляющимися

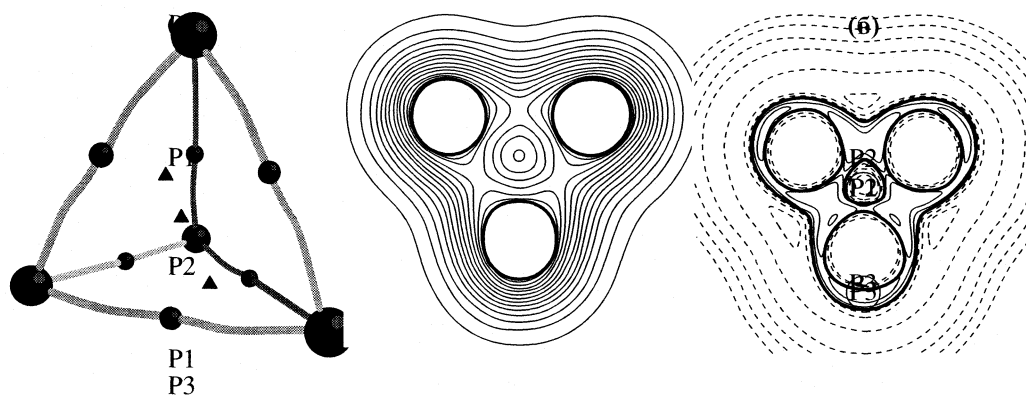


Рис. 5. Отрицательный ион P_4^{3-} в дуплетном состоянии: а – молекулярный граф, б – электронная плотность, в – лапласиан ЭП.

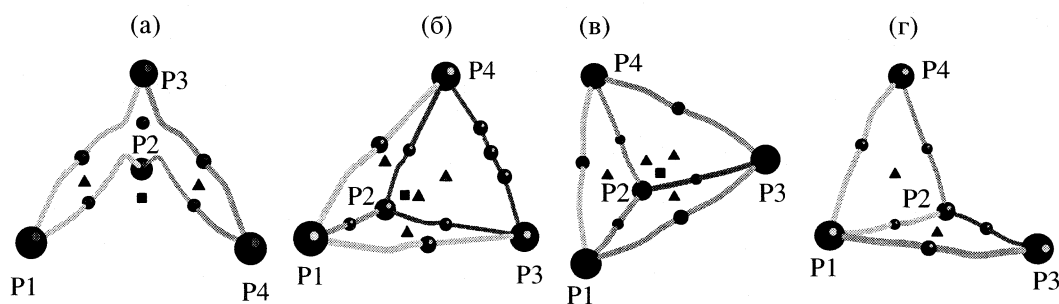


Рис. 6. Молекулярный графы нейтрального кластера P_4 в синглетном состоянии (а – 50, б – 60, в – 80, г – 90 град).

атомами пропадает, соответственно исчезают и двумерные минимумы на гранях. Такая картина сохраняется вплоть до полного разворачивания кластера в плоскость.

Таким образом, с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов прослежены изменения геометрических параметров при различных электронных состояниях равновесных кластеров фосфора P_4 и структур с разрывающейся связью. Нейтральный кластер P_4 в синглетном состоянии имеет наименьшую энергию, тем не менее под воздействием различных факторов (температура, рентгеновское излучение и т.д.) могут формироваться относительно стабильные структуры, способные участвовать в различных трансформациях. Количественный анализ межатомных взаимодействий в терминах локальных электронных характеристик позволяет заключить, что отрицательный ион в дублетном электронном состоянии является наиболее реакционноспособным из кластеров, обсуждаемых в данной работе.

Неэквивалентность атомов фосфора во всех, кроме нейтрального кластера P_4 в синглетном состоянии, исследованных структурах сопровождается перераспределением электронной плотности, определяющим направления атаки сорегентов

при их взаимодействии с фосфором. Лапласиан ЭП показывает места локализации неподеленных электронных пар – потенциальных центров электрофильной атаки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phosphorus 2000. Chemistry, biochemistry & technology. By D.E.C. Corbridge. Amsterdam: Elsevier, 2000. 1258 p.
2. Simon A., Borrmann H., Horakh J. // Chem. Ber. 1997. В. 130. № 9. S. 1235.
3. Надъярных Г.В., Тарасова Н.П. // Хим. пром-сть. 1985. № 11. С. 673.
4. Тарасова Н.П., Надъярных Г.В., Костиков В.В. и др. // ВМС. Сер. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1467.
5. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Кочетов И.Н., Михайлова Е.Г. // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология. 1998. Т. 41. № 1. С. 117.
6. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Михайлова Е.Г. // Докл. АН. 1998. Т. 360. № 1. С. 69.
7. Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Polyansky D.E. // Green Industrial Applications of Ionic Liquids / Ed. by R.D. Rodgers et al. Kluwer Academic Publ., 2003. P. 537.
8. Астахова Г.В., Королев В.В., Каморский С.В. и др. // Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. Обзорная информация. М.: НИИТЭХим, 1987.

9. *Hohl D., Jones R.O.* // *Phys. Rev.* 1994. V. 50. № 23. P. 17 047.
10. *Hasegawa A., Wyatt J.L., Symons M.C.R.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990. P. 62.
11. *Scheer M., Dargatz M., Schenzel K., Jones P.G.* // *J. Organomet. Chem.* 1992. V. 435. № 1, 2. P. 123.
12. *Jones R.O., Ganteför G., Hunsicker S., Pieperhoff P.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 9549.
13. *Guo L., Wu H., Jin Zh.* // *J. Mol. Structure. THEOCHEM.* 2004. V. 677. P. 59.
14. *Jones R.O., Hohl D.J.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 6710.
15. *Brundle C.R., Kuebler N.A., Robin M.B., Basch H.* // *Inorg. Chem.* 1972. V. 11. P. 20.
16. *Huang R., Li H., Yang Sh.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 1418.
17. *Pauling L., Simonetta M.* // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. P. 29.
18. *Moffitt W.E.* // *Trans. Faraday Soc.* 1948. V. 44. P. 987.
19. *Ballone P., Jones R.O.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 7. P. 4941.
20. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
21. *Tsirelson V.G., Ozerov R.P.* *Electron Density and Bonding in Crystals.* Institute of Physics Publ. Bristol and Philadelphia. 1996. 517 с.
22. *Цирельсон В.Г.* *Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах.* М.: ВИНТИ, 1993. 268 с.
23. *Tsvetkov A.V., Bobrov M.F., Tsirelson V.G.* // *J. Mol. Structure. THEOCHEM.* 2003. V. 624. P. 145.
24. *Bobrov M.F., Tsvetkov A.V., Yakovlev M.V., Tsirelson V.G.* // *Software Development for Process and Material Design Satellite Symposium of NGCM2002: Abstracts.* М., 2002 P. 2.
25. *Бобров М.Ф., Попова Г.В., Цирельсон В.Г.* // Тез. докл. II Междунар. симпозиума “Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур”. 27–31 августа 2002 г. Россия. Казань: Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, 2002. С. 86.
26. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347.
27. *Granovsky A.A.* <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.572.7+546.26

**РАДИКАЛЬНАЯ ПРИРОДА ФУЛЛЕРЕНА
И ЕГО ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

© 2005 г. Е. Ф. Шека, В. А. Заец

Российский университет дружбы народов, Москва

E-mail: sheka@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.12.2004 г.

Установлено, что частично радикальный характер молекул фуллеренов выявляется наличием у них эффективно неспаренных электронов (это же обстоятельство обуславливает синглетную неустойчивость решений RHF и UHF ССП уравнений Хартри–Фока). Проанализирована неустойчивость решений Хартри–Фока, выявлено устойчивое чисто спиновое синглетное состояние, определены его энергия и свойства волновой функции. Показано, что как по энергии, так и по волновой функции UHF-решение является хорошим приближением для устойчивого решения. В рамках UHF-решения определены полное число эффективно неспаренных электронов (N_D) и парциальный вклад в него от каждого атома (N_{DA}). Методика расчета и надежность полученных результатов обсуждены на примере набора двухатомных молекул. Рассчитаны величины N_D и N_{DA} в синглетном состоянии молекул X_{60} ($X = C, Si$) и C_{70} . Отмечено, что установленное в процессе независимых вычислений близкое сходство распределения величин N_{DA} и свободной валентности по атомам фуллеренов позволяет использовать N_{DA} в качестве индикатора химической активности атомов.

Попытки квантово-химического описания производных C_{60} предпринимались неоднократно (см., например, [1–3] и ссылки в них). Эти расчеты, однако, были направлены не столько на выяснение природы химической активности молекулы, сколько на подтверждение устойчивости продуктов реакции. Все расчеты при этом выполнялись в приближении полного ковалентного спаривания (приближение закрытых оболочек) электронов молекулы C_{60} , что *a priori*, как будет показано ниже, исключало из рассмотрения именно те ее особенности, которые связаны с наличием в молекуле “лишних”¹ электронов и приводят к химической активности.

В настоящей работе предлагается альтернативный подход к рассмотрению химической активности фуллеренов, основанный на анализе главной особенности их молекул – частичного исключения лишних электронов из ковалентного спаривания [6–8].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Сам факт наличия “лишних” электронов является достаточно типичным для углеродосодержащих молекул. В зависимости от взаимодействия между электронами молекулы традиционно раз-

деляются на два класса. Если взаимодействие сильно, то “лишние” электроны полностью вовлекаются в ковалентное взаимодействие, сопровождающееся образованием сопряженных связей (алкены, низшие ароматические и др. молекулы, графит). Если взаимодействие слабо, эти электроны не участвуют в ковалентном спаривании, сохраняя за собой радикальные свойства (дирадикалы [4, 5], карбены [9]). В отличие от этих двух классов, подробное исследование электронной структуры молекул C_{60} [6–8] и C_{70} [10] выявило смешанный характер спаривания “лишних” электронов в молекуле. Исследования были проведены теоретически в неограниченном ССП-приближении Хартри–Фока (ниже приближение UHF). При обработке расчетных данных был использован предложенный в [11] подход, объединяющий концепцию неортогональных валентных связей и конфигурационного взаимодействия, а также использующий методику проекционных операторов и вариационный принцип. Автор метода [11] ограничивается при этом рассмотрением лишь энергетической проблемы, используя энергию смешанного по спину синглетного UHF-состояния для определения энергий чисто спиновых (ЧС или PS) состояний. В действительности же, как показано в [6–8], UHF-решение содержит такие важные характеристики молекулы как спиновая плотность на ее атомах и квадрат полного спина $\langle S^2 \rangle^{(1)}$. В синглетном состоянии эти величины не равны нулю вследствие особенностей волновых функций (Ψ_0^{UHF}) системы “лишних” электронов. В на-

¹ Термин “лишние” электроны, широко используемый для описания электронной структуры дирадикалов [4, 5], вводится для обозначения того факта, что число валентных электронов каждого из атомов молекул фуллеренов на единицу больше числа присоединенных к нему атомов.

стоящей работе будет показано, что именно эти величины лежат в основе прогноза химической активности атомов молекулы. Однако, прежде чем перейти к детальному обсуждению этого вопроса, рассмотрим теоретические предпосылки подобного анализа.

*“Лишние” электроны и неустойчивость
ССП-решений Хартри–Фока (ХФ)*

Как хорошо известно, неустойчивость решения ХФ в общем случае означает, что минимизация функционала энергии $E(\Phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$ при выбранной функции Φ_0 не достигается, так что $\delta E(\Phi)|_{\Phi = \Phi_0} \neq 0$, и у рассматриваемой задачи есть иное решение с меньшей энергией. Начиная с 1960 года, этому вопросу было посвящено несколько подробных теоретических исследований [12–18], в результате чего были выделены различные типы неустойчивости, такие как спиновая неустойчивость (синглетная и/или триплетная) и неустойчивость по геометрии (симметрии).

Если проанализировать сегодня расчетные данные, на которых основывались выводы работ [12–18], с точки зрения концепции о “лишних” электронах, то следует признать, что неустойчивость решений ХФ наблюдается именно для тех систем, у которых такие электроны имеются. Это обстоятельство ставит исследователей, интересующихся проблемой “лишних” электронов, перед выбором одного из двух альтернативных решений. Необходимо или отказаться от использования широко распространенных вычислительных методов, основанных на приближениях ХФ без должного учета конфигурационного взаимодействия (КВ), и дождаться построения эффективных вычислительных методов с учетом полного КВ, или использовать численные характеристики неустойчивых решений для характеристики поведения “лишних” электронов. Перспективы и трудности первого пути можно оценить на примере комплексов металлических димеров, рассмотренных в [19]. Одна из возможностей успешного продвижения по второму пути в рамках УНФ-приближения [11] уже цитировалась выше. Будем ниже называть его энергетическим приближением ЧС-состояний или ЭПЧС².

Применение УНФ-приближения к молекулам фуллерена [6, 8] позволило выявить следующие отличительные характеристики решения:

1) энергии $E_{S=0}^{\text{RHF}}$ и $E_{S=0}^{\text{UHF}}$ синглетного состояния, вычисленные в приближениях RHF и UHF, соответственно, не совпадают, вследствие чего их

² Предложение называть это приближение приближением нарушенной симметрии (broken symmetry) [20] представляется неудачным, поскольку ЭПЧС, главным образом, касается спиновой неустойчивости решения ХФ.

Таблица 1. Характеристики фуллереновых молекул в синглетном УНФ-состоянии

Молекула	E_{rad} , ккал/моль	$-J$, ккал/моль	D_A	$\langle S^2 \rangle^{(1)}$
C ₆₀	17.24	1.86	0.01–0.63	4.92
C ₇₀	40.91	1.64	0.02–0.67	7.20
Si ₆₀	296.77	0.57	0.94–2.01	31.76

Обозначения: E_{rad} – энергия радикализации, J – обменный интеграл, D_A – область изменения спиновой плотности на атомах, $\langle S^2 \rangle$ – квадрат полного спина. Данные получены при расчетах с использованием AM1-версии программы полуэмпирических вычислений CLUSTER-Z1 [21].

разность, названная энергией радикализации E_{rad} и определенная как $E_{\text{rad}} = E_{S=0}^{\text{RHF}} - E_{S=0}^{\text{UHF}}$, отлична от нуля;

2) УНФ-решение выявляет в синглетном состоянии отличную от нуля спиновую плотность на атомах $D_A^{(1)}$, определяемую как $D_A^{(1)} = \sum_{i \in A} P_{ii}^{(1)\alpha} - P_{ii}^{(1)\beta}$, где P_{ii}^{α} и P_{ii}^{β} – элементы матрицы плотности для электронов со спином α и β соответственно;

3) собственное значение $\langle S^2 \rangle^{(1)}$ оператора \hat{S}^2 отлично от нуля.

Численные значения указанных характеристик для молекул X₆₀ (X = C, Si) и C₇₀ представлены в табл. 1.

Отличие от нуля энергии радикализации говорит о неустойчивости решения RHF. Однако и решение УНФ, будучи смешанным по спину вследствие того, что $\langle S^2 \rangle^{(1)} \neq 0$, не является устойчивым, так как согласно [11] у молекулы есть более низкое по энергии ЧС синглетное состояние $E_{S=0}^{\text{PS}}$. В соответствии с ЭПЧС [11] энергия $E_{S=0}^{\text{PS}}$ определяется как $E_{S=0}^{\text{PS}} = E_{S=0}^{\text{UHF}} + S_{\text{max}} J$, где интеграл обменного взаимодействия J вычисляется по формуле $J = (E_{S=0}^{\text{UHF}} - E_{S=S_{\text{max}}}^{\text{UHF}}) / S_{\text{max}}^2$, а $S_{\text{max}} = n$ представляет собой максимальный спин n пар электронов. Как видно из табл. 2, ЧС-состояния всех молекул являются нижайшими по энергии, вследствие чего именно они должны рассматриваться как основные состояния молекул, что свидетельствует о синглетной неустойчивости RHF- и УНФ-решений для молекул фуллеренов. Таким образом, возникает проблема получения основных характеристик молекулы в ЧС синглетном состоянии, а именно, ее энергии, структуры и волновой функции. Как уже отмечалось, вне рамок квантово-химических расчетов с использованием полного КВ, корректный численный расчет этих характеристик невозможен. В свою очередь, такой расчет, сложность которого оценивается как $N!$, где

неустойчивость по структуре и/или симметрии). В этом случае критерием приемлемости УНФ-решения может служить сравнение получаемых с его помощью равновесных структур с экспериментальными данными. С этой точки зрения УНФ-расчет воспроизводит структуру молекул фуллеренов как по величинам С–С-расстояний, так и по симметрии. В последнем случае, однако, симметрия молекулы быстрее, чем при РНФ-расчете, “соскальзывает” с I_h в C_i при запросе величин длин С–С-связей с большим числом знаков.

Спиновые характеристики системы “лишних” электронов

Считая, что волновые функции УНФ-решения являются хорошим приближением для описания свойств синглетного ЧС-состояния, вернемся к спиновым характеристикам системы “лишних” электронов. Как отмечалось выше, к ним относятся ненулевая спиновая плотность на атомах $D_A^{(1)}$ и отличное от нуля значение величины $\langle S^2 \rangle^{(1)}$. Появление обеих величин обусловлено исключением части “лишних” электронов из ковалентного спаривания, т.е. появлению эффективно неспаренных электронов. Следуя формализму, предложенному в [22], распределение таких неспаренных электронов описывается функцией плотности

$$D(r|r') = 2\rho(r|r') - \int \rho(r|r'')\rho(r''|r')dr'' \quad (6)$$

В УНФ-приближении функция $D(r/r')$ определяется соотношением

$$DS = 2PS - (PS)^2 \quad (7)$$

где $P = P^\alpha + P^\beta$ – матрица плотности, а S – матрица перекрытия орбиталей. В случае NDDO-приближения, используемого ниже, вследствие нулевого перекрытия орбиталей $S = I$, где I – матрица идентичности. В этих условиях матрица плотности D имеет вид

$$D = (P^\alpha - P^\beta)^2 \quad (8)$$

Элементы матриц плотности $P_{ij}^{\alpha(\beta)}$ выражаются через собственные вектора УНФ-решения

$$P_{ij}^{\alpha(\beta)} = \sum_k^{N^{\alpha(\beta)}} C_{ik}^{\alpha(\beta)} C_{jk}^{\alpha(\beta)} \quad (9)$$

N^α и N^β – числа электронов со спином α и β соответственно.

Легко показать, что число эффективно неспаренных электронов на атоме A может быть вычислено как

$$N_{DA} = \sum_{i \in A} \sum_{B=1}^{\text{NAT}} \sum_{j \in B} D_{ij} \quad (10)$$

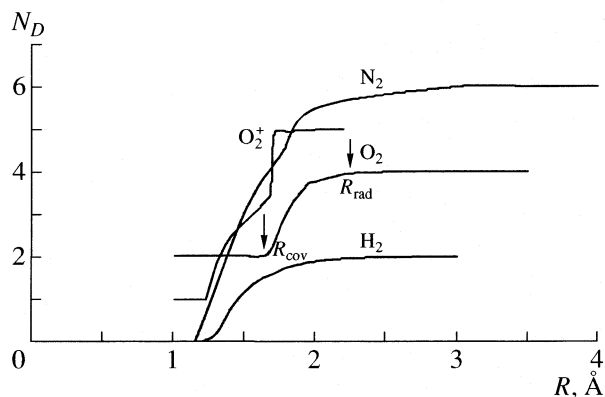


Рис. 1. Число эффективно неспаренных электронов N_D в двухатомных молекулах как функция расстояния между ядрами.

а полное число неспаренных электронов $N_D = \sum_A N_{DA}$ определяется выражением

$$N_D = \sum_{i,j=1}^{\text{NORBS}} D_{ij} \quad (11)$$

в котором суммирование производится по всем орбиталям.

Ненулевое значение квадрата спина в синглетном состоянии также является свидетельством наличия эффективно неспаренных электронов. Согласно [23], полное число эффективно неспаренных электронов определяется равенством

$$N_D = 2 \left(\langle S^2 \rangle - \frac{(N^\alpha - N^\beta)^2}{2} \right) \quad (12)$$

где в соответствии с [24]

$$\langle S^2 \rangle = \frac{(N^\alpha - N^\beta)^2}{4} + \frac{N^\alpha + N^\beta}{2} - \sum_{i,j=1}^{\text{NORBS}} P_{ij}^\alpha P_{ij}^\beta \quad (13)$$

Выражения (10)–(13) легли в основу численного расчета, проведенного в настоящей работе.

ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Анализ поведения величин N_D вдоль кривой потенциальной энергии двухатомной молекулы представляет прекрасную возможность проверки правильности УНФ-решений. Расчеты были проведены для молекул водорода, азота, кислорода и молекулярного иона O_2^+ с использованием полуэмпирического метода AM1 программы CLUSTER-Z1 [21]. На рис. 1 приведены результаты расчета для основного состояния молекул – синглетного в случае H_2 и N_2 и, соответственно, триплетного и дублетного в случае O_2 и O_2^+ . Первым результатом

расчета является подтверждение совпадения величин N_D , независимо рассчитанных с использованием выражений (11) и (12).

Следующим важным результатом является общность характера кривых зависимости $N_D(R)$ для всех молекул. На каждой кривой $N_D(R)$ выделяются три области, протяженность которых можно определить как $R \leq R_{\text{cov}}$ (I), $R_{\text{cov}} < R \leq R_{\text{rad}}$ (II) и $R > R_{\text{rad}}$ (III) (см. определение параметров R_{cov} и R_{rad} для молекулы кислорода на рис. 1). Расстояние R_{cov} соответствует полному ковалентному спариванию электронов молекулы в соответствии с мультиплетностью ее основного состояния, R_{rad} – удалению атомов молекулы, достаточному для образования двух свободных радикалов.

Рассмотрим теперь основные детали зависимости $N_D(R)$ молекул водорода и азота. Основным состоянием обеих молекул является синглетное, для которого и производится расчет всей кривой. В области I, как и следовало ожидать, неспаренных электронов нет, вследствие чего решения UHF и RHF совпадают и являются устойчивыми. В области III число неспаренных электронов должно составлять 2 и 6 для молекул водорода и азота соответственно. Как видно из рис. 1, кривые $N_D(R)$ действительно выходят в этой области на асимптоты, определяемые значениями 2 и 6. При этом отличие от нуля этих величин при расчете в синглетном состоянии говорит о несомненной синглетной неустойчивости UHF-решения в этой области. Тем не менее расчет правильно передает физически ожидаемое число неспаренных электронов. В переходной области II число неспаренных электронов нельзя подтвердить независимыми физическими аргументами. Степень неустойчивости решения можно оценить по зависимости решения от стартового значения матрицы плотности. В случае молекул водорода и азота эта зависимость оказалась слабой. Так что приведенные на рис. 1 зависимости отвечают физической реальности.

В случае молекулы кислорода и ее иона анализ результатов в областях I и II подтверждает их полную физическую реальность. Величина $N_D = 5$ для O_2^+ иона соответствует изменению конфигурации p -электронов одного из атомов при диссоциации иона с условно обозначаемой как $(2p_i)(p_j)(p_k)$, $i, j, k = x, y, z$, на $(p_i)(p_j)(p_k)$. В переходной области результат расчета заметно зависит от выбора стартовой матрицы плотности, в связи с чем выбор результатов, представленных на рис. 1, произведен, руководствуясь выбором решений с наименьшими энергиями в серии расчетов с различными плотностями. Следует заметить, однако, что разброс вычисленных значений N_D не был слишком велик. Таким образом, использование UHF-решения для описания основного состояния

рассмотренных молекул в условиях распаривания их валентных электронов привело к результатам, подтвержденным или близким физической реальности.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНО НЕСПАРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МОЛЕКУЛАХ ФУЛЛЕРЕНОВ

В отличие от двухатомных молекул в случае фуллеренов расчет величин N_{DA} должен осуществляться для фиксированных межатомных расстояний, отвечающих равновесной структуре UHF-решения. С точки зрения трех областей, рассмотренных для двухатомных молекул, расстояния C–C в молекуле следует отнести к области промежуточных значений II. Приведенные выше результаты показали, что именно эта область может быть наиболее подвержена влиянию неустойчивости UHF-решения. Для выявления этого обстоятельства была проведена серия UHF-расчетов молекул C_{60} , C_{70} и Si_{60} с различными стартовыми матрицами плотности. Идентичность решений во всех случаях оказалась полной³. Это позволяет считать, что волновая функция UHF-решения с достаточной точностью воспроизводит волновую функцию синглетного чисто спинового решения, так что по отношению к величинам N_{DA} полученные решения являются устойчивыми.

Как следует из табл. 1, полное число эффективных неспаренных электронов N_D в молекулах C_{60} и C_{70} составляет 9.84 и 14.40 соответственно или примерно 20% от общего числа “лишних” электронов. В молекуле Si_{60} $2\langle S^2 \rangle^{(1)} = 63.4$, так что все 60 “лишних” электронов оказываются неспаренными⁴. Таким образом, анализ величин подтверждает количественно частичную радикализацию молекул C_{60} и C_{70} и полную радикализацию молекулы Si_{60} , что, в частности, объясняет невозможность получения этой молекулы в свободном состоянии.

На рис. 2 приведено распределение N_{DA} по атомам молекул Si_{60} и C_{60} , рассчитанное в соответствии с (10). В полном соответствии со сказанным выше, N_{DA} на атомах молекулы Si_{60} для преобладающего числа атомов близки к единице, в то время как в молекуле C_{60} величина N_{DA} не превышает значений ~ 0.3 . Картина, аналогичная C_{60} , наблюдается для молекулы C_{70} .

Естественно сопоставить величины N_{DA} со свободной валентностью атомов, распределение ко-

³ Хорошо известно, что особенности, проявляющиеся при решении задач с малым числом электронов, заметно сглаживаются при росте числа электронов [25].

⁴ Отклонение величины $2\langle S^2 \rangle^{(1)}$ от ожидаемого числа неспаренных электронов может служить мерой точности вычисления.

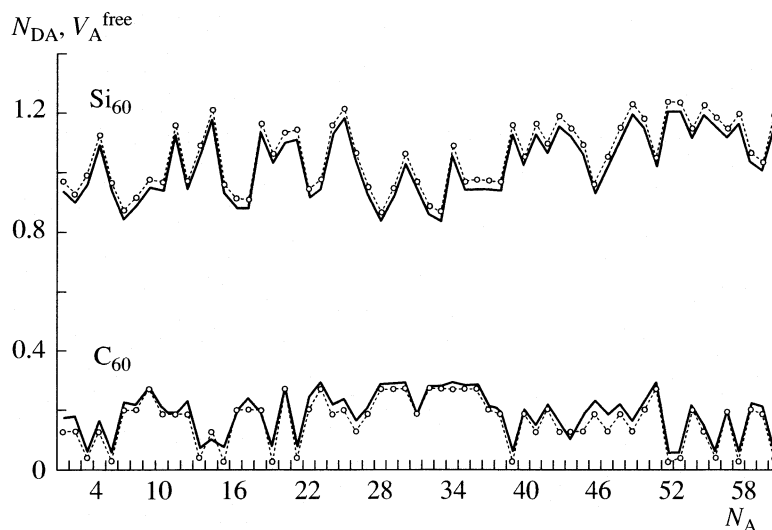


Рис. 2. Распределение N_{DA} (точки) и свободной валентности (сплошные кривые) по атомам молекул C_{60} и Si_{60} .

торой по атомам молекул показано сплошными кривыми на рис. 2⁵. Прекрасное согласие обеих величин показывает, что величина N_{DA} может быть использована как количественная мера его свободной валентности или химической активности, и, соответственно, как указатель локализации наиболее активных атом-атомных контактов при осуществлении реакций присоединения. Такой подход оказался успешным при вычислительном синтезе фторидов и гидридов фуллерена [28], а также при рассмотрении образования различных аминопроизводных фуллерена C_{60} [29–31].

Таким образом, приведенный в статье анализ химической активности молекул фуллеренов основывается на использовании свойственного этим молекулам количественного признака – наличия эффективно неспаренных электронов, представляющих ту часть валентных электронов, которая не вовлечена в ковалентное спаривание. Для определения числа неспаренных электронов N_{DA} предложено использовать UHF-решение квантово-химической задачи для синглетного состояния молекул.

Анализ неустойчивости этого решения по отношению к энергии состояния выявил 6% понижение энергии при переходе к чисто спиновому состоянию. Анализ волновой функции этого состояния показал, что при четном числе электронов она

⁵ Свободная валентность определяется как $V_A^{\text{free}} = N_{\text{val}}^A - \sum_{B \neq A} K_{AB}$, где N_{val}^A – число валентных электронов атома A, а $\sum_{B \neq A} K_{AB}$ – обобщенный индекс связи $K_{AB} = |P_{AB}|^2 + |S_{P_{AB}}|^2$. Здесь первый член представляет индекс связи Вайберга [26], в то время как второй определяется матрицей спиновой плотности (подробнее см. в [27]).

