

ISSN 0044-4537

Том 82, Номер 1

Январь 2008



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 82 № 1 2008 Январь

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

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатын, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,
Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*),
С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. 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: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство «Наука»»

© Российская академия наук, 2008 г.
© Редакция «Журнала физической химии» (составитель), 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 82, номер 1, 2008

Топологические закономерности фазовых диаграмм жидкость–пар <i>Ю. А. Писаренко</i>	5
Логическая структура физико-химических данных. Проблемы стандартизации и обмена численными данными <i>А. О. Еркимбаев, В. Ю. Цицерман, Г. А. Кобзев, Л. Р. Фокин</i>	20
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ	
Термодинамические функции дихлоридов 4f-элементов в конденсированном состоянии <i>А. Д. Червонный, Н. А. Червонная</i>	32
Термодинамика ступенчатой диссоциации триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты <i>С. Н. Гридчин</i>	48
Избыточные характеристики бинарных леннард-джонсовых систем в рамках теории интегральных уравнений для частичных функций распределения <i>А. А. Тарзиманов, А. В. Клинов, А. В. Малыгин, А. А. Нургалиева</i>	53
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ	
Дегидрирование изопропанола на никель-марганцевом катализаторе, обработанном в плазме тлеющего разряда кислорода, аргона и водорода <i>В. Д. Ягодовский, К. В. Боженко, Т. В. Ягодовская, А. А. Трофимова, И. А. Мальшикина, Е. П. Чайников</i>	59
Относительный вклад саморазогрева и разветвления цепей в кинетику окисления водорода вне области воспламенения вблизи третьего предела <i>В. В. Азатян, И. А. Болодьян, В. Ю. Навценья, Ю. Н. Шебеко</i>	65
Влияние воды на изомеризацию α -пинена в сверхкритическом водно-спиртовом растворителе <i>А. Ермакова, А. М. Чибиряев, П. Е. Микенин, О. И. Сальникова, В. И. Аникеев</i>	71
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ	
Вязкость системы метанол– <i>n</i> -гептан в области малых концентраций метанола <i>Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер</i>	77
Влияние межмолекулярных взаимодействий в смесях <i>n</i> -пентана с алкан-1-олами на их физико-химические свойства <i>Е. Д. Тотчасов, Г. А. Альпер</i>	80
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ	
Расчет термодинамических характеристик ионов в парах над фторидом натрия <i>Т. П. Погребная, А. М. Погребной, Л. С. Кудин</i>	84
Модель гребнеобразной ассоциации с ответвлениями произвольной длины. Среднестатистическая анизотропия тензора поляризуемости молекул жидкости <i>В. А. Дуров, И. Ю. Шилов</i>	93
Ordering in Higher Homologous Series of <i>p-n</i> -Alkylbenzoic Acids Having Eight Alkyl Chain Carbon Atoms – A Computational Analysis <i>N. Ajeetha, G. Srinivas, D. P. Ojha</i>	99
Исследование димеров гидрофосфорильных соединений и протонного переноса в них методом функционала плотности <i>Ю. В. Бабин, А. В. Присяжнюк, Ю. А. Устынюк</i>	104

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Кинетическое описание быстрой релаксации сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл

А. К. Щёкин, Ф. М. Куни, А. П. Гринин, А. И. Русанов

112

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Моделирование формы хроматографического пика по методу теоретических тарелок

В. И. Дейнека

120

Effect of Temperature on Sorption Behaviour of Sodium Potassium Fluorophlogopite for the Heavy Metal Ions Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+}

R. Tomar, D. Sharma, S. Verma, P. Sharma

125

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохимические реакции ди-(нафтил-1-метил)-ртути в различных растворителях

В. Л. Иванов, В. А. Рознятовский, Ю. А. Устьянук, А. Л. Бучаченко

132

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Электронно-диффузионная модель пространственно-временного распределения радикалов в многопузырьковом кавитационном поле

М. А. Маргулис

135

О влиянии структурных факторов на газочувствительные свойства $Fe_2O_3-SnO_2$

М. И. Ивановская, Д. А. Котиков, Д. Р. Орлик

141

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К теории поверхностного натяжения солевых расплавов

М. А. Кобелев, Н. К. Ткачев

148

Стандартные термодинамические свойства нитробензола в состоянии идеального газа

О. В. Дорофеева, Н. Ф. Моисеева

151

Энтальпия образования природного цеолита полингита

Л. П. Огородова, Л. В. Мельчакова, И. А. Киселева

154

Каталитические свойства системы медь–углерод, образованной при взрывном разложении ацетиленида меди

Ю. Н. Житнев, Е. А. Тверитинова, В. В. Лунин

157

Авторский указатель тома 81, 2007 г.

161

Содержание к тому 81 за 2007 г.

173

Contents

Vol. 82, No. 1, 2008

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

The Topological Characteristics of Liquid–Vapor Phase Diagrams <i>Yu. A. Pisarenko</i>	5
The Logical Structure of Physicochemical Data: Problems of Numerical Data Standardization and Exchange <i>A. O. Erkimbaev, V. Yu. Zitserman, G. A. Kobzev, and L. R. Fokin</i>	20

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Thermodynamic Functions of 4f Metal Dichlorides in the Condensed State <i>A. D. Chervonnyi and N. A. Chervonnaya</i>	32
The Thermodynamic Characteristics of Step Dissociation of Trimethylenediamino-N,N,N',N'-tetraacetic Acid <i>S. N. Gridchin</i>	48
The Excess Characteristics of Binary Lennard-Jones Systems Calculated by Integral Equation Theory for Partial Distribution Functions <i>A. A. Tarzimanov, A. V. Klinov, A. V. Malygin, and A. A. Nurgalieva</i>	53

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Dehydrogenation of Isopropanol on a Nickel–Manganese Catalyst Subjected to Treatment in Glow-Discharge Oxygen, Argon, and Hydrogen Plasmas <i>V. D. Yagodovskii, K. V. Bozhenko, T. V. Yagodovskaya, A. A. Trofimova, I. A. Malyshkina, and E. P. Chainikov</i>	59
The Relative Contributions of Self-Heating and Chain Branching to the Kinetics of Hydrogen Oxidation outside the Ignition Region Close to the Third Limit <i>V. V. Azatyan, I. A. Bolod'yan, V. Yu. Navtsenya, and Yu. N. Shebeko</i>	65
The Influence of Water on the Isomerization of α -Pinene in a Supercritical Aqueous–Alcoholic Solvent <i>A. Ermakova, A. M. Chibiryayev, P. E. Mikenin, O. I. Sal'nikova, and V. I. Anikeev</i>	71

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Viscosity of the Methanol– <i>n</i> -Heptane System at Low Methanol Concentrations <i>E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, and G. A. Al'per</i>	77
The Influence of Intermolecular Interactions in <i>n</i> -Pentane–Alkane-1-ol Systems on Their Physicochemical Properties <i>E. D. Totchasov and G. A. Al'per</i>	80

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Calculation of the Thermodynamic Characteristics of Ions in Vapor over Sodium Fluoride <i>T. P. Pogrebnaya, A. M. Pogrebnoi, and L. S. Kudin</i>	84
A Model of Comb Association with Branches of Arbitrary Lengths: the Mean Statistical Anisotropy of the Polarizability Tensor of Liquid Molecules <i>V. A. Durov and I. Yu. Shilov</i>	93
Ordering in Higher Homologous Series of <i>p-n</i> -Alkylbenzoic Acids Having Eight Alkyl Chain Carbon Atoms: a Computational Analysis <i>N. Ajeetha, G. Srinivas, and D. P. Ojha</i>	99
A Density Functional Theory Study of Dimers of Hydrophosphoryl Compounds and Proton Transfer in Them <i>Yu. V. Babin, A. V. Prisyazhnyuk, and Yu. A. Ustynyuk</i>	104

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- A Kinetic Description of the Fast Relaxation of Coexisting Spherical and Cylindrical Micelles
A. K. Shchekin, F. M. Kuni, A. P. Grinin, and A. I. Rusanov 112
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

- Simulation of the Shape of a Chromatographic Peak by the Method of Theoretical Plates
V. I. Deineka 120
- Effect of Temperature on the Sorption Behavior of Sodium Potassium Fluorophlogopite with Respect to the Heavy Metal Ions Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+}
R. Tomar, D. Sharma, S. Verma, and P. Sharma 125
-

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

- Photochemical Reactions of Di(naphthyl-1-methyl)mercury in Various Solvents
V. L. Ivanov, V. A. Roznyatovskii, Yu. A. Ustyiniuk, and A. L. Buchachenko 132
-

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

- An Electron Diffusion Model of the Space–Time Distribution of Radicals in a Multibubble Cavitation Field
M. A. Margulis 135
- The Influence of Structural Factors on the Gas-Sensitive Properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$
M. I. Ivanovskaya, D. A. Kotikov, and D. R. Orlik 141
-

SHORT COMMUNICATIONS

- On Surface Tension Theory of Salt Melts
M. A. Kobelev and N. K. Tkachev 148
- Standard Thermodynamic Properties of Nitrobenzene in the Ideal Gas State
O. V. Dorofeeva and N. F. Moiseeva 151
- Enthalpy of Formation for Natural Paulingite Zeolite
L. P. Ogorodova, L. V. Mel'chakova, and I. A. Kiseleva 154
- Catalytic Properties of a Copper-Carbon System Formed by Explosive Decomposition of Copper Acetylide
Yu. N. Zhitnev, E. A. Tveritinova, and V. V. Lunin 157
-

- Author Index, Volume 81, 2007 161
- Contents, Volume 81, 2007 173
-
-

УДК 620.181

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ЖИДКОСТЬ–ПАР

© 2008 г. Ю. А. Писаренко

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

E-mail: pisarenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.11.2006 г.

Приведен обзор существующих и представлена новая форма правила азеотропии, применимая к диаграммам дистилляции (реакционной дистилляции) и их фрагментам, представляющим собою симплицальные комплексы произвольной размерности.

Диаграммы фазового равновесия жидкость–пар отражают фундаментальные физико-химические свойства гетерогенной системы и являются основой для разработки технологии разделения многокомпонентных смесей, в том числе и с химическим взаимодействием образующих их веществ [1–4]. Данные диаграммы в геометрическом виде представляют взаимосвязь между составом и свойством парожидкостной системы. Свойства эти могут быть скалярными (температура, давление и др.) или векторными (например, градиент температуры, составы сосуществующих равновесных фаз). В последнем случае в области диаграммы возникает векторное поле нод, направленных отрезков, соединяющих указанные равновесные составы.

Векторное поле нод является одновременно полем фазовых скоростей динамической системы, описывающей процесс равновесного открытого испарения [5]. Таким образом, диаграмме парожидкостного равновесия может быть поставлена в соответствие диаграмма процесса равновесного открытого испарения. В отсутствие химических превращений фазовое пространство процесса открытого испарения (при T или $p = \text{const}$) представляет собой концентрационный симплекс, а при наличии мгновенных химических реакций – многообразии химического равновесия. Его структура, как правило, более сложна, в общем случае это – симплицальный комплекс. Симплицальными комплексами могут быть также фрагменты диаграмм дистилляции многокомпонентных смесей, соответствующие разделяющим многообразиям [6]. Указанные фрагменты образуют замкнутое множество траекторий и, с геометрической точки зрения, представляют криволинейные полиэдры (далее исходные полиэдры), элементы которых будем называть клетками. Очевидно, клетки имеют размерность от нуля (вершины полиэдра) до n (сам рассматриваемый полиэдр без границы), где n – размерность исходного полиэдра.

Специфические особенности фазовых диаграмм могут быть установлены при исследовании закономерностей процесса равновесного открытого испарения, представленных фазовым портретом последнего. В свою очередь, фазовый портрет динамической системы характеризуется числом, типом и взаимным расположением особых точек. Особыми точками динамических систем равновесного открытого испарения, в том числе и с мгновенными химическими реакциями, являются чистые вещества, фракции азеотропного состава или хемиазеотропы. Указанным особым точкам соответствуют действительные характеристические корни и поэтому они могут быть либо седлами, либо узлами [5, 7, 8].

В работе [9] показано, что расположение траекторий рассматриваемых процессов в окрестности особой точки отвечает определенной симметрии, поскольку в соответствии с теоремой Жарова: для особых точек, реализуемых в процессах равновесного открытого испарения $\forall i: \text{Im} \lambda_i = 0$ (см. рис. 1).

Так, для особой точки типа топологического узла симметрия является непрерывной. Это означает, что полная окрестность узла может быть получена повторением любого малого ее сектора. В отличие от узла, окрестность седловой особой точки содержит конечное число секторов с гиперболическим ходом траекторий, поэтому данная окрестность характеризуется дискретной симметрией. Полная окрестность невырожденной седловой особой точки, расположенной в n -мерном пространстве содержит 2^n секторов с гиперболическим ходом траекторий [10].

Правило азеотропии определяет связь между особыми точками векторного поля, заданного на диаграмме (на исходном полиэдре), и ее топологическими свойствами. Впервые подобная взаимосвязь была установлена для особых точек векторных полей, заданных на двумерных замкнутых многообразиях различного рода, в последней четверти XIX в. А. Пуанкаре [11]:

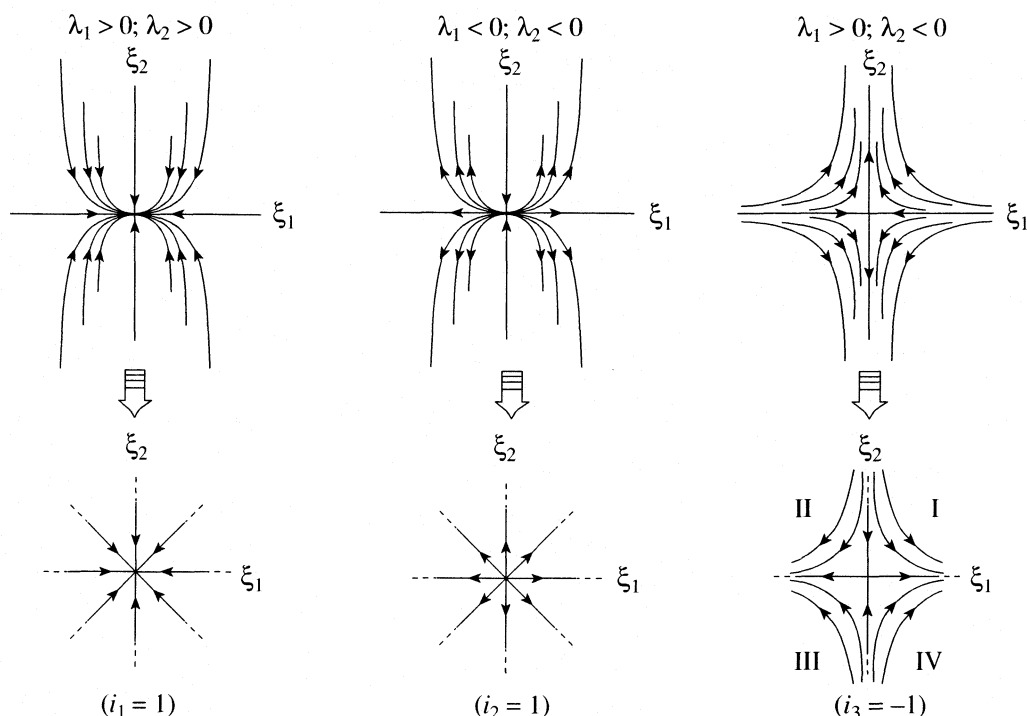


Рис. 1. Структура окрестностей особых точек различного топологического типа; $i_1 = 1$ (устойчивый узел), $i_2 = 1$ (неустойчивый узел), $i_3 = -1$ (седло); сверху – геометрическая структура, внизу – топологическая.

$$N + F - C = 2 - 2P, \quad (1)$$

где N , C и F – число особых точек типа узел, седло и фокус соответственно, расположенных на замкнутой двумерной поверхности; P – род поверхности (число сквозных отверстий в ней).

В основе данного соотношения лежит понятие индекса особой точки векторного поля, введенное Кронекером [12, 13]. В невырожденной особой точке q векторного поля ξ^α , заданного в пространстве R^n , определены матрица $a_{\beta}^{\alpha} = (\partial \xi^{\alpha} / \partial x^{\beta})_q$ и ее собственные (или характеристические) числа $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, где (x^1, \dots, x^n) – локальные координаты, а (ξ^1, \dots, ξ^n) – компоненты векторного поля в этих координатах. Если k характеристических чисел имеют положительную действительную часть, а остальные $(n - k)$ – отрицательную, то индекс особой точки может быть вычислен по формуле [14]

$$i_q = (-1)^{n-k}. \quad (2)$$

В соответствии с формулой (2), индекс особой точки типа узел и фокус в двумерном пространстве $+1$, а седловой -1 (см. рис. 1). Очевидно, левая часть уравнения (1) представляет собой алгебраическую сумму индексов особых точек, расположенных на рассматриваемой двумерной поверхности, правая же его часть равна характеристике Эйлера указанной поверхности.

В дальнейшем отмеченная взаимосвязь была распространена Х. Хопфом на замкнутые многооб-

разия более высокой размерности и получила название теоремы Пуанкаре–Хопфа [13]: “Если v – гладкое векторное поле с изолированными особенностями, заданное на замкнутом ориентируемом и дифференцируемом многообразии M^n , то сумма индексов v равна характеристике Эйлера M^n ”:

$$\sum_q n_q i_q = \chi(M^n), \quad (3)$$

где i_q – индекс особой точки, расположенной на замкнутом ориентированном многообразии M^n ; n_q – число особых точек с индексом i_q ; χ – характеристика Эйлера замкнутого многообразия M^n . Выражение (3) фактически представляет собою уравнение баланса индексов особых точек. Оно устанавливает взаимосвязь между числами разнотипных особых точек векторного поля на замкнутой поверхности.

Однако для выявления подобной взаимосвязи в отношении особых точек рассматриваемой диаграммы невозможно непосредственно воспользоваться сформулированной выше теоремой Пуанкаре–Хопфа, поскольку исходный полиэдр, представляя собой замкнутое множество, в то же время не является замкнутым многообразием [15] – он относится к классу многообразий с краем. Помимо этого, особые точки, расположенные на граничных клетках, не имеют окрестности в n -мерном пространстве (см. рис. 2).

При склейке замкнутой поверхности образование n -мерной окрестности у граничной особой

точки происходит за счет присоединения к изначально существующим дополнительным секторам, содержащимся в полиэдрах, примыкающих к рассматриваемой особой точке (см. рис. 3).

Таким образом, структура указанной окрестности зависит от количества исходных полиэдров, участвующих в образовании замкнутой поверхности и от порядка отождествления их границ, что в совокупности определяет индекс особой точки. Отсюда также следует, что при различном порядке выклеивания одной и той же особой точки исходного полиэдра могут соответствовать особые точки замкнутого многообразия, имеющие различные индексы. При этом следует иметь в виду, что “сконструированные” таким образом особые точки, обладающие окрестностью в R^n , являются искусственными образованиями и используются лишь в качестве промежуточных объектов для выявления взаимосвязи между реальными особыми точками исходного полиэдра.

Ранее отмечено, что окрестности узловой особой точки свойственна непрерывная симметрия, поэтому полная окрестность может быть восстановлена (доопределена) из произвольного числа секторов склеиванием (отождествлением) их границ. Таким образом, окрестность узловой особой точки воспроизводится полностью при отождествлении границ произвольного числа примыкающих к ней полиэдров. Проблема дополнения окрестности седловых особых точек имеет принципиальное отличие. Поэтому рассмотрим ее подробнее.

Известно (см. выше), что окрестность простой особой точки (седловой), расположенной в n -мерном пространстве, включает 2^n секторов, назовем такую окрестность полной. Если число секторов, примыкающих к особой точке, превосходит 2^n , то характеризуем ее как особую точку с избыточным числом секторов, в противном случае – с дефицитом секторов. Естественно, что в каждом из последних двух случаев особая точка по отношению к замкнутому многообразию выступает в качестве сложной.

Отметим, что порядок доопределения окрестности граничной особой точки может быть естественным. В этом случае полагают, что векторное поле фазовых скоростей процесса (в нашем случае векторное поле нод) в рассматриваемой точке дифференцируемо¹. Тогда окрестность особой точки может быть дополнена, исходя из свойственной ей симметрии² [16], причем в качестве повторяющегося

¹ Наличие полной производной в особой точке позволяет распространить некоторые свойства фазовых скоростей за пределы области их определения – в прилегающую к концентрационному симплексу область отрицательных концентраций.

² Простая внутренняя особая точка n -мерного многообразия содержит 2^n секторов с топологически идентичным ходом траекторий.

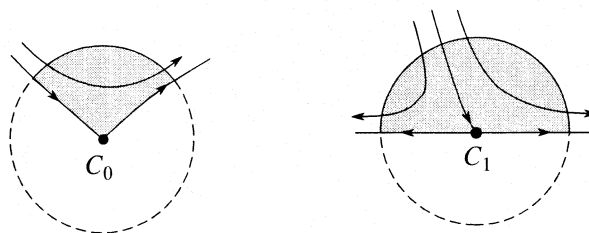


Рис. 2. Граничные особые точки C_0 и C_1 : пунктирной линией выделена недостающая часть окрестности особой точки в R^2 .

элемента (элемента симметрии) выступает набор секторов, примыкающий к особой точке в пределах исходного полиэдра (см. рис. 3, случай б). Доопределенная таким образом структура окрестности граничной особой точки является своего рода лекалом, определяющим порядок склейки замкнутой поверхности из исходных полиэдров. В результате склейки происходит симметричное распространение векторного поля, первоначально заданного на них, на всю замкнутую поверхность. Именно по такой схеме осуществлено построение Θ -многообразия при выводе правила азеотропии в формах Гурикова и Жарова [10, 17, 18].

Альтернативный способ доопределения окрестности граничной (k -мерная граница) особой точки предполагает дополнение ее секторами, аналогичными примыкающим к ней в пределах исходного полиэдра так, что при переходе к замкнутой поверхности совокупное их число отличается от 2^n (см. рис. 3, случаи а, в). Поскольку указанные сектора идентичны, то для построения замкнутой поверхности в качестве базовых элементов также могут быть использованы исходные полиэдры. Например, дефицит секторов в окрестностях особых точек, расположенных на замкнутой поверхности, может иметь место, если последняя образована путем отождествления одноименных границ двух исходных полиэдров (см. далее вывод правила азеотропии в форме Серафимова). Следует отметить, что при данном подходе индекс особой точки, расположенной на замкнутом многообразии, может не соответствовать ее же индексу при естественном доопределении окрестности.

Наряду с описанными выше двумя способами доопределения окрестности особой точки, возможен еще и третий. Суть его состоит в том, что, как и во втором способе, результирующее число секторов, представленное в окрестности особой точки, расположенной на замкнутом n -мерном многообразии, не ограничено каким-либо числом. Помимо этого, ход траекторий в добавляемых секторах может не соответствовать их ходу в секторах, принадлежащих исходному полиэдру. Ясно, что при этом для построения замкнутой поверхности помимо исходных полиэдров могут быть использованы полиэдры, отличные от них. Необходимо только, чтобы

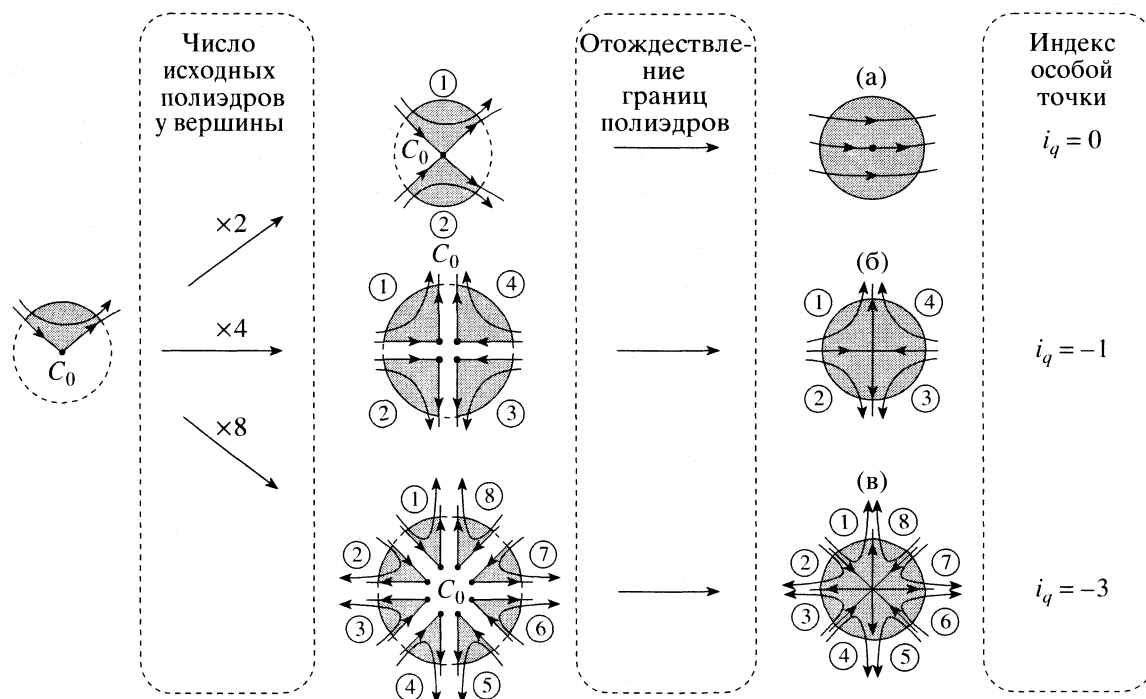


Рис. 3. Различные способы доопределения окрестности особой точки C_0 в R^2 .

они имели ту же размерность, что и исходные, и чтобы ориентация векторного поля на отождествляемых граничных элементах указанных фигур была одинаковой. В данной работе мы укажем лишь возможность подобного способа доопределения окрестности, но использовать его не будем, ограничившись рассмотрением первых двух.

В каждом из описанных выше способов доопределения окрестности особых точек фактически рассматривается замена векторного поля нод, заданного лишь в пределах диаграммы, новым векторным полем, которое определено как на самой диаграмме, так и вне ее – на сконструированной из набора диаграмм замкнутой поверхности. В отношении введенного таким образом векторного поля должны быть выполнены следующие условия: 1) векторное поле является гладким; 2) существует однозначная взаимосвязь между особыми точками рассматриваемых векторных полей.

В совокупности перечисленные условия позволяют закономерности, установленные для особых точек вновь введенного векторного поля, распространить на векторное поле нод и сформулировать их в виде правила азеотропии. Впервые прием, состоящий в замене исходного векторного поля с целью распространения области его определения на все замкнутое многообразие использован в работе [17], которая, как справедливо отмечено в [5], явилась основополагающей в области исследования нелокальных закономерностей фазовых диаграмм процесса равновесной дистилляции. Далее мы увидим, что порядок склейки за-

мкнутого многообразия из исходных полиэдров влияет на соотношение между различными типами особых точек, в свою очередь, приводя к появлению различных форм правила азеотропии.

Впервые задача построения замкнутого многообразия для исходного полиэдра (треугольной диаграммы) была поставлена и решена Ю.В. Гуриковым [17]. Построение, предложенное им, состояло в отождествлении (склеивке) одноименных границ некоторого набора исходных полиэдров, при этом окрестности особых точек исходного полиэдра, расположенные внутри граничных клеток, приобретали дополнительные сектора; количество особых точек на замкнутой поверхности в общем случае превышало их число в отдельном исходном полиэдре.

Очевидно, значение коэффициента β_k , определяющего повторяемость особой точки (k -мерной клетки) при переходе от исходного полиэдра к замкнутому многообразию Σ , зависит от числа полиэдров, используемых для построения замкнутого многообразия, а также от валентности граничных клеток получаемой фигуры, т.е. от количества исходных полиэдров, для которых рассматриваемая граничная клетка является общей. Таким образом, соотношение между особыми точками исходного полиэдра и расположенными на замкнутом многообразии может быть представлено в виде:

$$U_{\Sigma}^{i_q} = \sum_{k=0}^n \beta_k U_k^{i_q}, \quad (4)$$

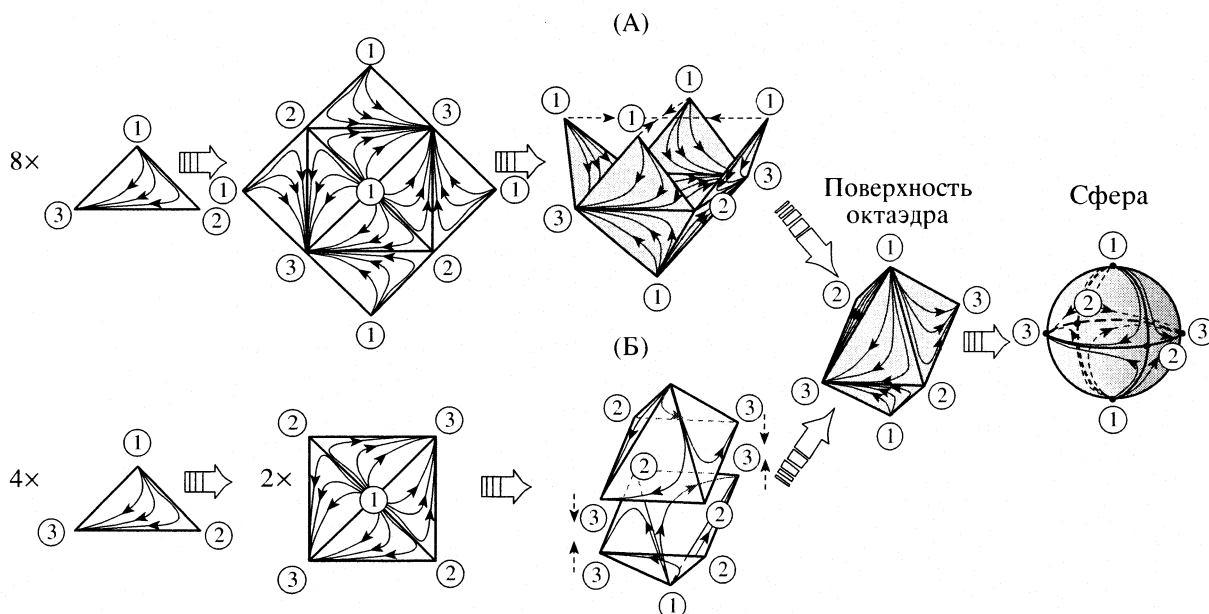


Рис. 4. Построение замкнутой поверхности из полиэдров симплициального типа; А – способ склейки по Гурикову, Б – по Жарову.

где $U_{\Sigma}^{i_q}$ – число особых точек замкнутого многообразия Σ с индексом i_q ; $U_k^{i_q}$ – число особых точек исходного полиэдра, обладающих полной окрестностью в пределах k -мерной клетки и приобретающих индекс i_q после достройки их окрестности в n -мерном пространстве; n – размерность исходного полиэдра.

Алгебраическая сумма индексов особых точек, расположенных на замкнутом многообразии Σ , может быть выражена соотношением

$$S_{\Sigma} = \sum_q i_q U_{\Sigma}^{i_q} = \sum_q \sum_{k=0}^n \beta_k i_q U_k^{i_q} = \sum_{k=0}^n \beta_k \sum_q i_q U_k^{i_q}. \quad (5)$$

Выражение (5) представляет общую форму записи алгебраической суммы индексов особых точек различного типа, находящихся на замкнутой поверхности Σ , полученной в результате отождествления одноименных границ исходных полиэдров. При этом присутствующие в (5) особые точки могут быть как простыми, так и сложными и иметь различные индексы.

В частности, для диаграмм равновесной дистилляции (реакционной дистилляции) и их фрагментов, заполненных пучками траекторий, допустимы лишь узловые (N) и седловые (C) особые точки (см. выше). Если ограничиться простыми особыми точками, то величина индекса, в соответствии с (5), для них составит +1 или -1. В этом случае

$$i_q U_k^{i_q} = \begin{cases} N_k^+ + C_k^+ & \text{при } i_q = +1, \\ -N_k^- - C_k^- & \text{при } i_q = -1. \end{cases} \quad (6)$$

С учетом (6) выражение для алгебраической суммы индексов принимает вид:

$$S_{\Sigma} = \sum_{k=0}^n \beta_k (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-). \quad (7)$$

Характер симметрии, свойственный особой точке, определяет порядок построения замкнутой поверхности из исходных полиэдров, представляющих диаграммы дистилляции (реакционной дистилляции) или фрагменты указанных диаграмм, состоящие из замкнутого множества траекторий. Замкнутая n -мерная поверхность, полученная в результате отождествления соответствующих границ исходных полиэдров, на которой каждая особая точка приобретает полную окрестность, называется Θ -многообразием [10].

В настоящее время известны два способа склейки замкнутой поверхности из исходных полиэдров симплициального типа. Первый, предложенный Ю.В. Гуриковым [17], предполагает построение геометрической фигуры посредством серии зеркальных отображений полиэдра относительно его границ и последующее отождествление (склейку) соответствующих граничных элементов полученного многоугольника (см. рис. 4). В отношении полученной замкнутой поверхности автор использует теорему А. Пуанкаре (аналог теоремы Пуанкаре–Хопфа для двумерных многообразий) [11]. При этом уравнение баланса индексов особых точек,

следующее из указанной теоремы, Ю.В. Гуриков отдельно не рассматривает, а сразу дополняет его равенством

$$N_0 + C_0 = 3, \quad (8)$$

“...выражающим то тривиальное обстоятельство, что треугольник имеет три вершины...” [17]. В результате получает правило азеотропии в виде

$$2N_2 + N_1 + N_0 = 2C_3 + C_2 + 2, \quad (9)$$

которое известно в настоящее время как форма Гурикова. Отметим, что уравнение баланса индексов особых точек, неявно использованное Ю.В. Гуриковым при выводе (9), и уравнение (8) являются независимыми, если в качестве переменных рассматривать числа особых точек различного типа ($N_0, C_0, N_1, C_1, N_2, C_2$). В силу этого независимы также уравнение баланса индексов, следующее из теоремы А. Пуанкаре, и уравнение (9), выражающее правило азеотропии в форме Гурикова. Подчеркнем, что форма Гурикова (9) получена для треугольных диаграмм.

Попытка обобщить ее на диаграммы большей размерности автором не предпринималась. Последнее, как мы покажем далее, стало возможным после распространения процедуры построения Θ -многообразий на симплициальные диаграммы более высоких размерностей [10, 18].

Форма правила азеотропии, впервые полученная Гуриковым для тройных смесей, была воспроизведена через 20 лет в работах [19, 20]. Помимо известного уравнения Гурикова в [17] представлена его модификация, включающая сложные особые точки. Однако и в этом вопросе работа [19] содержит лишь частный случай общих правил азеотропии [21, 22], которые предполагают наличие различных типов особых точек, в том числе и сложных, распространенных на многокомпонентные гетерогенные системы. Кроме того, вопреки утверждению автора [19], некоторые из рассмотренных им сложных особых точек (S_1^* и NC_1) не отвечают условию равенства нулю лишь одного из характеристических корней. На самом деле допустимы типы сложных особых точек в случае процессов дистилляции (реакционной дистилляции) определяются правилами сопряжения особых точек и являются предметом теории тангенциальной азеотропии [5].

Впоследствии В.Т. Жаров [18] предложил несколько изменить последовательность построения замкнутой поверхности, описанную в [17], проведя отождествление одноименных границ двух геометрических фигур, которые в работе [9] названы розетками. Каждая из них получена в результате серии зеркальных отображений исходного полиэдра относительно $(n - 1)$ -мерных гра-

ней, примыкающих к одной из вершин, для придания последней полной окрестности (см. рис. 4).