с хорошей точностью определяется функциями, отвечающими UHF-решению. В связи с этим спиновые характеристики ЧС-состояния могут быть определены в рамках UHF-решения. На примере UHF-решения ряда двухатомных молекул (водорода, азота, кислорода и молекулярного иона O_2^+) вдоль кривой их потенциальной энергии установлено, что полученные величины N_{DA} соответствуют физической реальности. Расчет N_{DA} в синглетном состоянии молекул C_{60} , C_{70} и Si_{60} убедительно показал частичную радикализацию молекул в первых двух случаях и полную радикализацию – в третьем.

Зависимость N_{DA} от номера атома заставляет отнести к этой величине как характеристике химической активности связанного атома. Справедливость такого подхода подтверждается практически полным совпадением распределения независимо вычисленных N_{DA} и свободной валентности по атомам молекул C_{60} и Si_{60} . Вследствие этого предложено использовать N_{DA} как основной параметр, селекционирующий атомы молекулы по степени химической активности их участия в реакциях присоединения.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-33182).

Авторы выражают глубокую признательность А.Е. Шилову и Н.Ф. Степанову за стимулирующие и полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsuzawa N., Fukunaga T., Dixon D.A. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 10 747.
2. Jaffe R. // Ibid. 2003. V. 107. P. 10 378.

3. *Liu Y., Zhang D., Hu H., Liu Ch.* // J. Mol. Struct. Theochem. 2001. V. 545. P. 97.
4. *Salem L., Rowland C.* // Angew. Chem. Intern. Edit. 1972. V. 11. P. 92.
5. *Hoffman R.* // Accounts Chem. Res. 1971. V. 4. P. 1.
6. *Sheka E.F.* // Lecture Notes in Computer Science, Computational Science – ICCS2003 / Ed. by P.M.A. Sloot, D. Abramson, A.V. Bogdanov, J. Dongarra, A.Y. Zomaya, Y.E. Gorbachev. Berlin: Springer, 2003. Part II. P. 386.
7. *Sheka E.F.* // Centr. Europ. Journ. Phys. 2004. V. 2. P. 160.
8. *Sheka E.F.* // Int. Journ. Quant. Chem. 2004. V. 100. P. 375.
9. *Harrison J.W.* // Carbene Chemistry / Ed. by W. Kirsme. 2nd ed. N. Y.: Academic Press, 1971. Ch. 5. P. 159.
10. *Каманина Н.В., Шека Е.Ф.* // Оптика и спектроскопия. 2004. Т. 96. С. 659.
11. *Noodleman L.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5737.
12. *Overhauser A.W.* // Phys. Rev. Letts. 1960. V. 4. P. 415, 466.
13. *Touless D.J.* // The Quantum Mechanics of Many-Body Systems. N. Y.: AP, 1961.
14. *Adams W.H.* // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 1650.
15. *Löwdin P.O.* // Ibid. 1955. V. 97. P. 1509.
16. *Koutecki J.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 2443.
17. *Čížek J., Paldus J.* // Ibid. 1967. V. 47. P. 3976.
18. *Benard M.* // Ibid. 1979. V. 71. P. 2546.
19. *Hay P.J., Thibault J.C., Hoffman R.* // JACS. 1975. V. 97. P. 4884.
20. *Daul C.A., Ciofini I., Bencini A.* // Review of Modern Quantum Chemistry / Ed. by K.D. Sen. Singapore: World Scientific, 2002. V. 2. P. 1247.
21. *Заец В.А.* // CLUSTER-Z1: программа квантово-химических вычислений в *s,p*-базисе. Киев: Институт химии поверхности НАН Украины, 1990.
22. *Takatsuka K., Fueno T., Yamaguchi K.* // Theor. Chim. Acta. 1978. V. 48. P. 175.
23. *Staroverov V.N., Davidson E.R.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 330. P. 161.
24. *Жоголев Д.А., Волков В.В.* // Методы, алгоритмы и программы для квантово-химических расчетов молекул. Киев: Наукова думка, 1976.
25. *Szabo A., Ostlund N.S.* // Modern Quantum Chemistry. Dower edition. 1996.
26. *Wiberg K.B.* // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 1083.
27. *Семенов С.Г.* // Эволюция теории валентности. М.: Химия, 1977. С. 148.
28. *Sheka E.F.* // Book of Abstracts of the 8th Fock School on Quantum Chemistry (V. Novgorod, 26–30 April, 2004), 2004. P. 89.
29. *Sheka E.F.* // Ibid. 2004. P. 86.
30. *Sheka E.F., Yevlampieva N.P.* // Ibid. 2004. P. 87.
31. *Шека Е.Ф., Разбирин Б.С., Старухин А.Н.* // Опт. спектр. В печати.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 547.541+539.193+513.83

**ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**

© 2005 г. В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров

Казанский государственный технологический университет

E-mail: ofitser@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.2004 г.

Показано, что зависимость поверхностного натяжения ряда органических неэлектролитов от температуры находится во взаимосвязи с величиной произведения молекулярной массы на значение топологического индекса Винера в степени $2/3$ ($MW^{2/3}$). Указанное произведение рассматривается в качестве величины, характеризующей момент инерции вращательного движения молекулы.

Как известно, поверхностное натяжение (ПН) является основной характеристикой поверхностного слоя жидкости на границе с газовой фазой или другой жидкостью. ПН в качестве составной части входит во многие уравнения физики, физической и коллоидной химии, электрохимии. ПН определяет адсорбцию, краевой угол смачивания, капиллярное давление, электрокапиллярный эффект, работу образования критического зародыша новой фазы, а также ряда других фундаментальных величин [1]. Отличительная особенность поверхностного слоя по сравнению с объемом жидкости, в частности, заключается в том, что молекулы жидкости, находящиеся в поверхностном слое, имеют больше степеней свободы [2]. Поверхностный слой находится в турбулентном состоянии [3]. При этом состояние молекул жидкости, находящихся в поверхностном слое, можно рассматривать как промежуточное между состоянием в паровой фазе и в объеме жидкости [3]. Жидкая фаза способна существовать в области температур от плавления до критической [4]. Зависимость ПН (σ) жидкости от температуры (T) задается условием [2]:

$$d\sigma/dT < 0. \quad (1)$$

Данное условие отражено в формуле Этвеша [3], учитывающей критическую температуру ($T_{кр}$):

$$\sigma V^{2/3} = k(T_{кр} - T), \quad (2)$$

где k – температурный коэффициент поверхностной энергии, V – удельный объем.

В приведенных формулах отсутствуют члены, характеризующие или описывающие структуру вещества, хотя последняя обязательно должна оказывать влияние на величину ПН. Строение и состав молекул заложены в основу ряда шкал для прогнозирования физико-химических свойств ве-

ществ, в том числе и ПН [5]. Форма зависимости ПН от температуры, задаваемая формулой (2), позволяет предположить, что характеристика структуры молекул, формирующих жидкость, входит сомножителем в коэффициент пропорциональности перед разностью температур.

Целью данной работы является получение зависимости ПН от температуры, в которой коэффициент пропорциональности включал бы значенные величины, численно характеризующих структуру молекул, составляющих жидкость.

В качестве такого параметра нами был выбран топологический индекс Винера (W), который представляет собой сумму всех наикратчайших расстояний в молекулярном графе [6]. Для топологического индекса Винера установлено наличие взаимосвязи с ПН [7].

Преобразуем формулу (2)

$$\sigma = kT_{кр}(1 - T/T_{кр})/V^{2/3}. \quad (3)$$

При условии $T \ll T_{кр}$ разность в скобках представляет собой первые два члена разложения в ряд экспоненты вида

$$\sigma = (kT_{кр}/V^{2/3})\exp(-T/T_{кр}). \quad (4)$$

Для одного отдельно взятого вещества предэкспоненциальный множитель в (4) является величиной постоянной. В таком случае для одного отдельно взятого вещества, в принципе, возможно существование линейной зависимости между значениями ПН и экспоненциального множителя. Проверим возможность выполнения подобной зависимости для ПН апротонных, аполярных мало- и полярных органических жидкостей в области температур 273.2–333.2 К. В табл. 1 приведены данные по значениям поверхностного натяжения пентана ($T_{кр} = 469.9$ К [8]), 1-гептена ($T_{кр} = 537.2$ К [8]), 2,2,4-триметилпентана ($T_{кр} = 543.9$ К [8]),

Таблица 1. Значения поверхностного натяжения ($\sigma \times 10^3$, н/м) при различных температурах

№	Вещество	273.2 К	283.2 К	293.2 К	303.2 К	313.2 К	323.2 К	333.2 К
1	<i>n</i> -Пентан	18.20 [8]	17.10 [8]	16.00 [8]	14.95 [8]	–	–	–
2	1-Гептен	22.40 [8]	21.41 [8]	20.42 [8]	19.43 [8]	18.44 [8]	17.45 [8]	–
3	2,2,4-Триметилпентан	20.58 [8]	–	–	17.88 [8]	16.99 [8]	16.11 [8]	15.24 [8]
4	Циклогексан	–	26.15 [9]	24.95 [9]	23.75 [9]	22.45 [9]	21.35 [9]	–
5	Толуол	30.92 [9]	29.70 [9]	28.53 [9]	27.32 [9]	26.15 [9]	25.04 [9]	23.94 [9]
6	Хлорбензол	36.0 [9]	34.8 [9]	33.5 [9]	32.3 [9]	31.1 [9]	29.9 [9]	28.7 [9]

Таблица 2. Значения экспоненциального множителя в формуле (4) при различных температурах

№	273.2 К	283.2 К	293.2 К	303.2 К	313.2 К	323.2 К	333.2 К
1	0.5591	0.5473	0.5358	0.5245	–	–	–
2	0.6013	0.5903	0.5794	0.5686	0.5582	0.5479	–
3	0.6051	–	–	0.5727	0.5622	0.5520	0.5419
4	–	0.5994	0.5887	0.5782	0.5678	0.5576	–
5	0.6302	0.6196	0.6093	0.5990	0.5890	0.5791	0.5694
6	0.6492	0.6391	0.6289	0.6191	0.6094	0.5998	0.5904

Обозначения: вещества 1–6 – см. табл. 1.

циклогексана ($T_{кр} = 553.4$ К [8]), толуола ($T_{кр} = 591.7$ К [8]) и хлорбензола ($T_{кр} = 632.4$ К [8]). В табл. 2 приведены соответствующие значения экспоненциального множителя в (4).

На основании данных табл. 1 и 2 построены графики (рис. 1) зависимости ПН при различных

температурах от экспоненциального множителя в формуле (4). Полученные зависимости характеризуются высокими значениями коэффициента корреляции и свидетельствуют в пользу возможности описания экспонентой зависимости ПН от температуры для рассматриваемых нами аprotонных органических жидкостей.

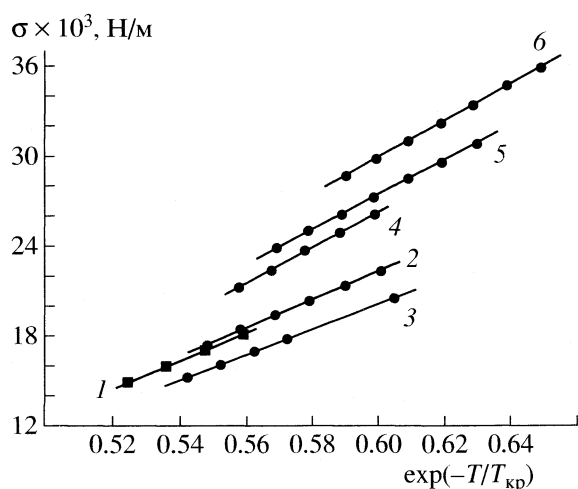


Рис. 1. Зависимости поверхностного натяжения рассматриваемых веществ от экспоненциального множителя в формуле (4). Номера графиков соответствуют данным табл. 1; $R = 0.99998$ (1), 0.99991 (2), 0.99996 (3), 0.9998 (4), 0.99998 (5), 0.99997 (6).

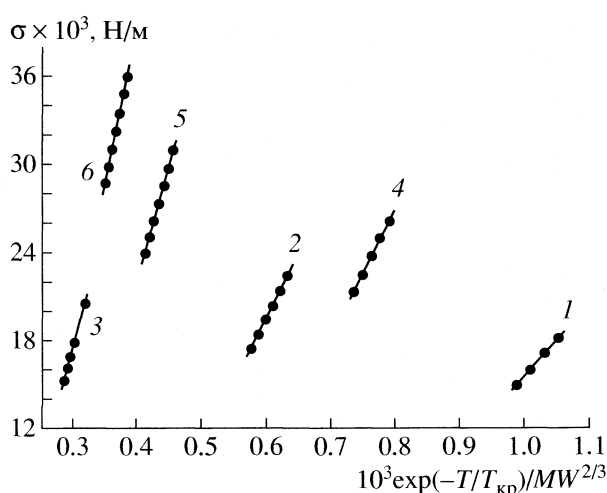


Рис. 2. Зависимости поверхностного натяжения рассматриваемых веществ от правой части формулы (7). Номера графиков соответствуют данным табл. 1; $R = 0.99999$ (1), 0.99991 (2), 0.99995 (3), 0.9998 (4), 0.99998 (5), 0.99996 (6).

Таблица 3. Молекулярные массы и структурные характеристики веществ

№	M	W	$MW^{2/3}$
1	73.15	20	531.9
2	84.16	38	951.3
3	114.23	68	1903.1
4	84.16	27	757.4
5	92.14	58	1380.6
6	112.56	58	1686.6

Обозначения: вещества 1–6 – см. табл. 1.

В настоящее время нами развивается подход к описанию статических и динамических свойств органических веществ с использованием степени значения топологического индекса Винера. Значения этой величины в степени $1/3$ и $2/3$ использованы нами для описания реакционной способности [10–12]. Произведения значения топологического индекса в степени $2/3$ на молекулярную массу (M) соответствующей молекулы использованы нами для описания ряда физико-химических свойств жидких неэлектролитов [11]. Величина данного произведения (J_W), с нашей точки зрения, характеризует момент инерции вращательного движения молекулы произвольного строения [11]:

$$J_W = MW^{2/3}. \quad (5)$$

Как известно [7], топологические индексы находятся во взаимосвязи с характеристиками молекулярного объема. Поэтому нами проведена подстановка правой части формулы (5) в формулу (4):

$$\sigma \approx \frac{MkT_{кр}}{MW^{2/3}} \exp(-T/T_{кр}). \quad (6)$$

Для одного отдельно взятого вещества числитель дроби в правой части формулы (6) представляет собой постоянную величину. Соответствен-

но можно ожидать выполнения следующего линейного соотношения:

$$\sigma \approx K \frac{1}{MW^{2/3}} \exp(-T/T_{кр}), \quad (7)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Формула (7) отражает взаимосвязь ПН апротонных органических жидкостей с температурой при учете структуры молекул. Зависимости, полученные на основе (7), представлены на рис. 2. Исходные данные для построения графиков приведены в табл. 1–4. В табл. 4 даны значения отношения экспоненциального множителя и величины, характеризующей момент инерции вращательного движения молекулы произвольного строения. Полученные зависимости характеризуются коэффициентами корреляции, соответствующими таковым, представленным на рис. 1, что рассматривается нами как свидетельство в пользу возможности использования произведения молекулярной массы на значение топологического индекса в степени $2/3$ для описания ПН органических неэлектролитов. Кроме того, зависимости, представленные на рис. 2, характеризуют форму взаимосвязи ПН со структурой органической молекулы, численно описываемой значением топологического индекса, которую по отдельности не обеспечивает формула Этвеша и корреляции между ПН и топологическим индексом [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. Изд. 2-е. М.: Наука, 1976. 480 с.
2. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. С. 74.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. С. 51.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 283.

Таблица 4. Значения правой части формулы (7) умноженные на 10^3

№	273.2 К	283.2 К	293.2 К	303.2 К	313.2 К	323.2 К	333.2 К
1	1.0511	1.0290	1.0073	0.9861	–	–	–
2	0.6321	0.6205	0.6091	0.5977	0.5868	0.5759	–
3	0.3180			0.3009	0.2954	0.2901	0.2847
4		0.7914	0.7773	0.7634	0.7497	0.7362	
5	0.4565	0.4488	0.4413	0.4339	0.4266	0.4195	0.4124
6	0.3849	0.3789	0.3729	0.3671	0.3613	0.3556	0.3501

Обозначения: вещества 1–6 – см. табл. 1.

5. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981. С. 51.
6. *Winer H.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 19. № 1. P. 17.
7. Химическое приложение топологии и теории графов. М.: Мир, 1987. 560с.
8. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
10. *Uryadov V.G., Ofitserov E.N.* // Mendeleev Commun. 2003. № 6. P. 259.
11. *Урядов В.Г., Офицеров Е.Н.* // Вестник Казанского технологического университета. 2004. № 1. С. 39.
12. *Урядов В.Г., Офицеров Е.Н.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Казань, КГТУ, 2003. № 1. С. 1.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 547.963

**СОРБЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ
САПОНИН–АНИОНИТ АВ-17 В СГ-ФОРМЕ**

© 2005 г. И. А. Власова, В. Ф. Селеменев, Т. А. Брежнева, Н. В. Мироненко

Воронежский государственный университет

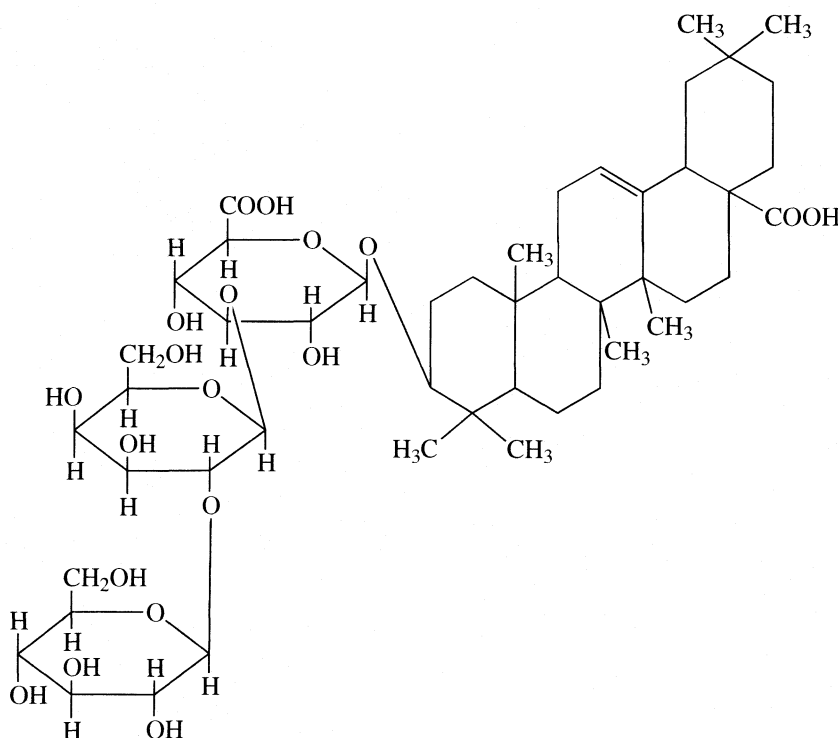
E-mail: natashamir@yandex.ru, common@anch.ru

Поступила в редакцию 12.12.2004 г.

Изучены некоторые закономерности сорбции сапонины (производного олеаноловой кислоты) высокоосновными анионитами АВ-17 в СГ-форме. Представлены расчеты энергий водородных связей, длин водородных мостиков и соответствующих изменений энтальпий. Установлена зависимость процесса сорбции от процесса образования межмолекулярных и молекулярных ассоциатов в равновесном растворе сапонины.

Сапонины – это сложные по структуре натуральные полициклические поверхностно-активные вещества (ПАВ) гликозидного характера [1], которые находят применение в косметической, пищевой и фармацевтической промышленности. Их молекулы состоят из двух частей: гидрофобного агликона, представляющего систе-

му из четырех–пяти конденсированных колец, и гидрофильной сахарной части, связанной с агликоном гликозидной связью. Ниже представлена структурная формула 3-О-[β-D-глюкопиранозил-(1-2)-β-D-ксилопиранозил-(1-3)-глюкуронопиранозил]-3β-окси-олеан-12-ен-28-оевой кислоты.



Извлечение сапонинов из растительных объектов, их очистку и концентрирование обычно проводят с помощью многостадийных экстракционных методов. Возможность их частичной замены сор-

бционными методами позволила бы сделать процесс более выгодным с экологической точки зрения [2].

Для работы был выбран высокоосновный анионит АВ-17-2П (получаемый сополимеризацией

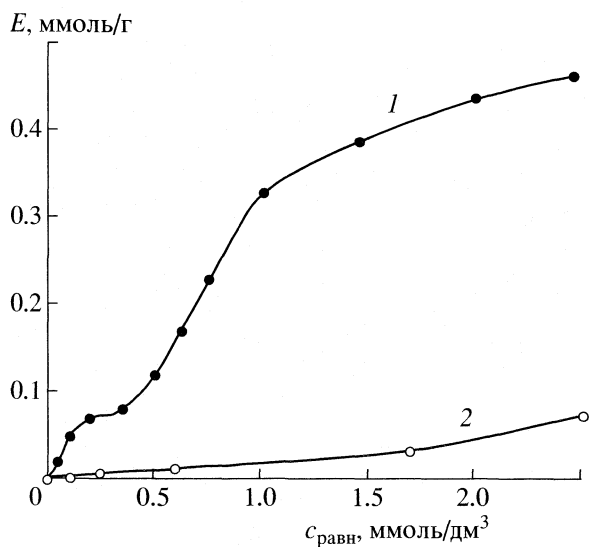


Рис. 1. Изотермы сорбции сапонаина анионитами АВ-17-2П (1) и АВ-17-8 (2) в СГ-форме при 293 К.

стирола с дивинилбензолом в присутствии поробразователя, в качестве ионогенной группы выступает четвертичное аммониевое основание [3]), который по данным [4–6] хорошо зарекомендовал себя при сорбции крупных органических частиц. Кроме того, представлялось интересным изучить процесс сорбции на гелевом анионите АВ-17-8, отличающимся от АВ-17-2П размером пор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

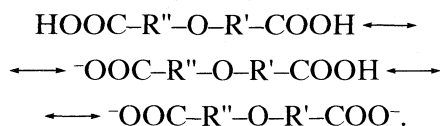
В работе использовали товарный сапонин (“Вектон”, С. Петербург) и сорбенты с размером частиц 0.5–1.0 мм. Кондиционирование анионитов проводили по методике [3], что обеспечивало стабильность их структуры. При изучении сорбции сапонаина анионитами использовали метод переменных концентраций в статических условиях [3]. Навески сорбентов в СГ-форме (1.0000 ± 0.0002 г) приводили в контакт с водными растворами сапонаина с концентрациями 0.2×10^{-3} – 6.0×10^{-2} моль/дм³ (рН 5.5 для растворов сапонаина). Время контакта определялось в предварительных кинетических опытах. Эксперимент проводили при 293 К. Концентрацию сапонаина в равновесном растворе определяли спектрофотометрическим методом в аммиачном буфере при $\lambda = 210$ нм [7] (спектрофотометр СФ-46). Содержание сапонаина в фазе сорбента определяли по разности концентраций исходного и равновесного растворов. Содержание воды в фазе сорбента определяли гравиметрическим методом [4, 8]. До и после проведения сорбции снимали ИК-спектры образцов сапонаина и сорбентов в виде таблеток с КВг на

приборе “Инфралюм ФТ-02” (образцы предварительно высушивали при $60^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс сорбции таких органических частиц как поверхностно-активные вещества (ПАВ) отличается многостадийным и сложным характером, зависящим от состава равновесного раствора, возможности образования ассоциатов и других факторов [9].

В состав молекулы сапонаина входят две карбоксильные группы. В литературе нет данных о константах протолиза карбоксильных групп для данного соединения. Однако можно считать, что константа протолиза карбоксильной группы, связанной с пиранозным кольцом, будет близка к константе протолиза СОО–Н группы глюкуроновых кислот и будет находиться в пределах $pK_{\alpha,1} \sim 4.5$. Константа протолиза карбоксильной группы, связанной с агликоном, будет соизмерима с константой протолиза циклогексанкарбоновой кислоты и находится в пределах $pK_{\alpha,2} \sim 4.9$ – 5.0 [10]. Тогда сапонин может находиться в растворе в зависимости от рН среды в виде



Кроме того, характерной отличительной чертой строения ПАВ является их дифильная структура, благодаря чему они обладают высокой поверхностной активностью по отношению к воде. При малых концентрациях сапонины находятся в растворе в виде молекул и ионов, по достижении некоторой концентрации происходит самопроизвольное агрегирование частиц (образование мицелл), поэтому интересным представлялось изучение связи сорбционного процесса с процессом мицеллообразования в растворе [11].

На рис. 1 представлены изотермы сорбции сапонаина анионитами при 293 К. Полученные кривые являются достаточно типичными для сорбции поверхностно-активных веществ.

Изотермы, соответствующие процессу сорбции сапонаина анионитом АВ-17-2П, представляют собой кривые сложной формы, что свидетельствует о сложном механизме процесса. В области малых концентраций (до 0.16×10^{-3} моль/дм³) сорбционный эффект растет линейно. Затем на изотермах наблюдается перегиб и горизонтальный участок, соответствующий формированию монослоя сорбированного вещества. Его образование происходит в области равновесных концентраций 0.2×10^{-3} – 0.4×10^{-3} моль/дм³. При более высоком содержании сапонаина в растворе сорбция резко возрастает, на изотермах наблюдается еще один перегиб, который согласно литературе,

обычно связывают с началом мицеллообразования в контактирующем растворе. Т.е. по достижении концентрации сапонаина равной критической концентрации мицеллообразования (ККМ) сорбция в виде ионов становится энергетически невыгодной, и ПАВ сорбируются сразу в виде мицелл – ассоциатов частиц сапонаина. Сорбция приобретает полимолекулярный характер. Как было показано в [12], ККМ водного раствора сапонаина составляет 0.76×10^{-3} моль/дм³, именно вблизи этого значения и наблюдался перегиб в нашем случае.

Более простую форму имеют изотермы сорбции сапонаина гелевым анионитом АВ-17-8. Сорбция нарастает постепенно, без перегибов и резких изменений, с увеличением концентрации в равновесном растворе, что, очевидно, связано со стерическими затруднениями в системе анионит АВ-17-8 – раствор сапонаина.

На начальных участках изотерм наблюдается линейная зависимость количества сорбированного вещества от равновесной концентрации в растворе, которую можно описать уравнением Генри. При увеличении равновесной концентрации сапонаина в растворе линейность нарушается, согласно литературным данным в этом случае применяется уравнение Лэнгмюра. Кроме того, изотерму сорбции сапонаина анионитом АВ-17-2П можно описать уравнением Брунауэра–Эммета–Теллера. В табл. 1 представлены константы этих уравнений, рассчитанные по экспериментальным данным [13].

Таким образом, в области низких концентраций сапонаина (до 0.2×10^{-3} моль/дм³) количество сорбата, приходящегося на грамм сорбента, практически одинаково на обоих анионитах, что можно объяснить доступностью сорбционных центров, находящихся на их поверхности. При более высоких концентрациях сапонаина в равновесном растворе на процесс сорбции начинает оказывать влияние структура сорбентов.

В процессе сорбции сапонаина важными являются взаимодействия в системе сорбент–сорбат–вода, так как последняя не является пассивной средой, а играет роль активного участника всех имеющих место взаимодействий. При сорбции органических ионов существенны “гидрофобные” взаимодействия, которые связаны с изменением структуры воды в системе ионит–раствор [14, 15].

Кривая зависимости влагоемкости сорбентов (количества воды, приходящегося на один грамм сорбента) от концентрации сапонаина в равновесном растворе представлена на рис. 2. Полученные зависимости говорят о перераспределении воды в системах сорбент–сапони́н–вода.

При сорбции сапонаина макропористым анионитом АВ-17-2П на начальном этапе наблюдается повышение влагоемкости с увеличением кон-

Таблица 1. Константы уравнений Генри (k_H), Лэнгмюра (k_L), Брунауэра–Эммета–Теллера ($k_{БЭТ}$)

Анионит	$k_H \times 10^3$	k_L	$k_{БЭТ}$
АВ-17-8	0.04	2.48	
АВ-17-2П	0.5	4.24	2.03

центрации сорбируемого вещества в равновесном растворе в связи с преобладанием процесса удерживания воды гидрофильной поверхностью частиц сапонаина над процессом вытеснения воды из фазы сорбента. Затем количество воды в фазе анионита резко снижается, и, по достижении концентрации сапонаина, равной ККМ, когда сорбция идет сразу в виде мицелл, процесс вытеснения воды из сорбента и процесс ее удерживания поверхностью мицелл уравниваются друг друга, влагоемкость почти не изменяется, но остается достаточно существенной.