Описанное изменение процедуры построения Θ -многообразия позволило распространить ее на многомерные случаи. Полученная при этом замкнутая поверхность гомеоморфна n -мерной сфере, а особые точки, расположенные на ней, имеют полную окрестность. Таким образом, она представляет собой Θ -многообразие. В [18] показано, что при склейке каждая особая точка исходного полиэдра повторяется на замкнутой поверхности. Число повторений определяется размерностью клетки k , в которой указанная особая точка имеет полную окрестность и составляет $\beta_k = 2^{k+1}$.

Используя теорему Пуанкаре–Хопфа, автор работы [18] получает уравнение баланса индексов особых точек в виде

$$\sum_{k=0}^n 2^{k+1} (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) = \chi(S^n) = (-1)^n + 1, \quad (10)$$

где n – размерность исходного симплициального полиэдра (поскольку он представляет собою концентрический симплекс, то для c -компонентной смеси $n = c - 1$); k – размерность клетки, в которой особые точки $N_k^\pm(C_k^\pm)$ имеют полную окрестность; $N_k^+(C_k^+)$ и $N_k^-(C_k^-)$ – особые точки типа “узел” и “седло” с индексами Пуанкаре $+1$ и -1 соответственно; $\chi(S^n)$ – характеристика Эйлера n -мерной сферы S^n .

Уравнение (10) принято называть правилом азеотропии в форме Жарова. Как указано выше, оно представляет собою в “чистом виде” баланс индексов особых точек, вытекающий из теоремы Пуанкаре–Хопфа. Поскольку в отличие от формы Гурикова при выводе уравнения (10) соотношение между числами особых точек, расположенных в вершинах симплициальной диаграммы, не использовано, то обе указанные формы, несмотря на существование один и тот же способ построения Θ -многообразия, являются независимыми.

Отметим, что автор работы [17] доказал справедливость правила азеотропии для трехмерных симплициальных диаграмм и привел его общий вид для диаграмм произвольной размерности (см. (10)).

Обоснование приведенной выше формы правила азеотропии для размерности исходного полиэдра $n > 3$ выполнено много позднее [10].

Покажем, что, воспользовавшись уравнением (10), легко получить обобщение уравнения Гурикова для n -мерных симплициальных полиэдров. Для этого достаточно дополнить (10) уравнением,

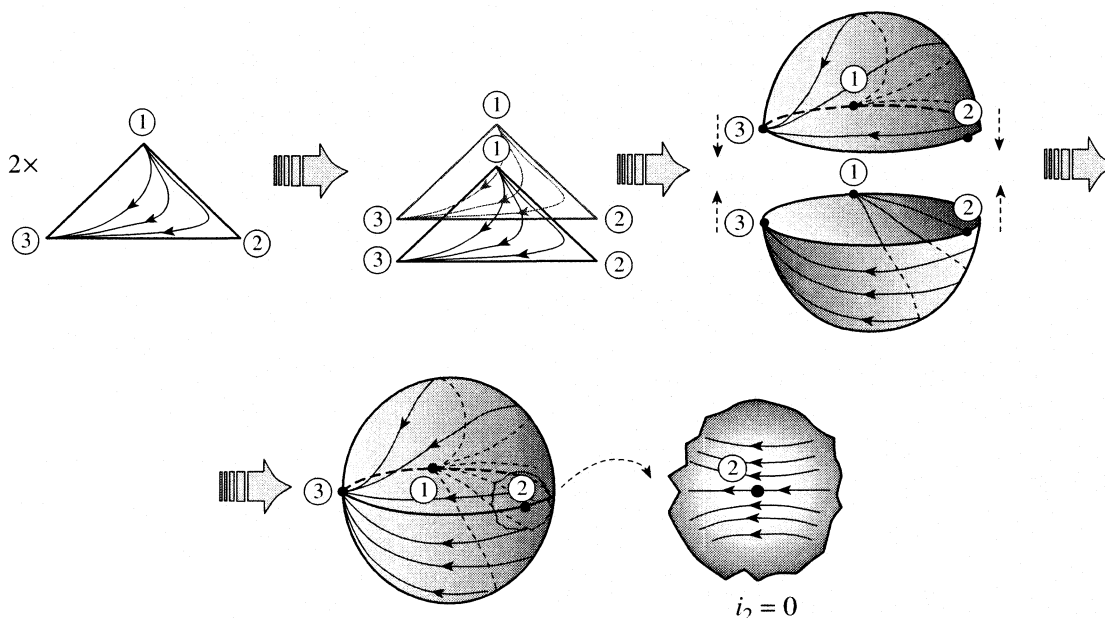


Рис. 5. Построение замкнутой поверхности посредством склейки диэдра по Серафимову.

выражающим взаимосвязь между числами разнотипных особых точек в вершинах полиэдра

$$N_0^+ + C_0^+ + N_0^- + C_0^- = n + 1. \quad (11)$$

Так как полиэдр представляет собой симплекс, то число его вершин равно $n + 1$. Умножим на 2 правую и левую части уравнения (11) и прибавим полученное уравнение к уравнению (10), в результате получим

$$\sum_{k=1}^n 2^{k+1} (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) + 4(N_0^+ + C_0^+) = (-1)^n + 2(n + 1) + 1. \quad (12)$$

Уравнение (12) представляет собой искомое обобщение уравнения Гурикова. Если рассматриваемая симплицальная диаграмма имеет нечетную размерность, то правая часть уравнения (12) равна $2(n + 1)$, если же размерность ее четна, то $2(n + 2)$. Так же, как и в случае двумерных диаграмм, при более высокой их размерности уравнения (10) и (12) остаются независимыми.

Способ построения замкнутой поверхности из исходных полиэдров, альтернативный описанному выше, был предложен в конце 60-х годов [23, 24]. Он сводится к отождествлению (склейке) двух зеркально симметричных n -мерных исходных полиэдров вдоль их границы (рис. 5).

Как видно из процедуры построения, при переходе от исходного полиэдра к замкнутой поверхности происходит удвоение числа его внутренних особых точек $N_n^\pm (C_n^\pm)$, число же граничных осо-

бых точек $N_\Gamma^\pm (C_\Gamma^\pm)$ остается неизменным. Вместе с тем число секторов в окрестностях граничных особых точек удваивается. При этом каждая из указанных особых точек, расположенная внутри граничной клетки размерности $n - 1$ приобретает полную окрестность, содержащую 2^n секторов. Число секторов в окрестностях седловых особых точек, расположенных внутри граничных клеток более низкой размерности, остается неполным. Поэтому некоторые из указанных особых точек выступают как сложные, и их индекс может быть равным нулю (особая точка ② на рис. 5). В связи с этим автор работы [25] отмечает, что "...одна и та же особая точка, расположенная на граничном элементе размерности $n - 2$, может выступать в двух соседних элементах размерности $n - 1$ как особая точка, имеющая индекс Пуанкаре разного знака, т.е. являющаяся сложной особой точкой, индекс Пуанкаре которой равен нулю".

Полученная в результате склейки замкнутая поверхность также гомеоморфна n -мерной сфере, и поэтому, приравнивая алгебраическую сумму индексов особых точек, расположенных на ней, ее характеристике Эйлера, получим

$$2(N_n^+ + C_n^+ - N_n^- - C_n^-) + N_\Gamma^+ + C_\Gamma^+ - N_\Gamma^- - C_\Gamma^- = \chi(S^n) = (-1)^n + 1. \quad (13)$$

Данная форма правила азеотропии установлена Л.А. Серафимовым [24]. В левой части уравнения (13) в качестве граничных присутствуют особые точки, имеющие ненулевой индекс относительно

граничной поверхности концентрационного симплекса. Таким образом, в силу специфики склейки замкнутой поверхности часть особых точек исходного концентрационного симплекса приобретает нулевой индекс на ней и в явном виде отсутствует в уравнении (13). По этой причине уравнение (13) обычно дополняют уравнением [25]

$$N_{\Gamma}^{+} + C_{\Gamma}^{+} + N_{\Gamma}^{-} + C_{\Gamma}^{-} = M_{\Gamma} - M_{\Gamma}^0, \quad (14)$$

где M_{Γ} – общее число особых точек, расположенных на граничных элементах концентрационного симплекса; M_{Γ}^0 – та их часть, которая имеет нулевой индекс на построенной замкнутой поверхности.

Несмотря на то, что в уравнении (14) особые точки с нулевыми индексами относительно поверхности диэдра по-прежнему отсутствуют в явном виде, данное уравнение позволяет связать их общее число с количеством граничных особых точек, имеющих индекс, отличный от нуля. Уравнение (14), представляя собой дополнительную связь между числами разнотипных особых точек, одновременно включает дополнительные переменные: помимо N_{Γ}^{+} , C_{Γ}^{+} , N_{Γ}^{-} , C_{Γ}^{-} , содержащихся в уравнении (13), появляются две новые M_{Γ} и M_{Γ}^0 . Указанное обстоятельство, по-видимому, не увеличивает степени определенности в случае прогноза особых точек диаграмм дистилляции (реакционной дистилляции).

Отметим, что формы правила азеотропии (Гурикова, Жарова и Серафимова) изначально получены для дистилляционных диаграмм симплицеального типа. В то же время порядок вывода указанных форм показывает, что они могут быть распространены и на некоторые общие случаи. Так, по мнению автора работы [25], правило азеотропии в форме Жарова "...в случае четного числа компонентов в исследуемой смеси описывает ситуацию как в многомерных симплексах, так и в комплексах типа многомерных кубов, сложных призм и т.д." Происходит это вследствие того, что Θ -многообразия для них имеет нечетную размерность, и поэтому соответствующая ему характеристика Эйлера равна нулю [12], следовательно, равна нулю и алгебраическая сумма индексов расположенных на нем особых точек. Именно такой результат получим, когда в уравнении (10) n становится нечетным. Однако необходимо учитывать, что выражение, составляющее правую часть уравнения (10), перестает быть характеристикой Эйлера соответствующего Θ -многообразия как только от

исходного полиэдра типа симплекса переходят к симплицеальному комплексу. Поэтому уравнение (10) в описанном случае теряет свой смысл и выполнено лишь формально.

В самом деле, если размерность исходного полиэдра четна, и он представляет собой симплицеальный комплекс, выражение для расчета характеристики Эйлера Θ -многообразия в общем случае отличается от правой части уравнения (10), и данное уравнение дает неверные результаты [25]. Отметим, что наряду с изменением выражения для расчета характеристики Эйлера Θ -многообразия, при переходе к симплицеальным комплексам в принципе может изменяться также и вид алгебраической суммы индексов особых точек, т.е. левая часть уравнения (10). Поэтому вопрос об условиях использования уравнения (10) в отношении симплицеальных комплексов требует дополнительного рассмотрения. Вместе с тем, правило азеотропии в форме Серафимова "...применимо для любой конфигурации и любой размерности концентрационных пространств, являясь инвариантным относительно этих показателей." Однако недостаток его, по нашему мнению, состоит в том, что, как отмечено выше, некоторые особые точки исходного полиэдра вследствие особенностей построения замкнутой поверхности могут отсутствовать в явном виде в выражении (13) в силу того, что они приобретают на ней нулевой индекс.

Отмеченные соображения не позволяют использовать рассмотренные формы правила азеотропии для вывода соотношений, содержащих в явном виде все особые точки, представленные на диаграммах дистилляции (реакционной дистилляции) или их фрагментах, когда последние имеют структуру симплицеальных комплексов произвольной размерности. Данное обстоятельство стимулировало проведение работ, распространяющих форму Жарова на диаграммы типа симплицеальных комплексов, поскольку именно эта форма правила азеотропии лишена отмеченного недостатка.

В работе [26] приведена форма правила азеотропии для случая, когда исходный полиэдр представляет собой четырехугольник либо двумерный многоугольник с числом вершин M_0 . Действуя в соответствии с алгоритмом, предложенным Ю.В. Гуриковым [17], авторы показали, что замкнутое многообразие, образованное путем зеркального отображения исходного четырехугольного полиэдра относительно его сторон с последующим отождествлением соответствующих границ полученной фигуры, гомеоморфно тору T^2 . При этом каждая особая точка, расположенная на указанной поверхности, имеет полную окрестность (содержит полный набор секторов), и таким образом, поверхность представляет собой Θ -многообразие. Число и тип особых точек, расположенных на нем, определяется характеристикой Эйлера по-

верхности тора. Однако в дальнейшем авторы работы [26] отказались от распространения алгоритма построения Θ -многообразия на двумерные полиэдры (многоугольники) с большим числом вершин. Вместо этого для вывода искомого соотношения между особыми точками они воспользовались правилом азеотропии в форме Серафимова³

$$N_0 + N_1 + 2N_2 = 2C_2 + C_1 + 2, \quad (15)$$

дополнив его соотношением между количеством вершин исходного двумерного полиэдра M_0 и числом особых точек типа N_0 и C_0 , расположенных в указанных вершинах,

$$M_0 = C_0 + N_0. \quad (16)$$

Следствием уравнений (15) и (16) является соотношение

$$8(N_2 - C_2) + 4(N_1 - C_1) + 2(N_0 - C_0) = 2(4 - M_0). \quad (17)$$

Вместе с тем в работе [26] отмечено, что для двумерных исходных полиэдров правую часть уравнения (17) можно трактовать как характеристику Эйлера замкнутых поверхностей определенного рода. Построение подобной поверхности, представляющей собой Θ -многообразие, выполнено авторами [26] для четырехугольного полиэдра. Справедливость их замечания подтверждена в работе [9], где предложен алгоритм склеивания Θ -многообразия из двумерных исходных полиэдров (M_0 -угольников) с произвольным числом вершин (см. рис. 6), установлены коэффициенты повторяемости на Θ -многообразии его клеток различной размерности. Обосновано соотношение $P = M_0 - 3$, устанавливающее взаимосвязь между родом Θ -многообразия и числом вершин исходного M_0 -угольника. Соотношение (17) при этом приобретает вид

$$8(N_2 - C_2) + 4(N_1 - C_1) + 2(N_0 - C_0) = 2(1 - P). \quad (18)$$

³К граничным особым точкам в данном случае относятся: $N_{\Gamma}^{\pm} = \{N_0^{\pm}, N_1^{\pm}\}$ и $C_{\Gamma}^{\pm} = \{C_0^{\pm}, C_1^{\pm}\}$. При записи уравнения (15) учтено, что все узлы исходного полиэдра, вне зависимости от того, какова размерность содержащих их клеток, на двумерном Θ -многообразии приобретают индекс +1, так как два характеристических корня, им соответствующие, имеют одинаковые знаки (см. (2)). Вследствие этого на Θ -многообразии отсутствуют особые точки типа: N_0^{-} , N_1^{-} и N_2^{-} , поэтому $N_0 = N_0^{+}$, $N_1 = N_1^{+}$ и $N_2 = N_2^{+}$. Аналогично все седловые точки исходного полиэдра на двумерном Θ -многообразии приобретают индекс -1, что указывает на отсутствие на нем точек C_0^{+} , C_1^{+} и C_2^{+} , поэтому $C_0 = C_0^{-}$, $C_1 = C_1^{-}$ и $C_2 = C_2^{-}$.

Показано, что коэффициенты повторяемости особых точек полностью соответствуют таковым в уравнении Жарова. Кроме того, учет соотношения (16) обеспечивает присутствие в итоговом уравнении (18) всех особых точек исходного двумерного полиэдра в явном виде. По этой причине соотношение (18) следует рассматривать как форму правила азеотропии Жарова, распространенную на диаграммы (или фрагменты диаграмм), представляющие двумерные симплициальные комплексы.

Форма правила азеотропии, установленная в работе [26], для двумерного симплициального комплекса типа четырехугольника, распространена в работе [27] на симплициальные комплексы, являющиеся многомерными аналогами куба. Построение замкнутой поверхности проводят на примере исходного полиэдра, представляющего собою трехмерный куб. Посредством зеркального отображения исходного полиэдра относительно граней, примыкающих к одной из вершин, получают геометрическую фигуру, названную авторами [27] фундаментальным кубом.