Иная зависимость наблюдается при сорбции сапонаина гелевым анионитом АВ-17-8. При низких концентрациях сапонаина в равновесном растворе влагоемкость сорбента незначительно снижается вплоть до концентрации в контактирующем растворе равной ККМ. Это может быть связано с вытеснением из фазы сорбента молекул воды крупными частицами сорбата. При дальнейшем увеличении концентрации сапонаина значения влагоемкости в области мицеллярной сорбции немного увеличиваются, после чего остаются без изменений. При малых степенях заполнения ионы сапонаина закрепляются на поверхности сорбента, вытесняя из приповерхностного слоя

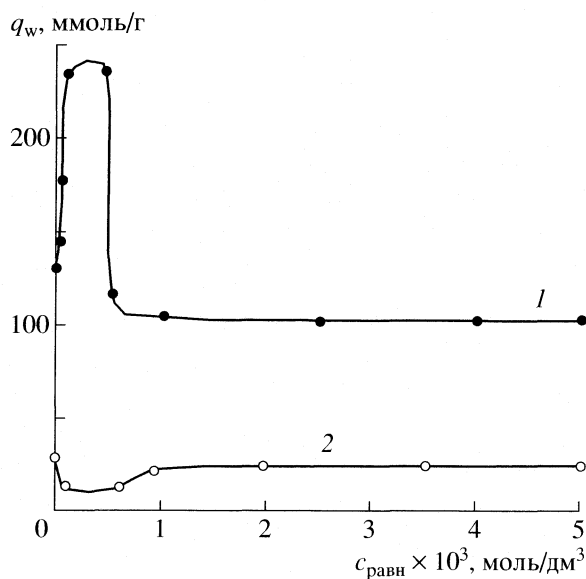


Рис. 2. Зависимости влагоемкости анионитов АВ-17-2П (1) и АВ-17-8 (2) от равновесной концентрации сапонаина в растворе.

Таблица 2. Характеристики водородных связей в системе анионит АВ-17-2П и АВ-17-8 (Cl⁻-форма)–сапонин после контакта с растворами различной концентрации, рассчитанные по ИК-спектрам

Отнесение полос	$c_{\text{равн}} = 0.05 \times 10^{-3}$ моль/дм ³				$c_{\text{равн}} = 0.1 \times 10^{-3}$ моль/дм ³				$c_{\text{равн}} = 2.3 \times 10^{-3}$ моль/дм ³			
	ν , см ⁻¹	E_{H}	ΔH	R_{OH} , Å	ν , см ⁻¹	E_{H}	ΔH	R_{OH} , Å	ν , см ⁻¹	E_{H}	ΔH	R_{OH} , Å
	АВ-17-2П (Cl ⁻ -форма)–сапонин											
H ₂ O (I)	3740	1.11	2.61	2.83	3742	1.14	2.65	2.83	3745	1.19	2.71	2.82
H ₂ O (II)	3505	2.89	4.23	2.80	3506	2.87	4.21	2.80	3509	2.82	4.18	2.80
H ₂ O (III)	3435	4.08	5.02	2.79	3463	3.61	4.72	2.79	3461	3.64	4.74	2.79
H ₂ O...HOOC– и H ₂ O...–OOC	3381	5.00	5.56	2.77	3486	3.21	4.46	2.77	3388	4.88	5.49	2.78
	3359	5.37	5.76	2.77	3363	5.31	5.73	2.77	3367	5.24	5.69	2.77
	3326	5.94	6.06	2.76	3326	5.34	6.06	2.76	3335	5.78	5.98	2.76
CH ₂ , CH ₃	3013	11.26	8.34	2.69	3016	11.21	8.32	2.69	3023	11.09	8.28	2.69
	2923	12.79	8.89	2.67	2927	12.72	8.87	2.67	2926	12.74	8.87	2.67
	2855	13.95	9.28	2.65	2851	14.01	9.31	2.65	2854	13.96	9.29	2.65
H ₂ O...–OOC–	2698	16.62	10.13	2.62	2665	17.18	10.30	2.61	2660	17.26	10.33	2.61
	АВ-17-8 (Cl ⁻ -форма)–сапонин											
H ₂ O (I)	3645	0.50	1.78	2.83	3592	1.42	2.95	2.82	3550	2.13	3.63	2.81
H ₂ O (II)	3551	2.09	3.61	2.81	3527	2.51	3.94	2.81	3515	2.72	4.10	2.80
H ₂ O (III)	3460	3.64	4.75	2.79	3455	3.74	4.81	2.79	3449	3.84	4.87	2.79
H ₂ O...HOOC– и H ₂ O...–OOC	3401	4.66	5.37	2.78	3413	4.46	5.25	2.78	3418	4.37	5.20	2.78
	3356	5.43	5.79	2.77	3355	5.44	5.80	2.77	3348	5.56	5.86	2.77
CH ₂ , CH ₃	2921	12.82	8.90	2.67	2924	12.77	8.89	2.67	2917	12.89	8.93	2.67
	2852	13.99	9.30	2.65	2855	13.95	9.28	2.65	2862	13.83	9.24	2.66

Обозначения: I, II и III – H₂O с одной, двумя и тремя–четырьмя Н-связями соответственно.

воду. При этом влагоемкость сорбента уменьшается с ростом числа частиц сапонины, закрепленных на поверхности. При концентрации сорбируемого вещества равной ККМ, оно сорбируется сразу в виде мицелл, имеющих форму полусферидов, лежащих гидрофобной частью на поверхности сорбента. Гидрофильные группы образуют внешнюю оболочку мицелл, обращенную в сторону растворителя. При этом происходит как бы модификация поверхности сорбента сапонином, и она приобретает более гидрофильный характер, что способствует удерживанию молекул воды за счет ион-дипольных взаимодействий и образования водородных связей.

Рассуждения, приведенные выше, были подтверждены расчетами энергии водородных связей (E_{H}), длин водородных связей (R_{OH}) и соответствующего изменения энтальпии (ΔH) в системах анионит–сапонин–вода. Возникновение водородных связей приводит к изменению колебательных спектров воды и сопровождается изменением частоты валентных колебаний ОН-групп. Наличие пропорциональности между смещением этих колебаний и термодинамическими характеристиками водородной связи позволило рассчи-

тать величины последних (используя методики [3, 16, 17]), которые представлены в табл. 2.

Таким образом, установлена связь сорбционных характеристик с мицеллообразованием в системах сапонин–анионит АВ-17 в Cl⁻-форме. Представлены термодинамические характеристики гидратации анионитов, которые подтверждают высказанные ранее предположения о сложном механизме взаимодействий при сорбции сапонины высокоосновными анионитами из их водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муравьева Д.А. Фармакогнозия. М.: Медицина, 1981. 656 с.
2. Деканосидзе Г.В., Чирва В.Я., Сергеенко Т.В. и др. Исследования тритерпеновых гликозидов. Тбилиси: 1981. 152 с.
3. Селеменов В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Чикин Г.А. Практикум по ионному обмену. Воронеж: ВорГУ, 1999. 173 с.
4. Орос Г.Ю., Селеменов В.Ф., Мануковская А.Н., Мокшина Н.Я. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2043.
5. Селеменов В.Ф., Зяблов А.Н., Чиканов В.Н. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1310.

6. Хохлова В.Н., Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Казначеев А.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2220.
7. Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Хаммур Мостафа и др. // Тез. докл. Всерос. конф. "Химический анализ веществ и материалов". 16–21 апреля 2000 г. М. С. 137.
8. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Кравченко Т.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1854.
9. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
10. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М., 1964. 179 с.
11. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев: Наукова думка, 1978. 174 с.
12. Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Сафонова Е.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2217.
13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.
14. Котова Д.Л. Физико-химическое состояние воды в сульфокатионообменниках при сорбции аминокислот. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1992. 162 с.
15. Ферапонтов Н.Б., Парбузина Р.Б., Горшков В.И. и др. // Тез. докл. Междунар. конф. "Мембранные и сорбционные процессы". Вып. 5(1). Краснодар, 2000. С. 69.
16. Иогансен А.В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородных связей. Водородная связь. М.: Наука, 1981. 112 с.
17. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 116 с.

ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

© 2005 г. А. Р. Тамеев*, А. Н. Лачинов**, Р. Б. Салихов***,
А. А. Бунаков***, А. В. Ванников*

*Российская академия наук, Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

**Российская академия наук, Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра, Уфа

***Башкирский государственный педагогический университет, Уфа

E-mail: altam@online.ru

Поступила в редакцию 28.12.2004 г.

Дрейфовая и эффективная подвижности носителей заряда в тонких пленках полидифениленфталида экспериментально определены из анализа переходных токов времяпролетного метода и вольт-амперных характеристик (ВАХ) установившихся токов инжекции соответственно. Установлено, что дрейфовая подвижность дырок примерно на порядок величины больше, чем электронов. Полевая и температурная зависимости дрейфовой подвижности дырок аппроксимированы активационной моделью Гилла–Пфистера, в рамках которой рассчитана величина подвижности в отсутствие ловушек. Обнаружено ее совпадение со значением эффективной подвижности, рассчитанным в области тока, ограниченного пространственным зарядом. Измерены ВАХ вблизи порога перехода полимерной пленки в высокопроводящее состояние под действием малого одноосного давления. Сделан вывод, что увеличение эффективной подвижности по мере повышения давления является одним из признаков формирования условий для перехода в это состояние.

Выяснение особенностей переноса заряда в тонких пленках полидифениленфталида (ПДФ) – чрезвычайно актуально как для объяснения необычных электрофизических свойств [1–3], так и для практического применения пленок ПДФ. Важной характеристикой эффективности переноса носителей заряда служит их подвижность. Изучение зависимости подвижности от приложенного электрического поля и температуры позволяет выявить особенности транспорта носителей заряда и прояснить механизм их переноса в полимерных пленках.

Известно несколько способов экспериментального определения подвижности в органических материалах. Их можно разделить на прямые измерения времяпролетным (ВП) методом [4, 5], включая разные его модификации [6, 7], и ряд косвенных методов. В последнем случае производят расчет подвижности в рамках модельного приближения из результатов измерений, например, 1) вольтамперных характеристик (ВАХ) тока в структуре типа “сэндвич”, 2) ВАХ полевого транзистора, 3) кинетики переходной электролюминесценции, 4) кинетики электрофотографического разряда, 5) радиационно-импульсной электропроводности и некоторых других. Каждый из методов обладает определенными достоинствами, но имеет и свои ограничения по применимости в конкретных ситуациях. В связи с этим в настоящей работе выполнены измерения подвиж-

ности носителей заряда в полимерных пленках ПДФ двумя методами: ВП и на основе анализа ВАХ в приближении модели инжекционных токов, ограниченных объемным зарядом (ТОПЗ). ВАХ регистрировали вблизи порога перехода полимерной пленки в высокопроводящее состояние в зависимости от величины малого одноосного давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для ВП-эксперимента готовили в виде структуры “сэндвич” (металл–полимер–полупроводник). На поверхность алюминиевой подложки наносили раствор ПДФ в циклогексаноне и высушивали при комнатной температуре в течение суток, после чего отжигали в сушильном шкафу в течение 30 мин при 60–100°C. Пленки имели толщину 6–10 мкм. Далее пленку последовательно покрывали генерационным слоем (ГС) селена или из фталоцианина титаната толщиной 0.1–0.2 мкм и верхним полупрозрачным электродом из алюминия. ГС и Al наносили методом термического распыления вещества в вакууме на установке ВУП-4 при остаточном давлении 1×10^{-4} Па.

ВП-измерения проводили в диапазоне от 260 до 393 К при остаточном давлении в ячейке $\sim 10^{-2}$ Па. На один электрод подавали постоянный потенциал, а другой – соединяли через нагрузочное сопротивление R_L с входом усилителя цифрового

осциллографа (Tektronix TDS3032B). Под действием импульса от N_2 -лазера (длина волны 337.3 нм, длительность импульса на полувысоте 10 нс) приложенного электрического поля в ГС происходила фотогенерация носителей заряда. В полимерную пленку инжектировался узкий пакет дырок или электронов, который дрейфовал через пленку до противоположного электрода. Переходные токи измеряли в режиме малого сигнала, выдерживая условия $q \leq 0.05 C_S U$ и $R_L C \ll t_T$, где q – суммарный инжектированный заряд, C_S – емкость образца, C – емкость измерительной цепи, U – приложенное напряжение, t_T – время дрейфа (пролета) носителей заряда до коллекторного электрода.

Измерения ВАХ стационарных инжекционных токов проводили на экспериментальной установке, состоящей из регулятора одноосного механического давления, датчика давления на основе тензорезистивного моста и измерительной цепи для регистрации характеристик. Экспериментальные образцы в этом случае также представляли собой структуру “сэндвич”. На стеклянную подложку с прозрачным электропроводящим слоем ИТО наносили пленку полимера методом центрифугирования из раствора и верхний Al-электрод. Площадь электрического контакта составляла 1 мм^2 . Толщина пленок, измеренная с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, была от 0.8 до 1.5 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены типичные ВАХ стационарных инжекционных токов в зависимости от давления, которые были измерены в предпороговой области. Их удобно аппроксимировать степенной функцией вида $I \propto U^n$. ВАХ можно разделить на две области: омическую ($n = 1$) при малых напряжениях и квадратичную ($n = 2$) при больших. Переход между этими областями происходит при некотором напряжении U_1 , значение которого падает с повышением давления. За квадратичным участком при напряжении U_2 наступает область практически вертикального роста тока. После вертикального участка выше напряжения U_2 снова наблюдается квадратичная область ВАХ.

Согласно модели ТОПЗ [8], при напряжении U_1 концентрация тепловых равновесных свободных зарядов становится сравнимой с концентрацией инжектированных зарядов, а квадратичный участок ВАХ описывается выражением:

$$J = \theta \epsilon \epsilon_0 \mu U^2 / L^3, \quad (1)$$

где J – плотность тока, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – электрическая постоянная, θ – постоянная, определяющая степень заполнения ловушек, μ – эффективная подвижность носителей заряда, L – толщина пленки. Об-

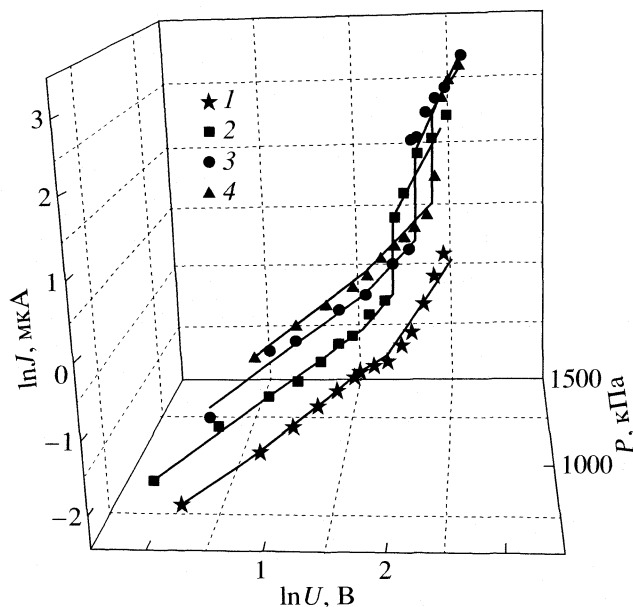


Рис. 1. Вольтамперные характеристики пленки ПДФ толщиной 1 мкм, измеренные при различных избыточных (относительно атмосферного) давлениях P : 1 – 0, 2 – 625, 3 – 1175, 4 – 1400 кПа.

ласть вертикального участка ВАХ соответствует предельному заполнению ловушек. Исходя из выражения (1), в точке перехода полевой зависимости тока от омического участка к квадратичному можно оценить эффективную подвижность носителей заряда:

$$\mu = JL^3 / \theta \epsilon \epsilon_0 U_1^2. \quad (2)$$

В расчетах принимали $\epsilon = 3.4$. В таблице представлены значения напряжений U_1 , подвижности носителей заряда μ и фактора заполнения ловушек θ при разных значениях избыточного давления P .

Кривые переходного тока ВП-эксперимента имели плато, за которым следовала медленно спадающая до нуля задержанная часть тока. Подобную кинетику, характерную для слабодисперсионного транспорта, наблюдали во всем диапазоне изменения электрического поля и температуры. Точка пересечения асимптот, проведенных через плато и задержанную часть, соответствует

Влияние одноосного давления на параметры инжекционной модели

P , кПа	$\mu \times 10^{-4}$, $\text{см}^2/(\text{В с})$	U_1 , В	θ
625	2.2	2.6	0.41
1175	3.4	2.3	0.35
1400	5.8	2.1	0.29

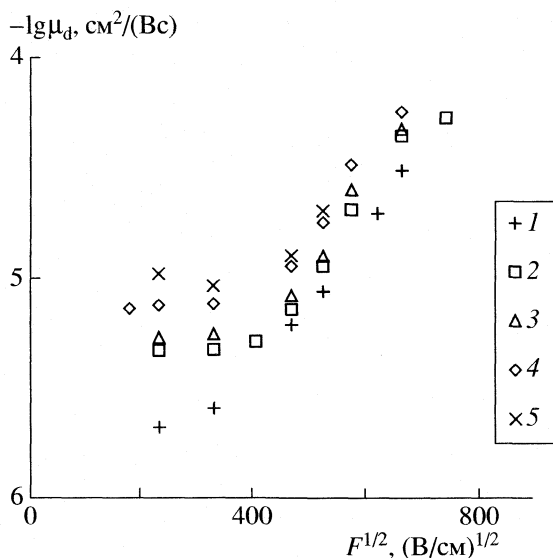


Рис. 2. Зависимости дрейфовой подвижности дырок в пленках ПДФ от напряженности электрического поля при различных температурах: 1 – 260, 2 – 296, 3 – 333, 4 – 363, 5 – 393 К.

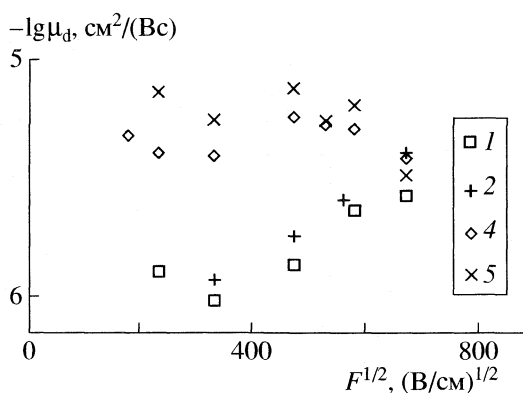


Рис. 3. Зависимости дрейфовой подвижности электронов в пленках ПДФ от напряженности электрического поля, 1–5 – см. рис. 2.

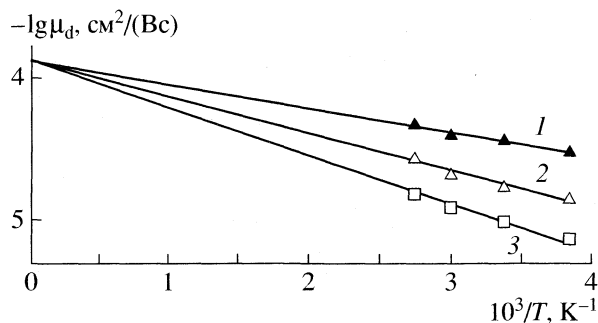


Рис. 4. Температурные зависимости дрейфовой подвижности дырок в ПДФ при различной напряженности поля: 1 – 4.5×10^5 , 2 – 3.3×10^5 , 3 – 2.7×10^5 В/см.

времени прибытия переднего фронта пакета носителей заряда на противоположный электрод. Это время иногда принимают за время пролета пакета носителей заряда t_T , переоценивая тем самым вклад наиболее быстрой фракции пакета [9]. В настоящей работе время пролета определяли по координате точки, соответствующей половине величины тока на участке плато. Дрейфовую подвижность носителей заряда рассчитывали по формуле: $\mu_d = L/Ft_T$, где F – напряженность электрического поля. На рис. 2 и 3 показаны полевые зависимости дрейфовой подвижности дырок и электронов соответственно. Подвижность дырок при комнатной температуре на порядок величины выше, чем подвижность электронов.

Экспериментальные данные, полученные для пленок фталидсодержащего ароматического полиимида [10], показывают, что в случае недисперсионного транспорта зарядов успешно применим относительно простой количественный анализ результатов ВП-эксперимента на основании феноменологического уравнения Гилла–Пфистера [11, 12]:

$$\mu_d = \mu_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (3)$$

где $E_a = E_a(0) - \beta F^{1/2}$, $E_a(0)$ – энергия активации в нулевом поле, β – коэффициент, T_0 – характеристическая температура, μ_0 – предэкспоненциальный фактор, k – постоянная Больцмана. Согласно уравнению (3), температурные зависимости подвижности, измеренные при различных значениях поля и построенные в координатах Аррениуса, должны пересекаться при температуре T_0 . При этом графики полевой зависимости подвижности, линеаризуются в координатах $\lg \mu_d - F^{1/2}$ и пересекаются при $F_0 = [E_a(0)/\beta]^2$. Эксперимент показал линейную зависимость дрейфовой подвижности дырок от поля в указанных координатах при напряженности $F > 1.4 \times 10^5$ В/см (рис. 2). В свою очередь температурные зависимости подвижности, соответствующие различным значениям поля из указанного интервала, пересекаются в одной точке (рис. 4). Это подтверждает применимость уравнения (3) для интерпретации полученных данных. В таком случае предэкспоненциальный фактор μ_0 из уравнения Гилла–Пфистера, который соответствует дрейфовой подвижности носителей заряда в отсутствие ловушек, составляет $\sim 1.3 \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2/(\text{Vc})$.

Важно отметить совпадение по порядку величины фактора μ_0 со значениями эффективной подвижности, полученными в рамках модели ТОПЗ (таблица). На первый взгляд, факт может показаться неожиданным. Напомним, что в ВП-эксперименте дрейфовую подвижность μ_d определяли из переходного тока малого заряда ($q \ll C_S U$), а при измерении ВАХ инжекционных токов значе-

ние эффективной подвижности μ рассчитывали по величине тока при напряжении, лежащем в области предельного заполнения ловушек, т.е. $q \sim C_S U$. В последнем случае транспорт свободных носителей заряда может протекать в режиме, близком к безловушечному, о чем косвенно свидетельствуют полученные результаты.

Согласно полученным данным (таблица), повышение давления приводит к росту эффективной подвижности носителей заряда. Это можно объяснить изменением энергетического спектра ловушек в полимере – увеличением концентрации мелких ловушек и уменьшением степени заполнения глубоких. Исходя из соотношения дрейфовой подвижности дырок и электронов, можно сделать вывод о том, что изменение эффективной подвижности главным образом обусловлено изменением подвижности дырок. В полимерах типа ПДФ переход в высокопроводящее состояние может быть инициирован не только давлением [13], но и электрическим полем [14]. В связи с этим, по-видимому, в обоих случаях могут развиваться близкие по своему физическому проявлению условия переноса заряда в предпереходной к высокопроводящему состоянию области.

Таким образом, сопоставление результатов, полученных из времяпролетного эксперимента (метод прямого определения подвижности), с результатами анализа ВАХ инжекционного тока (косвенный метод определения подвижности) подтверждает существующие представления о возможностях и ограничениях этих методов. Как показывает меньшее на порядок величины значение дрейфовой подвижности электронов по сравнению с подвижностью дырок при отсутствии избыточного давления, основными носителями заряда служат дырки, что типично для полимеров. Несмотря на различные условия проведения экспериментов, соответствующие им модельные представления (1) и

(3) дают одинаковые значения подвижности для режима транспорта дырок при отсутствии захвата в ловушки. Увеличение эффективной подвижности по мере повышения давления служит признаком формирования новых условий для транспорта заряда в полимерной пленке.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 2207) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33206а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. № 1. С. 187.
2. Ионоу А.Н., Лачинов А.Н., Ренч Р. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 14. С. 69.
3. Лачинов А.Н., Загуренко Т.Г., Корнилов В.М. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 10. С. 1882.
4. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Xerography. N. Y.: Marcel Dekker, 1998.
5. Tameev A.R., He Z., Milburn G.H.W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 6. P. 969.
6. Тамеев А.Р., Журавлева Т.С., Ванников А.В. и др. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 1. С. 106.
7. Malliaras G.G., Krasnikov V.V., Bolink H.J., Hadziioannou G. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 20. P. R14324.
8. Ламнерт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.
9. Novikov S.V., Dunlap D.H., Kenkre V.M., Vannikov A.V. // Proc. SPIE. 1999. V. 3799. P. 94.
10. Tameev A.R., Kozlov A.A., Vannikov A.V. et al. // Polymer Int. 1998. V. 47. № 2. P. 198.
11. Gill W.G. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 5033.
12. Pfister G. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 8. P. 3676.
13. Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. № 2. С. 742.
14. Zherebov A.Yu., Lachinov A.N. // Synth. Metals. 1991. V. 44. № 1. P. 99.

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ ХРОМОФОРА В ФОТОАКТИВНОМ ЖЕЛТОМ ПРОТЕИНЕ

© 2005 г. И. И. Юрков, В. В. Еремин, Н. Е. Кузьменко

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

E-mail: ivanok2001@mail.ru, ivan@polyteg-met.ru

Поступила в редакцию 14.12.2004 г.

Исследована фотоизомеризация хромофора (*n*-кумаровой кислоты) в составе фотоактивного желтого протеина, которая протекает под действием синего света. По данным временной флуоресцентной спектроскопии, динамика изомеризации характеризуется двухэкспоненциальным распадом возбужденного состояния с временами жизни порядка нескольких сотен фемтосекунд и нескольких пикосекунд. Предложены две кинетические модели изомеризации хромофора, описывающие динамику заселенности возбужденного состояния. Проведен качественный анализ моделей в терминах движения волновых пакетов в системе электронных термов. Модельные временные спектры флуоресценции получены суммированием заселенностей переходных состояний с соответствующими весами. Сравнением расчетных спектров с экспериментальными определены параметры кинетических моделей. На основании хорошего согласия между расчетными и экспериментальными спектрами сделан вывод, что кинетическое моделирование – перспективный метод анализа динамики сверхбыстрых биологических процессов.

Одно из активно развивающихся направлений фемтохимии – изучение фотобиологических систем [1–4]. В основе многих биологических процессов лежат изменения, происходящие в структуре белков или нуклеиновых кислот за время порядка сотен фемтосекунд. Строение биологических систем оптимизировано для выполнения их функций, таких как окисление посредника или активный транспорт ионов, поэтому элементарные реакции в них протекают быстрее и с более высоким выходом, чем аналогичные реакции в растворах.

Важную роль в природе играют пигментные системы, в которых поглощение света приводит к формированию биологического сигнала, вызванного каскадом структурных изменений. Первичной реакцией в таких процессах обычно является *цис–транс*-изомеризация хромофора в составе фоторецептора, которая вызывает разрыв некоторых связей хромофора с белковым окружением и изменение структуры белка [5]. Наиболее известный биологический фоторецептор – родопсин, который играет ключевую роль в механизме зрения [6]. Гораздо менее изучен аналогичный фоторецептор – фотоактивный желтый протеин, который обеспечивает биологическую реакцию некоторых бактерий на синий свет.

Моделирование первичных процессов, протекающих в фотобиологических системах, является ключом к пониманию их функционирования. К сожалению, в силу большого размера биологически активных молекул расчет полных поверхностей потенциальной энергии и точное решение задач квантовой динамики ядер для этих молекул

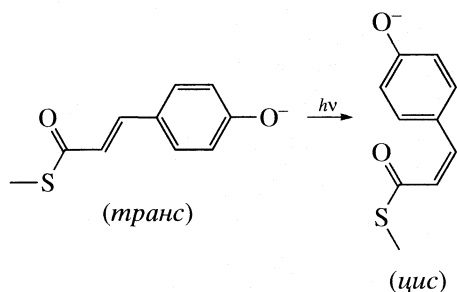
невозможны. Альтернативой квантово-динамическому расчету является кинетический подход, в котором движение ядер описывается как последовательный переход между промежуточными состояниями [7]. Преимущество этого подхода состоит в том, что построение моделей не требует знания поверхностей потенциальной энергии. Особенно полезным метод кинетического моделирования фотореакции может быть для оценки влияния параметров излучения на динамику формирования долгоживущих, биологически-активных интермедиатов, особенно если фотоцикл усложнен несколькими фотопроцессами [8].

Данная работа посвящена кинетическому моделированию фотоизомеризации хромофора в составе фотоактивного желтого протеина, которая протекает под действием синего света. Указанная система отличается от других фоторецепторов относительно простой структурой и служит идеальным объектом для анализа динамики и механизмов первичных фотопроцессов в этом классе биологических объектов.

ФОТОАКТИВНЫЙ ЖЕЛТЫЙ ПРОТЕИН

Фотоактивный желтый протеин (ФЖП) – фоторецепторная система, найденная в некоторых бактериях, например *Ectothiorhodospira halophila* [9]. Данный рецептор активизирует моторную функцию бактерии под воздействием синего и ближнего УФ-света, что позволяет ей избежать повреждения. Исследования системы методом рентгеноструктурного анализа [10] показали, что она

состоит из небольшого белка (125 аминокислотных остатков) и хромофора – остатка *n*-кумаровой кислоты. Хромофор связан с цистеиновым остатком белка тиоэфирной связью [11] и образует также водородные связи с аминокислотным окружением [12]. В основном состоянии хромофор находится в *транс*-конфигурации и ионизирован. Поглощение света (446 нм) хромофором инициирует фотоцикл с двумя интермедамиатами, из которых один является продуктом *транс*–*цис*-изомеризации:



Рентгеноструктурные исследования при низких температурах [10] и с временным разрешением [13] показали, что на первой стадии происходит неполный поворот вокруг двойной связи. Завершение изомеризации происходит позже и сопровождается разрывом водородных связей с соседними аминокислотами и соответствующим изменением структуры белка, что и приводит к формированию биологического сигнала.

Динамика изомеризации исследована экспериментально с помощью временных спектров поглощения [14, 15] и флуоресценции [12, 16–19]. Первый метод менее предпочтителен, так как в наблюдаемый сигнал поглощения вносит вклад не только возбужденное, но и основное электронное состояние хромофора [17]. Напротив, спектры флуоресценции отражают динамику распада только возбужденного состояния. Анализ временных спектров флуоресценции нативного ФЖП показал, что изомеризация хромофора имеет двухэкспоненциальный характер с временами жизни, которые зависят от длины волны излучения и имеют порядок нескольких сот фемтосекунд и нескольких пикосекунд [16, 19]. Было найдено, что природа хромофора играет решающую роль в динамике: при замене кумаровой кислоты на 7-гидроксикумарин-3-карбоновую кислоту, в которой невозможна *транс*–*цис*-изомеризация, время жизни возбужденного состояния увеличивается до 60 пс, а быстрые компоненты распада исчезают [18]. Роль белкового окружения была выявлена в экспериментах с мутантами ФЖП: в менее упорядоченном белковом окружении изомеризация существенно замедляется по сравнению с нативным ФЖП [12], где реакция происходит в когерентном режиме, что видно по наличию тонкой колебательной структуры спектров флуоресценции [12, 19].

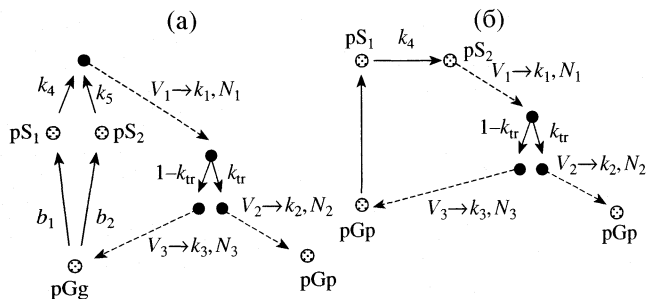


Рис. 1. Кинетические модели фотоизомеризации хромофора в системе ФЖП: а – k2A, б – k2B. Кинетические ветви V_i ($i = 1, 2, 3$) описывают движение по изолированным электронным термам и характеризуются кинетическими константами первого порядка k_i и количеством стадий N_i .

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Для моделирования динамики первичной реакции изомеризации хромофора ФЖП мы использовали кинетический подход, который был впервые предложен для реакций прямой диссоциации малых молекул в газовой фазе [7]. В нашей работе [20] была построена кинетическая модель другой биохимической реакции – фотоизомеризации ретиналя в системе родопсина. Сравнение заселенностей переходных состояний и продуктов реакции с функциями заселенности, полученными методом квантовой динамики волновых пакетов, показало, что кинетическая модель качественно правильно описывает динамику реакции на временах до 600 фс. Для построения модели были использованы известные поверхности потенциальной энергии [21]. В случае изомеризации хромофора в системе ФЖП эти поверхности неизвестны.

В рамках кинетического подхода движение волнового пакета в системе электронных термов представляется как переход между промежуточными состояниями, который описывается серией последовательных и параллельных реакций. Все реакции считаются элементарными и имеющими первый порядок. Каждая элементарная реакция соответствует переходу от одного промежуточного состояния к другому вдоль пути реакции.

Кинетические модели, предложенные для изомеризации в системе ФЖП, включают основное электронное состояние исходного хромофора (pGg) и продукта изомеризации (pGr), а также нескольких возбужденных состояний исходного изомера (pS₁ и pS₂) (рис. 1). Движение по изолированным электронным термам описывается набором последовательных реакций, а расщепление волнового пакета в области квазипересечения электронных термов моделируется параллельными реакциями, причем константы скорости определяются вероятностью неадиабатического перехода [20]. Параметры моделей – число стадий на каждой кинетической ветви.

Экспериментальные [19] (I) и рассчитанные по модели k2B (II) параметры двухэкспоненциальной аппроксимации временных спектров флуоресценции

λ , нм	a_1		τ_1 , фс		a_2		τ_2 , фс	
	I	II	I	II	I	II	I	II
500	0.38	0.38	520	526	0.54	0.54	4800	4888
550	0.41	0.41	385	381	0.48	0.48	3200	3265

тической ветви (N_i) и константы скорости (k_i). Результат моделирования не чувствителен к N_i в широком диапазоне значений [7], поэтому на каждой ветви было принято $N_i = 100$. Константы скорости для последовательных стадий рассчитывали по формуле [20]:

$$k_i = (N_i + 1)/\tau, \quad (1)$$

где τ – время классического движения по терму.

Константы скорости параллельных реакций, моделирующих электронные переходы в области пересечения электронных термов, рассчитаны исходя из экспериментально определенного квантового выхода фотоизомеризации ФЖП [22], который составляет ~30%.

Предложенные кинетические модели (k2A и k2B) отличаются друг от друга организацией переходных состояний pS_1 и pS_2 . В модели k2A присутствуют два независимых канала возбуждения через две промежуточные стадии, в модели k2B возбуждение осуществляется последовательно через два состояния.

Модель k2A описывается системой кинетических уравнений:

$$\begin{cases} dpGg/dt = -I(t) + k_3V_{N,3}, \\ dpS_1/dt = +I(t)b_1 - k_4pS_1, \\ dpS_2/dt = +I(t)b_2 - k_5pS_2, \\ dV_{i,j}/dt = k_jV_{i-1,j} - k_jV_{i,j}, \quad i \in [1, N], \quad j \in [1, 3], \\ dpGp/dt = k_2V_{N,2}, \\ dV_{1,1}/dt = k_4pS_1 + k_5pS_2 - k_1V_{1,1}, \\ dV_{1,2}/dt = k_1k_{ir}V_{N,1} - k_2V_{1,2}, \\ dV_{1,3}/dt = k_1(1 - k_{ir})V_{N,1} - k_3V_{1,3}, \end{cases} \quad (2)$$

где $I(t)$ – зависимость электрического поля импульса накачки от времени, $V_{i,j}$ – заселенность i -го промежуточного состояния на j -й кинетической ветви.

Для модели k2B:

$$\begin{aligned} dpS_1/dt &= +I(t) - k_4pS_1, \\ dpS_2/dt &= +k_4pS_1 - k_1pS_2, \\ dV_{1,1}/dt &= k_1pS_2 - k_1V_{1,1}, \end{aligned}$$

остальные уравнения те же, что и для модели k2A. Системы уравнений решали численно методом Эйлера, с шагом 10^{-2} фс. Сигнал флуоресценции для модели k2B рассчитывали как сумму заселенностей возбужденных состояний pS_1 и pS_2 со спектральными весами b_1 и b_2 :

$$\begin{aligned} I_{fl}(t) &= b_1pS_1(t) + b_2pS_2(t), \\ b_1 + b_2 &= 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Для модели k2A сигнал флуоресценции принимали равным суммарной заселенности возбужденных состояний pS_1 и pS_2 , так как спектральные веса неявно присутствуют в кинетических константах нулевого порядка.

Рассчитанный временной спектр флуоресценции аппроксимировали двухэкспоненциальной функцией:

$$I_{fl}(t) = \sum_{i=1}^2 a_i \exp(-t/\tau_i) \quad (4)$$

Результаты аппроксимации для модели k2B и экспериментального спектра приведены в таблице. Из данных таблицы следует, что модель позволяет подобрать кинетические параметры так, чтобы модельный спектр был близок к экспериментальному. Сравнение расчетных и экспериментальных спектров флуоресценции приведено на рис. 2.

Характер временного спектра флуоресценции в некоторой степени зависит от длительности возбуждающего светового импульса, которая в различных спектральных экспериментах составляет от 20 до 200 фс. Для учета данного эффекта процесс перехода системы из основного состояния (pGg) в возбужденное (pS_1 , pS_2 для модели k2A и pS_1 для модели k2B) описывали реакцией нулевого порядка, константа скорости которой пропорциональна интенсивности возбуждающего импульса: $k_0 \sim I(t)$. Для возбуждающего импульса была принята гауссова форма:

$$k_0(t) = (\pi/\beta)^{1/2} \exp[-\beta(t-t_0)^2], \quad (5)$$

где t_0 – время максимальной интенсивности импульса, β – параметр, обратно пропорциональный продолжительности возбуждающего импульса τ :

$$\beta = 4 \ln 2 / \tau. \quad (6)$$

На рис. 3 приведены расчетные спектры флуоресценции для различных значений параметра β , соответствующих длительности импульса 20, 60, 120 и 160 фс. Видно, что учет конечной длительности влияет на форму сигнала флуоресценции и положение максимума. Для коротких импульсов максимум появляется быстрее.

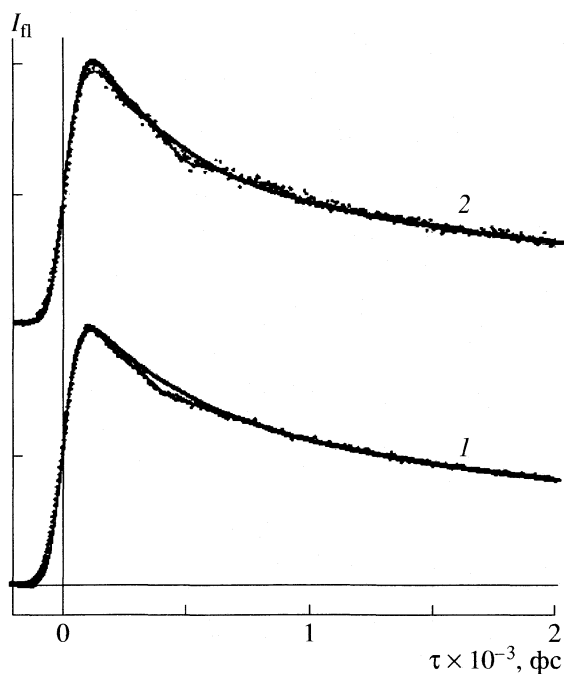


Рис. 2. Временные спектры флуоресценции: экспериментальные (точки) и рассчитанные на основе кинетической модели k2B (линии). Частоты излучения 500 (1) и 550 нм (2), длительность возбуждающего импульса 110 фс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы провели анализ результатов расчета на чувствительность к изменению параметров моделей. Все параметры можно разбить на две группы: не зависящие от характера динамики и определяющие динамику. К первой группе относятся количества элементарных реакций в кинетических ветвях N_i и связанные с ними константы скорости k_i . Рассчитанные спектры флуоресценции не чувствительны к этим параметрам в широком диапазоне, начиная с некоторых значений. Параметры второго типа можно также разделить на две группы: те, которые влияют на спектр, и те, от которых форма спектра не зависит. Ко вторым относятся все параметры, не влияющие на динамику заселенности излучающих состояний pS_1 и pS_2 , а именно кинетические константы k_2 и k_3 и константа k_{gr} , характеризующая квантовый выход фотореакции.

Наконец, непосредственное влияние на модельные спектры флуоресценции оказывают те параметры, которые связаны с заселенностью возбужденных состояний pS_1 и pS_2 , – кинетические константы k_4 , k_5 в модели k2A и константы k_4 , k_1 в модели k2B, а также длительность возбуждающего импульса. Эти параметры можно назвать управляющими.

Данный анализ показывает, что предложенные кинетические модели переопределены, т.е.

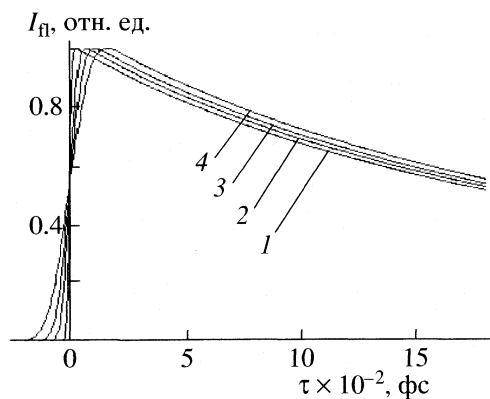


Рис. 3. Зависимости расчетных спектров флуоресценции от времени при различных длительностях возбуждающего импульса: 1 – 20, 2 – 60, 3 – 120, 4 – 160 фс.

содержат избыточную информацию, которая не может быть восстановлена только на основании спектров флуоресценции. Более того, кинетические модели оказываются вырожденными: в нашем случае обе модели (k2A и k2B) приводят практически к одинаковым расчетным результатам, и отличить их друг от друга на основании анализа только спектров флуоресценции невозможно. Для этого необходимо привлекать дополнительную информацию, например временные спектры поглощения.

Обе предложенные модели можно интерпретировать в терминах движения колебательного волнового пакета по системе электронных термов молекулы хромофора. Для этого рассмотрим трехуровневую систему, аналогичную предложенной для изомеризации хромофора в составе бактериородопсина [23] (рис. 4). Кинетическую модель k2B, в которой фигурируют последовательные состояния, можно представить следующим образом (рис. 4а). Метастабильная область в районе Франка–Кондона отвечает первому переходному состоянию (pS_1), которое вносит вклад в сигнал флуоресценции и в котором волновой пакет проводит некоторую часть времени после возбуждения. Выход из данной области лимитирован небольшим барьером, образованным пересечением двух высших электронных термов – S_1 и S_2 . Перейдя барьер, волновой пакет попадает в область резкого уменьшения потенциальной энергии (состояние pS_2) и быстро приходит в область квазипересечения термов, где и происходит неадиабатический переход в основное электронное состояние *cis*-изомера. В дальнейшем волновой пакет на спектр флуоресценции влияния не оказывает.

Модель k2A характеризуется двумя параллельными каналами возбуждения. Это означает, что в процессе возбуждения волновой пакет фор-

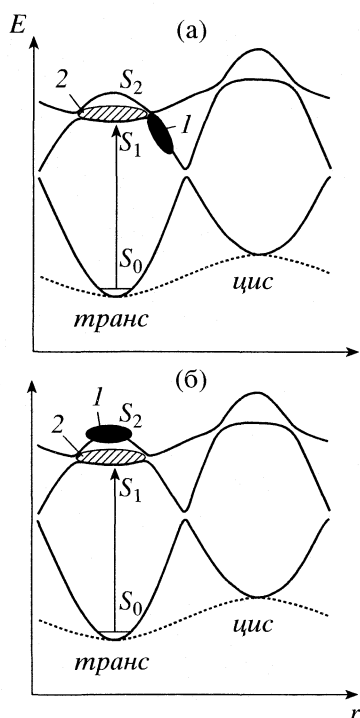


Рис. 4. Представление кинетических моделей k2B (а) и k2A (б) в терминах движения волнового пакета по трехуровневой системе электронных термов (S_0 – основное состояние, S_1 , S_2 – возбужденные состояния), E – энергия, r – координата реакции, 1 – быстро, 2 – медленно.

мируется одновременно в двух возбужденных электронных состояниях, флуоресценция с которых регистрируется в спектральном эксперименте. Каждое переходное состояние характеризуется своей константой распада (k_4 , k_5) и спектральным весом (b_1 , b_2). Исходя из предположенной конфигурации электронных термов (рис. 4б), можно предложить, что первое возбужденное состояние (pS_1) в области Франка–Кондона имеет локальный минимум и поэтому более устойчиво, чем второе состояние (pS_2), заселенность которого уменьшается значительно быстрее за счет движения волнового пакета в область неадиабатического перехода.

Таким образом, обе предложенные модели имеют ясный физический смысл и четкую интерпретацию в рамках трехуровневой системы электронных термов. При построении моделей количественная информация о поверхностях потенциальной энергии не используется, что делает кинетическое моделирование перспективным методом анализа динамики сверхбыстрых биологических процессов по экспериментальным спектрам с временным разрешением.

Вместе с тем подробный анализ моделей выявил некоторые ограничения кинетического подхода к химической динамике:

1) кинетические модели вырождены в том смысле, что качественно разные модели приводят к одним и тем же экспериментально наблюдаемым спектрам;

2) в рамках данных моделей невозможно количественно объяснить зависимость обоих времен жизни от длины волны излучения – для каждой длины волны приходится подбирать свои управляющие параметры;

3) часть кинетических параметров не связана с процессом флуоресценции из возбужденного состояния и не может быть определена по экспериментальным спектрам;

4) кинетические модели химической динамики не могут объяснить тонкую колебательную структуру кривых флуоресценции, которая отражает когерентный характер движения волнового пакета по системе электронных термов.

Для того, чтобы преодолеть эти ограничения, необходимо иметь более полные экспериментальные данные. В первую очередь необходима информация о динамике заселенности не только возбужденного, но и основного электронного состояния реагента и продукта. Эту информацию можно получить из временных спектров поглощения.

Адекватное описание колебательной когерентности – более трудная задача. Она требует создания нового, гибридного метода моделирования, в котором на кинетическую модель накладывается процедура квантования, позволяющая учесть квантовый характер движения волнового пакета по электронным термам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32521) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (грант НШ № 1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sundström V. // *Progr. Quant. Electron.* 2000. V. 24. P. 187.
2. Knox R. S. // *J. Photochem. Photobiol. B. Biol.* 1999. V. 49. P. 81.
3. Crespo-Hernandez C. E., Cohen B., Hare P. M., Kohler B. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 4. P. 1977.
4. Pal S. K., Zewail A. H. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 4. P. 2099.
5. Vos M. H., Martin J.-L. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1999. № 1411. P. 1.
6. Schoenlein R.W., Peteanu L.A., Mathies R.A., Shank C.V. // *Sci.* 1991. V. 254. P. 412.
7. Moller K. B., Zewail A. H. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 351. P. 281.
8. Hendriks J., van Stokkum I.H.M., Crielaard W., Hellingswerf K.J. // *FEBS Lett.* 1999. V. 458. P. 252.

9. Meyer T. E. // *Biochim. Biophys. Acta*. 1985. V. 806. P. 175.
10. Genick U., Soltis S. M., Kuhn P. et al. // *Nature*. 1998. V. 392. P. 206.
11. Baca M., Borgstahl G. E., Boissinot M. et al. // *Biochemistry*. 1994. V. 33. P. 14369.
12. Mataga N., Chosrowjan H., Taniguchi S. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. P. 2454.
13. Perman B., Srajer V., Ren Z. et al. // *Sci*. 1998. V. 279. P. 1946.
14. Devanathan S., Pacheco A., Ujj L. et al. // *Biophys. J.* 1999. V. 77. P. 1017.
15. Imamoto Y., Kataoka M., Tokunaga F. et al. // *Biochemistry*. 2001. V. 40. P. 6047.
16. Chosrowjan H., Mataga N., Nakashima N. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 270. P. 267.
17. Hanada H., Kanematsu Y., Kinoshita S. et al. // *J. Luminesc.* 2001. V. 94–95. P. 593.
18. Chaugenet P., Zhang H., van der Meer M.J. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 282. P. 276.
19. Mataga N., Chosrowjan H., Shibata Y. et al. // *Ibid.* 2002. V. 352. P. 220.
20. Еремин В.В., Пахомова Ю.Ю., Кузьменко Н.Е. // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78. № 5. С. 854.
21. Hahn S., Stock G. // *Chem. Phys.* 2000. V. 259. P. 297.
22. Hendriks J., Ivo H. M. // *FEBS Letters*. 1999. V. 458. P. 252.
23. Gai F., Hasson K.C., McDonald J.C., Anfinrud P.A. // *Sci*. 1998. V. 279. № 5358. P. 1886.

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ И ДИОКСАНА НА БЫЧЬЕМ ПАНКРЕАТИЧЕСКОМ α -ХИМОТРИПСИНЕ

© 2005 г. В. А. Сироткин

*Казанский государственный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова*

E-mail: vsir@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2004 г.

Методом ИК-спектроскопии при 298 К измерены изотермы сорбции/десорбции паров воды и диоксана бычьим панкреатическим α -химотрипсином из чистой жидкой воды и бинарных водно-органических смесей в интервале активностей воды 0–0.98. Установлено, что способность фермента связывать воду существенно зависит как от типа сорбционной кривой, так и от присутствия паров органического соединения. Предложен сорбционный механизм, объясняющий соотношения между влажностью фермента, способом его увлажнения и способностью к взаимодействию с парами органического растворителя.

Настоящая работа направлена на решение актуальной научной проблемы – установлению физико-химических закономерностей взаимодействия биологических катализаторов, ферментов, с компонентами водно-органических смесей. Эта проблема приобрела в последние годы значительный интерес в связи с интенсивным развитием нового научного направления – ферментативного катализа в органических средах [1–5]. Исследования в этой области убедительно свидетельствуют, что белковые макромолекулы в низководных органических средах не только сохраняют способность эффективно и специфично катализировать реакции, но и приобретают целый ряд новых полезных качеств (в частности, феномен “молекулярной памяти”, повышенную термостабильность).

С другой стороны, хорошо известно, что вода играет ключевую роль в формировании структуры ферментов и их функционировании как в водном [6–8], так и низководном органическом окружении [1–5]. В связи с этим становится очевидным, что установление закономерностей взаимодействия ферментов с водой в органическом окружении будет способствовать целенаправленному созданию новых эффективных биокаталитических систем. Такие фундаментальные знания позволяют существенно расширить представления о самих белковых макромолекулах; роли воды в биокатализе.

Адсорбция воды на белках в органических средах изучена в ряде работ [9–16]. Во всех случаях это была сорбционная ветвь изотермы адсорбции воды (или только ее часть). Ни в одной из этих работ не удалось получить полный сорбционно-десорбционный цикл.

В серии работ [17–21] проведено сопоставительное изучение термодинамики взаимодействия сывороточного альбумина человека (САЧ) с водно-органическими смесями различного состава и адсорбции воды на белке. Калориметрические эксперименты были проведены в восьми органических средах – ДМСО, ацетонитриле, диоксане, пиридине, метаноле, этаноле, пропаноле-1, бутаноле-1. Показано, что во всех случаях энтальпии смачивания белка содержат значительный вклад сорбции/десорбции воды на белке. Однако до настоящего времени не удалось одновременно измерить изотермы сорбции/десорбции воды и органического растворителя во всем интервале активностей воды.

Решение этой проблемы требует применения эффективных методов анализа, способных дать термодинамическую информацию о межмолекулярных взаимодействиях типа фермент–вода и фермент–органический растворитель. Одним из таких методов является ИК-спектроскопия [22]. Этот метод успешно используется для получения информации о взаимодействиях белковых молекул с окружением в водных растворах [23–25], органических растворителях [26–30], а также для изучения закономерностей гидратации твердых белковых сорбентов [6, 7, 31, 32]. Эффективность ИК-спектроскопии для изучения одновременной сорбции воды и органических растворителей на белках была ранее продемонстрирована в [33, 34], где на примере транспортного белка САЧ была изучена сорбция паров органических растворителей и воды.

Исходя из изложенного выше, в настоящей работе впервые предпринята попытка изучения одновременной сорбции/десорбции паров воды и

органического растворителя на ферменте с использованием метода ИК-спектроскопии. Цель работы – разработка сорбционного механизма, позволяющего объяснить соотношения между влажностью фермента, способом его увлажнения и способностью к взаимодействию с парами органического растворителя.

В качестве объекта исследования выбран фермент бычий панкреатический α -химотрипсин. Это хорошо изученный белок, у него надежно установлены аминокислотный состав, пространственная структура, механизм функционирования [35, 36]. Он широко применяется при изучении закономерностей ферментативного катализа как в водных растворах [35, 36], так и органическом окружении [1–5]. В качестве модельного органического растворителя был выбран диоксан. Он способен образовывать прочные водородные связи, однако, в отличие от воды, не обладает протондонорной способностью. Это различие было использовано в настоящей работе при анализе сорбционного механизма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Препарат бычьего панкреатического химотрипсина (“Sigma”, С 4129) был использован без последующей очистки. Каталитическая активность α -химотрипсина 52 ед/мг препарата. Одна единица гидролизует 1.0 микромоль этилового эфира N-бензоил-L-тирозина в минуту при рН 7.8 и 298 К. Молекулярная масса белка принималась равной 25000. Диоксан марки “х.ч.” был очищен и осушен в соответствии с рекомендациями [37], а затем выдержан над молекулярными ситами 3 Å. Использовалась бидистиллированная вода.

ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры снимались на Фурье ИК-спектрометре Vector 22 (Bruker) при 298 К в диапазоне 4000–1000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} , число сканов – 256. В качестве образцов использовались оптически прозрачные пленки белка, полученные выпариванием 25 мкл 2% водного раствора белка на кюветном окне из CaF_2 на воздухе при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Приготовленная пленка помещалась в герметичную камеру с флюоритовыми окнами. Образец дегидратировался непосредственно в спектрометре потоком воздуха, осушенного над пентаоксидом фосфора, до установления постоянных значений оптической плотности в области поглощения полосы сорбированной воды при 3500 см^{-1} . Относительное давление паров воды над пентаоксидом фосфора при 298 К составляет < 0.01 [38]. Спектр этого образца использовался в качестве реперного при построении разностных спектров. Далее образец *in situ* подвергался воздействию паров чистой воды или смеси вода–диоксан. В первом случае пропусклся поток воздуха последовательно че-

рез сатуратор с водой и ячейку с белком. Активность воды в паровой фазе регулировалась изменением разности температур между измерительной ячейкой и сатуратором. Данные по давлению паров воды при различных температурах были взяты из справочника [39]. Во втором случае поток сухого воздуха пропусклся через сатуратор с водно-органической смесью и ячейку с белком при одинаковой температуре 298 К. Относительное давление паров воды регулировалось изменением активности воды в жидкой водно-органической смеси.

Адсорбция воды контролировалась по спектру поглощения в области 3500 см^{-1} , диоксана – по полосе валентного колебания С–О-группы в области 1121 см^{-1} . Предполагая, что в процессе сорбции воды набухание пленки белка происходит преимущественно за счет увеличения ее толщины, величину гидратации можно рассчитать по уравнению

$$h = 2.3S_w \epsilon_p / B_w D_p, \quad (1)$$

где h – влажность белка, моль воды/моль белка, S_w – площадь полосы поглощения воды, см^{-1} , ϵ_p – коэффициент экстинкции в максимуме полосы амид I белка, B_w – интегральный коэффициент экстинкции воды, D_p – оптическая плотность в максимуме полосы амид I. Для воды использовалось значение интегрального коэффициента экстинкции $B_w = 96000 \pm 1000$ л/(моль см^2) [40]. Сорбция диоксана рассчитывалась по формуле, аналогичной (1). Интегральный коэффициент экстинкции диоксана определялся по площади полосы чистого вещества в кювете с толщиной слоя 10 микрон, $B_{\text{диоксан}} = 19100 \pm 17$ л/(моль см^2). Коэффициент экстинкции химотрипсина определялся на основе измерения спектра белка известной концентрации в тяжелой воде, $\epsilon_p = 80000 \pm 700$ л/(моль см).

Активность воды в диоксане. Активность воды в диоксане рассчитывалась по уравнению

$$a_w = \gamma_w x_w, \quad (2)$$

где x_w – мольная доля воды в растворе, γ_w – коэффициент активности воды (мольнодолевая шкала, стандартное состояние – чистое вещество). Коэффициенты активности воды рассчитывались на основании литературных данных по паро-жидкостному равновесию для смеси вода/диоксан [41] по уравнению

$$\gamma_w = y_w p_i / x_w p_0, \quad (3)$$

где y_w – мольная доля воды в газовой фазе, p_i – суммарное давление, p_0 – давление насыщенных паров чистой воды при той же температуре, x_w – мольная доля воды в жидкой фазе.

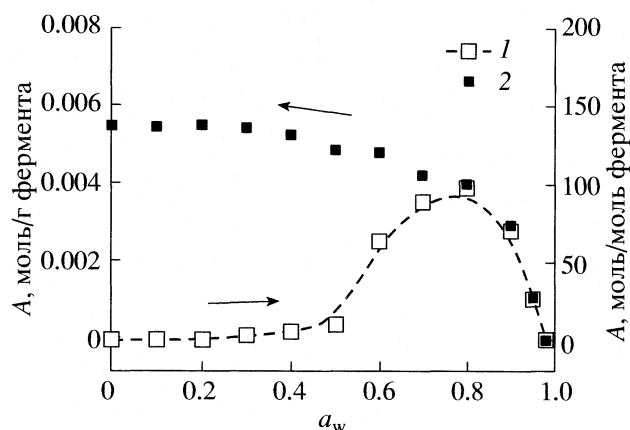


Рис. 1. Адсорбция паров диоксана на α -химотрипсине как функция активности воды: 1 – сорбционная и 2 – десорбционная ветви (относительно сорбции воды).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция диоксана

На рис. 1 представлены изотермы сорбции и десорбции паров диоксана из бинарных водно-органических смесей. Исходным состоянием в ходе сорбционного процесса (относительно сорбции воды) в первом цикле является белковая пленка, осушенная в потоке воздуха при относительной влажности 0.01 (пленка А); при десорбционном – та же пленка, гидратированная при относительной влажности 0.98 (пленка Б). Во втором цикле сорбции-десорбции водно-органических паров исходным было состояние пленки, дегидратированной в парах сухого диоксана (пленка В).