По существу фундаментальный куб – это розетка [9], склеенная из исходных полиэдров. Для построения Θ -многообразия производят отождествление одноименных граней (граней, содержащих одинаковые вершины) фундаментального куба, в результате получают трехмерный тор T^3 . Несмотря на то, что в самой работе процедура отождествления одноименных граней подробно не описана, ее можно представить геометрически. Так, рисунок 7 иллюстрирует последовательность склейки Θ -многообразия из исходных полиэдров (трехмерных кубов). Отличие состоит в том, что для склейки замкнутой поверхности используют не один, как в это было в [27], а два фундаментальных куба, что не влияет на конечный результат. На заключительном этапе производят отождествление внутренней и внешней поверхности полого тора, в результате получают T^3 . Учет коэффициентов повторяемости клеток исходного полиэдра, определяемых процедурой склейки из них трехмерной поверхности T^3 , а также того факта, что характеристика Эйлера последней равна нулю, дает искомое соотношение между особыми точками, представленными в исходном полиэдре (трехмерном кубе):

$$(N_0^{+} + C_0^{+} - N_0^{-} - C_0^{-}) + 2(N_1^{+} + C_1^{+} - N_1^{-} - C_1^{-}) + 4(N_2^{+} + C_2^{+} - N_2^{-} - C_2^{-}) + 8(N_3^{+} + C_3^{+} - N_3^{-} - C_3^{-}) = 0. \quad (19)$$

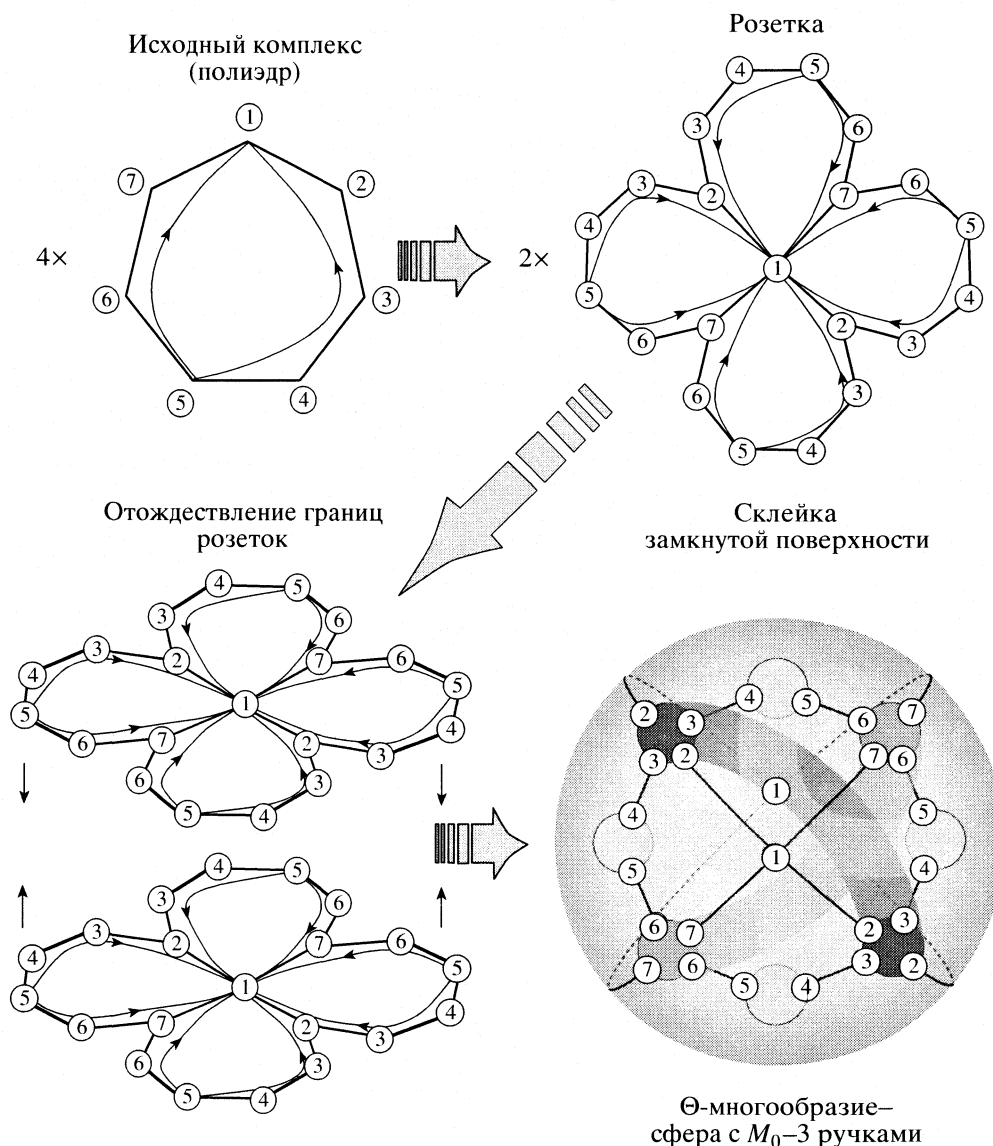


Рис. 6. Порядок построения Θ -многообразия для двумерных многоугольников; отождествляемые ребра розетки: 3–4 и 5–6.

Сопоставляя (19) с уравнением, полученным ранее [26] для квадрата (двумерного куба)⁴:

$$(N_0^+ + C_0^+ - N_0^- - C_0^-) + 2(N_1^+ + C_1^+ - N_1^- - C_1^-) + 4(N_2^+ + C_2^+ - N_2^- - C_2^-) = 0, \quad (20)$$

авторы [27] делают вывод о независимости коэффициентов повторяемости клеток фиксированной размерности от числа измерений исходного полиэдра. Исходя из справедливости данного вывода и

⁴Несмотря на то, что особые точки типа N_k^- и C_k^+ отсутствуют на двумерном многообразии ($N_k^- = 0$, $C_k^+ = 0$ $\forall k = 0, 1, 2$), они оставлены в уравнении (20) для сохранения его общей формы.

полагая, что описанный выше порядок склейки замкнутой поверхности в случае n -мерных аналогов куба приведет к многомерному тору T^n с нулевой характеристикой Эйлера, авторы получают соотношение, связывающее особые точки, расположенные в пределах диаграммы или ее фрагмента, представляющего n -мерный куб:

$$\sum_{k=0}^n 2^k (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) = 0. \quad (21)$$

В работе [27] также отмечено, что уравнение (21) аналогично уравнению Жарова, записанному для того случая, когда характеристика Эйлера Θ -многообразия равна нулю. Таким образом, несмотря на то, что исходный полиэдр не является симплек-

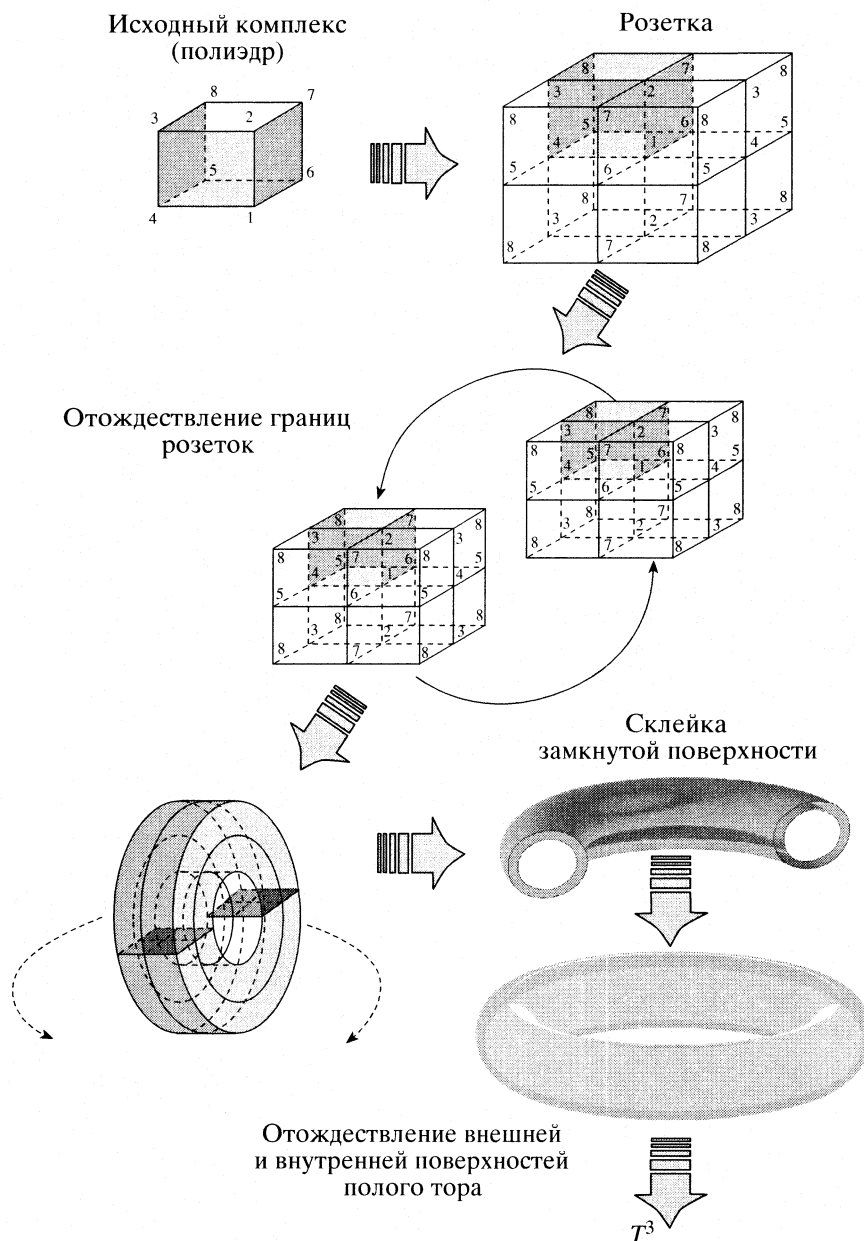


Рис. 7. Построение Θ -многообразия для трехмерного куба.

сом и представляет собою n -мерный куб, алгебраическая сумма индексов особых точек сохраняет прежний вид!

В связи с этим в работе [27] предположили, что уравнение (10), соответствующее форме Жарова, останется справедливым (левая часть его не изменится) и тогда, когда исходный полиэдр представляет собою симплицальный комплекс нечетной размерности, топологически эквивалентный кубу. Результаты расчета алгебраической суммы индексов особых точек, проведенный в работе для трехмерных исходных полиэдров, представляющих собой октаэдр, додекаэдр и икосаэдр, не противоречат принятой гипотезе.

Уравнение (21), отражая правило азеотропии в форме Жарова, включает в явном виде все простые особые точки, присутствующие в исходном полиэдре. Тем же свойством обладает и альтернативная форма правила азеотропии для многомерных аналогов куба, полученная в работе [28]:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{k=0}^{n-2} (2^{n-1} - 2^k)(G_k^+ - G_k^-) - \\
 & - \sum_{k=0}^{n-2} 2^k (G_k^{0+} - G_k^{0-}) = 2^{n-1} [1 + (-1)^{n-2}],
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

где G_k^+ и G_k^- – суммарное число особых точек (узловых и седловых), расположенных в k -мерной клетке и имеющих индекс $+1$ и -1 соответственно; $G_k^{0\pm}$ – число особых точек с нулевым индексом относительно границы многомерного куба (и диэдра) и с отличным от нуля индексом относительно Θ -многообразия (многомерного тора).

Идея вывода (22) изложена ранее в работе [29], где приведено соответствующее уравнение для диаграмм симплексного вида. Данный вариант правила азеотропии по существу является объединением двух известных форм (Серафимова и Жарова), не сводится целиком ни к одной из них, и в явном виде включает все особые точки $G_k^{0\pm}$ с нулевым индексом относительно поверхности диэдра, которые отсутствуют в первой из указанных форм.

Взаимосвязь между свойствами исходного полиэдра и отвечающего ему Θ -многообразия очевидна лишь для невысоких размерностей. Наглядность построения Θ -многообразия при этом в значительной степени теряется, что сужает возможность использования интуитивного геометрического подхода для установления соответствия между топологическими свойствами Θ -многообразия и исходного полиэдра. Помимо этого, при переходе к замкнутым многообразиям с числом измерений, превышающих два, следует построить фундаментальную группу указанной поверхности, определить для нее числа Бетти, исходя из них, рассчитать характеристику Эйлера [30]. Фундаментальная группа отражает структуру Θ -многообразия, зависящую от топологических свойств исходного полиэдра. В том случае, когда последний имеет сложную структуру и размерность его высока (превышает два), установить указанную взаимосвязь бывает затруднительно.

Для преодоления отмеченных сложностей характеристику Эйлера Θ -многообразия можно непосредственно представить в виде альтернативной суммы клеток полиэдра, для которого указанное многообразие является граничным. Именно этот подход лежит в основе вывода новой формы правила азеотропии, которое может быть применено к симплицциальным комплексам произвольной размерности при условии, что они являются простыми [31].

Построение Θ -многообразия начинают с выклеивания розеток. С этой целью одну из вершин исходного полиэдра выбирают в качестве центральной вершины розетки и отождествляют ее с одноименными вершинами $2^n - 1$ исходных полиэдров. Далее производят отождествление одноименных границ исходных полиэдров, примыкающих к центральной вершине. В качестве лепестков данной розетки выступают исходные полиэдры,

число их равно 2^n , где n – размерность исходного полиэдра. Процедура склейки розеток проиллюстрирована на рис. 6 и 7.

Исходим из того, что для выклеивания замкнутой поверхности потребуется m розеток. Вначале рассмотрим полиэдры, входящие в состав данных розеток как самостоятельные (не склеенные) геометрические фигуры, и подсчитаем их общее число. Поскольку в состав каждой розетки входит 2^n исходных полиэдров, а всего имеется m розеток, то искомое число составит $m \times 2^n$. Каждый исходный полиэдр содержит α'_k k -мерных клеток. Следовательно, полное множество из $m \times 2^n$ полиэдров, рассматриваемых как самостоятельные фигуры, содержит $m \times 2^n \alpha'_k$ k -мерных клеток.

Процесс построения замкнутой поверхности проводят в два этапа: вначале, как мы видели, исходные полиэдры группируют в розетки, а затем из полученных m розеток склеивают замкнутую поверхность. Для обеспечения полной окрестности особой точки, расположенной на замкнутой поверхности в пределах k -мерной клетки, необходимо, чтобы данная k -мерная клетка была общей для 2^{n-k} исходных полиэдров. Поскольку каждый из исходных полиэдров, примыкающих к рассматриваемой особой точке, добавляет в ее окрестность 2^k секторов, а полная окрестность содержит 2^n секторов, то для формирования полной окрестности к особой точке должны примыкать своими k -мерными клетками 2^{n-k} исходных полиэдров. Таким образом, каждая k -мерная клетка, расположенная на замкнутой поверхности, является пересечением 2^{n-k} k -мерных клеток, принадлежащих отдельным исходным полиэдрам. Поэтому число k -мерных клеток α_k на замкнутой поверхности в 2^{n-k} раз меньше числа k -мерных клеток, содержащихся в исходных полиэдрах, участвующих в построении замкнутого многообразия, т.е.

$$\alpha_k = m \times 2^n \alpha'_k / 2^{n-k} = m \times 2^k \alpha'_k. \quad (23)$$

Уравнение (23) определяет коэффициент повторяемости k -мерных клеток $\beta_k = m \times 2^k$. Установив коэффициент повторяемости, можно рассчитать алгебраическую сумму особых точек, локализованных на Θ -многообразии, для этого достаточно воспользоваться уравнением (5). В результате получим

$$\begin{aligned} S_{\Theta} &= \sum_{k=0}^n \beta_k \sum_q i_q U_k^{i_q} = \sum_{k=0}^n m \times 2^k \sum_q i_q U_k^{i_q} = \\ &= m \sum_{k=0}^n 2^k \sum_q i_q U_k^{i_q}. \end{aligned} \quad (24)$$

Вычислим характеристику Эйлера Θ -многообразия как альтернативную сумму клеток, его об-

разующих, связав количество последних посредством коэффициента повторяемости β_k с числом клеток в исходном полиэдре:

$$\begin{aligned} \chi(\Theta) &= \sum_{k=0}^n (-1)^k \alpha_k = \sum_{k=0}^n (-1)^k \beta_k \alpha'_k = \\ &= m \sum_{k=0}^n (-1)^k \times 2^k \alpha'_k. \end{aligned} \quad (25)$$

Вслед за этим, воспользовавшись теоремой Пуанкаре–Хопфа, приравняем характеристику Эйлера Θ -многообразия, представленную уравнением (25), алгебраической сумме индексов расположенных на нем особых точек, выраженных уравнением (24):

$$m \sum_{k=0}^n 2^k \sum_q i_q U_k^{i_q} = m \sum_{k=0}^n (-1)^k \times 2^k \alpha'_k. \quad (26)$$

Сократив обе части равенства (26) на m и перенося выражение из правой его части в левую, получим новую форму правила азеотропии:

$$\sum_{k=0}^n 2^k \left[\sum_q i_q U_k^{i_q} + (-1)^{k+1} \alpha'_k \right] = 0. \quad (27)$$

Учитывая допустимые типы особых точек для процесса дистилляции (реакционной дистилляции), из соотношения (7) имеем

$$\sum_{k=0}^n 2^k [(N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) + (-1)^{k+1} \alpha'_k] = 0, \quad (28)$$

$$S_k = 2^k [(N_k^+ + C_k^+ - N_k^- + C_k^-) + (-1)^{k+1} \alpha'_k]. \quad (29)$$

Полученная форма правила азеотропии включает сведения исключительно об элементах исходного полиэдра, не требует информации о топологических свойствах Θ -многообразия, содержит в явном виде все особые точки исходного полиэдра и может быть одновременно применена к симплексам и симплицальным комплексам различной конфигурации. Результаты применения новой формы правила азеотропии к диаграммам дистилляции, различающимся структурой и размерностью, представлены на рис. 8. Как видно, все из приведенных на рис. 8 типов диаграмм полностью соответствуют данному правилу. Баланс особых точек диаграмм рис. 8а, б и в приведен в табл. 1, 2 и 3 соответственно.

Отметим, что новая форма правила азеотропии сводится к уже известной в том случае, когда исходные полиэдры представляют собой симплексы, и в этом смысле является ее обобщением. Для доказательства этого факта отметим, что построение Θ -многообразия в работах [17, 18] осуществляется посредством отождествления одно-

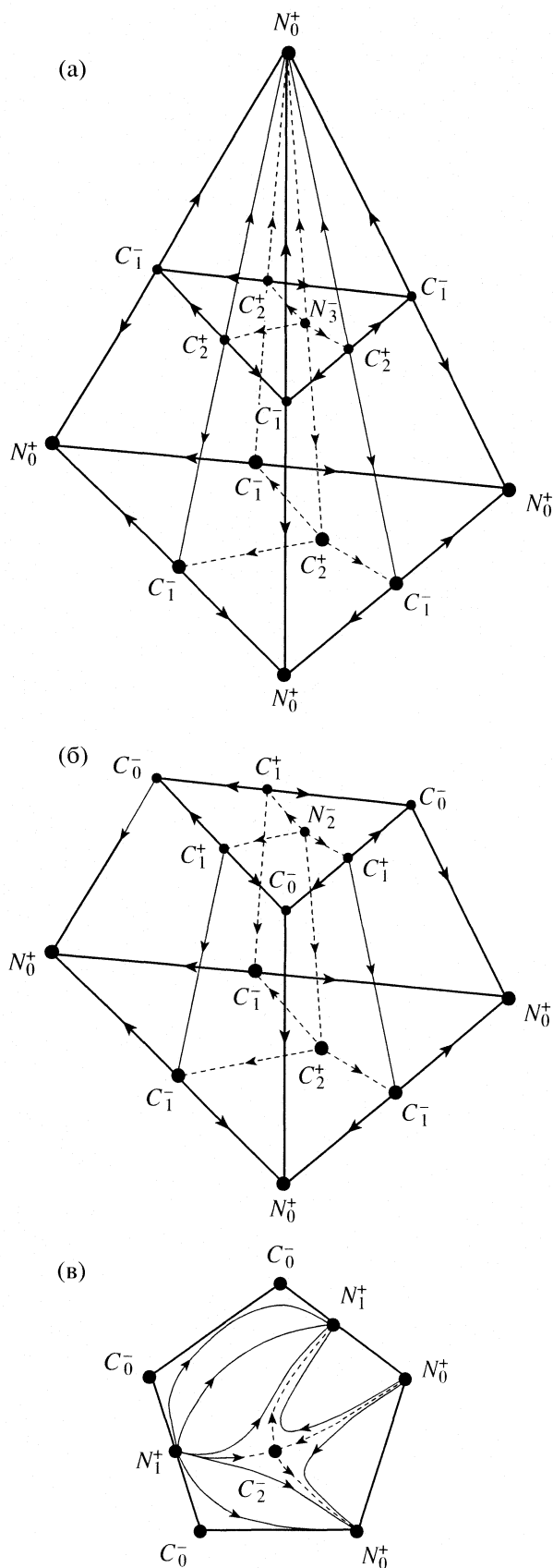


Рис. 8. Применение новой формы правила азеотропии к различным типам исходных полиэдров.

Таблица 1. Баланс особых точек диаграммы дистилляции (симплекс, см. рис. 8а)

k	N_k^+	C_k^+	N_k^-	C_k^-	α_k'	S_k
0	4	–	–	–	4	0
1	–	–	–	6	6	0
2	–	4	–	–	4	0
3	–	–	1	–	1	0
						$\Sigma S_k = 0$

Таблица 2. Баланс особых точек диаграммы дистилляции (симплициальный комплекс, см. рис. 8б)

k	N_k^+	C_k^+	N_k^-	C_k^-	α_k'	S_k
0	3	–	–	3	6	–6
1	–	3	–	3	9	18
2	–	1	1	–	5	–20
3	–	–	–	–	1	8
						$\Sigma S_k = 0$

Таблица 3. Баланс особых точек диаграммы дистилляции (симплициальный комплекс, см. рис. 8в)

k	N_k^+	C_k^+	N_k^-	C_k^-	α_k'	S_k
0	2	–	–	3	5	–6
1	2	–	–	–	5	14
2	–	–	–	1	1	–8
						$\Sigma S_k = 0$

именных границ двух розеток, каждая из которых получена посредством зеркального отображения исходной диаграммы симплициального вида относительно ее границ. Построенное таким образом Θ -многообразие представляет собою поверхность выпуклого многогранника, размерность которого равна $n + 1$. Поскольку использованы две розетки ($m = 2$), то для диаграммы дистилляции из уравнения (26) следует

$$\sum_{k=0}^n 2^{k+1} (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) = \sum_{k=0}^n (-1)^k \times 2 \times 2^k \alpha_k' \quad (30)$$

Из равенства (23) следует

$$m \times 2^k \alpha_k' = 2 \times 2^k \alpha_k' = \alpha_k, \quad (31)$$

$$\sum_{k=0}^n 2^{k+1} (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) = \sum_{k=0}^n (-1)^k \alpha_k. \quad (32)$$

Напомним, что α_k составляет число k -мерных клеток Θ -многообразия. Известно [31], что для $(n + 1)$ -мерного выпуклого многогранника, поверхностью которого является Θ -многообразие, справедлива формула Эйлера:

$$\sum_{k=0}^n (-1)^k \alpha_k = 1 + (-1)^n. \quad (33)$$

Из равенства (32) следует, что для диаграмм дистилляции (реакционной дистилляции) симплициального типа справедливо соотношение:

$$\sum_{k=0}^n 2^{k+1} (N_k^+ + C_k^+ - N_k^- - C_k^-) = (-1)^n + 1. \quad (34)$$

Как видно, уравнение (34) представляет собою правило азеотропии в форме Жарова.

Отметим, что правила азеотропии отражают нелокальные закономерности фазовых диаграмм и совместно со свойствами, характеризующими локальные области последних, составляют предмет термодинамико-топологического анализа (ТТА) – качественной теории физико-химических процессов, протекающих в гетерогенных системах [7, 25]. ТТА оказался весьма эффективным инструментом исследования свойств не только парожидкостных термодинамических систем, но и систем жидкость–твердое тело [32–40].

В заключение выражаю искреннюю благодарность Л.А. Серафимову за плодотворные дискуссии, ценные советы и замечания, которые были сделаны им при ознакомлении с данной рукописью и, по мнению автора, содействовали значительному улучшению ее содержания.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32899 и № 07-08-00155).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высш. школа, 2003. 536 с.
2. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. М.: Химия, 1993. 416 с.
3. Писаренко Ю.А., Кардона К.А., Серафимов Л.А. Реакционно-ректификационные процессы: достижения в области исследования и практического использования. М.: Луч, 2001. 266 с.
4. Reactive Distillation: Status and Future Directions / Ed. by K. Sundmacher and A. Kienle. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 287 p.

5. *Жаров В.Т., Серафимов Л.А.* Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 239 с.
6. *Жаров В.Т.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. С. 70–124.
7. *Serafimov L.A.* Thermodynamic and Topological Analysis of Liquid-Vapor Phase Equilibrium Diagrams and Problems of Rectification of Multicomponent Mixtures. Ch. 10. Mathematical Methods in contemporary chemistry. L.: Gordon and Breach Publishers, 1996. P. 557.
8. *Жаров В.Т.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. С. 35–53.
9. *Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Шалунова С.Ю., Шувалов А.С.* // Теор. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 2. С. 189.
10. *Серафимов Л.А.* // Там же. 2000. Т. 34. № 5. С. 508.
11. *Пуанкаре А.* О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями. М.; Л.: ОГИЗ, 1947. 392 с.
12. *Прасолов В.В.* Элементы комбинаторной и дифференциальной топологии. М.: МЦНМО, 2004. 352 с.
13. *Vick J.W.* Homology Theory. An Introduction to Algebraic Topology. Sec. Ed. N.Y. etc.: Springer-Verlag, 1994. 242 p.
14. *Новиков С.П., Фоменко А.Т.* Элементы дифференциальной геометрии и топологии. М.: Наука, 1987. 431с.
15. *Васильев В.А.* Введение в топологию. М.: Фазис, 1997. 127 с.
16. *Понтрягин Л.С.* Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1974. 331 с.
17. *Гуриков Ю.В.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 9. С. 1980.
18. *Жаров В.Т.* // Там же. 1969. Т. 43. № 11. С. 2784.
19. *Doherty M.F., Perkins J.D.* // Chem. Engng. Sci. 1979. V. 34. P. 1401.
20. *Jun'ichi S., Matsuyama H.* // Met. Fac. Engng. Kyushu Univ. 1981. V. 41. № 1. P. 49.
21. *Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 12. С. 3022.
22. *Жаров В.Т.* Термодинамико-топологическое исследование открытых фазовых процессов и нелокальных закономерностей диаграмм фазового равновесия в гетерогенных системах различного типа: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛГУ им. А.А. Жданова, 1969. 21 с.
23. *Серафимов Л.А.* Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1967. 22 с.
24. *Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 1. С. 252.
25. *Серафимов Л.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351.
26. *Серафимов Л.А., Благоев С.А., Солохин А.В.* // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 8. С. 1351.
27. *Серафимов Л.А., Благоев С.А.* // Там же. 2001. Т. 35. № 1. С. 42.
28. *Серафимов Л.А., Благоев С.А.* // Там же. 2002. Т. 36. № 6. С. 560.
29. *Серафимов Л.А., Бабич С.В.* // Там же. 1996. Т. 30. № 2. С. 140.
30. *Зейферт Г., Трельфалль В.* Топология. М., Ижевск: РХД, 2001. 448 с.
31. *Брэнстед А.* Введение в теорию выпуклых многогранников. М.: Мир, 1988.
32. *Серафимов Л.А., Сафонов В.В.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 2. С. 279.
33. *Серафимов Л.А., Сафонов В.В.* // Там же. 2000. Т. 45. № 4. С. 672.
34. *Серафимов Л.А., Сафонов В.В.* // Там же. 2001. Т. 46. № 3. С. 506.
35. *Серафимов Л.А., Сафонов В.В.* // Там же. 2001. Т. 46. № 5. С. 823.
36. *Серафимов Л.А., Сафонов В.В.* // Там же. 2001. Т. 46. № 7. С. 1198.
37. *Серафимов Л.А., Сафонов В.В.* // Там же. 2001. Т. 46. № 8. С. 1368.
38. *Серафимов Л.А., Сафонов В.В.* // Там же. 2001. Т. 46. № 10. С. 1740.
39. *Серафимов Л.А., Сафонов В.В.* // Там же. 2001. Т. 46. № 11. С. 1911.
40. *Серафимов Л.А., Федоров П.П., Сафонов В.В.* // Там же. 2002. Т. 47. № 1. С. 111.

УДК 541.11

ЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ. ПРОБЛЕМЫ СТАНДАРТИЗАЦИИ И ОБМЕНА ЧИСЛЕННЫМИ ДАНЫМИ

© 2008 г. А. О. Еркimbaев, В. Ю. Зицерман, Г. А. Кобзев, Л. Р. Фокин

Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва

E-mail: vz1941@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2006 г.

Показано, что создание обширных фондов по физико-химическим свойствам веществ требует решения общей проблемы изменчивости логической структуры данных. Вариации логической структуры, проявляемые в различиях объема, типа и содержания данных, появлении новых характеристик, изменении правил идентификации вещества, могут быть вызваны множеством причин, связанных как с многообразием типов соединений, так и с необходимостью интеграции данных из разных источников. Рассмотрена концепция полуструктурированных данных, оптимально приспособленных к передаче информации о свойствах вещества. Сформулированы общие принципы построения структуры данных, допускающие настройку на произвольную предметную область, с характерной для нее спецификой объектов (веществ или атомно-молекулярных структур). Проведено сопоставление предложенной концепции и языка, недавно разработанного в рамках проекта ИЮПАК для стандартизации обмена и распространения термодинамических данных.

Издавна одним из ведущих направлений работ в химии является создание обширных коллекций численных данных, начиная с издания многотомного справочника Бельштейна по органическим соединениям, серии Гмелина для неорганической химии, Международных критических таблиц (1928 г.) вплоть до современных компьютерных систем хранения и распространения данных. Нарастающий масштаб использования электронных средств хранения и распространения данных, обеспечивая скорость и полноту охвата изученных веществ, постепенно входит в противоречие с ограниченными функциональными возможностями традиционных баз данных. Одна из причин такого положения – многообразие систем и форматов представления данных в отсутствие общепринятых рецептов и стандартов их интеграции. Другие причины связаны с резким расширением видов вновь изученных объектов при множестве факторов, определяющих их свойства, что заставляет решать задачи хранения и обработки данных: 1) для веществ произвольного состава и структуры, равно как и для атомно-молекулярных единиц (молекулы, кластеры, супрамолекулярные образования типа углеродных нанотрубок и проч.); 2) для представления разнородных физико-химических свойств (термодинамических, структурных, оптических и т.п.); 3) для адекватного учета всей совокупности факторов, определяющих свойства объекта (структура и конфигурация образца, метастабильность состояния, термическая и механическая “предистория”, факторы влияния и т.п.).

Ограниченные возможности современных баз данных проявляются также в их неспособности удовлетворить нарастающие требования к аттестации неопределенности, т.е. представить целый набор характеристик (стандартная неопределенность, уровень достоверности, ковариационная матрица ошибок, качественные оценки прибора и метода) при разнообразии вариантов представления неопределенности в разных источниках и экспериментах.

Преодоление указанных ограничений и создание новых методов формирования справочных фондов требуют обратиться к решению общей проблемы организации логической структуры данных и ее настройке на конкретную предметную область. Понятие структуры данных включает в общем случае способы идентификации объектов (молекул, веществ, растворов и т.п.), их характеристик, соглашения о размерности, типах и форматах данных. Хотя методическим аспектам подготовки справочных фондов, включая оценки неопределенности, статистическую обработку, проверку на согласованность и прочее, посвящена обширная литература [1–4], этот аспект организации данных оказался вне поля зрения исследователей. Традиционно используется таблично-ориентированная структура, в которой для каждого из объектов принимается стандартный перечень атрибутов (свойств), а для каждого из них – стандартная форма записи в виде числового или текстового выражения, причем этот принцип выдерживается как в печатной, так и в электронной форме изда-

ний. Между тем, опыт компиляции численных данных показывает, что выдержать жесткую структуру в условиях нарастающих требований к полноте передачи свойств разнотипных веществ и в широком диапазоне условий практически невозможно. Изменчивость структуры весьма многообразна и может проявляться: в различиях объема, типа и содержания данных; в появлении новых характеристик и/или утрате смысла ранее принятыми; в изменении требований и правил идентификации вещества. Причины вариации структуры могут быть связаны: с различиями физических свойств отдельных веществ; разнообразием используемых физических моделей (например, уравнений состояния или моделей растворов); зависимостью описания и набора характеристик от диапазона параметров; различиями в способах представления данных и методах оценки неопределенности и проч. Среди наиболее известных примеров – разброс в использовании начал отсчета, температурных шкал, единиц измерения, вариации свойств в зависимости от геометрии образца, внешней среды, нестехиометричности соединения и проч. Анализ многих других примеров приведен ниже. В итоге, для адекватной передачи особенностей отдельных веществ наборы данных должны варьироваться как по объему, так и по внутренней структуре.

До определенного момента эти проблемы не возникали, поскольку естественный язык печатных изданий компенсирует нерегулярность структуры за счет многочисленных комментариев, ссылок на правила использования и пересчета, указаниями на ограничения и т.п. Многочисленные примеры использования комментариев, дополняющих и детализирующих “табличный остов”, можно найти в любом из известных изданий, например, в термодинамическом справочнике [5]. С другой стороны, в компьютерных технологиях ограничения по номенклатуре свойств при известной однотипности веществ позволяли использовать реляционную модель, в которой данные хранятся в таблицах заранее предписанной структуры. Проблема возникает со всей остротой при переходе к системам хранения и обработки данных для веществ, многообразие которых по типу, структуре, состоянию, диапазону параметров с неизбежностью влечет вариации структуры по объему и содержанию характеристик. Ориентация на жесткую структуру приводит в этом случае либо к неоправданному сужению круга веществ, либо к неадекватной передаче их характеристик. Это также является серьезным тормозом в создании международных стандартов представления и распространения данных, поскольку источником нерегулярности структуры может быть интеграция данных из разных источников. Даже, если в каждом из них данные хорошо структурированы, вследствие различия

форм представления не удастся придумать жесткую схему для полученных обобщенных данных.

В статье сформулирован общий подход к созданию варьируемой логической структуры данных по физико-химическим свойствам, без конкретизации используемых компьютерных технологий. Проблемы, порожденные нерегулярностью структуры, по существу, решаются уже на предмашином этапе: эксперту приходится заниматься формализацией предметной области, учитывая возможность аномалий в типовых зависимостях и возможные варианты объединения разнородных источников, использующих разные модели и формы представления.

Предлагаемый подход базируется на давно используемой концепции полуструктурированных данных (ПСД) [6], которые занимают промежуточное положение между неструктурированными данными, каковыми являются тексты, изображения и т.д., и данными, приспособленными к записи в жестко ориентированных структурах (таблицах, базах данных). Ключевая особенность ПСД, возможность перестройки структуры (объема и типа характеристик и форм их представления) для различных наборов данных, идеально отвечает особенностям данных по свойствам.

Ниже на ряде примеров показано, как и за счет чего приходится менять число и тип характеристик объекта (макроскопическое вещество и/или отдельные атомно-молекулярные формы) и способы его идентификации, т.е. однозначного выделения из какого-то класса. Рассмотрена специфика проблем, связанных с идентификацией и представлением данных для наноструктур (фуллеренов, нанотрубок и т.п.). Изложены общие принципы построения структуры физико-химических данных, ориентированные на передачу свойств неорганических соединений. Отметим, что близкий по духу подход, акцентирующий внимание на логической структуре данных, предложен в проекте ИЮПАК [7, 8]. Сходство и различия обоих подходов к представлению и распространению данных по свойствам веществ обсуждаются ниже.

ТИПОВЫЕ ПРИМЕРЫ ВАРИАЦИИ ЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Наиболее распространенной причиной изменчивости в структуре данных является изменчивость свойств, когда какое-то из веществ настолько выделяется из общего ряда, что требуется сменить тип описания и выбор характерных параметров. Простейший пример дает сопоставление термодинамических свойств шести оксидов азота: NO, N₂O, N₂O₃, NO₂, N₂O₄, N₂O₅ [9]. Четырем оксидам из указанной группы (NO, N₂O, N₂O₃, N₂O₅), могут быть приписаны все данные, которые характеризуют как молекулярную форму, так и макроскопиче-

ское вещество: энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$, функции идеального газа (изменение энтальпии $H_T^\circ - H_0^\circ$, энтропия S_T°), линия насыщения, вириальные коэффициенты и прочее. В то же время два оксида из этой группы (NO_2 , N_2O_4) не существуют в индивидуальном состоянии, образуя реагирующую смесь $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ [10]. Поэтому даже при малых давлениях объем данных для смеси должен быть расширен включением уравнения состояния, которое определяется равновесным составом указанной смеси. На линии насыщения (общей для реагирующей смеси) к обычному набору температурных функций (p , p' , p'' , ...) может быть добавлена еще одна – переменная молекулярная масса. При малых давлениях к данным по компонентам добавляется константа равновесия, при повышенных – матрица вириальных коэффициентов $B_{ij}(T)$. С другой стороны, компонентам смеси (NO_2 , N_2O_4) могут быть приписаны только те данные, которые характеризуют молекулярные формы, например, энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$ и термодинамические функции идеального газа. Приведенный пример показывает, что изменение структуры затрагивает не только объем данных, но и требования к идентификации соединения, поскольку для реагирующей смеси надо заменить формулу названием и сведениями по составу.