Характерной особенностью сорбции диоксана химотрипсином является значительный гистерезис. Как видно из рис. 1, сорбционная ветвь содержит две части. При низких активностях воды диоксан практически не сорбируется на ферменте. При активности воды ~ 0.5 сорбция органического соединения резко возрастает, достигая максимума при $a_w = 0.8$ (рис. 1, кривая 1). Десорбционная ветвь представляет собой плавную кривую (рис. 1, кривая 2). В данном случае в области низких активностей воды α -химотрипсин связывает ~ 150 моль диоксана/моль фермента. Во втором цикле сорбции-десорбции, когда исходным состоянием служила пленка В, количество сорбированного органического соединения уже не зависело от направления процесса и определялось только величиной термодинамической активности воды. Аналогичные результаты были получены для сывроточного альбумина человека [33]. В целом, эти результаты свидетельствуют в пользу того, что дегидратированные белки находятся в неравновесном состоянии по отношению к воздействию бинарных водно-органических смесей.

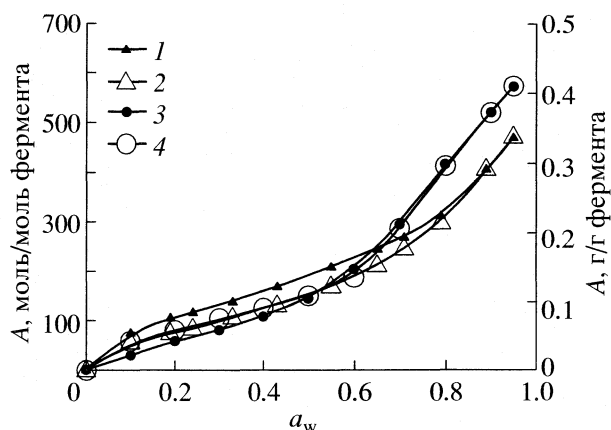


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды на α -химотрипсине: десорбционная (1) и сорбционная (2) ветви в отсутствие паров диоксана; десорбционная (3) и сорбционная (4) ветви в присутствии паров диоксана. Сплошные линии проведены путем аппроксимации изотерм адсорбции набором полиномиальных выражений.

Изотермы адсорбции воды

На рис. 2 представлены сорбционные и десорбционные ветви изотерм адсорбции паров воды химотрипсином как из чистой жидкой воды, так и из смесей вода-диоксан. Исходным состоянием при изучении сорбции воды служила пленка А (см. выше). Исходным состоянием при изучении десорбционного процесса выступала пленка Б. Все полученные изотермы сорбции и десорбции воды имеют характерную S-образную форму [42, 43]. Кроме того, для изотерм адсорбции паров воды на белках характерно явление гистерезиса. В этом случае десорбционная ветвь лежит выше сорбционной [6, 8, 43, 44]. Как видно из рис. 2, в настоящем случае также имеет место заметный сорбционный гистерезис.

Присутствие паров органического соединения оказывает заметное влияние на способность фермента сорбировать воду. Причем это влияние существенно зависит от типа адсорбционной ветви. Влияние диоксана на сорбцию воды было охарактеризовано разницей в сорбции воды (Δh) между соответствующими ветвями изотерм адсорбции (рис. 3). Было обнаружено три различных эффекта влияния органического растворителя на сорбцию воды химотрипсином. При низких активностях воды (≤ 0.5) сорбционные ветви близки между собой, что свидетельствует об отсутствии заметного влияния органического растворителя на сорбционный процесс. Этот факт находится в согласии с результатами, полученными ранее в работах [15, 33]. При активностях воды > 0.5 , сорбционная и десорбционная ветви изотермы адсорбции, измеренной в присутствии паров диоксана, лежат выше соответствующих ветвей для паров

чистой воды. Этот результат свидетельствует об активизирующем влиянии диоксана на сорбцию воды химотрипсином. Значительное понижение в сорбции воды было обнаружено для десорбционной ветви при низких активностях воды ($a_w < 0.5$). Этот эффект может быть интерпретирован как результат конкуренции между водой и диоксаном за сорбционные места на белке. Аналогичное поведение наблюдалось ранее для сывороточного альбумина [33].

Анализ изотерм адсорбции воды

Изотерма полимолекулярной адсорбции БЭТ [45] широко используется для количественной характеристики сорбционной способности различных твердых веществ, в том числе, и белков [6, 42–44]:

$$h = h_m \left[\frac{K a_w}{1 + K a_w} + \frac{a_w}{1 - a_w} \right]. \quad (4)$$

С другой стороны, как было отмечено выше, сорбционный гистерезис – одна из важных особенностей изотерм адсорбции воды на белках. Это явление свидетельствует о необратимом характере сорбционных процессов на осушенных белках. В связи с этим важно уточнить смысл, который придается в настоящей работе параметрам уравнения БЭТ, которое изначально было выведено для обратимых сорбционных процессов.

Величина K в уравнении (4) – эффективный параметр, характеризующий тенденцию к взаимодействию белка с водой, а h_m – эффективный параметр, характеризующий число наиболее прочно связывающих воду сорбционных центров (эффективный монослой), моль воды/моль фермента.

При применении к изотермам, представленным на рис. 2, было установлено, что уравнение БЭТ описывает их в интервале активностей воды 0–0.5. Этот факт хорошо согласуется с результатами других авторов для химотрипсина, сывороточного альбумина и других белков [6, 33, 42–44].

Параметры адсорбции воды на α -химотрипсине, рассчитанные по (4), приведены в таблице. Как следует из таблицы, величина параметра K для десорбционной ветви заметно меньше в присутствии паров диоксана. Это означает, что диоксан в данном случае подавляет способность фермента связывать воду при низких активностях воды. В случае сорбционного процесса диоксан не оказывает заметного влияния на величину параметра K . Эти результаты находятся в хорошем согласии с заключениями, сделанными выше. Величины эффективного монослоя h_m заметно выше в случае десорбционного процесса по сравнению с сорбционным, независимо от присутствия паров органического соединения. Наиболее вероятно, что это связано с пониженной доступностью определенного числа сорбционных центров в исход-

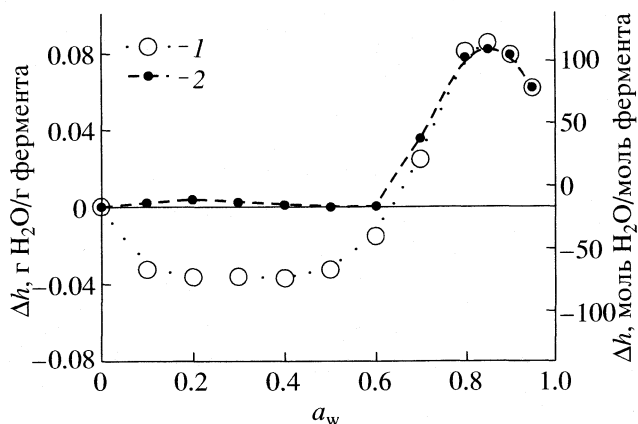


Рис. 3. Разность в адсорбции воды на α -химотрипсине (Δh) между десорбционными (1) и сорбционными (2) ветвями изотерм адсорбции воды, измеренными в присутствии и отсутствии паров диоксана.

ном осушенном белковом препарате (пленка А). В таблице для сравнения также представлены адсорбционные параметры, полученные при обработке нами литературных данных [43, 44, 46, 47] по адсорбции паров чистой воды на бычьим панкреатическим химотрипсином с использованием (4). Как можно видеть, имеет место хорошее со-

Параметры адсорбции паров воды на бычьим панкреатическим α -химотрипсином в присутствии и отсутствии паров диоксана, рассчитанные с использованием уравнения (4)

Тип сорбционной ветви	h_m , моль воды/моль фермента	K	s_0
В отсутствие диоксана			
I [настоящая работа]	98.2 (1.9)	23.5 (4.3)	3.3
I [44]	96.7 (2.0)	23.5 (2.2)	3.0
I [43]	103.3 (2.3)	28.5 (6.5)	4.7
II [настоящая работа]	79.3 (1.2)	18.1 (3.0)	1.9
II [47]	78.4 (0.6)	21.5 (1.4)	3.5
II [44]	77.4 (0.7)	20.0 (1.7)	2.1
II [46]	73.3 (3.7)	14.4 (3.7)	4.6
II [43]	72.3 (1.5)	14.7 (2.2)	5.2
В присутствии диоксана			
I [настоящая работа]	97.6 (2.9)	2.2 (0.3)	3.4
II [настоящая работа]	78.5 (1.1)	17.6 (2.6)	2.7

Обозначения: I – десорбционная кривая; II – сорбционная кривая; s_0 – среднеквадратичное отклонение. В скобках указаны значения доверительных интервалов параметров, рассчитанных с использованием (4).

гласие между литературными данными и результатами настоящей работы.

Влияние диоксана на адсорбцию воды α -химотрипсином

Сорбция воды

Активность воды < 0.5 . Объяснение влияния диоксана на адсорбцию воды α -химотрипсином может быть предложено на основании гипотезы о существовании прочных межмолекулярных контактов в осушенном белке. Эта гипотеза ранее была высказана в работах [17–19, 33]. Согласно этой гипотезе, при дегидратации белков образуются межмолекулярные контакты, преимущественно, за счет водородных связей и/или ионных мостиков между полярными группами белка (карбок-ильными, спиртовыми, амидными и аминогруппами). Эти процессы приводят к образованию структуры белка с повышенной жесткостью, однако заметно искаженной по сравнению с нативной [29, 48, 49]. При этом, значительная часть полярных групп в осушенном белке не способна выступать в качестве сорбционных центров для воды или диоксана в силу того, что уже участвует в образовании межбелковых контактов. Это, в конечном счете, приводит к сорбционному гистерезису (рис. 1–3).

С другой стороны, ранее было показано, что стабильность и структура осушенных белков существенно зависят от способности органического растворителя к образованию водородных связей [28–30]. Только в растворителях, способных к образованию прочных водородных связей (например, ДМСО), наблюдались значительные структурные изменения и экзотермические тепловые эффекты. Следовательно, знание баланса протонодонорных и протоноакцепторных свойств растворителя важно при прогнозировании возможного эффекта органических молекул на сорбционные свойства белкового сорбента. Так, когда разрывается межбелковый контакт, образованный за счет водородной связи, молекулы сорбата (воды или диоксана) могут выбирать между протонодонорным и протоноакцепторным фрагментом разорванного контакта. Молекулы воды будут сольватировать как протонодонорные, так и протоноакцепторные группы белка. В свою очередь, протоноакцепторные молекулы диоксана будут сольватировать только протонодонорную группу разорванного контакта, в то время как оставшуюся протоноакцепторную группу более эффективно будут сольватировать молекулы воды.

Следовательно, молекулы диоксана не способны к разрушению межбелковых контактов самостоятельно, в отсутствие воды. Молекулы диоксана не способны также сорбироваться и одновременно с водой на осушенном белке, по-видимому, в

силу стерических и диффузионных ограничений. Мольный объем диоксана ($85.2 \text{ см}^3/\text{моль}$) более чем в 4 раза выше, чем у молекулы воды ($18 \text{ см}^3/\text{моль}$). Поэтому не наблюдается заметной адсорбции диоксана при самых низких активностях воды в случае сорбционного процесса (рис. 1, кривая 1). При внесении осушенного химотрипсина в безводный диоксан также не наблюдалось значительных тепловых эффектов и структурных изменений [29, 30].

Таким образом, основным процессом, протекающим в интервале активностей 0–0.5, является взаимодействие воды с белком. В пользу этого свидетельствует также близость величин параметра K и эффективных монослоев h_m для сорбционного процесса в присутствии и отсутствие диоксана (таблица). Кроме того, ранее, на основании сопоставления калориметрических и сорбционных данных, было показано, что взаимодействие воды с белком – это единственный процесс, который вносит заметный вклад в энтальпии смачивания белка в смесях вода–диоксан при низких активностях воды [17, 20, 21]. Согласно предлагаемой модели, этот этап сорбционного процесса представляет собой внедрение молекул воды в структуру осушенного сорбента, разрыв межбелковых контактов, гидратацию полярных групп этих контактов и создание новых сорбционных мест.

Наличие альтернативного сорбционного механизма, предполагающего взаимодействие сорбат–сорбционный центр без изменения числа сорбционных мест, также не исключается. Однако, если он и существует, то не является доминирующим, поскольку не может объяснить: а) резкое появление при $a_w = 0.5$ новых центров сорбции диоксана и б) сорбционный гистерезис по воде и диоксану в области низких активностей воды.

Хорошо известно, что выше порогового значения влажности белка $h > 0.1 \text{ г воды/г белка}$ ($a_w > 0.5$) значительно повышается подвижность белковых макромолекул, резко возрастает каталитическая активность, состояние вторичной структуры приближается к нативной [6–8]. Также можно отметить, что уровень гидратации химотрипсина, достигаемый при $a_w = 0.5$ ($h \sim 0.1 \text{ г/г}$ или $\sim 100 \text{ моль воды/моль фермента}$) близок величине эффективного монослоя по модели БЭТ – h_m (уравнение (4), таблица), который характеризует связывание с сорбционными центрами, обладающими наибольшим сродством к воде. Все это, в целом, говорит о том, что стадия разрыва межбелковых контактов играет важную роль в понимании свойств осушенных белков.

Активность воды > 0.5 . Резкий рост в сорбции диоксана начинается выше $a_w = 0.5$ только после разрыва и гидратации образующихся фрагментов большинства межбелковых контактов. При этом, диоксан в конкуренции с водой сорби-

руется на протонодонорных сорбционных местах, созданных при разрыве межбелковых контактов.

С другой стороны, каждая молекула диоксана содержит четыре гидрофобные метиленовые группы. Поэтому предполагается, что при внедрении в структуру гидратированного белкового сорбента молекулы диоксана (в отличие от воды) способны сольватировать полярные группы не только в гидрофильных, но и гидрофобных областях белковой макромолекулы, создавая новые сорбционные места для молекул воды. Дополнительное количество воды, по сравнению с сорбцией чистой воды, наблюдаемое выше $a_w = 0.5$ (рис. 3), представляет собой пример активизирующего действия диоксана на сорбцию воды на химотрипсине. Калориметрические тепловые эффекты, наблюдаемые при внесении осушенных белков в водно-органические среды, также чувствительны к изменению в механизме сорбции воды. При внесении осушенного САЧ в органические растворители, обладающие значительными по величине гидрофобными группами (пиридин, диоксан, бутанол-1), в области средних активностей воды ~ 0.5 – 0.6 наблюдались значительные по величине экзотермические скачки в энтальпиях смачивания [17, 18, 33].

Согласно предлагаемой модели, при высоких активностях воды будет существовать конкуренция между двумя сорбционными механизмами: конкуренцией между водой и диоксаном за новые сорбционные места, созданные при разрыве межбелковых контактов и механизмом активизирующего действия диоксана на сорбцию воды. Максимумы в сорбции диоксана (рис. 1) и избыточном количестве сорбированной воды (по сравнению с сорбцией чистой воды) (рис. 3, кривая 1) при $a_w = 0.8$ отражают конкуренцию между этими механизмами.

Десорбция воды

В случае десорбционного процесса при высоких активностях воды имеет место аналогичная ситуация, т.е. конкуренция между двумя указанными выше механизмами. Об этом свидетельствует сходство разностных сорбционных кривых на рис. 3.

При низких активностях воды в присутствии диоксана заметно падает сорбция воды (рис. 3, кривая 2). Величина параметра K падает приблизительно в 10 раз (таблица). Сорбция диоксана возрастает до 150 моль/моль химотрипсина (рис. 1). Эти результаты, в целом, свидетельствуют о конкуренции между водой и диоксаном за протонодонорные группы, способные к образованию прочных водородных связей и в случае сорбционного процесса принимавшие участие в образовании межбелковых контактов. С другой стороны, это

означает, что образование межбелковых контактов в ходе десорбции воды в присутствии диоксана существенно подавляется.

Работа была поддержана грантом Академии наук Республики Татарстан (№ 03-3.10-131/2004 (Ф)) и грантом совместной российско-германской программы “Михаил Ломоносов” за 2004 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klibanov A.M.* // Nature. 2001. V. 409. P. 241.
2. *Carrea G., Riva S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 2226.
3. *Gupta M.N.* Methods In Non-Aqueous Enzymology / Ed. by M.N. Gupta. Basel–Boston–Berlin: Birkhäuser Verlag, 2000. 218 с.
4. *Halling P.J.* // Enzyme Microb. Technol. 1994. V. 16. P. 178.
5. *Gladilin A.K., Levashov A.V.* // Biochemistry (Moscow). 1998. V. 63. P. 345.
6. Protein-Solvent Interactions / Ed. by R.B. Gregory. N.Y.: Dekker, 1995. P. 191.
7. *Rupley J.A., Careri G.* // Adv. Protein Chem. 1991. V. 41. P. 37.
8. *Kuntz I.D., Kauzmann W.* // Ibid. 1974. V. 28. P. 239.
9. *Zaks A., Klibanov A.M.* // J. Biol. Chem. 1988. V. 263. P. 8017.
10. *Yamane T., Kojima Y., Ichiryu T., Shimizu S.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1988. V. 542. P. 282.
11. *Lee C.S., Ru M.T., Haake M. et al.* // Biotechnol. Bioeng. 1998. V. 57. P. 686.
12. *Gorman L.A.S., Dordick J.S.* // Ibid. 1992. V. 39. P. 392.
13. *McMinn J.H., Sowa M.J., Charnick S.B., Paulaitis M.E.* // Biopolymers. 1993. V. 33. P. 1213.
14. *Parker M.C., Moore B.D., Blacker A.J.* // Biotechnol. Bioeng. 1995. V. 46. P. 452.
15. *Halling P.J.* // Biochim. Biophys. Acta. 1990. V. 1040. P. 225.
16. *Lee S.B., Kim K.-J.* // J. Ferment. Bioeng. 1995. V. 79. P. 473.
17. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 284. P. 263.
18. *Sirotkin V.A., Borisover M.D., Solomonov B.N.* // Biophys. Chem. 1997. V. 69. P. 239.
19. *Sirotkin V.A., Borisover M.D., Solomonov B.N.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 256. P. 175.
20. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Solomonov B.N.* // J. Phys. Org. Chem. 1995. V. 8. P. 84.
21. *Borisover M.D., Sirotkin V.A., Zakharychev D.V., Solomonov B.N.* Methods in Biotechnology. Book № 15. V. 2. Enzyme in Nonaqueous Solvents / Ed. by E.N. Vulfson, P.J. Halling. 2001. P. 183.
22. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфит, К. Рочестер. М.: Мир, 1986. 488 с.
23. *Byler D.M., Sysi H.* // Biopolymers. 1986. V. 25. P. 469.
24. *Dong A., Kendrick B.S., Kreilgard L. et al.* // Arch. Biochem. Biophys. 1997. V. 347. P. 213.

25. *Haris P.I., Severan F.* // J. Mol. Catal. B: Enzymatic. 1999. V. 7. P. 207.
26. *Dong A., Meyer J.D., Kendrick B.S. et al.* // Arch. Biochem. Biophys. 1996. V. 334. P. 406.
27. *Griebenow K., Klibanov A.M.* // Biotechnol. Bioeng. 1997. V. 53. P. 351.
28. *Сироткин В.А., Зинатуллин А.Н., Соломонов Б.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 743.
29. *Sirotkin V.A., Zinatullin A.N., Solomonov B.N. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. 2001. V. 1547. P. 359.
30. *Sirotkin V.A., Zinatullin A.N., Solomonov B.N. et al.* // Thermochim. Acta. 2002. V. 382. P. 151.
31. *Poole P.L., Finney J.L.* // Biopolymers. 1983. V. 22. P. 255.
32. *Grdadolnik J., Marechal Y.* // Ibid. 2001. V. 62. P. 40.
33. *Sirotkin V.A., Faizullin D.A.* // Thermochimica Acta. 2004. V. 415. P. 127.
34. *Сироткин В.А., Соломонов Б.Н., Файзуллин Д.А., Федотов В.Д.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2296.
35. *Fersht A.* Structure and mechanism in protein science: a guide to enzyme catalysis and protein folding. N.Y.: Freeman & Co, 1999.
36. *Lehninger A.L., Nelson D.L., Cox M.M.* Principles of Biochemistry. N. Y.: Worth, 1993.
37. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press, 1980. 568 с.
38. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
39. *Никольский Б.П.* Справочник химика. Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 1. 1072 с.
40. *Сироткин В.А., Соломонов Б.Н., Файзуллин Д.А., Федотов В.Д.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 6. С. 1203.
41. *Коган В.Б., Фридман Б.Н., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. Кн. 1. М.: Наука, 1966. 640 с.
42. *Bull H.V.* // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1499.
43. *Хургин Ю.И., Росляков В.Я., Клячко-Гурвич А.Л., Бруева Т.Р.* Биохимия. 1972. Т. 37. С. 485.
44. *Luscher-Mattli M., Ruegg M.* // Biopolymers. 1982. V. 21. P. 403.
45. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
46. *Adlercreutz P.* // Eur. J. Biochem. 1991. V. 199. P. 609.
47. *Bone S.* // Biochim. Biophys. Acta. 1987. V. 916. P. 128.
48. *Prestrelsky S.J., Tedeshi N., Arakawa T., Carpenter J.F.* // Biophys. J. 1993. V. 65. P. 661.
49. *Griebenow K., Klibanov A.M.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1995. V. 92. P. 10 969.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.124/127:542.853/855

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ И СОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
КАВИТАЦИОННЫХ ПУЗЫРЬКОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

© 2005 г. М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

ГНЦ РФ ФГУП “Акустический институт им. Н.Н. Андреева”, Москва

E-mail: margulis@akin.ru

Поступила в редакцию 12.10.2004 г.

Проведено сравнение динамики основных типов кавитационных пузырьков: “одиночного”, деформированного пузырька в кавитационном облаке и лазерного пузырька, а также ряда промежуточных случаев. Установлена связь динамики пузырьков с параметрами сонолюминесценции (СЛ). Проанализирована зависимость максимальной температуры T_{\max} при сжатии лазерного и акустического пузырьков от основных экспериментальных параметров. Показано, что для лазерного пузырька величина T_{\max} в основном определяется температурой плазмы в момент лазерного пробоя, а для акустического – слабо зависит от начального радиуса и определяется в основном гидростатическим и звуковым давлением, а также давлением насыщенного пара жидкости. Определены условия (отсутствие поступательного движения, сферичность формы и т.д.), при которых внутри кавитационных пузырьков могут достигаться высокие значения T_{\max} ; при этом механизм СЛ – термический (эти условия соблюдаются для “одиночного” акустического пузырька и сферического неподвижного лазерного пузырька, причем зависимость радиуса пузырька от времени корректно описывается уравнением типа Релея–Плессета (РП)). Показано, что несоблюдение хотя бы одного из указанных условий приводит к отсутствию высоких температур и возникновению электрических эффектов, и динамика пузырьков перестает корректно описываться уравнениями типа РП (в частности, становится понятной причина отсутствия высоких температур в движущихся поступательно и деформированных пузырьках, пульсирующих в кавитационном облаке, механизм свечения которых электрический). На примере ряда экспериментов показан переход от термического свечения к электрическому при потере пузырьком строго сферической формы. Установлено, что различные способы воздействия на “одиночный” кавитационный пузырек (изменение звукового давления, искусственная деформация, создание поступательного движения и т.д.) приводят к подавлению термического свечения однопузырьковой СЛ и проявлению электрических механизмов свечения деформированных кавитационных пузырьков. Сделан вывод, что возникновение при этом линий в первоначально монотонном спектре СЛ может рассматриваться как непосредственное экспериментальное подтверждение теории локальной электризации пузырьков при их деформации и расщеплении. С помощью предложенного подхода непротиворечиво объяснены экспериментальные данные по СЛ для акустических и лазерных пузырьков.

Явление кавитации привлекает внимание многих исследователей. Акустическая кавитация, используемая в химической технологии, исследуется около столетия. Один из наиболее сложных и загадочных эффектов, связанных с кавитацией, – эмиссия света из кавитационных пузырьков – сонолюминесценция (СЛ).

Для объяснения механизма возникновения СЛ и химического действия кавитации существуют две основные группы теорий: тепловые (согласно которым, эти эффекты обусловлены сильным разогревом (до $\sim 10^4$ К) парогазовой смеси в пузырьке при его сжатии) и электрические (согласно которым, СЛ и звукохимические реакции обусловлены электрическим пробоем парогазовой смеси в пузырьке). Подробный анализ тепловых и электрических теорий проведен нами в [1, 2]. Показано, что наиболее разработанными являются тепловая теория “горячего пятна”, предложенная Нол-

тингом и Непайрасом [3], и предложенная нами электрическая теория [4, 5] (теория локальной электризации кавитационных пузырьков). В то же время остается открытым вопрос о том, какая именно из этих теорий и при каких условиях применима для объяснения возникновения СЛ в кавитационных полях различных типов.

Значительный прогресс в экспериментальном исследовании кавитационных процессов произошел относительно недавно, когда были открыты два новых типа кавитационных пузырьков: “одиночный” пузырек [6], неподвижно колеблющийся в пучности стоячей акустической волны в специальных условиях, а также начато исследование на современном уровне динамики пузырька, созданного в результате лазерного пробоя в жидкости [7]. Неподвижность этих пузырьков и отсутствие потоков жидкости позволили с большой точностью экспериментально исследовать зависимость

Основные физические параметры СЛ акустических и лазерных кавитационных пузырьков

№	Тип кавитации	$T_{\text{возб}}, \text{К}$	$T_{\text{max}}, \text{К}$	$t_{\text{сл}}, \text{нс}$	$R_{\text{м}}, \text{мкм}$	$r_{\text{сл}}/R_{\text{м}}$	Предполагаемый механизм СЛ
Пузырек в акустическом поле							
1	ОСЛ (20–30 кГц)	~20.000–40.000 [10]	~20.000–40.000 [35]	0.15–0.35 [36]	40–75 [10]	60–100 [10]	Т [2, 10]
2	СЛ нескольких пузырьков (26 кГц) [31]	3.000–10.000	<1000	10–70	80–200	–	Э
3	МСЛ (20–10 ⁷ Гц)	3.000–10.000 [1]	<1000 [1, 2]	10–15 [1]	100–500 [1, 19, 29]	–	Э [1]
Лазерный пузырек							
4	Сферический [9]	~7500	~7500	2–8	300–1000	60–100	Т [7, 9]
5	Деформированный	<7500	<7500	–	>1000	–	Т + Э

Примечание. Интенсивность СЛ сильно зависит от концентрации растворенного газа при ОСЛ, слабо – при МСЛ и не зависит от нее для лазерных пузырьков. СЛ нескольких пузырьков [31] – один из примеров перехода от режима ОСЛ к МСЛ. В случаях 2, 3 и 5 есть полосы в спектре СЛ, в случаях 1 и 4 – нет. Механизмы: Т – термический, Э – электрический; T_{max} и $T_{\text{возб}}$ – максимальные температуры среднемассовая и возбужденных состояний (по спектрам), $t_{\text{сл}}$ – длительность импульса СЛ, $R_{\text{м}}$ – максимальный радиус пузырька, $r_{\text{сл}}$ – радиус светящегося пятна.

радиуса пузырька от времени $r(t)$, а также определить локализацию свечения. Пузырьки, колеблющиеся в поле акустической волны, обычно называют “акустическими”, образованные и пульсирующие в результате лазерного пробоя жидкости – “лазерными”.

Анализ экспериментальных данных показывает, что свечение “одиночного” акустического пузырька и сферического неподвижного лазерного пузырька имеет тепловую природу. Несмотря на значительные отличия параметров однопузырьковой СЛ (ОСЛ) и многопузырьковой СЛ (МСЛ) в акустических полях, некоторые авторы [8] полагают, что их механизм един – тепловой. Однако при таком подходе не удастся, как отмечено в работах [2, 9], объяснить значительных различий параметров этих типов СЛ. Укажем, например, что интенсивность СЛ “одиночного” акустического пузырька на порядок выше, чем свечение целого кавитационного облака, состоящего из миллионов пузырьков, и если бы в кавитационном облаке существовал хотя бы один такой пузырек, интенсивность МСЛ была бы на порядок выше наблюдаемой! Кроме того, ОСЛ наблюдается лишь в очень узком диапазоне экспериментальных условий (температуры жидкости, газосодержания, звукового давления и т.д.), и при незначительном изменении хотя бы одного параметра пузырек становится неустойчивым и расщепляется, а интенсивное свечение пропадает [10]. МСЛ наблюдается в условиях, при которых “одиночный” пузырек заведомо не может существовать [2].