Такую же аномалию в группе галогеноводородов (HF , HCl , HBr , HI) проявляет фтористый водород – соединение с сильно выраженной ассоциацией, в то время, как три других соединения не имеют заметных отличий от простых флюидов. Аналогичные особенности характерны для паров C , S , Se , Te , P , As и многих других [9]. В термохимических справочниках унификацию структуры удается выдержать, приписывая таблицы свойств отдельным компонентам смеси (для углерода это C , C_2 , C_3 , C_4 ...). С другой стороны, при характеристике реальных свойств вещества ассоциация молекул сказывается на структуре за счет появления новых данных в виде констант равновесия, непостоянства молекулярной массы и т.п.

Ассоциация – далеко не единственный источник нерегулярности структуры. *Неустрашимое* проявление неравновесности в виде метастабильных фаз, явлений гистерезиса, стеклообразных модификаций означает, что тип данных может меняться в зависимости от скорости процесса. Наиболее известный пример – дисперсия свойства, например, диэлектрической проницаемости, которая становится функцией частоты электрического поля, $\epsilon(\omega)$. При замедленной релаксации вблизи критической точки дисперсией по отношению к частоте внешнего воздействия обладают обычные транспортные свойства (вязкость, теплопроводность). Другой интересный пример – гистерезис свойств тугоплавких металлов на кривой плавления,

возникающий за счет того, что расплав на длительный срок сохраняет так называемые “наследственные черты” твердой фазы в виде больших кластеров [11].

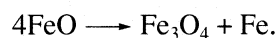
Гиперболическая теплопроводность [12] сопровождает многие эксперименты с высокой скоростью вариации теплового потока, когда обычное уравнение теплопроводности

$$\partial T / \partial t = a \Delta T$$

сменяет гиперболическое уравнение вида

$$\tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T,$$

где, наряду с коэффициентом температуропроводности a , фигурирует характерное время релаксации τ . Более сложное проявление неравновесности обнаружено при измерении теплопроводности FeO [13], которая оказывается чувствительной к протеканию реакции



При времени релаксации в несколько часов эффективное значение температуропроводности различалось в начале и конце измерения, а также для кривых нагрева и охлаждения. Усложнение структуры жидкости приводит к проявлению *неньютоновости*, когда вязкость оказывается зависящей от скорости сдвига. Эксперимент с использованием осциллирующего цилиндра показывает в этом случае зависимость декремента затухания от угловой частоты колебаний. Во всех приведенных примерах структура данных усложняется за счет: появления дополнительных параметров состояния (например, частоты изменения поля или скорости сдвига), новых характеристик, расширения модели и т.п.

Достаточно сложным может оказаться проявление нестехиометричности твердой фазы. Помимо того, что возникает дополнительный параметр, определяющий отклонение от стехиометричности, свойства вещества могут радикально отличаться в зависимости от значения этого параметра. Например, из ряда оксидов урана UO_{2+x} только UO_2 характеризуется обычными точками плавления и кипения, линией сосуществования жидкость–пар и прочее [14]. Уже для $\text{UO}_{2.25}$ или $\text{UO}_{2.67}$ (U_4O_9 , U_3O_8) характеристика ограничивается набором свойств для твердой фазы. В целом же характеристика любого из индивидуальных веществ является неполной без дополнительной информации о фазовой диаграмме, что резко расширяет требуемый объем данных. В недавних работах [15] показано, что слабая нестехиометричность диоксида урана ответственна за неконгруэнтность процесса испарения, что означает расщепление обычной линии равновесия “жидкость–пар” на две кривые, характерные для растворов.

Влияние параметров состояния. Объем и структура данных с неизбежностью меняются при вариации в широком диапазоне параметров состояния. Простейший пример – сопоставление термодинамического описания для воздуха и его компонентов (N_2 , O_2). При комнатных и высоких температурах это описание практически идентично для трех веществ, но в области конденсации свойства индивидуальных веществ и воздуха различаются качественно: для первых – одна линия фазового равновесия, для смеси – характерная диаграмма с отдельными кривыми кипения и конденсации. При высоких температурах (свыше $3000\text{--}5000^\circ\text{C}$) газы диссоциируют и ионизируются, что требует: 1) учета переменности состава с использованием данных по константам равновесия; 2) включения данных по перекрестным взаимодействиям компонентов смеси; 3) охвата таких свойств как электропроводность и излучательная способность. Та же причина (появление в смеси ионов и радикалов типа OH , CH_3 и т.д.) исключает возможность опереться на базовые параметры вещества (критические, данные по точке кипения, плавления и т.п.), заставляя отказаться от типовой системы данных, принятой в химической промышленности [16]. Структура данных может зависеть даже от приведенной температуры ($T_r = T/T_c$, T_c – критическая температура), что иллюстрирует термодинамика жидких растворов, где в зависимости от величины T_r для компонента раствора базовой характеристикой для него будет либо упругость пара, либо константа Генри.

Система данных меняется и при высоких давлениях. Простейший пример – переход от идеального к реальному газу, сопровождаемый включением в набор термодинамических свойств уравнения состояния, форма которого к тому же не унифицирована. Радикальное изменение моделей и системы данных происходит при давлениях свыше 100 кбар за счет широкого использования результатов ударно-волновых экспериментов, компиляции параметров адиабат Гюгонио и адиабат разгрузки, применения p – V – E (вместо p – V – T)–формы уравнения состояния.

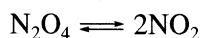
В обзоре [17] на множестве примеров показано изменение в области высоких параметров фазовой диаграммы простых соединений: CO , углеводороды, спирты, оксиды, гидриды и карбиды азота и др. Рабочий диапазон, используемый в химии ($T < 500\text{ K}$, $p < 1\text{ ГПа}$), соответствует области, где возможность метастабильных состояний указанных веществ никак не проявляется. В то же время при давлениях в десятки ГПа углеводороды переходят в полимерную форму (например, этилен \rightarrow полиэтилен), а затем в более глубокое (по энергии Гиббса) состояние, представленное смесью графита и CH_4 . Аналогично CO превращается в смесь CO_2 и графита, а спирты трансформируются в смесь H_2O , CH_4 и CO_2 . Отвлекаясь от сложного термодинами-

ческого анализа этих процессов, отметим существенный здесь момент: безусловную зависимость объема и типа данных, назначаемых для характеристики вещества, от давления. Типовая структура, пригодная для аттестации индивидуальных веществ, должна смениться сложной структурой, пригодной для реагирующей гетерогенной системы.

Расширение требований к идентификации соединения. Уже переход от неорганических к органическим соединениям влечет изменение в описании – переход от брутто-формулы к структурной, идентификации по названию (со всей сложностью принятой номенклатуры) или регистрационному номеру Chemical Abstracts. В твердой фазе необходимо указывать тип кристаллической структуры – полиморфную модификацию. Еще больше сложности может возникнуть при идентификации наноструктур (см. ниже). Проблемы, однако, возникают и в традиционных областях. Для большинства твердых веществ достаточно простые свойства как теплопроводность или излучательная способность находятся в сильной зависимости от “предистории” образца, его формы, размера, состояния поверхности и ряда других факторов. Поэтому авторы большинства справочников (см., например, [18–20]) при идентификации соединения стараются указать по возможности больше качественных характеристик объекта и условий эксперимента, без которых сопоставление данных становится невозможным. В этом случае идентификация вещества, помимо формулы, должна включать целый набор числовых или качественных признаков. Например, для кварца, согласно [18–20], выделяют кристаллическую и аморфную модификации (плавленый кварц). Далее выделяют три разновидности плавленых кварца, различающихся условиями образования: тип I, приготовленный плавлением кристаллического порошка в вакууме, и тип II, приготовленный плавлением кристалла в пламени при температурах затвердевания 1300 или 1900 К. Заметим, что идентификация сортов аморфного кварца в разных источниках различается [18–21], что служит дополнительным препятствием при интеграции справочных данных. В общем случае назначение идентифицирующих признаков – определить: состав (элементный, изотопный, мольные или весовые доли компонентов раствора); структуру (топология молекул, симметрия кристалла, полиморфная форма); состояние объекта (фаза, дисперсность, аморфное или стеклообразное состояние); “предисторию” образца (технология изготовления, срок и условия хранения топлива, “старение” полимеров и т.п.); размерность и конфигурацию объекта (пленка, проволока, нанотрубка и т.п.); факторы влияния (флюид в поре или капилляре, действие облучения и т.п.).

Многообразие источников данных. Не только особенность свойств, но и форма представления в разных источниках является распространенной

причиной вариации структуры, с чем приходится считаться при компиляции данных. Разнообразие форм представления может проявляться в использовании разных температурных шкал, начал отсчета в термодимии, способов оценки неопределенности и т.п. Оцененные данные неразрывно связаны с использованной моделью или корреляцией. В приведенном выше примере реагирующей системы



второй вириальный коэффициент (ВВК) в уравнении состояния

$$Z = 1 + B/V + \dots$$

зависит от определения мольного объема. Он может рассчитываться на моль N_2O_4 , так что ВВК эффективно учитывает проявление диссоциации и физического взаимодействия молекул, а может рассчитываться на моль смеси, когда ВВК дает оценку только межмолекулярному взаимодействию, причем в этом случае требуется матрица ВВК (B_{11} , B_{22} , $B_{12} = B_{21}$).

Изменение структуры данных, обусловленное расширением модели, возможно и в традиционной области – термодинамике твердого тела, где справочные данные ранее исчерпывались значениями теплоемкости, температур и энтальпий фазовых переходов [5, 9]. В то же время ангармонизм решетки, как показано в работах [22, 23] приводит к взаимосвязи стандартных калорических свойств и объемных характеристик: плотности, теплового расширения, модулей сжатия и сдвига, параметра Грюнайзена и т.п. При таком описании объем справочных данных резко расширяется – например, для полиморфных фаз SiO_2 авторы [22] в одном блоке представили согласованные данные по

теплоемкости, коэффициенту теплового расширения и модулю объемного сжатия.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ НАНОСТРУКТУР

Особые проблемы возникают при попытке систематизации данных для таких объектов как наноструктуры, фуллерены, пленки и т.п. Занимая промежуточное положение между одиночной молекулой и макроскопическим веществом, они заметно отличаются по свойствам от их аналогов на микро- и макромасштабах. Сама их природа определяет крайнюю сложность идентификации и зависимость свойств от множества экстра-факторов: размеры, геометрия, условия получения и прочее. Перечень изученных объектов весьма широк, включая индивидуальные нанокластеры, нанокристаллы, нанотрубки, нанопроволоки и многочисленные построенные из них структуры (таблица) [24].

На сегодняшний день для них отсутствует устоявшаяся классификация или номенклатура, а наборы характеристик, и что важнее, способы идентификации существенно разнятся как для объектов разного класса, так и у разных авторов. Наиболее существенна грань, отделяющая собственно наноструктуры (кластеры, нанотрубки и т.п.) от объектов макроскопической природы: материалов, порошков, флюидов, пленок и прочее. Для последних наноразмер относится лишь к формирующей материал структурной единице (кристаллиту, коллоидной частице). Зависимость свойств материала от размера кристаллического зерна возникает, когда он не превышает 100 нм, но сильнее всего проявляется при размерах < 10 нм. Заметим, кстати, что было бы неправильно отождествлять все материалы, проявляющие размер-

Типология наноструктур

Объект	Размер	Исходный материал
Кластеры Нанокристаллы Квантовые “точки”	Радиус 1–10 нм	Диэлектрики, металлы, полупроводники, магнитные материалы
Нанобиоматериалы	Радиус 5–10 нм	Мембранные протеины
Нанопроволоки	Диаметр 1–100 нм	Металлы, полупроводники, оксиды, сульфиды, нитриды
Нанотрубки	Диаметр 1–100 нм	Углерод, слоистые халькогениды
Нанообъекты	Диаметр 5 нм	ДНК
Двумерные структуры	Площадь несколько nm^2 – mkm^2	Металлы, полупроводники, магнитные материалы
Поверхности и тонкие пленки	Толщина 1–1000 нм	Диэлектрики, полупроводники, металлы, ДНК
Трехмерные сверхрешетки	Радиус несколько нм	Металлы, полупроводники, магнитные материалы

ный эффект, с наноматериалами, поскольку он проявляется и на больших масштабах (до 150 нм и более). Номенклатура свойств всех объектов этого класса (термодинамических, механических и проч.), по сути, не сильно отличается от традиционной, за исключением того, что добавляется новый “параметр состояния” – размер структурной единицы. Иногда проявляется зависимость свойств и от более тонких деталей, например, дисперсности, объемной доли $\Delta V/V$ межзеренных границ раздела и проч. Показательна работа [25], где исследована фазовая диаграмма наноматериала и установлены линии межфазного равновесия алмаза в зависимости от размера образующих его частиц. В зависимости от типа наночастиц, алмазная область на диаграмме разделилась на три части: наноалмаз, наноклапты и аморфный наноматериал.

Собственно наноструктуры, промежуточные между изолированными молекулами и макроскопическим веществом, было бы правильно определить как объекты мезоуровня, подчеркивая, что к ним относятся не только типичные наночастицы, но и структуры, масштаб которых может достигать десятков или сотен нм. Существует множество их классов, часть из которых представлена в таблице. Авторы обзора [26] упростили классификацию, разделив мир наноструктур на изолированные нанокластеры и нанокластерные системы, а множество кластеров – на шесть классов, ориентируясь на метод синтеза: молекулярные лигандные, газофазные безлигандные, коллоидные, твердотельные, матричные, пленочные. Все виды фуллеренов (C_{60} , C_{70} , C_{82} и др.), кластеры воды, ван-дер-ваальсовы кластеры инертных газов и многие др. попадают в класс газофазных безлигандных кластеров.

При любой классификации номенклатура идентификаторов и характеристик различна для каждого класса. Например, кластер металлов или углерода определяется брутто-формулой и конфигурацией изомерной формы, нанотрубка (свернутый в цилиндр слой кристаллической решетки) – формулой элементарного звена (C , BeO , BN), так называемыми, индексами хиральности [25] и числом слоев. Весьма различна и номенклатура свойств. Свойства изолированного кластера сравнивают как со свойствами отдельных атомов и молекул, так и со свойствами твердого тела. Пока размер кластера не слишком велик, к нему применимы те же понятия, что и для обычных молекул: ему можно приписать энтальпию образования и термодинамические функции стандартного состояния (теплоемкость, энтропию, потенциал Гиббса). Например, для молекул фуллеренов неоднократно публиковались данные по стандартным термодинамическим свойствам [27, 28]. Для малых кластеров углерода и серы соответствующие данные приведены в справочной литературе [5, 9]. При увеличении размера и числа атомов изолирован-



Рис. 1. Организация данных для представления свойств наноструктур. Условно показано развитие схемы при появлении новых данных: появление нового класса (нанопроволоки) или вариация внутренней структуры данных в пределах класса (нанотрубки).

ный кластер начинает проявлять свойства, присущие твердому телу, что естественно расширяет номенклатуру параметров [24, 26, 29]. Она охватывает детали электронного и фононного спектра, параметры фазовых переходов (например, температура плавления), в том числе и структурных. При этом возможны размытие точки перехода в некотором интервале температур, сближение понятий о фазовых переходах первого и второго рода и ряд других особенностей, отличающих кластер от макрообъекта [30]. Для кластеров металлов приводят данные по электропроводности, магнитной восприимчивости, электронной структуре (энергия Ферми, плотность состояний, ширина запрещенной зоны). Для каждого из свойств внимание, прежде всего, уделяется его размерной зависимости $\chi(n)$, которая при малых или умеренных размерах кластера включает нерегулярности в виде так называемых, “магических чисел”, а при больших – плавный переход к свойствам макровещества по закону

$$\chi(n) = \chi(\infty) + \text{const} \times n^{-\beta}$$

Своеобразен типовой набор параметров для нанотрубок: геометрия (длина, диаметр, расстояние между слоями), поверхностная и объемная плотность, энергия деформации свернутого слоя, модуль Юнга. Углеродная нанотрубка, как перспективный накопитель водорода, характеризуется также и адсорбционными параметрами (плотность водорода, энтальпия и энтропия адсорбции и др.).

Как и в традиционных областях, многообразие объектов и свойств порождает требование гибкой и *перманентной* подстройки структуры данных. Специфика наноструктур проявляется лишь в частоте и масштабе этих вариаций. Условная схема на рис. 1 показывает, как можно совместить систематизацию данных с частым расширением типа и объема свойств изучаемых наноструктур. Выделено два главных уровня (макро- и мезо-), к каждо-

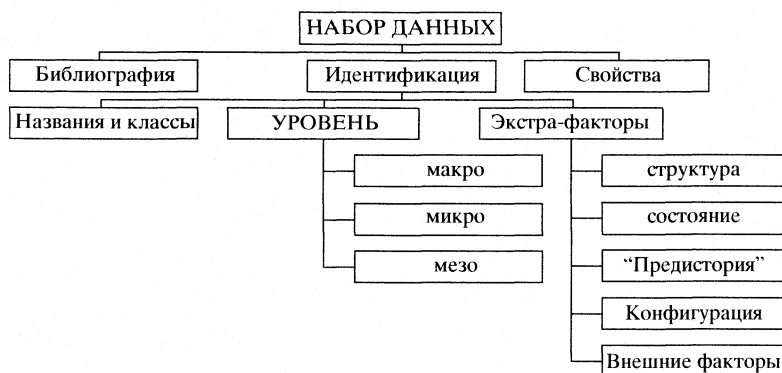


Рис. 2. Общая схема представления набора данных. Детализированы уровни блока “идентификация”.

му из которых отнесено некоторое число классов (фуллерены, кластеры и т.п.). Прямоугольник, отвечающий каждому классу, включает набор идентификаторов (например, брутто-формулу) и набор свойств. Развитие схемы с появлением новых данных сводится либо к включению нового класса (на схеме – нанопроволоки), либо к вариации внутренней структуры в пределах класса (на схеме – нанотрубки). Построение подобной схемы, как показано в следующем разделе, естественно проводится в рамках концепции ПСД.

ФОРМАЛИЗАЦИЯ ПРЕДМЕТНОЙ ОБЛАСТИ ПРИ ВАРИАЦИИ СТРУКТУРЫ ДАННЫХ

Вся практика работы с численными данными и “сырыми”, полученными из эксперимента, и справочными, полученными после обработки, показывает, что выдержать жесткую (табличную) структуру для сколько-нибудь широкой совокупности веществ практически невозможно. Ее использование, обусловленное простотой и распространенностью, как в текстах, так и в реляционных базах данных, сопряжено с серьезными издержками: неоправданное сужение круга веществ; неадекватная передача их индивидуальных особенностей; проблемы с интеграцией данных из разных источников. Общность этих проблем для различных отраслей знания вызвала к жизни концепцию ПСД с соответствующими технологиями и инструментами [6].

При всем многообразии ПСД обладают одной (или несколькими) из следующих особенностей.

1. Нерегулярность логической структуры: неполнота одних элементов при дополнительной информации в других; тот же тип информации может быть по-разному структурирован в зависимости от контекста (константы или функции, функции с разным числом переменных и т.п.).

2. Структура может быть неявной, т.е. требуется обработка, чтобы ее выделить и перевести в логическое представление данных.

3. Априорная схема, принятая для структурированных данных, заменяется апостериорной, сформированной после добавления последнего набора данных.

4. Схема быстро эволюционирует, ее обновление происходит одновременно с обновлением данных.

5. Схема, описывающая ПСД, достаточно велика и соизмерима по объему с данными.

6. Тип данных эклектичен – числа, тексты, рисунки и т.п. Простейший пример такой эклектики – данные по стехиометрии соединения, по диаграммам состояния и проч.

Два момента являются ключевыми: на всех этапах систематизации и распространения данных схеме их представления должно уделяться такое же внимание, как и самим данным; схема всегда является апостериорной, эволюционируя по мере накопления данных. Последнее означает *принципиальную невозможность предсказать заранее номенклатуру понятий, используемых для идентификации вещества и перечень возможных атрибутов для представления его свойств.*

Концепция ПСД предполагает возможность произвольных вариаций структуры при описании каждого из объектов (веществ, материалов, молекул и проч.). В то же время конкретный опыт систематизации физико-химических данных позволяет сформулировать подход, допускающий структуру с относительно “устойчивым каркасом” (рис. 2), вариации которого затрагивают лишь отдельные элементы. Вне зависимости от природы объекта предполагается, что набор данных включает три типовых блока верхнего уровня: “библиография”, “идентификация” и “свойства”. Первый из них (сведения об источнике) мало связан со спецификой объекта и может быть структурирован в соответствии с обычными правилами цитирования. Совокупность характеристик, определяющих специфику объектов, распределена по двум другим блокам. Блок “идентификация” объединяет набор признаков для однозначного выделения объекта. В про-

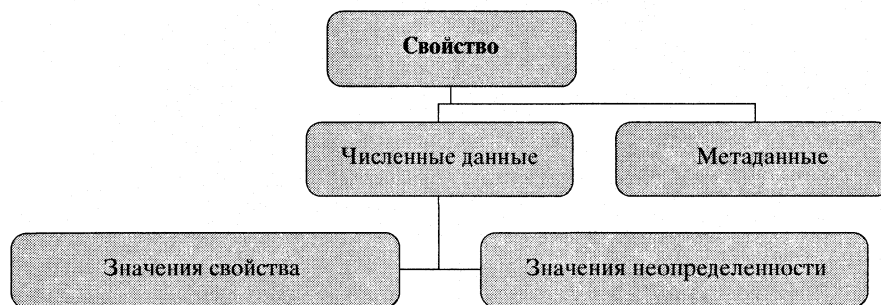


Рис. 3. Общая схема блока данных "свойства".

стейших случаях таким признаком является брутто-формула или систематическое название в соответствии с правилами номенклатуры. В общем же случае идентифицирующие признаки должны конкретизировать:

химический состав (элементный, изотопный, заряд, молярные или весовые доли компонентов раствора);

структуру (топология молекул, симметрия кристалла, полиморфная форма);

состояние объекта (фаза, дисперсность, аморфное или стеклообразное состояние);

"предисторию" образца (технология изготовления, срок и условия хранения топлива, "старение" полимеров и т.п.);

размерность и конфигурацию объекта (пленка, проволока, нанотрубка и т.п.);

факторы влияния (флюид в поре или капилляре, действие облучения на твердое тело и т.п.).

На рис. 2 совокупность идентификаторов распределена по трем блокам: "названия и классы", "уровень" и "экстра-факторы". Первый содержит в качестве идентификаторов одно или несколько имен, используемых для неорганических и/или органических соединений (химическая формула, систематическое или тривиальное название, CAS Name или CAS Number¹, IUPAC name и т.п.), а также указания о принадлежности вещества к одному или нескольким классам, скажем, металлам, оксидам, минералам и т.п. Перечни классов в соответствии с действующей номенклатурой, адаптированной к предметной области, должны быть заранее составлены и включены в принимаемую схему.

Наиболее существенно в схеме на рис. 2 введение дополнительного признака, разделяющего объекты, относящиеся к макро-, микро- и мезоуровням. На макроуровне проводится выделение фаз и межфазных областей или точек (линия насыщения, критическая и тройная точки и т.п.). На микроуровне выделяются молекулярные формы (мономеры, димеры и проч.) и бинарные пары с

характерным для них взаимодействием (в простейшем случае пара мономер–димер). На мезоуровне возможно выделение таких объектов как кластеры, нанотрубки и проч. (см. рис. 1). Идентификаторы блока "уровень" позволяют однозначно разделить данные, относящиеся к веществу в целом, от данных, относящихся к отдельным молекулярным формам, фазам, межфазным областям и т.п. Так, для упомянутой выше системы $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ данные по уравнению состояния, линии насыщения и т.п. должны быть отнесены к макроуровню, а термодимические константы для молекул NO_2 и N_2O_4 – к микроуровню.

Последний из блоков, условно названный "экстра-факторы", содержит те идентификаторы, которые способны дополнить параметры состояния конкретизацией данных о структуре и состоянии образца. Основные экстра-факторы упомянуты выше: структурные особенности, влияние среды, специфика образца и проч. В числе таких факторов могут быть сведения о пористости образца, дисперсности порошка, геометрии и термической истории образца и т.п. Примерный состав блока показан на рис. 2. Естественно, что схема, представленная на рис. 2, может быть детализирована на более глубоких уровнях, как например, было сделано для наноструктур (рис. 1).

Блок данных "Свойства". Для любого свойства также возможно предложить относительно



Рис. 4. Схема представления метаданных в блоке данных "свойства".

¹ CAS – Chemical Abstract Service.

унифицированную схему (рис. 3 и 4), которая в то же время может быть подстроена к специфике объекта и форме представления данных. Из рис. 3 видно, что информация о свойстве распределяется по двум блокам: “численные данные” и так называемые “метаданные” (данные о данных). Под метаданными понимаются свойства данных, определяющие их структуру, допустимые значения и способы их представления, которые обеспечивают их однозначную интерпретацию и возможность автоматизированного анализа [6]. Применительно к свойствам вещества метаданные, помимо тривиальных функций (определение названия, обозначения, единицы измерения), способны дать информацию, конкретизирующую метод измерения (или оценки), точное определение физической величины и, что особенно важно, форму представления неопределенности.

Блок представления данных (последний элемент на рис. 4) конкретизирует определение данных и для самого свойства, и для его неопределенности. Публикуя данные по свойствам, авторы используют многообразные способы представления, связанные с выбором начал отсчета и стандартных состояний, температурных шкал, масштабов отнесения при записи приведенных величин (например, параметров потенциала или критических постоянных). Возможные варианты представления данных и соответствующие им реперные величины фиксируются в соответствующем блоке “представление численных данных”.

Достаточно многообразны и способы оценки неопределенности. Погрешность может быть приписана результату измерений и параметрам состояния, задана для каждой точки или на весь набор данных, в абсолютной или относительной форме. Есть и более серьезные различия в толковании, предусмотренные руководствами по оценке неопределенностей [1–4]. Например, в статистике различают среднеквадратичную ошибку, ошибки, отвечающие различным уровням значимости результата, количественные и качественные характеристики прибора и метода. Метаданные конкретизируют способ оценки неопределенности, выделяя используемый из заранее подготовленного перечня.

В целом, набор метаданных, по значимости и объему имеющих столь же важное значение, как и значения свойства – неотъемлемый элемент ПСД с характерной для них изменчивостью структуры. Другое назначение метаданных – обеспечить правильность интерпретации при объединении данных из различных компьютерных и печатных источников.

Что касается структуры блока “численные данные” (рис. 3), она относительно легко допускает унификацию. Элемент “значения неопределенности” зависит от информации, заложенной в

метаданных: она может повторять структуру блока “значение свойств”, если погрешность задана в каждой опытной точке или сводиться к одной константе на весь набор. Элемент “значения свойств” в простейшем случае должен иметь структуру, предусматривающую хранение констант и таблиц (одно- и многомерных). В общем случае структура должна быть приспособлена для хранения математических конструкций (например, написанных на языке LATEX, что уже используется в отчетах РФФИ) или графических образов (например, диаграмм состояния).

Таким образом, удается на концептуальном уровне построить схему представления физико-химических данных для широкого круга объектов, обладающую относительно “устойчивым каркасом” и одновременно способную к настройке на предметную область, с характерной для нее номенклатурой идентифицирующих признаков и свойств. Появление новых типов данных, естественно, отражается на структуре, но либо затрагивает структуру блоков глубокого уровня, либо просто сводится к добавлению блоков. Например, на рис. 1 схематично показана вариация структуры для объектов мезоуровня за счет детализации структуры данных для нанотрубок и/или появления нового объекта (нанопроволоки).

ПРОЦЕДУРЫ СТАНДАРТИЗАЦИИ И ОБМЕНА ДАННЫМИ

Необходимость формализации структуры данных давно осознана в связи с попытками стандартизовать форматы, используемые при распространении термодинамических и теплофизических величин [8]. Исключительное многообразие этих данных и методов их представления инициировали развитие специальных программ стандартизации под эгидой Комиссии по численным данным (КОДАТА) и ИЮПАК. Один из первых стандартов COSTAT (Codata Standard Thermodynamics) был создан еще в начале 80-х годов прошлого века. Этот, как и последующие варианты стандартов, предложенные на протяжении двух десятилетий, не нашли широкого применения, пока в 2003 году не был выполнен и широко анонсирован проект ИЮПАК под названием **ThermoML** [7, 8], в котором предложено стандартизировать обмен данных, описывая их структуру посредством *языка XML*. Отвлекаясь от деталей, изложенных в специальной литературе ([6] и ссылки там), заметим, что XML (так называемый язык расширяемой разметки) представляет универсальный формат для представления и обработки структурированных документов различного класса, в качестве которых могут рассматриваться, например, математические или химические тексты. Применительно к документам, включающим теплофизические данные, стандарт ThermoML обеспечивал:

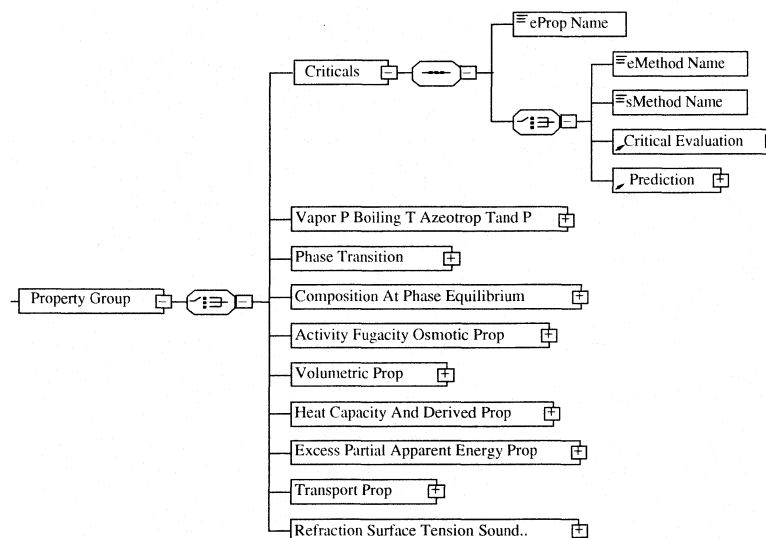


Рис. 5. Группы свойств, выделенные в проекте ThermoML [7]. Раскрыто содержание блока данных применительно к первой группе – блок данных содержит перечни названий свойства, методы измерения и оценки.

охват множества (свыше 120) свойств для индивидуальных веществ, растворов и химических реакций;

многоуровневую иерархическую структуру данных;

ключевую роль метаданных;

включение сведений по особенностям образца, методам измерений и очистки, способам оценки и т.п.

Документ, объединяющий численные и метаданные и написанный посредством языка XML, представляет по сути новую форму публикации, промежуточную между неструктурированным текстом статьи и жестко структурированными таблицами в базах данных. Своеобразие этой формы в том, что она одинаково доступна для “прочтения” человеком и компьютером. С рядом физико-химических журналов (*Journal of Chemical and Engineering Data*, *Journal of Chemical Thermodynamics*, *Fluid Phase Equilibria*) авторы проекта достигли договоренности о выделении из представленных публикаций комплекса численных и метаданных для создания и распространения документов в формате **ThermoML**.

Несмотря на декларированную универсальность стандарта **ThermoML**, в основном он создан на основе опыта работы с типовыми соединениями органической химии, накопленного Термодинамическим исследовательским центром США [7, 31]. Особенность этой практики: ограниченный диапазон температур и давлений; доминирование данных для жидкой фазы и равновесия жидкость–пар; достаточно редкое представление данных по ионам, радикалам, кластерам, и т.п.; малый объем данных по твердой фазе, структурным фазо-

вым переходам, электрическим и оптическим свойствам и проч.

Набор свойств и метаданных, неявно ориентированный на определенную предметную область, плохо приспособлен к особенностям конкретных соединений. В то же время одно из главных достоинств языка XML, а именно возможность представлять и обрабатывать данные с нерегулярной структурой, в проекте ИЮПАК совершенно не используется. Предусмотрены 10 групп свойств (рис. 5), каждая из которых содержит заранее предусмотренный перечень характеристик при строго очерченном наборе методов измерения или оценки. Естественно, что строгая регламентация не дает возможности охватить многие из пространственных характеристик, таких как, например, сжимаемость, коэффициенты теплового расширения, модули упругости, важнейшие оптические константы и многие др. Предложенная схема не позволяет учитывать различия между свойствами, относящимися к веществу или молекулярной форме, специфику реагирующих систем, проявление неравновесности, расширение физических моделей и т.п. В итоге, резко ограничиваются возможности разработанной структуры в представлении данных применительно ко многим объектам, в частности, применительно к объектам высокотемпературной химии, металлам и сплавам, наноструктурам и многим др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель статьи – привлечь внимание к достаточно общей проблеме – организации логической структуры для создаваемых коллекций физико-химических данных. На многочисленных примерах пока-

зано, что своеобразии отдельных веществ и/или форм их представления с неизбежностью приводит к модели ПСД, допускающей нерегулярность структуры, проявляемую в изменчивости объема, типа и содержания данных. Различия между данными и схемой ПСД сходят на нет – по объему, частоте обновлений, запросам пользователя схема описания оказывается столь же важной, как и сами численные данные. Использование ПСД позволяет преодолеть традиционные ограничения справочных фондов: жесткая ориентация на определенный класс веществ; простота и однозначность их идентификации (по химической формуле или наименованию); строго определенный перечень свойств; фиксированная структура записи. Именно в такой постановке оказывается возможной организация обмена данными между разными центрами. Всякая попытка унифицировать раз и навсегда перечень свойств и форму их представления с неизбежностью наталкивается на заранее не предусмотренные особенности объектов и их характеристик, поскольку схема данных всегда является *апостериорной*. Это правило, проиллюстрированное на отдельных примерах из традиционных областей, применительно к таким объектам как наноструктуры, кластеры, пленки и т.п. становится непреложным. В то же время своеобразии фондов физико-химических данных состоит в том, что вариации структуры затрагивают не все элементы сразу и проявляются далеко не на каждом наборе данных. Это позволило авторам предложить структуру данных в виде относительно “устойчивого каркаса”, который подвержен частичной перестройке при переходе к новому типу объектов – рис. 2–4. Фиксируются верхние уровни иерархической схемы при том, что на нижних уровнях допускается рубрикация, соответствующая специфике объекта.

Интересно, что в литературе, посвященной технологии работы с ПСД [6], также обратили внимание на определенную категорию данных, большая часть которых имеет правильную и предопределенную структуру. Тогда для хранения этой части данных можно использовать традиционные средства, предусмотрев методы связи этой части данных с оставшимися данными, которые не удалось структурировать. Именно этот путь и соответствующий инструментарий был выбран авторами [32].