Мы полагаем, что механизм МСЛ и ОСЛ принципиально различен [2]: ОСЛ является термическим свечением, а МСЛ есть результат электрических пробоев в парогазовой смеси в пузырьках

при их деформации и расщеплении; при этом высокие среднемассовые температуры в пузырьках отсутствуют. Соответственно в зависимости от условий преобладающими оказываются различные механизмы свечения. Сопоставление интенсивностей ОСЛ и МСЛ приводит нас к выводу о том, что интенсивность теплового свечения значительно выше, чем электрического. Поэтому электрические эффекты можно наблюдать, только если термическое свечение при сжатии пузырьков сильно ослаблено или отсутствует. Ряд исследователей считает, что результаты экспериментов с лазерным пузырьком вполне применимы и к акустическим пузырькам. Ниже мы покажем, что максимальные параметры при сжатии лазерного и акустического пузырьков зависят от различных условий, и использовать результаты, полученные с помощью лазерного пузырька, при описании акустического следует с большой осторожностью.

В связи с открытием новых экспериментальных фактов, расширяющих и видоизменяющих наши представления о природе кавитации, возникла необходимость рассмотреть вопросы о сходстве и различии динамики кавитационных пузырьков разного типа, а также о механизме СЛ и звукохимических реакций. В данной работе мы предприняли попытку рассмотреть эти вопросы с единой точки зрения.

В таблице представлены основные характеристики пузырьков, при движении которых в жидкости возникает СЛ, а также основные характеристики свечения и его механизм, который мы предполагаем для объяснения этих характеристик. Вначале мы опишем основные положения тепловой и электрической теорий возникновения СЛ, а также базовые уравнения динамики кавита-

ционного пузырька. Затем будет показано различие в динамике лазерного пузырька и акустического. Далее будут проанализированы отличия динамики “одиночного” акустического пузырька и пузырька в кавитационном облаке, приводящие к различным механизмам СЛ. В заключительной части работы проанализирован ряд экспериментальных данных по акустическим и лазерным пузырькам, а также промежуточные случаи, позволяющие проследить изменение механизма СЛ по мере изменения динамики пузырька.

ОСНОВНЫЕ ТЕОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СЛ

Теория локальной электризации кавитационных пузырьков

Согласно этой теории, электрические эффекты в кавитационных полях возникают в результате образования двойного электрического слоя на поверхности кавитационных пузырьков. По схеме Штерна–Гельмгольца, этот слой состоит из плотной и диффузной частей. Акустические потоки смывают часть диффузного слоя, который уравнивает заряд плотного слоя, при этом в тонком приповерхностном слое толщиной x_c ($x_c \sim 0.1$ мкм – граница скольжения) образуется нескомпенсированный заряд Q с поверхностной плотностью σ_{el} . Вначале были рассмотрены [4, 11] электрические явления на поверхности расщепляющегося кавитационного пузырька. Для нескомпенсированного заряда на поверхности шейки в момент ее расщепления получена формула [11]:

$$Q \equiv \frac{\pi(\epsilon\epsilon_0)^2 \zeta \lambda_0 x_c}{\mu l r_{ш}} \left(\sigma r_{ш} + \frac{4}{3} \omega^2 a \rho r^3 + 6 \mu a \omega r \right), \quad (1)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость жидкости; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; λ_0 , μ , σ и ρ – удельное электрическое сопротивление, вязкость, поверхностное натяжение и плотность жидкости; $r_{ш}$ и l – радиус и длина шейки пузырька при расщеплении; a и ω – амплитуда и круговая частота звуковой волны. Заряд Q в момент разрыва шейки сорбируется на небольшом пятне радиуса $\sim r_{ш}$ и делится пополам между двумя фрагментами. Электрическая напряженность у места разрыва шейки $E_{max} = Q/(2\pi\epsilon_0 r_{ш}^2)$ оказалась $\sim 10^8$ – 10^9 В/м, т.е. значительно больше критической напряженности при давлении газа 1 атм ($E_{cr} = 3 \times 10^6$ В/м); поэтому вероятность пробоя велика.

Затем нами была рассмотрена электризация поверхности деформированных пузырьков (без их расщепления) [5]. Сферическая форма пузырька крайне неустойчива: например, в акустических полях деформации развиваются уже при очень малых звуковых давлениях $p_m \sim 0.01$ атм [12]. Чтобы определить вероятность пробоя, были рассчитаны мак-

симальные электрические напряженности E_{max} для двух типов деформаций: радиальных (в форме выступа) и кольцевых (в форме шейки) [5], представляющих все многообразие деформаций. Так, при деформации в форме выступа длиной H и радиусом основания r_p максимальная напряженность образуется в точке наибольшей кривизны – на конце выступа, и при $H/r_p > 2$ она равна [5]:

$$E_{max} \approx \frac{\sigma_{el}}{\epsilon_0} \left(\frac{r^2}{(r+H)^2} + v \int_0^\beta \frac{(1/4 + t^2)^{1/2}}{(1+t^2)^{3/2}} dt \right), \quad (2)$$

где интеграл в правой части скобки – функция от $\beta \equiv H/r_p$; коэффициент $v(\beta)$ показывает увеличение напряженности по сравнению с плоской поверхностью ($v \geq 1$). Величина E_{max} достигает 10^6 – 10^7 В/м [5], и пробой может происходить при атмосферном давлении газа.

Тепловые теории

Нолтинг и Непайрас [3], используя уравнение Релея–Плессета (РП), выдвинули тепловую теорию “горячего пятна”, согласно которой, при адиабатическом сжатии кавитационного пузырька внутри него развивается максимальная средне-массовая температура $T_{max} \sim 10^4$ К. Возникающее при этом свечение является термическим излучением черного тела. Были предложены и другие варианты тепловой теории. Согласно гипотезе Гриффинг [13], свечение возникает при рекомбинации радикалов Н, ОН, образовавшихся при термической диссоциации паров воды. Автор [14] предположил, что кавитационный пузырек при “схлопывании” можно рассматривать как микроскопическую сферическую ударную трубу, в которой фокусируются ударные волны. Возникающая при этом СЛ, так же как и свечение в ударных трубах, по мнению автора [14], должно быть тепловым. Для “одиночного” пузырька показано, что ударная волна также “не успевает” сформироваться за время его сжатия [15]. Образование ударной волны в сжимающемся пузырьке в кавитационном облаке тем более не происходит, поскольку его сжатие сильно ослабляется деформацией поверхности и поступательным движением [16]. Заметим, что многократное образование ударных волн в жидкости, снаружи пузырька, происходит вследствие других процессов: образования кумулятивных струй, а также возникновения высокого давления (> 100 атм) на границе пузырька с жидкостью. Эти эффекты, вообще говоря, не связаны с возникновением в пузырьке высоких температур.

Уравнение РП, описывающее пульсации неподвижного сферического пузырька в вязкой несжимаемой жидкости, можно представить в следующем виде [17]:

$$r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{1}{\rho}\left(p_{\infty} - p_{\text{gv}} + \frac{2\sigma}{r} + \frac{4\mu\dot{r}}{r}\right) = 0, \quad (3)$$

где r – радиус пузырька, p_{∞} – давление в жидкости, p_{gv} – давление парогазовой смеси в пузырьке. Уравнения, учитывающие сжимаемость жидкости [2, 17], показали, что она сильно демпфирует сжатие пузырька и значительно уменьшает T_{max} . Однако в данной работе для простоты изложения сжимаемость жидкости мы рассматривать не будем.

Вплоть до последнего времени учету испарения и конденсации пара уделялось недостаточно внимания, поскольку считалось, что скорость этих процессов чрезвычайно велика и соответственно давление пара полагали равным насыщенному p_s . Однако такое допущение оказалось неверным в условиях, если скорость стенки пузырька v превышает критическую $v_{\text{кр}}$, определенную в [18] на основании уравнения Герца–Кнудсена:

$$v_{\text{кр}} \approx \frac{\alpha c_r(T_{\text{гр}})}{(2\gamma\pi)^{1/2}} \approx \frac{\alpha}{3} c_r(T_{\text{гр}}) \ll c_r(T_{\text{гр}}), \quad (4)$$

где $T_{\text{гр}}$ – температура границы пузырька с жидкостью, $\alpha \ll 1$ – коэффициент аккомодации молекул пара при $T_{\text{гр}}$, c_r – скорость звука в парогазовой смеси. Численные оценки показывают, что величина $v_{\text{кр}}$ весьма мала: в воде $v_{\text{кр}} \approx 5.8$ м/с при $T_{\infty} = 393$ К. Таким образом, если $v > v_{\text{кр}}$, то пар ведет себя как газ, а если $v < v_{\text{кр}}$, то давление пара равно p_s .

ДИНАМИКА ПУЗЫРЬКОВ, ПРИ СЖАТИИ КОТОРЫХ ВОЗНИКАЕТ ТЕПЛОВОЕ СВЕЧЕНИЕ

“Одинокый” акустический пузырек

Согласно экспериментам [10], зависимость $r(t)$ “одинокого” пузырька с высокой точностью подчиняется уравнению РП (3). Если амплитуда колебаний кавитационного пузырька в акустическом поле достаточно велика, изменение радиуса пузырька за период превышает его начальный радиус r_0 , и функция $r(t)$ становится несимметричной во времени. При медленном *расширении* пузырька (оно происходит приблизительно в течение полупериода колебаний $t_{1/2}$) успевают происходить теплообмен между парогазовой смесью и жидкостью вокруг пузырька, а также испарение пара внутрь пузырька. Давление газа в пузырьке изменяется изотермически, давление пара равно

насыщенному p_s , и движение пузырька описывается уравнением [19]:

$$r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{1}{\rho}\left(p_h - p_m \sin \omega t - (p_h + 2\sigma/r_0)(r_0/r)^3 - p_s + \frac{2\sigma}{r} + \frac{4\mu\dot{r}}{r}\right) = 0, \quad (5)$$

здесь p_h – гидростатическое давление, p_m – амплитуда звукового давления, ω – круговая частота, p_s – давление насыщенного пара при неизменной температуре жидкости T_{∞} . При быстром *сжатии* пузырька (оно осуществляется в течение релеевского времени сжатия $t_p = 0.915R_m(\rho/p_h)^{1/2}$ [17]) теплообмен происходит лишь частично, поэтому сжатие приближенно считают адиабатическим. Кроме того, практически не успевает осуществиться конденсация пара (см. (4)) [20]. Таким образом, для описания фазы сжатия необходимо использовать другое уравнение [20, 21]:

$$r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{1}{\rho}\left(p_h - p_m \sin \omega t - \left[\left(p_h + \frac{2\sigma}{r_0}\right)\left(\frac{r_0}{R_m}\right)^3 + p_s\right] \times \left(\frac{R_m^3}{r^3 - b_1^3}\right)^{\gamma} + \frac{2\sigma}{r} + \frac{4\mu\dot{r}}{r}\right) = 0, \quad (6)$$

где γ – отношение теплоемкостей, $b_1^3 = 3nb(4\pi)$ – радиус шара, в котором распределение молекул пара и газа в пузырьке соответствует наиболее “плотной упаковке”, b – константа Ван-дер-Ваальса, n – число молей парогазовой смеси. Учет того, что давление пара при сжатии изменяется адиабатически, а не остается равным p_s , позволил получить зависимость максимальной температуры T_{max} в пузырьке от температуры жидкости T_{∞} , соответствующую экспериментальным данным [1, 2]. При этом, естественно, величина T_{max} значительно уменьшается по сравнению с полученной при расчетах по уравнению Нолтинга–Непайраса. Пренебрегая вязкостью и сжимаемостью жидкости, конденсацией пара при сжатии акустического пузырька и теплообменом, получим [20]:

$$T_{\text{max}}^{\text{acoust}} \approx T_{\infty} \left[1 + (\gamma - 1) \frac{p_h + \langle p_m \rangle}{(p_h + 2\sigma/r_0)(r_0/R_m)^3 + p_s} \right], \quad (7)$$

где $\langle p_m \rangle$ – среднее за время сжатия звуковое давление. Если расширение пузырька было достаточно сильным, то при наибольшем расширении давление пара значительно превосходит давление газа, т.е. пузырек можно считать паровым. В этом случае при $\gamma = 4/3$ формулу (7) можно упростить:

$$T_{\text{max}}^{\text{acoust}} \approx T_{\infty} (p_h + \langle p_m \rangle) / 3p_s. \quad (8)$$

Например, для парового пузырька в воде при $T_\infty = 293$ К ($p_s = 0.023$ атм, $\gamma = 4/3$) и при $\langle p_m \rangle \ll p_h = 1$ атм получим $T_{\max}^{\text{acoust}} = 4200$ К. Напомним, что в этом расчете не учитывались весьма важные факторы, значительно снижающие максимальную температуру: теплообмен, деформацию пузырька, а также вязкость и сжимаемость жидкости; поэтому реально при этих условиях $T_{\max} \leq 1000$ К (см. таблицу). В работе [22] подтверждена рассмотренная модель. Максимальные параметры при сжатии пузырька, рассчитанные по системе уравнений [22] и по уравнению (6), приводят к близким результатам, а упрощенный учет испарения и конденсации согласно (6) можно считать корректным. Приведенные численные оценки подтверждаются экспериментами с “одиночным” пузырьком: для возникновения интенсивного свечения воду охлаждают до 5–15°C и ниже [10] для уменьшения p_s .

Неподвижный сферический лазерный пузырек

При лазерном пробое в зародышевом пузырьке создаются высокие давления и температуры, происходит быстрое испарение молекул жидкости в газовую фазу, и пузырек стремительно расширяется, а затем сжимается. В момент лазерного пробоя ($t = 0$) максимальная температура $T(0)$ парогазовой смеси может варьировать от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч градусов. Если лазерный пробой был достаточно мощным, то при расширении пузырька после пробоя в жидкость распространяется мощная ударная волна. При анализе процесса сжатия лазерного пузырька встает вопрос о выборе начальных условий. Авторы [22], впервые рассмотревшие динамику лазерной кавитации, считали, что, по аналогии с акустическим пузырьком, в момент наибольшего расширения давление парогазовой смеси равно p_s , а ее температура – температуре окружающей жидкости T_∞ . Однако между динамикой лазерного и акустического пузырьков есть, по крайней мере, два фундаментальных различия.

1. Для лазерного пузырька стадии расширения и сжатия *симметричны*, в то время как акустический пузырек расширяется сравнительно медленно, изотермически, а сжимается весьма быстро, адиабатически (см. рис. 1). Это связано с тем, что расширение лазерного пузырька происходит в результате мгновенного повышения давления при пробое, а акустический пузырек расширяется под действием акустической волны сравнительно медленно – приблизительно в течение полупериода колебания. Процесс сжатия и расширения лазерного пузырька, как и сжатие акустического пузырька, можно считать близким к адиабатическому. Вследствие большой скорости стенки лазерного пузырька испарение и конденсация не

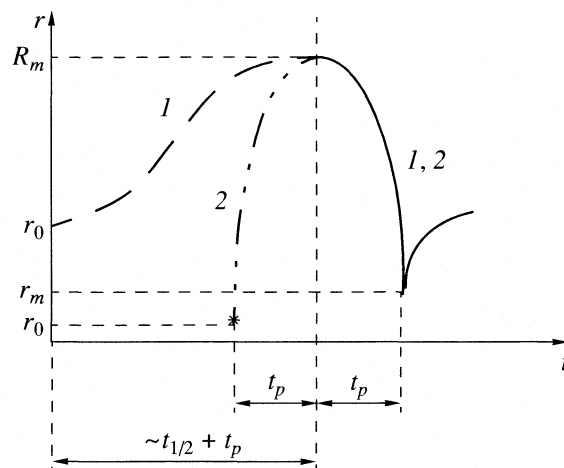


Рис. 1. Изменение радиуса акустического (1) и лазерного (2) пузырьков от времени (без соблюдения масштаба). Параметры лазерного пузырька и момент времени лазерного пробоя выбраны такими, чтобы сжатие лазерного и акустического пузырьков было одинаковым.

успевают происходить не только при сжатии, но и при его расширении, т.е. пар ведет себя так же, как и газ. Поэтому, в отличие от акустического пузырька, расширение и сжатие лазерного пузырька описываются одним уравнением:

$$r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 + \frac{1}{\rho} \left(p_h - p_{\text{gv}}(0) \left(\frac{r_0^3 - b_1^3}{r^3 - b_1^3} \right)^\gamma + \frac{2\sigma}{r} + \frac{4\mu\dot{r}}{r} \right) = 0. \quad (9)$$

Используя уравнение (9), можно определить давление $p_{\text{gv}}(0)$ на основании измеряемых на опыте параметров пузырька: его начального (r_0) и максимального (R_m) радиусов, а также гидростатического давления p_h . Если пренебречь вязкостью, сжимаемостью жидкости и тепло- и массообменом, рассматривать парогазовую смесь в пузырьке как идеальную, а также учесть, что в момент наибольшего расширения давление $p_{\text{gv}}(R_m) \ll p_h$, то получим

$$p_{\text{gv}}(0) = p_h(\gamma - 1)(R_m/r_0)^{1/(\gamma-1)} \xrightarrow{\text{при } \gamma=4/3} p_{\text{gv}}(0) = p_h(R_m/r_0)^3/3. \quad (10)$$

Параметры парогазовой смеси в лазерном пузырьке в момент наибольшего расширения определяются соотношениями:

$$p_{\text{gv}}(R_m) = p_h(\gamma - 1)(r_0/R_m)^{3\gamma-1/(\gamma-1)} \xrightarrow{\text{при } \gamma=4/3} p_{\text{gv}}(R_m) = p_h(r_0/R_m)/3, \quad (11)$$

$$T(R_m) = T(0)(r_0/R_m)^{3(\gamma-1)} \xrightarrow{\text{при } \gamma=4/3} T(R_m) = T(0)(r_0/R_m). \quad (12)$$

Другим параметром, определяющим начальное состояние лазерного пузырька, является его температура в начальный момент $T(0)$. Согласно данным спектральных измерений [9], для лазерного пузырька $T(0) \sim 16000$ К (см. таблицу). Это значение $T(0)$ достаточно хорошо коррелирует с измеренной температурой плазмы, образовавшейся в результате лазерного пробоя в воздухе (~ 16000 – 18000 К [24]). Для типичных значений $R_m = 500$ мкм, $r_0 = 15$ мкм получим $p_{gv}(0) = 12.3$ кбар, $p_{gv}(R_m) = 0.01$ бар, $T(R_m) = 480$ К. Если дополнительно учитывать теплообмен, вязкость и сжимаемость жидкости, величину $p_{gv}(0)$ можно определить подбором: при этом значения $p_{gv}(0)$ оказываются в 1.5–3 раза больше определяемого из (10). Существенно, что в момент наибольшего расширения лазерного пузырька давление $p_{gv}(R_m)$ заведомо не равно p_s , и температура $T(R_m)$ сильно отличается от комнатной T_∞ , в то время как для акустического пузырька $p_{gv}(R_m) \approx p_s$, $T(R_m) \approx T_\infty$.

2. Динамика лазерного пузырька определяется в основном его параметрами в момент лазерного пробоя. Более того, величина T_{\max} в основном зависит от $T(0)$, а остальные параметры (температура жидкости, гидростатическое давление, начальный радиус и т.д.) влияют лишь на количество диссипированной энергии в течение расширения и сжатия пузырька и в отсутствие диссипации энергии $T_{\max} = T(0)$. В то же время при достаточно сильном предварительном расширении акустического пузырька процесс его сжатия практически полностью определяется его параметрами при $r = R_m$ и очень слабо зависит от его начального радиуса r_0 , т.е. при сжатии акустического пузырька происходит как бы “забывание” его начальных условий (см. (7), (8)), причем $T_{\max} \geq T(0) = T_\infty$.

Согласно экспериментам Вильямса с сотр. [9], $T(0) \approx 16000$ К, $T_{\max} \approx 7800$ К (см. таблицу). Анализ [1, 22, 25] процесса однократного сжатия сферического неподвижного акустического пузырька показал, что учет теплообмена приводит к уменьшению T_{\max} в 1.5–5 раз (в зависимости от конкретных условий) в соответствии с экспериментами [9].

В последние годы, особенно после сообщения о регистрации нейтронов при сжатии акустических пузырьков, колеблющихся в дейтерированном ацетоне [26], дискутировался вопрос о возможности получения термоядерных температур при сжатии лазерных пузырьков. Автор [27] показал, что при сжатии лазерного пузырька в тяжелой воде нейтроны не образуются (количество нейтронов на одно сжатие не может превышать 5×10^{-4}). Мы полагаем, что получение термоядерных температур при сжатии только лазерных пу-

зырьков (т.е. без использования дополнительных экспериментальных приемов) маловероятно, поскольку величина T_{\max} не может превысить $T(0)$, а при оптическом пробое температура плазмы $T(0)$ обычно не превышает 20000–25000 К [24].

АНАЛИЗ ПРИЧИН УМЕНЬШЕНИЯ T_{\max} ПРИ СЖАТИИ КАВИТАЦИОННЫХ ПУЗЫРЬКОВ

Возникновение термического свечения из акустического пузырька, согласно экспериментам с “одиночным” пузырьком, возможно лишь в очень узком диапазоне экспериментальных условий [10]:

1) тщательная дегазация (для уменьшения r_0) и пониженная температура жидкости T_∞ (до 4–18°C для понижения p_s); МСЛ возникает в недегазированных жидкостях при 4–99°C [1, 2], а при дегазации интенсивность МСЛ уменьшается [1];

2) отсутствие других пузырьков, а также твердых частиц; пузырек помещается в пучность стоячей акустической волны; должны также отсутствовать потоки жидкости; при многопузырьковой кавитации концентрация пузырьков достигает 10^4 – 10^6 см⁻³, возникают мощные потоки жидкости, а средняя поступательная скорость пузырьков в воде достигает нескольких м/с [1, 2];

3) звуковое давление в пределах $p_m = 0.9$ –1.6 атм, диапазон частот 20–50 кГц. Если $p_m < 0.9$ атм, пузырек совершает малые, линейные колебания, и сжатие с возникновением высоких температур невозможно даже теоретически; при более высоких значениях p_m сферическая форма пузырька неустойчива, и он расщепляется, образуя кавитационное облако; при многопузырьковой кавитации СЛ и звукохимические реакции зарегистрированы в диапазоне частот 20–10⁷ Гц и при $p_m \geq \sim 0.005$ атм [1].

Учитывая особенности ОСЛ по сравнению с МСЛ, можно полагать, что уравнения динамики пузырька типа РП (1) не применимы для адекватного описания поведения пузырьков в кавитационном облаке. Это связано с тем, что в кавитационном облаке все пузырьки сильно деформированы и движутся поступательно, что приводит к значительному уменьшению T_{\max} [1, 2]. Поэтому для корректного описания движения пузырька в кавитационном облаке необходимо решать очень сложную задачу – описать динамику деформированного пузырька, движущегося поступательно.

Нами была получена система уравнений, учитывающая дополнительно поступательное движение пузырьков, и была показана его сильная демпфирующая роль при сжатии пузырька [16, 28]. Например, учет поступательного движения пузырька в поле бегущей звуковой волны в широком диапазоне p_m уменьшает T_{\max} в ≥ 3 раза.

Вопрос о влиянии деформации пузырьков на T_{\max} в настоящее время теоретически не решен. Проведенный нами анализ [16, 28] показал, что для предварительных оценок ее влияния на T_{\max} можно использовать результаты [7]. Согласно [7], по мере уменьшения расстояния l от центра лазерного пузырька до твердой стенки возрастает его деформация, и резко уменьшается интенсивность СЛ при его сжатии. Несферичность пузырька характеризовалась параметром $\gamma_0 \equiv l/R_m$. Даже при $\gamma_0 = 9$ интенсивность свечения уменьшается наполовину по сравнению со случаем сжатия свободного сферического пузырька, а при $\gamma_0 < \gamma_{cr} = 3.7$ свечение отсутствовало в пределах чувствительности аппаратуры. Те же результаты получаются при взаимодействии двух кавитационных пузырьков, если расстояние между ними $2l$. В работе [28] был определен критический индекс кавитации K_{cr} (K – отношение суммарного объема пузырьков при $r = R_m$ к объему кавитационного поля [29]), при котором их взаимодействие очень существенно, и деформация и поступательное движение приводят к отсутствию в пузырьках высоких температур: $K_{cr} = (2\gamma_{cr})^{-3}$. Для воды $K_{cr} = 2.5 \times 10^{-3}$. Таким образом, форма кавитационного пузырька является его фундаментальной характеристикой: при его деформации уменьшаются максимальные параметры, и изменяется соотношение между тепловыми и электрическими процессами, а величина T_{\max} значительно уменьшается даже при малой деформации его поверхности [28].

Согласно многочисленным экспериментам, при умеренной УЗ-интенсивности и развитой кавитации в воде значение K может варьировать от 10^{-2} до 0.9 [29], т.е. оказывается значительно больше K_{cr} . Следовательно, даже в слабых кавитационных полях *практически все пузырьки деформированы и движутся поступательно, и в них не могут развиваться высокие температуры*, достаточные для возникновения СЛ и звукохимических реакций. Анализ [1] голографических кинограмм Эбелинга [30] также показал, что практически все пузырьки в кавитационном облаке деформированы.

Таким образом, изложенное выше позволяет понять, почему в пузырьках в кавитационном облаке не достигаются высокие T_{\max} , необходимые для возникновения СЛ в соответствии с тепловой теорией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ “ТЕРМИЧЕСКОЙ” И “ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ” СЛ

Представляет интерес проанализировать изменение параметров СЛ при переходе от “термического” механизма к “электрическому”. Теория локальной электризации предсказывает, что при

переходе от колебаний сферических неподвижных пузырьков к колебаниям деформированных пузырьков, движущихся поступательно, должны возникать электрические явления. При таком переходе в первоначально однородном спектре СЛ должны появиться полосы, соответствующие различным возбужденным состояниям. Согласно тепловой теории, следовало бы ожидать только смещение максимума спектра СЛ в длинноволновую область, и полосы в спектре по-прежнему должны отсутствовать, однако это противоречит ряду экспериментальных результатов [31–34].

В [31] в качестве рабочей жидкости использовался 1 М раствор NaCl в этиленгликоле. Исследовался переход от “одиночного” пузырька к кавитационному облаку путем *увеличения* звукового давления до уровня, при котором пузырек дробился. Показано, что при переходе от ОСЛ к МСЛ значительно увеличивается длительность соновспышки – от 0.2 до 70 нс. Кроме того, вместо однородного, бесполосного спектра ОСЛ, в спектре МСЛ появилась сильная D-линия Na и другие полосы.

Авторы [32] провели эксперимент, в котором первоначально “одиночный” пузырек становится “обычным”, когда его *искусственно деформировали* (располагали на проволочке), и он становится полусферическим. СЛ из такого пузырька оказалась гораздо слабее, чем ОСЛ, и в опытах с органическими жидкостями наблюдались полосы Свана, как и при МСЛ.

В [33] сообщается, что *при весьма малом звуковом давлении* в воде пропадает сильное свечение “одиночного” кавитационного пузырька, спектр которого является однородным, бесполосным. Тем не менее, было обнаружено очень слабое свечение (в ~ 400 раз более слабое, чем ОСЛ). Спектр этого свечения записывался в течение 5 суток и оказался аналогичным спектру МСЛ: в нем появилась интенсивная полоса при $\lambda \approx 310$ нм, соответствующая свечению OH^* (см. рис. 2). Несомненно, при таких малых звуковых давлениях “схлопывания” кавитационного пузырька не происходит. Авторы [33] также отмечают, что максимум спектра СЛ не смещался. Заметим, что ранее в нашей лаборатории была зарегистрирована слабая предпороговая МСЛ при звуковых давлениях $p_m < 0.1$ атм [1]. При столь малом давлении p_m пузырек не может “схлопнуться” даже теоретически, однако вероятность его деформации и расщепления значительна.

Согласно интересному эксперименту [34], если первоначально неподвижный “одиночный” пузырек *начинает двигаться поступательно*, то, в соответствии с теорией поступательного движения кавитационных пузырьков [16, 28], интенсивность его СЛ уменьшается. Кроме того, в спектре СЛ появляются линии. Мы считаем, что появле-

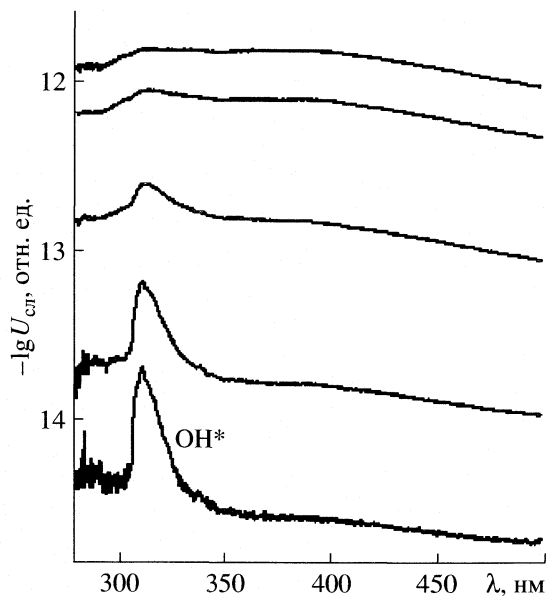


Рис. 2. Спектр СЛ из “одиночного” акустического пузырька в воде, насыщенной Ag [33]. Более высокой интенсивности свечения соответствуют большие амплитуды звукового давления p_m .

ние линий в спектре движущегося пузырька также связано с электрическими явлениями вследствие повышения вероятности его деформации.

Итак, различные способы воздействия на “одиночный” кавитационный пузырек (изменение зву-

кового давления, искусственная деформация, создание поступательного движения и т.д.) приводят к подавлению термического свечения ОСЛ и проявлению электрических механизмов свечения деформированных кавитационных пузырьков. Приведенные авторами [31–34] объяснения наблюдаемых эффектов представляются неубедительными, так как предположение об одинаковой, тепловой природе ОСЛ и МСЛ не позволяет интерпретировать полученные результаты.

Авторы [9] впервые зарегистрировали спектр свечения лазерного пузырька в воде (см. рис. 3). Показано, что если у лазерного пузырька $R_m < 1$ мм, спектр СЛ не содержит полос или линий. При увеличении R_m в спектре свечения появляется линия OH^* , причем ее относительный вклад в общую интенсивность СЛ резко возрастает по мере роста R_m . Как отвечают авторы [9], именно при $R_m \sim 1$ мм поверхность лазерного пузырька становится неустойчивой, на ней появляются выступы, и пузырек может расщепляться на несколько осколочных. Мы полагаем, что в случае лазерного пузырька электрическая составляющая СЛ может “накладываться” на тепловую.

Таким образом, проведенный анализ показал, что при потере акустическим или лазерным кавитационным пузырьком строго сферической формы в его спектре появляются полосы. Это можно рассматривать как непосредственное эксперимен-

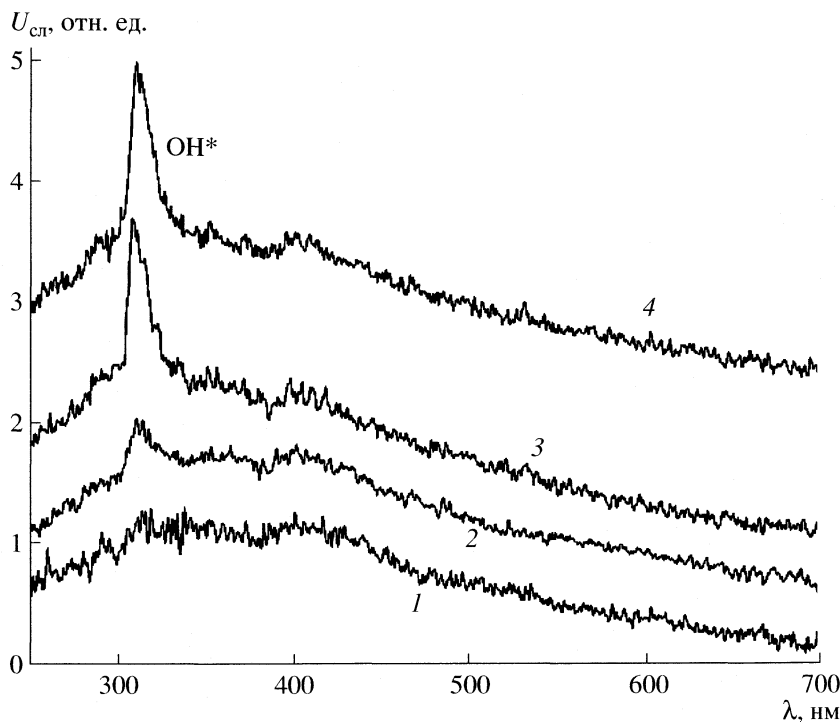


Рис. 3. Спектры СЛ из лазерного пузырька в воде [9] при различных максимальных радиусах R_m : 0.75–1.00 (1), 1.00–1.25 (2), 1.25–1.50 (3), 1.75–2.00 мм (4).

тальное подтверждение теории локальной электризации [1, 2].

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (коды проектов № 02-02-16397А, № 03-02-16232, № 02-02-17143) и грант НШ-1176-2003-2 за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach, 1995. P. 543.
2. *Маргулис М.А.* // Усп. физ. наук. 2000. № 3. С. 263.
3. *Noltingk B.E., Neppiras E.A.* // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 674.
4. *Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 154.
5. *Маргулис М.А., Маргулис И.М.* // Там же. 1997. Т. 71. № 9. С. 1890.
6. *Crum C.C., Reynolds G.T.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1985. V. 78. P. 137.
7. *Lauterborn W., Kurz T., Mettin R., Ohl C.D.* // Adv. Chem. Phys. / Ed. by I. Prigogine, S.A. Rice. L.: John Wiley and Sons Inc., 1999. V. 110. P. 295.
8. *Didenko Y.T., Suslick K.S.* // Nature. 2002. V. 418. P. 394.
9. *Baghdassarian O., Chu H.-C., Tabbert B., Williams G.A.* // Proc. IV Int. Symp. on Cavitation CAV2001. June 20–23. 2001. Institute of Technology, Pasadena, California USA. Session A2.001. P. 1.
10. *Barber B.P., Hiller R.A., Lofstedt R. et al.* // Phys. Reports. 1997. V. 281. P. 65.
11. *Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1885.
12. *Красильников В.А., Крылов В.В.* Введение в физическую акустику. М.: Наука, 1984. С. 399.
13. *Griffing V.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 6. P. 939.
14. *Jarman P.D.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1960. V. 32. P. 1459.
15. *Brenner M.P., Hilgenfeldt S., Lohse D.* // Rev. Mod. Phys. 2002. V. 74. № 2. P. 425.
16. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1871.
17. *Акуличев В.А., Алексеев В.Н., Буланов В.А.* ПерIODические фазовые превращения в жидкостях. М.: Наука, 1986. С. 280.
18. *Plesset M.* Bubble Dynamics. Cavitation in Real Fluids. N. Y., 1965. P. 342.
19. *Акуличев В.А.* // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 131.
20. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 527.
21. *Маргулис М.А., Максименко Н.А.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. С. 656.
22. *Yasui K.* A New Formulation of Bubble Dynamics for Sonoluminescence: Dissertation, 1996.
23. *Akhatov I., Lindau O., Topolnikov A. et al.* // Phys. Fluids. 2001. V. 13. № 10. P. 2805.
24. *Буфетов И.А., Прохоров А.М., Федоров В.Б., Фомин В.К.* // Тез. V Всесоюз. совещания по нерезонансному взаимодействию оптического излучения с веществом. Л. 1–4 декабря. 1981. С. 211.
25. *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 323.
26. *Taleyarkhan R.P., West C.D., Cho J.S. et al.* // Science. 2002. V. 295. P. 1868.
27. *Geisler R., Schmidt-Ott W.-D., Kurz T., Lauterborn W.* // Europhys. Lett. 2004. V. 66. № 3. P. 435.
28. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1326.
29. *Розенберг Л.Д.* // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 223.
30. *Ebeling K.J.* // Proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng. 1980. V. 136. № 2. P. 348.
31. *Weninger K.R., Cho H., Hiller R.A. et al.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 6. P. 6745.
32. *Giri A., Arakeri V.H.* // Ibid. 1998. V. 58. P. 2713.
33. *Young J.B., Nelson J.A., Kang W.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. № 12. P. 2673.
34. *Didenko Y.T., McNamara W.B., Suslick K.S.* // Nature. 2000. V. 407. № 19. P. 877.
35. *Greenland P.T.* // Contemp. Phys. 1999. V. 40. P. 11.
36. *Gompf B., Gunte R., Nick G., Pecha R., Eisenmenger W.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1405.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.182.213:621.928.95

ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ В МОДЕЛЬНОМ ВОЛОКНИСТОМ ФИЛЬТРЕ ПРИ МАЛЫХ ЧИСЛАХ РЕЙНОЛЬДСА

© 2005 г. В. А. Кирш

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: va_kirsch@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2005 г.

Рассмотрено диффузионное осаждение наночастиц из потока газа при малых числах Рейнольдса в модельном фильтре – отдельном ряду равноотстоящих параллельных цилиндров, расположенных перпендикулярно к направлению потока. Установлено, что найденные численно коэффициенты захвата точечных частиц η в диапазоне малых и промежуточных чисел Пекле (Pe) и сила сопротивления цилиндра F находятся в согласии с экспериментальными данными и результатами расчета по известным формулам для разреженного и плотного рядов.

В последние годы для очистки воздуха начали применять плотные волокнистые фильтрующие материалы, состоящие из углеродных волокон. Такие фильтры используются одновременно как для улавливания взвешенных частиц, так и для сорбционной очистки воздуха от газообразных примесей. Режим осаждения газообразных примесей с коэффициентом диффузии $D = 0.01-0.1 \text{ см}^2/\text{с}$ на волокна с радиусом a от нескольких десятых до нескольких микрон при скорости течения газа через фильтр $U = 1-100 \text{ см/с}$ соответствует диапазону малых чисел Рейнольдса и промежуточных чисел Пекле $Pe = 2aUD^{-1}$. В этом диапазоне не существует аналитического решения для диффузионного коэффициента захвата даже для моделей фильтров с известным полем течения.

Осаждение газообразных примесей на поверхность волокон может моделироваться с помощью аэрозольных наночастиц, поскольку для них диффузионное осаждение является практически единственным механизмом улавливания. Ввиду сложной структуры реальных волокнистых фильтров процесс диффузионного осаждения наночастиц исследуется на моделях. Удачной моделью, адекватной реальным фильтрам, оказался одноперiodический ряд параллельных волокон, ориентированных перпендикулярно направлению потока (рис. 1). При малых числах Рейнольдса (Re) сила сопротивления потоку волокна в ряду, как и в любой тонковолокнистой среде, не зависит от Re, а зависит от плотности упаковки волокон или от величины a/h , где h – половина расстояния между осями волокон. С безразмерной силой сопротивления единицы длины волокна F однозначно связан коэффициент захвата η , характеризующий осаждение частиц на волокно, и перепад давления

$$\Delta p = U\mu LF,$$

где $L = (2h)^{-1}$ – длина волокон на единице площади, U – скорость невозмущенного течения на бесконечности, μ – вязкость газа. Коэффициент захвата отдельного волокна η связан с проскоком частиц через ряд волокон:

$$n_1/n_0 = 1 - \eta a/h,$$

где n_0 и n_1 – соответственно концентрации частиц в потоке до ряда и за рядом волокон.

Решения для F были получены только для плотного и разреженного ряда. Впервые сила сопротивления волокна при $a/h \rightarrow 1$ была найдена Келлером в приближении гидродинамической теории смазки [1]:

$$F = 9\pi/2\sqrt{2}(1 - a/h)^{5/2}. \tag{1}$$

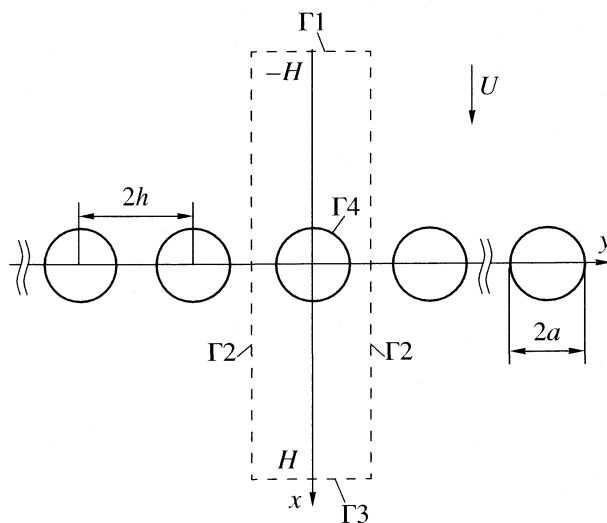


Рис. 1. Схема ряда параллельных волокон. Пунктиром отмечена расчетная ячейка.

Для разреженного ряда применима формула Мияги [2]:

$$F = 8\pi \left(1 - 2\ln 2t + \frac{2}{3}t^2 - \frac{1}{9}t^4 + \frac{8}{135}t^6 - \frac{53}{1350}t^8 + \dots \right)^{-1}, \quad (2)$$

где $t = \pi a/2h$. Результаты расчетов сил сопротивления по формулам (1) и (2) точно согласуются с экспериментальными данными [3].

Коэффициенты диффузионного захвата частиц были получены только для моделей с высокой пористостью при $a/h \ll 1$ и только для двух предельных случаев больших и малых чисел Re . При $Re \gg 1$ коэффициент захвата находится по формуле [4]:

$$\eta = 2.9k^{-1/3}Pe^{-2/3} + 0.624Pe^{-1}, \quad (3)$$

где $k = 4\pi/F$. При $Re \ll 1$ коэффициент захвата волокна в отдельном ряду имеет вид [5]:

$$\eta = \frac{2\pi}{Pe} \left(K_0\left(\frac{Pe}{4}\right) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} K_0\left(\frac{mPe h}{2a}\right) \right)^{-1}, \quad (4)$$

где $K_0(z)$ – модифицированная функция Бесселя. Отметим, что при $Re \ll 1$ искривление линий тока около волокон можно не учитывать и расчеты проводить для однородного потока. Результаты расчета по формулам (3) и (4) точно совпали с экспериментальными данными для наночастиц [6] при $a/h \ll 1$, $Re \ll 1$, $Pe \gg 1$ и $Pe \ll 1$. В высокопористых модельных волокнистых фильтрах гидродинамика при малых числах Рейнольдса была подробно исследована при решении различных задач теории фильтрации, связанных с влиянием неоднородности расположения волокон, взаимного расположения рядов, полидисперсности волокон, в том числе ультратонких волокон с учетом скольжения газа [7–9].

В плотных волокнистых фильтрах диффузия частиц к волокнам экспериментально не исследовалась. Теоретически эта задача была решена только для частного случая $Re \gg 1$ и $a/h \rightarrow 1$ для поля течения в плотной гексагональной решетке, найденного приближенно в рамках гидродинамической теории смазки [10]. Аналитически поле течения для плотных решеток до сих пор не найдено. Гидродинамика таких решеток моделируется численно [11, 12].

В данной работе гидродинамическое сопротивление потоку и диффузионное осаждение “точечных” частиц на волокнах рассмотрим в широком диапазоне значений a/h и Re на примере простейшего модельного фильтра – отдельного ряда параллельных волокон (рис. 1).

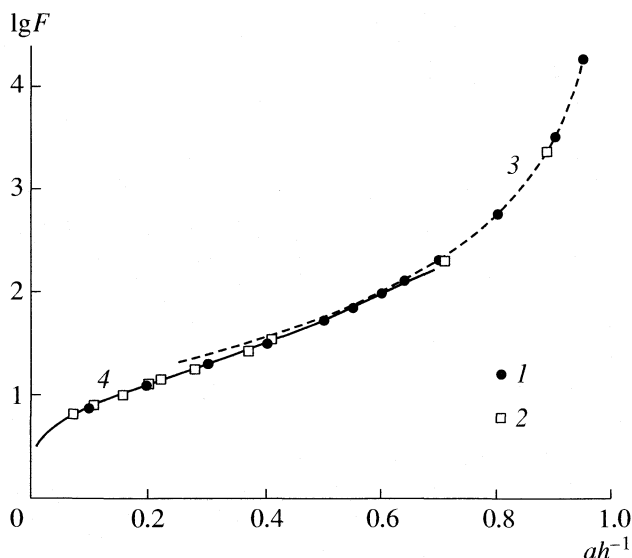


Рис. 2. Зависимость безразмерной силы сопротивления волокна от шага решетки: 1 – численное моделирование, 2 – эксперимент [3], 3 – асимптотика (1), 4 – формула (2).

Для броуновских наночастиц коэффициент захвата есть безразмерная плотность интегрально-го потока частиц на единицу длины волокна:

$$\eta = 2Pe^{-1} \int_s J_n dS, \quad (5)$$

где J_n – нормальная плотность потока на поверхности волокна. Распределение концентрации частиц n вблизи волокна находится из уравнения стационарной конвективной диффузии

$$\nabla \mathbf{J} = 2Pe^{-1} \Delta n - (\mathbf{u} \cdot \nabla)n = 0. \quad (6)$$

Здесь \mathbf{J} – вектор плотности полного потока:

$$\mathbf{J} = 2Pe^{-1} \nabla n - \mathbf{u}n,$$

где $\mathbf{u} = (u, v)$ – вектор скорости потока. Здесь и далее все переменные приведены к безразмерному виду нормированием на a , U , n_0 .

Уравнения Стокса $\nabla p = \Delta \mathbf{u}$ и уравнение конвективной диффузии (6) решались численно в декартовых координатах в прямоугольнике со сторонами $2H$ и $2h$ (центр координат помещен в центр сечения волокна, ось Ox направлена вдоль набегающего потока, рис. 1) при следующих граничных условиях: $\mathbf{u} = (1, 0)$, $n = 1$ (Γ_1); $\partial n/\partial y = 0$, $\partial u/\partial y = 0$ (Γ_2); $v = 0$, $p = 0$, $\partial n/\partial x = 0$ (Γ_3); $\mathbf{u} = 0$, $n = 0$ (Γ_4). Расстояние $H \gg h$ выбиралось для разных h и Re до установления счета.

На рис. 2 дано сравнение рассчитанных значений силы сопротивления волокна $F(a/h)$ (точки 1) с кривыми, построенными по формулам (3) и (4). Видно хорошее совпадение прямых расчетов для

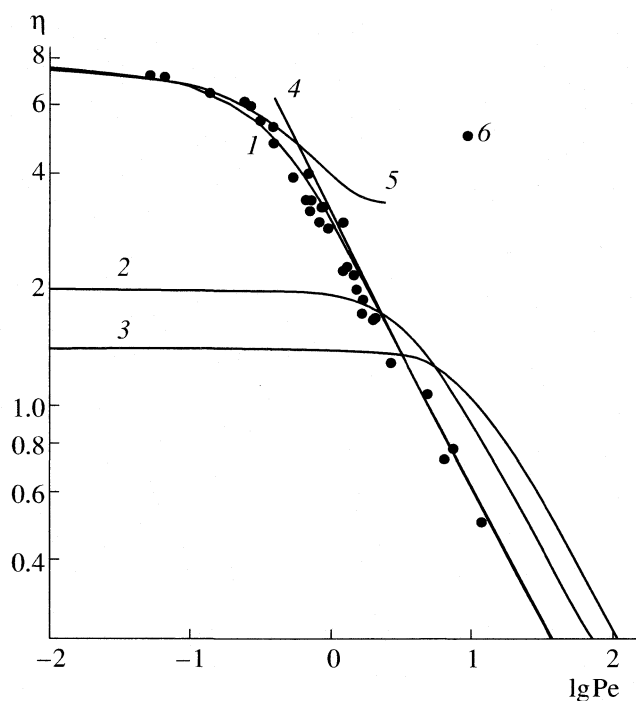


Рис. 3. Зависимости коэффициента захвата от числа Пекле для ряда параллельных волокон с шагом $2h$; 1–3 – численное решение уравнения (6); 4 – по формуле (3), 5 – по (4); 6 – эксперимент [6]; $h = 7.506$ (1, 4, 5); 2 (2); 1.4 (3).

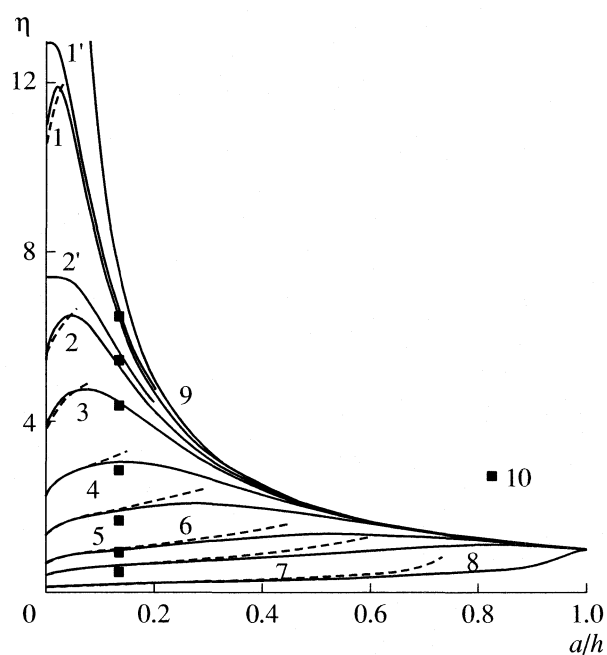


Рис. 4. Зависимости диффузионного коэффициента захвата от шага решетки при числах Пекле $Pe = 0.14$ (1), 0.32 (2), 0.5 (3), 1 (4), 2 (5), 5 (6), 10 (7), 100 (8). Пунктир – расчет по формуле (3) для $Pe \gg 1$; 1', 2' – расчет по (4), кривая 9 соответствует $\eta = h/a$, 10 – эксперимент [6].

силы сопротивления с расчетами по этим формулам и с экспериментальными данными [3] (точки 2).

Результаты расчетов коэффициента захвата приведены на рис. 3 и 4. Из рис. 3 следует, что расчетные кривые $\eta(Pe)$ для каждого значения a/h при $Pe \rightarrow 0$ переходят в прямые, параллельные оси абсцисс с постоянным значением коэффициента захвата, $\eta \rightarrow h/a$. Видно, что чем плотнее решетки, тем при больших Pe кривые выходят на плато $\eta = h/a$. При $a/h \ll 1$ в области $Pe < 1$ наблюдается совпадение с кривой 5 для предельного коэффициента захвата, рассчитанной по (4). В случае же плотных рядов формула (4) неприменима. При $a/h \ll 1$ согласие с экспериментом [6] имеет место в широком диапазоне значений Pe . Особенностью осаждения частиц в плотном ряду при малых и промежуточных числах Pe является отсутствие зависимости коэффициента захвата от Pe . Это видно из рис. 4, где кривые $\eta(a/h)$, рассчитанные для разных Pe , в области больших значений a/h , сливаются с кривой 9 для предельного коэффициента захвата. Построенные по формуле (3) пунктирные кривые совпадают с расчетными (сплошными) кривыми в области больших Pe и малых a/h . Таким образом, существование предела $\eta = h/a$ при $Pe \rightarrow 0$ следует всегда учитывать, в том числе и при решении обратной задачи – определении диффузионной подвижности наночастиц по проскоку через сетки. Отметим, что неко-

торые авторы приписывают отскоку наночастиц наблюдаемое в экспериментах плато на кривой $\eta(Pe)$ при $Pe < 1$ [13, 14], хотя отскок не был обнаружен даже для “свободных атомов” – дочерних продуктов распада радона [15].

Полученные результаты могут быть полезны при исследовании диффузионного массопереноса в плотных волокнистых средах, особенно при исследовании тонкослойных сорбционных волокнистых фильтров. Результаты могут быть также использованы в задачах разделения частиц в потоке, например, при анализе доли неприсоединившихся к аэрозольным частицам “свободных атомов”, коэффициенты диффузии которых различаются на несколько порядков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-4031.2004.3) и Фонда содействия отечественной науке. Автор благодарит А.А. Кирша и И.Б. Стечкину за ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller J.B. // J. Fluid Mech. 1964. V. 18. P. 94.
2. Miyagi T. // J. Phys. Soc. Japan. 1958. V. 13. № 5. P. 493.
3. Кирш А.А., Фукс Н.А. // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. № 5. С. 682.

4. *Стечкина И.Б.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. № 6. С. 1327.
5. *Черняков А.Л., Кириш А.А., Ролдугин В.И., Стечкина И.Б.* // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 4. С. 547.
6. *Kirsch A.A., Chechuev P.V.* // Aerosol Sci. Tech. 1985. V. 4. № 1. P. 11.
7. *Kirsch A.A., Stechkina I.B.* // Fundamentals of Aerosol Science / Ed. by D.T. Shaw. N. Y.: Wiley-Intersci., 1978. P. 165.
8. *Brown R.C.* Aerosol Filtration. Oxford: Pergamon Press, 1993.
9. *Черняков А.Л.* Гидродинамика волокнистых сред и ее применение в теории фильтрации. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2001.
10. *Гупало Ю.П., Полянин А.Д., Рязанцев Ю.С.* Массо-теплообмен реагирующих частиц с потоком. М.: Наука, 1985.
11. *Wang C.Y.* // Fluid Dynamics Res. 2001. V. 29. P. 65.
12. *Wang C.Y.* // Ibid. 2003. V. 32. P. 233.
13. *Otani Y., Cho S.J., Emi H.* // Proc. 12th Intern. Symp. Contamination Control, Yokohama, 1994, P. 21.
14. *Kousaka Y., Alonso M., Ichitsubo H., Hashimoto T.* // J. Aerosol Sci. 1995. V. 26. Suppl. 1. P. 33.
15. *Knutson E.O.* // Aerosol Sci. Tech. 1995. V. 23. № 3. P. 301.

УДК 541.123:546.663'711'21

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ TbMnO₃

© 2005 г. Л. Б. Ведмидь, В. Ф. Балакирев, А. М. Янкин, Ю. В. Голиков

Российская академия наук, Уральское отделение,

Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: static@imet.mplik.ru

Поступила в редакцию 22.12.2004 г.

Статическим методом на вакуумной циркуляционной установке с последующим рентгенофазовым анализом закаленных твердых фаз изучено фазовое равновесие при термической диссоциации TbMnO₃. Установлено, что TbMnO₃ в интервале температур 950–1130 К диссоциирует по реакции TbMnO₃ = (1/2)Tb₂O₃ + MnO + (1/4)O₂. Для этой реакции определены температурные зависимости равновесного давления кислорода и изменения энергии Гиббса. Вычислено изменение энергии Гиббса при образовании TbMnO₃ из оксидов.

Обнаружение эффекта колоссального магнетосопротивления в манганитах редкоземельных элементов с перовскитоподобной кристаллической структурой, представителем которых является TbMnO₃, при их легировании оксидами щелочно-земельных элементов, висмута, свинца и кадмия [1], требует для его синтеза знания границ термодинамической стабильности этого вещества при изменениях температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе.

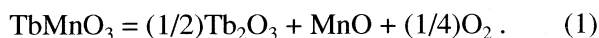
Температурная зависимость давления кислорода при диссоциации соединений LnMnO₃ (Ln – редкоземельный элемент) измерена в [2] методом ЭДС в температурном интервале 1170–1400 К. Обнаружена зависимость изменения свободной энергии Гиббса реакций диссоциации от ионного радиуса Ln³⁺ и кристаллической структуры соединений, которая подтверждается данными [3], полученными методом термогравиметрии при 1473 К.

Цель настоящей работы – определение температурной зависимости равновесного давления кислорода при термической диссоциации TbMnO₃ в интервале температур 950–1130 К. Изучались гетерогенные равновесия при термической диссоциации TbMnO₃ в вакуумной циркуляционной установке статическим методом [4] с последующим рентгенофазовым анализом закаленных кристаллических продуктов диссоциации (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α-излучение).

Объект исследования TbMnO₃ получали керамическим синтезом на воздухе при 1673 К из оксидов Tb₂O₃ марки “ж” и Mn₂O₃ квалификации “ос.ч.”. Подробности синтеза приведены в [5]. Полученный таким образом гомогенный TbMnO₃ обладает орторомбической перовскитоподобной кристаллической решеткой (пространственная группа Pbnm [6]) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.5299(3)$ нм, $b = 0.5845(3)$ нм, $c = 0.7404(3)$ нм.

Данные получены при переменных температуре и давлении кислорода; следовательно, менялся и химический состав участвующих в равновесии фаз (хотя и незначительно). Так как изменение состава (кислородной нестехиометрии) при точности использованных нами методик определить невозможно, то все твердые фазы принимались нами как фазы постоянного состава. Поэтому уравнения реакций, термодинамические расчеты приведены без учета этих изменений.

В условиях проведенного эксперимента TbMnO₃ диссоциирует с выделением кислорода на простые оксиды Tb₂O₃ и MnO по реакции



Температурная зависимость равновесного давления кислорода для реакции (1) представлена на рисунке и выражается уравнением

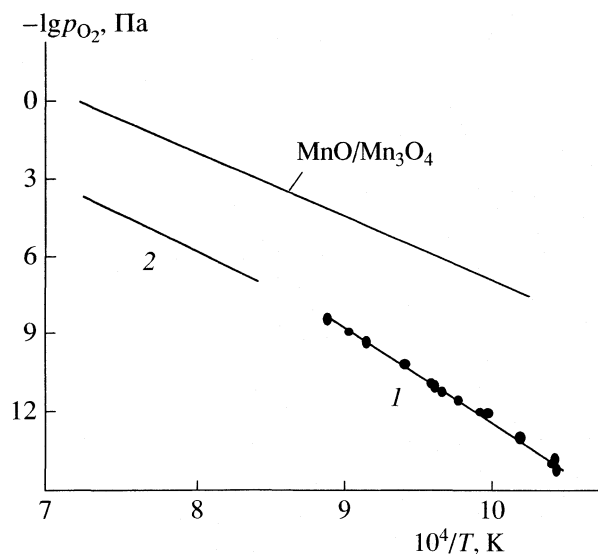
$$\lg p_{\text{O}_2} (\text{Па}) = 23.64 - 36000/T \pm 0.03. \quad (2)$$

Линия 1 на рисунке показывает значения, полученные в ходе нашего исследования, линия 2 – результаты [2]. Несмотря на то, что данные получены в разных интервалах температур, можно считать удовлетворительным их согласие. Некоторое изменение угла наклона прямых (1 и 2), которое характеризует энтальпию реакции (1), вероятно, объясняется ее температурной зависимостью, а также изменением кислородной нестехиометрии.

Из уравнения (2) рассчитано изменение энергии Гиббса для реакции (1), которое описывается выражением:

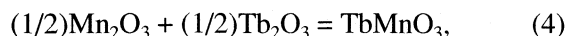
$$\Delta G_T^\circ, \text{ кДж/моль} = 172.1 - 0.09T \pm 0.67. \quad (3)$$

На основании полученных значений с учетом данных по образованию Mn₃O₄ и Mn₂O₃ мы определи-



Температурная зависимость равновесного давления кислорода для реакции (1), при термической диссоциации соединения TbMnO₃; 1 – наши данные, 2 – [2].

ли изменение энергии Гиббса при образовании TbMnO₃ из оксидов по реакции:



которое представлено выражением:

$$\Delta G_T^\circ, \text{ кДж/моль} = -78.91 + 0.036T \pm 0.92. \quad (5)$$

Полученные термодинамические данные в соответствии с классификацией [7] можно рассматривать как предварительные. Их дальнейшее уточнение возможно только экспериментальными методами, позволяющими измерить кислородную нестехиометрию TbMnO₃ в зависимости от температуры и равновесного давления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32120), и Совета по грантам Президента РФ и государственной поддержки научных школ (грант НШ-468.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramirez A.P. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 8171.
2. Atsumi T., Ohgushi T., Kamegashira N. // J. Alloys and Comp. 1996. V. 238. P. 35.
3. Kamata K., Nakajima T., Nakamura T. // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 1007.
4. Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2108.
5. Ведмидь Л.Б., Титова С.Г., Голиков Ю.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 6. С. 1122.
6. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
7. Воронин Г.Ф. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 4. С. 466.

УДК 544.35:544.33

ВЛИЯНИЕ АЦЕТОНИТРИЛ-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ 18-КРАУН-6-ЭФИРА

© 2005 г. А. Н. Голиков, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: oxt705@isuct.ru

Поступила в редакцию 11.01.2005 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты растворения 18-краун-6-эфира в смешанных органических растворителях ацетонитрил–диметилсульфоксид ($x_{\text{DMSO}} = 0-1$) при 298 К. Установлено увеличение энтальпий переноса 18-краун-6-эфира из ацетонитрила в ДМСО с ростом содержания последнего.

В настоящей работе изучено влияние смешанных неводных растворителей ацетонитрил–диметилсульфоксид различного состава на сольватацию 18-краун-6-эфира. Интерес к краун-эфирам как лигандам обусловлен их уникальным свойством с высокой селективностью связывать ионы металлов, включая их во внутреннюю полость своей кольцевидной молекулы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат 18-краун-6-эфир (ИРЕА, Москва) осушали в эксикаторе над P_2O_5 [1]. Элементный анализ показал содержание углерода 99.97% по отношению к рассчитанному по формуле $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Ацетонитрил марки “ос.ч.” обезвоживали по методу Коетзи. Методика и принятый критерий чистоты описаны в [2]. Диметилсульфоксид марки “х.ч.” очищали и обезвоживали по методу, описанному в [3]. Содержание воды в растворителях проверяли по методу Фишера. В конечных продуктах количество воды составило 0.006% для ацетонитрила и 0.002% для диметилсульфоксида.

Теплоты растворения 18-краун-6-эфира ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$) определяли, используя прецизионный калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой [4]. В калориметрический стакан емкостью ~80 мл, содержащий ацетонитрил-диметилсульфоксидный растворитель, вносили от 0.03 до 0.12 г Э путем разбивания стеклянной запаянной ампулы с точной навеской исследуемого вещества. Экспериментально было установлено, что в этих концентрационных условиях ($c_3 < 10^{-2}$ моль/л) молярная энтальпия растворения в пределах погрешности измерений (± 0.8 кДж/моль) не зависит от концентрации краун-эфира. Поэтому в качестве стандартного значения $\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{Э})$ принимали среднее из результатов трех измерений, проведенных с разными навесками краун-эфира. Пер-

вичные термодимические данные и результаты расчетов представлены в таблице. Среднюю квадратичную погрешность полученных результатов (ΔS_a) определяли по уравнению:

$$\Delta S_a = [\sum(\Delta\sigma_i)/n(n-1)]^{1/2}t_{\alpha}$$

Энтальпии растворения 18-краун-6-эфира в смешанных растворителях ацетонитрил–диметилсульфоксид при 298.15 К (кДж/моль)

x	m , г	q_{sol} , Дж	$\Delta_{\text{sol}}H^m$	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$
0.0	0.05175	-1.08	-5.50	-5.35 ± 0.45
	0.04765	-0.96	-5.40	
	0.06010	-1.17	-5.15	
0.2	0.12390	-1.66	-3.54	-3.62 ± 0.72
	0.10200	-1.31	-3.38	
0.4	0.09060	-1.75	-3.94	0.71 ± 0.46
	0.10080	0.29	0.77	
	0.09760	0.32	0.85	
0.6	0.09600	0.18	0.50	6.27 ± 0.66
	0.10003	2.47	6.53	
	0.09875	2.24	6.00	
0.8	0.08570	2.03	6.28	14.46 ± 0.78
	0.05225	2.79	14.15	
	0.05070	2.77	14.46	
1.0	0.04790	2.68	14.78	25.45 ± 0.78
	0.02895	2.77	25.30	
	0.02790	2.77	25.81	
	0.02510	2.40	25.24	

Обозначения: x – мол. доли ДМСО, m – навеска 18-краун-6-эфира.

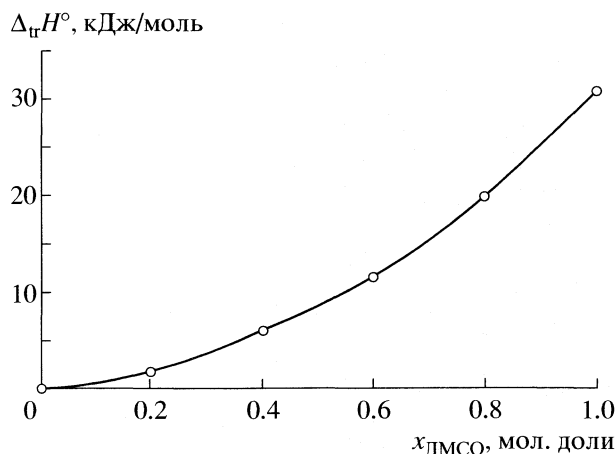


Рис. 1. Энтальпии переноса 18-краун-6-эфира из ацетонитрила в его смеси с диметилсульфоксидом.

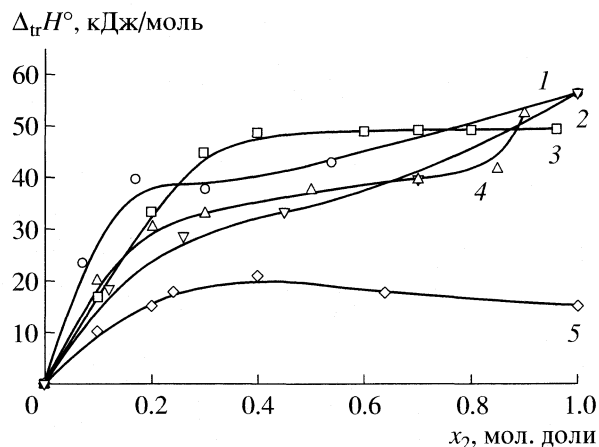


Рис. 2. Энтальпии переноса 18-краун-6-эфира из воды в ее смеси с изопропанолом (1), метанолом (2), диметилсульфоксидом (3), этанолом (4) и ацетонитрилом (5).

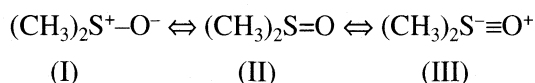
где $\Delta\delta_i$ – абсолютная погрешность i -го опыта, n – число опытов, t_α – коэффициент Стьюдента [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что на реакционную способность лиганда в процессах комплексообразования, протекающих в растворах, оказывает влияние его сольватационное состояние. В изучаемой системе смешанных апротонных растворителей наблюдается рост положительных значений $\Delta_{tr}H^\circ$ при переносе Э из ацетонитрила в смеси ацетонитрил-диметилсульфоксид (рис. 1). Как видно из рис. 1, общий эффект от изменения состава растворителя превышает 30 кДж/моль.

В работе [6] отмечается, что в протон-донорных средах основной вклад в сольватацию краун-эфира вносят Н-связи растворителя с шестью донорными центрами цикла. Так, вода (AN (акцепторное число) = 54.8) эффективнее сольватирует 18-краун-6-эфир, чем изопропанол ($AN = 33.5$), этанол ($AN = 37.1$), диметилсульфоксид ($AN = 19.3$), ацетонитрил ($AN = 19.3$) и метанол ($AN = 41.3$) (рис. 2). Поэтому ослабление сольватации 18-краун-6-эфира с ростом содержания в смеси неводного компонента обусловлено уменьшением протон-донорных свойств растворителей. Из рис. 2 видно, что сольватация Э ацетонитрилом происходит иначе, чем диметилсульфоксидом, несмотря на то, что оба растворителя относятся к одному классу. Это можно объяснить наличием специфического донорно-акцепторного взаимодействия краун-соединения с двумя молекулами ацетонитрила [7, 8], приводящего к образованию сольватоконплеса $L \cdot 2CH_3CN$. Этому способствует линейная конформация сильно полярных молекул растворителя и оптимальные расстояния между донорными атомами краун-эфира [9].

Участию атомов водорода метильных групп ДМСО в образовании Н-связей с молекулами Э препятствует пирамидальное строение молекул растворителя. Связь между атомами серы и кислорода в молекуле ДМСО может описываться тремя каноническими структурами:



с преобладанием структуры II [10]. Можно полагать, что образование избыточного положительного заряда на атомах серы (структура I) и атомах кислорода (структура III) в результате смещения электронной плотности, может обуславливать слабое донорно-акцепторное взаимодействие между этими атомами и атомом кислорода 18-краун-6-эфира.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Izatt R. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 24. P. 7620.
2. Coetzee J.F. // Anal. Chem. 1962. V. 34. P. 1139.
3. Cassol A., Pi Bernardo P., Zanonato P.J. // Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. V. 3. P. 657.
4. Шорманов В.А., Шарнин В.А., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. Вып. 2. С. 458.
5. Кассандрова О.М., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. М.: Мир, 1983. 360 с.
6. Баранников В.П., Антина Е.В., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 700.
7. Garrel R.L., Smyth J.C., Fronczek F.R. et al. // J. Inclusion Phenomena. 1988. V. 6. P. 73.
8. Grootenhuis P.D.J., Koolman P.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. N 24. P. 4046.
9. Fush R., McCrary G.E., Blumfield J.L. // Ibid. 1961. V. 83. P. 4281.
10. Cotton F.A., Francis R., Horrocks W.D. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 10. P. 1534.

УДК 543.544.45

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

© 2005 г. Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко

Томский государственный университет

E-mail: dce@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2005 г.

Проведено сравнение хроматографических свойств поверхностных слоев ализарината, диметилглиоксимата и ацетилацетоната никеля. Рассчитаны вклады энергии адсорбции и комплексообразования в удерживание сорбатов. Отмечено значительное различие в удерживании спиртов на данных фазах.

Синтез новых хроматографических материалов невозможен без детального изучения физико-химических процессов на их поверхности [1, 2]. Для сорбентов, модифицированных соединениями металлов, особое значение имеет комплексообразование между ионами металла и органическими сорбатами [3, 4]. Селективность разделения, полярность по отношению к различным классам органических соединений определяются в значительной мере вкладом хемосорбции в удерживание сорбатов [5]. Для прогнозирования свойств хроматографических сорбентов и целенаправленного изменения их характеристик необходимо исследование вклада комплексообразования в зависимости от иона металла и лигандов. В данной работе рассчитаны энергии адсорбции и комплексообразования на сорбционных слоях комплексов никеля с различными лигандами, позволяющие оценить вклад сорбционных взаимодействий в удерживание сорбатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили на газовом хроматографе “Хром-5” с пламенно-ионизационным детектором, стеклянными колонками 1.2 м × 3 мм. Скорость газа-носителя (гелий) составляла 20 см³/мин. Сорбенты готовили путем растворения навески соответствующего комплекса никеля в количестве 5% от массы носителя Хроматон N и последующего испарения растворителя в токе прогретого до 60–65 °С воздуха при постоянном перемешивании [6]. Колонки кондиционировали при 180 °С в течение 4 ч в токе газа-носителя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удерживание сорбатов в газовой хроматографии на поверхностно-привитых сорбционных слоях обусловлено в основном адсорбцией на поверх-

ности и межмолекулярными взаимодействиями сорбатов с координационной сферой металла [7, 8]. Для оценивания сравнительных величин вклада адсорбции и комплексообразования рассчитаны значения мольных энергий удерживания некоторых органических соединений и метиленового звена *n*-алкана и тестовых соединений при различных температурах (таблица). Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям оценены эффективная теплота сорбции, характеризующая удерживание сорбатов (ΔH°) и чистая теплота сорбции, связанная с взаимодействием вещества непосредственно со стационарной фазой (ΔH_s). Разность между ними представляет собой величину теплоты адсорбции на границах раздела фаз в хроматографической системе.

Расчет эффективной теплоты сорбции проводили по уравнению

$$\ln V_g^T = -\Delta H^\circ/RT + \text{const},$$

где V_g^T – удельный удерживаемый объем сорбата при определенной температуре. Чистую теплоту сорбции рассчитывали как

$$\ln K_l = -\frac{\Delta H_s}{RT} + \text{const},$$

где K_l – коэффициент распределения сорбата в системе газ–стационарная фаза. Величину K_l определяли через процентное содержание комплекса на носителе по формуле

$$1/V_l = (K_l/V_m)(1/k_{st}) = (1/P_{st})(1/V_{st}),$$

где P_{st} – масса носителя в колонке, V_{st} – объем слоя комплекса, нанесенного на 1 г носителя, k_{st} – константа, определяемая адсорбционными взаимодействиями [5].

Как видно из приведенных данных, поверхностно-привитые слои комплексов проявляют раз-

Мольные энергии адсорбции (E_a , кДж/моль) и комплексообразования (E_k , кДж/моль) тестовых соединений на сорбционных слоях NiL2

Соединение	100°C		120°C		150°C		100°C		120°C		150°C		100°C		120°C		150°C	
	E_a	E_k	E_a	E_k	E_a	E_k	E_a	E_k	E_a	E_k	E_a	E_k	E_a	E_k	E_a	E_k	E_a	E_k
	L = alz						L = dmgl						L = acac					
Бензол	6.5	2.5	6.1	2.4	5.2	2.0	8.3	3.2	7.8	3.0	6.9	2.7	8.4	6.8	8.3	6.3	7.8	5.2
Толуол	7.8	3.0	7.4	2.9	6.3	2.5	10.0	3.9	9.4	3.6	8.2	3.2	10.0	8.2	9.5	7.5	8.4	6.2
м-Ксилол	8.4	3.2	8.1	3.0	6.8	2.9	12.1	4.3	11.8	4.0	9.4	3.5	10.9	8.9	10.0	8.3	9.2	7.4
Мезитилен	8.8	3.3	8.6	3.1	7.4	3.0	13.0	4.5	12.3	4.2	11.0	3.8	11.7	9.6	10.6	8.8	9.7	8.1
Пропанон-2	5.5	2.1	5.3	2.0	4.5	1.8	8.0	3.1	7.1	2.8	5.4	2.1	7.4	6.1	7.1	5.5	7.5	4.3
Бутанон-2	6.5	2.5	6.2	2.4	5.3	2.1	9.5	3.7	8.3	3.2	6.3	2.5	8.8	7.2	8.6	6.5	8.1	5.0
Пентанон-2	7.3	2.8	6.9	2.6	6.0	2.4	10.2	4.4	9.3	4.1	7.1	3.3	9.3	7.7	9.0	7.3	8.5	6.5
Гексанон-2	7.9	3.2	7.4	2.9	6.6	2.8	10.7	5.0	10.0	4.8	8.7	3.9	9.7	8.1	9.5	7.8	9.0	7.4
Метанол	7.1	6.8	6.5	6.6	5.0	6.0	8.4	7.3	7.7	7.0	6.3	6.5	8.7	7.1	8.2	6.7	6.3	5.8
Этанол	7.8	7.0	7.2	6.8	5.5	6.1	9.3	7.6	8.4	7.3	7.0	6.7	9.5	7.8	9.9	7.4	7.1	6.4
Пропанол-1	9.0	7.5	8.3	7.2	6.3	6.5	10.7	8.1	9.7	7.8	8.0	7.1	11.0	9.0	10.7	8.5	8.1	7.4
Бутанол-1	10.3	8.0	9.5	7.7	7.3	6.9	11.6	8.8	11.2	8.3	9.2	7.6	12.6	10.3	12.3	9.7	9.0	8.5
Пентанол-1	12.5	8.4	10.4	8.1	8.2	7.6	12.7	9.2	11.5	8.6	10.3	8.0	13.4	11.1	12.9	10.3	9.5	9.6
Гексен-1	6.9	2.7	6.5	2.5	5.5	2.1	8.3	3.4	8.2	3.2	6.8	2.8	8.9	7.2	8.5	6.6	7.2	5.5
Гептен-1	7.7	3.0	7.3	2.9	6.2	2.4	10.0	3.9	9.3	3.6	8.2	3.2	10.0	8.1	9.5	7.5	8.5	6.2
Октен-1	8.5	3.2	8.2	3.1	7.3	2.9	11.0	4.3	10.7	3.7	9.8	3.4	10.9	8.8	10.2	8.5	9.7	6.8
Нонен-1	9.1	3.4	8.8	3.3	7.9	3.0	11.6	4.5	11.0	4.3	10.2	4.0	11.5	9.6	10.8	9.3	10.3	7.5
Пиридин	10.3	4.0	9.4	3.6	6.9	2.7	14.1	5.5	12.0	4.6	8.1	3.1	13.2	10.8	12.7	9.6	11.2	7.1
Нитрометан	7.9	3.0	6.9	2.7	5.1	2.6	8.8	3.4	7.5	2.9	5.0	2.0	8.1	6.6	7.5	6.0	7.2	4.7
-CH ₂ -	0.7	0.2	0.6	0.2	0.4	0.1	0.9	0.2	0.8	0.2	0.5	0.1	1.1	0.7	0.9	0.5	0.6	0.4

личия в удерживании алкенов, кетонов, ароматических соединений и спиртов, что связано с различным вкладом физической адсорбции и энергии донорно-акцепторных взаимодействий в общую энергию сорбции. Влияние физической адсорбции снижается при уменьшении удельной поверхности сорбата после нанесения слоя комплекса.

Общей закономерностью является более слабое удерживание всех тестовых соединений на ализаринате никеля по сравнению с поверхностными слоями других комплексов. Структура ализаринового комплекса формирует на первом этапе плоский монослой, удерживаемый на поверхности за счет донорно-акцепторных связей кислорода гидроксильных групп поверхности с ионами комплексообразующего металла. Это дает возможность молекулам комплекса расположиться в наиболее энергетически выгодном положении, т.е. в плоскости поверхности, что существенно снижает удельную поверхность и способность сорбата к адсорбции. С ростом числа атомов углерода молекулы сорбата вклад адсорбции увеличивается.

Молекулы сорбата, вероятно, имеют возможность диффундировать через поверхностно-при-

витый слой и взаимодействовать непосредственно с поверхностью носителя. На это указывает существенная сорбция спиртов, для которых суммарная энергия адсорбции и комплексообразования на 15–35% ниже, чем расчетная общая энергия сорбции. Различия, наблюдаемые при сравнении хроматографических свойств комплексов между собой, также обусловлены изменением способности иона никеля к донорно-акцепторным взаимодействиям вследствие варьирования дефицита электронной плотности на нем.

Как было показано ранее [9], при нанесении ацетилацетоната образуются островковые структуры в виде ассоциатов с углеводородными гранями, что увеличивает вклад дисперсионных взаимодействий. Доказательством присутствия такой структуры служит повышенная энергия адсорбции CH₂-группы. Для сорбентов с ацетилацетонатом никеля отмечено менее сильное удерживание спиртов, что, по-видимому, связано с тетраэдрическим строением иммобилизованного комплекса. В этом случае комплексообразование с нуклеофильными реагентами выражено менее явно за счет влияния углеводородных граней. Такая ориентация затрудняет диффузию спиртов к поверх-

ности носителя, что приводит к их элюированию уже при 110°C.

Структура молекул Ni(dmgl)₂ более открыта для взаимодействий по сравнению с Ni(acac)₂. Вместе с тем скорость элюирования тестовых соединений на диметилглиоксиматном комплексе остается высокой. Одновременно улучшается симметричность хроматографических пиков для спиртов, что позволяет проводить их селективное разделение в изотермическом режиме. Как и фаза с ализаринатом никеля, диметилглиоксиматный комплекс не проявляет значительного различия в удерживании алкенов, ароматических соединений и кетонов в изотермическом режиме. По-видимому, удерживание этих классов соединений больше зависит от донорно-акцепторного комплексообразования с электронодефицитным ионом металла, чем от физической адсорбции, на что указывает снижение энергии комплексообразования с повышением температуры эксперимента. Вероятно, доступность электроноакцепторного центра близка в обоих случаях.

Способность к образованию нестойких комплексов снижается с повышением температуры, что характерно для внешнесферного комплексообразования. Из представленных данных видно, что вклад комплексообразования в удерживание

сопоставим с энергией адсорбции. Сорбенты на основе данных комплексов никеля могут быть использованы для селективного концентрирования и вычитания спиртов из смесей сложного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
2. Bonded stationary phases in chromatography / Ed. by E. Grushka. Ann Arbor: Science, 1974. 237 p.
3. Помогайло А.Д., Уфланд Е.И. // Журн. Всесоюз. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1995. Т. 40. № 4–5. С. 55.
4. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. СПб.: СпецЛит., 2003. 140 с.
5. Березкин В.Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М.: Химия, 1986. 112 с.
6. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А., Борболин А.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2032.
7. Kluhavar M.Y., Memon A.A., Bhangar M.I. // J. Chromatogr. 1996. V. 723. P. 313.
8. Wasiak W., Rykowska I. // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 378. P. 101.
9. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 6. С. 638.

УДК 532.7

ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ ПРИ 298 К

© 2005 г. М. Н. Родникова*, Ю. П. Сырников*, Н. В. Пенкина**, Д. Б. Каюмова*,
Н. А. Чумаевский*

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

**Северо-Западный государственный заочный технический университет, Санкт-Петербург

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 17.02.2005 г.

Время структурной релаксации в этиленгликоле рассчитано из данных о сдвиговой вязкости и теплоте испарения на единицу объема. Полученный результат сравнен со временем структурной релаксации в воде и алифатических спиртах. Дано объяснение большому значению времени структурной релаксации в этиленгликоле.

В работах [1–3] показана возможность оценки времени структурной релаксации по координатам τ_q в жидких системах по данным о сдвиговой вязкости и теплоте испарения на единицу объема

$$\tau_q = \eta/Q_{\text{исп}}, \quad (1)$$

где τ_q – среднее время релаксации для величин, определяемых пространственными координатами, η – сдвиговая вязкость, $Q_{\text{исп}}$ – теплота испарения на единицу объема, которая может быть приравнена к внутренней энергии единицы объема. Величина $Q_{\text{исп}}$ может быть рассчитана по уравнению

$$Q_{\text{исп}} = (\Delta_f H^\circ(298, \text{г}) - \Delta_f H^\circ(298, \text{ж}))\rho/M, \quad (2)$$

где $\Delta_f H^\circ(298, \text{г})$ и $\Delta_f H^\circ(298, \text{ж})$ – стандартные теплоты образования газообразного и жидкого вещества при 298 К, ρ – плотность жидкости при 298 К, M – молярная масса.

В работе [3] по формулам (1) и (2) были рассчитаны времена структурной релаксации в алифатических спиртах. Было показано, что величина $Q_{\text{исп}}$, являющаяся структурно-энергетической характеристикой системы, с увеличением молекулярной массы заметно уменьшается, а величина τ_q , характеризующая динамику системы, увеличивается. Заметим, что мы рассматриваем среднее время релаксации, поскольку при дефор-

мации в системе происходят разные процессы, каждый со своим временем структурной релаксации. Кроме того, мы рассматриваем только ту часть структурного времени релаксации, которая связана с изменением пространственных координат частиц.

В настоящей работе мы оценили время структурной релаксации по координатам τ_q в этиленгликоле. В отличие от алифатических спиртов это вещество обладает пространственной сеткой водородных связей, что не может не повлиять на динамические характеристики исследуемой системы [4]. Результаты расчетов по уравнениям (1) и (2) приведены в таблице вместе с нашими данными для воды (вещества, также обладающего пространственной сеткой водородных связей), этилового и пропилового спиртов [3]. Физико-химические величины, необходимые для расчета, взяты из [5].

Из таблицы видно, что величина $Q_{\text{исп}}$ наибольшая у воды, наименьшая – у *n*-пропилового спирта. Мы объясняем это наиболее совершенной сеткой Н-связей в воде, менее совершенной – у этиленгликоля (наличие углеводородного мостика в молекуле) и отсутствием трехмерной сетки Н-связей в спиртах. Напомним, что величину $Q_{\text{исп}}$ можно приравнять к внутренней энергии единицы объема [1].

Энергетические и динамические характеристики воды, спиртов и этиленгликоля при 298 К

Вещество	$M \times 10^3$, кг/моль	$\rho \times 10^{-3}$, кг/м ³	$Q_{\text{исп}} \times 10^{-9}$, Дж/м ³	$\eta \times 10^3$, Па с	$\tau_q \times 10^{12}$, с
H ₂ O	18	0.997	2.437	0.894	0.37
C ₂ H ₅ OH	46	0.785	0.719	1.096	1.52
C ₃ H ₇ OH	60	0.800	0.626	2.000	3.20
(CH ₂) ₂ (OH) ₂	62	1.113	1.023	16.163	16.25

Рассмотрим теперь времена структурной релаксации – динамическую характеристику системы τ_q . В ряду спиртов они коррелируют с величиной молярной массы; при сравнении пропилового спирта с этиленгликолем такой корреляции нет. Большое время структурной релаксации в этиленгликоле связано, конечно, с наличием пространственной сетки Н-связей. Но тогда почему оно столь мало у воды? Как было показано в работах [6–8], пространственная сетка Н-связей воды подвижна. Она состоит из дискретного набора водородных связей, различающихся по энергиям, временам жизни и разветвленности (фуркатности). Они переходят одна в другую, и именно так осуществляется подвижность молекул воды на сетке Н-связей. В работах [9, 10] методом раман-спектроскопии было показано, что водородные связи в этиленгликоле более однородны, чем в воде. Возможно, это связано со стерическими препятствиями, создаваемыми углеводородным мостиком в его молекуле. Поэтому при близких значениях энергий водородных связей в воде и этиленгликоле подвижность молекул их весьма различна, что и объясняет большое время структурной релаксации в этиленгликоле и связанную с ней большую вязкость этого растворителя.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32836) и фонда ОХНМ ЦБО-1.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сырников Ю.П. // Растворы – электролитные системы. Иваново: ИХТИ, 1986. С. 10.
2. Syrnikov Y.P., Penkina N.V. // J. Mol. Liquids. 2003. V. 106. № 2–3. P. 215.
3. Пенкина Н.В., Сырников Ю.П., Каюмова Д.Б. // Журн. физ. химии. В печати.
4. Родникова М.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Ред. К.П. Мищенко, А.А. Равдель. Л.: Химия, 1967. С. 182.
6. Чумаевский Н.А., Родникова М.Н. // Докл. АН. 1999. Т. 364. № 2. С. 640.
7. Чумаевский Н.А., Родникова М.Н. // Современные проблемы общей и неорганической химии. М.: ИОНХ РАН, 2004. С. 293.
8. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N. // J. Mol. Liquids. 2003. V. 106. № 2–3. P. 167.
9. Чумаевский Н.А., Родникова М.Н., Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 11. С. 1833.
10. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Barthel J. // J. Mol. Liquids. 2004. V. 115. № 1. P. 63.

ОПЕЧАТКА

В № 4 за 2005 г. на с. 750 вместо “код проекта № 04-02-16850” следует читать “код проекта № 04-03-32687”.

Сдано в набор 16.06.2005 г.

Подписано к печати 03.10.2005 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

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. 829

Учредитель Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6