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-08-18231).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- РД 50-449-84. Оценка достоверности данных о физических константах и свойствах веществ и материалов. Основные положения. М.: Изд-во стандартов, 1984.
- Разработка и аттестация нормативно-справочных данных о свойствах веществ и материалов. Обзорная информация. ГОССТАНДАРТ СССР. ВНИЦ МВ. М.: Изд-во стандартов, 1987 (Проблемы развития государственной службы стандартных справочных данных).
- NIST Technical Note 1297, 1994 Edition. Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results.
- Фокин Л.Р., Козлов А.Д., Рабинович В.А., Карнова Г.А. // Измерительная техника. 1988. № 11. С. 7.
- Термические константы веществ. Справочное издание в 10 выпусках / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во ВИНТИ, 1965–1982.
- Козаловский М.Р. Энциклопедия технологий баз данных. М.: Финансы и статистика, 2002.
- XML-based IUPAC Standard for Experimental, Predicted, and Critically Evaluated Thermodynamic Property Storage and Capture (ThermoML). IUPAC project 2002-055-3-024.
- Frenkel M. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 8. P. 1349.
- Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. 3е изд., перераб. и расширен. ТТ. I–IV. М.: Наука, 1978–1982.
- Физико-химические и теплофизические свойства химически реагирующей системы $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ / Под ред. В.Б. Нестеренко. Минск: Наука и техника, 1976.
- Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988.
- Шашков А.Г., Бубнов В.А., Яновский С.Ю. Волновые явления теплопроводности: системно-структурный подход. Минск: Наука и техника, 1993.
- Taylor R., Fowler C.M., Rolls R. // Int. J. Thermophys. 1980. V. 1. № 2. P. 225.
- Labroch D., Dugne O., Chatillon C. // J. Nucl. Mat. 2003. V. 312. № 1. P. 50.
- Ronchi C., Iosilevskiy I., Yakub E. Equation of State of Uranium Dioxide. Springer, Berlin, 2004.
- Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Экспериментальные данные и методы расчета. Л.: Химия, 1987.
- Бражкин В.В. // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 7. С. 745.
- Touloukian Y.S., Powell R.W., Ho C.Y., Klemens P.G. Thermal Conductivity. Nonmetallic Solids. N.Y.–Washington: IFI/Plenum. 1970.
- Touloukian Y.S., DeWitt D.P. Thermal Radiative Properties. Nonmetallic Solids. N.Y.: IFI/Plenum Press, 1972.
- Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Lee T.Y. Thermal Expansion – Nonmetallic Solids. N.Y.: IFI/Plenum Press, 1977.
- Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.
- Mao H., Sundman B., Wang Z., Saxena S.K. // J. Alloys and Comp. 2001. V. 327. P. 253.

23. Бодряков В.Ю., Повзнер А.А. Самосогласованная модель кристаллической решетки твердого тела. Уральский гос. технический ун-т, 2002. Ч. 1. 2003. Ч. 2.
24. Jortner J., Rao C.N.R. // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 9. P. 1491.
25. Даниленко В.В. // Физика горения и взрыва. 2005. № 4. С. 110.
26. Суздалев И.П., Суздалев П.И. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 3. С. 203.
27. Дикий В.В., Кабо Г.Я. // Там же. 2000. Т. 69. № 2. С. 107.
28. Мусеев Г.К., Ватолин Н.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 217.
29. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
30. Берри Р.С., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 2005. Т. 175. № 4. С. 368.
31. Frenkel M., Dong Q., Wilhoit R.C., Hall K.R. // Int. J. Thermophysics. 2001. V. 22. № 1. P. 215.
32. Еркимбаев А.О., Зицерман В.Ю. Построение информационных систем по свойствам веществ с использованием технологии слабоструктурированных данных. Теплофизические свойства веществ и материалов // Матер. докл. и сообщ. XI Росс. конф. по теплофизическим свойствам веществ. Санкт-Петербург, Россия, 4–7 октября 2005 г. Санкт-Петербург, 2005.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.74

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИХЛОРИДОВ 4f-ЭЛЕМЕНТОВ
В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© 2008 г. А. Д. Червонный, Н. А. Червонная

Российская академия наук, Институт проблем химической физики,

Черноголовка Московской области

E-mail: chad@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.01.2005 г.

Для твердых дихлоридов 4f-элементов $LnCl_2$ (где $Ln - La, \dots, Lu$) в квазигармоническом приближении получены температурные зависимости теплоемкости в интервале от 0 К до температуры плавления T_m . Корректирующая добавка, учитывающая систематическое занижение решеточной составляющей теплоемкости при расчете ее в указанном приближении, определена из результатов измерения высокотемпературной теплоемкости $EuCl_2$. На основании анализа литературных данных выбраны значения температур и энтальпий фазовых переходов и оценены значения теплоемкости жидкого состояния. В температурном интервале 298.15–2000 К рассчитаны термодинамические функции для конденсированного состояния $LnCl_2$. Расчеты выполнены с учетом возбужденных электронных состояний, энергия которых не превышает 10000 см^{-1} .

Изучение реакций, протекающих в газовой фазе при совместном испарении смесей $Ln + EuCl_2$ и $Ln + BaCl_2$ (где $Ln - Ce, \dots, Nd, Sm, \dots, Lu$) [1, 2], а также $La + BaCl_2$ [3], показало, что для всех представителей 4f-элементов характерно образование при высоких температурах газообразных дихлоридов. Это подтверждается также ИК-спектроскопическим исследованием взаимодействия атомов лантанидов с молекулярным хлором в аргоновой матрице [4] и измерениями потенциалов ионизации и появления соответствующих ионов, получаемых электронным ударом при ионизации газовой фазы над смесями $Ln + EuCl_2$ или $Ln + LnCl_2$ [5–7]. В то же время определение термодинамических параметров путем измерения давления насыщенного пара известно лишь для четырех из них. Испарение дихлорида неодима изучалось масс-спектральным методом в [8]. Такие же эксперименты с дихлоридами самария, европия и иттербия выполнялись неоднократно, обзор их результатов проведен в [9–12]. Из [9–12] следует, что к настоящему времени сведения о термодинамических функциях конденсированных $LnCl_2$ не включены в авторитетные справочные издания [13, 14], и лишь в [15] приводятся результаты их расчета для $YbCl_2$ в интервале температур 298.15–1000 К.

Ряд оценочных расчетов термодинамических функций можно найти в [16, 17] для $EuCl_2$ и в [18] – для $YbCl_2$. Но, как установлено в [10–12], эти функции не позволяют свести воедино с удовлетворительной точностью результаты расчета энтальпии атомизации $LnCl_2$ из измерений давления насыщенного пара и определения этого же параметра из потенциалов появления иона Ln^{2+} или измерения кон-

стант равновесия соответствующих газозаменных реакций. Хотя для исключения погрешностей, связанных с выбором других вспомогательных величин в этих расчетах, нами предварительно было проведено описание термодинамических функций газообразных дихлоридов 4f-элементов [19] и обоснован выбор стандартных значений энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(LnCl_2, \text{кр.}, 298)$ [20].

Учитывая указанные затруднения, а также отсутствие систематизированных данных по термодинамическим функциям для всего ряда $LnCl_2$, мы предприняли попытку восполнить этот пробел. Одновременно ставилась задача подтверждения работоспособности схемы [21, 22] для описания температурной зависимости теплоемкости в интервале температур $0 - T_m$ (где T_m – температура плавления), но уже для соединений, в которых 4f-элемент имеет отличающееся валентное состояние.

Оценки стандартных значений энтропий. Неадекватность и противоречивость имеющихся в литературе исходных для расчета термодинамических функций выявляется уже из сравнения значений энтропий при стандартной температуре $S^\circ(298)$, которые существенным образом влияют на величину приведенной энергии Гиббса, используемой в расчете энтальпий сублимации по III закону термодинамики.

В соответствии с оценкой, основанной на сопоставлении с термохимическими свойствами $BaCl_2$, Va и Eu , в [16] приняты для $EuCl_2$ значение $S^\circ(298) = 144.35 \text{ Дж}/(\text{К моль})$. Столь высокая величина получена в связи с учетом дополнительного магнитного вклада Eu^{2+} ($\sim 17.3 \text{ Дж}/(\text{К моль})$). Для $YbCl_2$ в [18] проводили сравнительные оценки $S^\circ(298)$, опи-

раясь на термодинамические свойства CaCl_2 , Ca и Yb , и получили значение, равное 122.59 Дж/(К моль).

Авторы [23–27] из измерения низкотемпературной теплоемкости ряда дихлоридов 4f-элементов (NdCl_2 , SmCl_2 , EuCl_2 , DyCl_2 , TmCl_2 и YbCl_2) в интервалах от ~ 5 до ~ 342 К рассчитали значения $S^\circ(298)$. В [28] результаты [23–27] корректировались на недоопределенные избыточные вклады, обусловленные кооперативным магнитным упорядочиванием у EuCl_2 и возбужденными электронными состояниями у других LnCl_2 . Эта корректировка не затронула лишь данные для SmCl_2 и YbCl_2 . У дихлорида европия, например, значение $S^\circ(298)$, равное 121.2 ± 0.3 Дж/(К моль), трансформировалось в 138.3 ± 0.8 Дж/(К моль).

Автор [29] скорректировал значения $S^\circ(298)$ из [23–28] и оценил эти характеристики для всех остальных LnCl_2 . Он провел их расчет, представляя значение стандартной энтропии в виде суммы решеточного вклада $S_{\text{lat}}^\circ(298)$ и избыточного вклада $S_{\text{exs}}^\circ(298)$, учитывающего возбужденные электронные состояния. При этом величины $S_{\text{lat}}^\circ(298)$ находились из их линейных зависимостей от порядкового номера лантаноида, а двумя реперными точками были значения для EuCl_2 и YbCl_2 из [25, 27], которые, как предполагалось, являлись чисто решеточными. Третья реперная точка – значение энтропии BaCl_2 [30]. Вклады $S_{\text{exs}}^\circ(298)$ рассчитывались с использованием энергий электронного возбуждения 4f-оболочки у свободных ионов Ln^{2+} . Полученные значения $S^\circ(298)$ оказались в ряде случаев выше, чем в [28] (для NdCl_2 , TmCl_2 и EuCl_2 ; в последнем случае превышение небольшое: $S^\circ(298) = 138.5$ Дж/(К моль)).

Используемый в [29] способ оценки энтропий вызывает ряд возражений. Во-первых, в соответствии с установленными в [21, 22] для трифторидов и трихлоридов 4f-элементов закономерностями изменений решеточных вкладов, $S_{\text{lat}}^\circ(298)$ – линейные функции от мольных объемов (см., например, [31, 32]), которые, в свою очередь, – линейные функции от порядкового номера элемента, но только для соединений с одним и тем же типом кристаллической решетки. В связи с этим выбор реперных соединений неудачен, так как для них не выполняется последнее условие. Во-вторых, расчет избыточного вклада по спектральным данным для свободного иона Ln^{2+} (без учета расщепления основного состояния кристаллическим полем лигандов) приводит к заметным его погрешностям. Тем не менее, близость результатов [28] и [29] позволяет проводить определенного рода параллели между ними. Можно считать, что решеточные вклады, рассчитанные в [29], близки к тем, которые могут быть определены из экспериментальных данных [23–27]. Отсюда о надежности экспе-

риментальных данных можно судить по разности решеточных вкладов трихлоридов и дихлоридов 4f-элементов, которая обусловлена вкладом аниона Cl^- в решеточную составляющую энтропии. Как известно, эта величина должна мало изменяться, особенно среди родственных соединений. Полагая, что более правильно сравнивать попарно соединения с изоэлектронным катионом, мы вычли из рассчитанных в [22] значений $S_{\text{lat}}^\circ(\text{LnCl}_3, 298)$ значения $S_{\text{lat}}^\circ(\text{LnCl}_2, 298)$, найденные в [29]. В результате получили следующие разности: для пары $\text{LuCl}_3\text{--YbCl}_2$ – 22.96, для $\text{GdCl}_3\text{--EuCl}_2$ – 13.04 и для $\text{EuCl}_3\text{--SmCl}_2$ – 12.92 Дж/(К моль).

Значение для первой пары близко к вкладу аниона Cl^- (24.96 Дж/(К моль)), полученному авторами [33] при анализе способов оценки энтропии. И в нашем анализе термодинамических свойств YbCl_2 [12] не было сложности с использованием значения стандартной энтропии из работы [27]. Что касается других пар, то заниженное на ~ 10 Дж/(К моль) значение разности, скорее, указывает на серьезные погрешности в измерении низкотемпературной теплоемкости, по крайней мере, для SmCl_2 [24] и EuCl_2 [25]. Именно по этой причине уже в [9–11] анализ термодинамических констант (энтальпий сублимации и атомизации) дихлоридов самария и европия проводился с использованием термодинамических функций, при расчете которых значение $S^\circ(298)$ составляло 122.59 и 127.85 Дж/(К моль) для SmCl_2 и EuCl_2 соответственно.

Расчет теплоемкости дихлоридов 4f-элементов. В ряду рассматриваемых соединений отмечается формирование трех типов кристаллической решетки [34]. Рентгеноструктурными исследованиями доказана принадлежность NdCl_2 , SmCl_2 и EuCl_2 к структурному типу PbCl_2 с координационным числом (КЧ) катиона, равным 9. Кристаллическая решетка типа SrBr_2 (КЧ = 8) наблюдается, согласно [34], у DyCl_2 , а авторы [35] считают этот вид характерным для GdCl_2 и TbCl_2 . Третий тип кристаллической структуры (тип SrI_2 , КЧ = 7) экспериментально установлен для HoCl_2 , TmCl_2 и YbCl_2 . Кроме того, по оценкам [35], к первому структурному типу могут принадлежать дихлориды церия, празеодима и прометия, а к третьему – дихлорид эрбия. Помимо описания кристаллической структуры в [35] сообщаются экспериментальные или оценочные значения мольных объемов V (см. табл. 1). Как и в случае LnF_3 и LnCl_3 , параметр V изменяется монотонно в зависимости от порядкового номера лантаноида в пределах одного и того же типа кристаллической структуры. При переходе к другому типу структуры наблюдается его скачок с последующим (опять же монотонным) изменением.

Применение в [21, 22] расчета решеточной составляющей теплоемкости $C_{\text{lat}}^\circ(T)$ в квазигармоническом приближении показало, что характери-

Таблица 1. Значения КЧ катиона Ln^{2+} и мольные объемы (V , $\text{см}^3/\text{моль}$) дихлоридов 4f-элементов [35]

Ln	КЧ	V
La	9	49.84*
Ce	9	48.91
Pr	9	47.96
Nd	9	47.06
Pm	9	46.08
Sm	9	45.16
Eu	9	44.24
Gd	8	45.56*
Tb	8	46.80*
Dy	7	48.38
Ho	7	47.70
Er	7	47.02
Tm	7	46.23
Yb	7	45.78
Lu	7	45.02*

* Наша оценка.

ческие параметры этого приближения линейно зависят от мольного объема, причем при переходе от одного типа кристаллической структуры к другому наблюдается скачкообразное их изменение. Мы попытались установить наличие такого рода закономерностей из экспериментальных данных [23–27]. Тем более, что исследованный в этих работах ряд дихлоридов 4f-элементов является достаточно представительной выборкой. Среди них имеются по три соединения с первым (NdCl_2 , SmCl_2 и EuCl_2) и третьим (DyCl_2 , TmCl_2 и YbCl_2) типами кристаллических структур. И, кроме того, у дихлорида иттербия (диамагнитное соединение) не наблюдается аномалии Шоттки.

Обработка данных [23–27] предусматривала вычитание (в необходимых случаях!) из экспериментальных значений теплоемкости $C_{p, \text{exp}}^\circ(T)$ избыточного вклада в нее $C_{\text{exs}}^\circ(T)$, обусловленного наличием возбужденных электронных состояний в рассматриваемых соединениях. Расчет вклада $C_{\text{exs}}^\circ(T)$ проводился в соответствии с классической теорией (см. детали в [21]). В качестве исходных данных для его определения использовались значения энергий возбужденных электронных состояний для иона Ln^{2+} в кристаллическом поле лигандов Cl^- и свободного Ln^{2+} (см. табл. 2). Обоснованность этих значений изложена в [19].

Полученная температурная зависимость разности ($C_{p, \text{exp}}^\circ(T) - C_{\text{exs}}^\circ(T)$), представляющая реше-

точную составляющую теплоемкости, аппроксимировалась функцией:

$$C_{\text{lat}}^\circ(T) = 3R \left[D(\Theta_D/T) + \sum_{i=1}^{n-1} E(\Theta_{Ei}/T) \right] + 9R^2 \alpha T \left[D(\Theta_D/T) + \sum_{i=1}^{n-1} E(\Theta_{Ei}/T) \right]^2, \quad (1)$$

где $R = 8.31447$ Дж/(К моль) – универсальная газовая постоянная; n – число атомов в молекуле; $D(\Theta_D/T)$ – функция Дебая с характеристической температурой Дебая Θ_D ; $E(\Theta_{Ei}/T)$ – функция Эйнштейна с характеристической температурой Эйнштейна Θ_{Ei} ; α – константа, характеризующая вещество при учете теплового расширения кристалла [36].

В соответствии с числом атомов в молекуле LnCl_2 определяемыми в результате аппроксимации параметрами являлись Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} и α . Точность аппроксимирующих расчетов контролировалась по величине параметра χ^2 , определяемого из соотношения:

$$\chi^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [C_p^\circ(T_i) - C_{p, \text{est}}^\circ(T_i)]^2,$$

где $C_p^\circ(T_i)$ – аппроксимируемые данные; $C_{p, \text{est}}^\circ(T_i)$ – значения, найденные из аппроксимирующего выражения; n – число аппроксимируемых экспериментальных точек, χ^2 выражается в $\text{Дж}^2/(\text{К моль})^2$.

Далее устанавливалась закономерность изменения характеристических параметров от мольного объема. Это позволяло не только оценить надежность имеющихся данных [23–27], но и в соответствии с предложенными критериями выбрать подходящие значения Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} и α (в том числе и для неизученных соединений) для последующего расчета температурной зависимости теплоемкости по уравнению:

$$C_p^\circ(T) = C_{\text{lat}}^\circ(T) + C_{\text{exs}}^\circ(T). \quad (2)$$

Обработка экспериментальных данных. Аппроксимация результатов 113 измерений теплоемкости YbCl_2 [27] в интервале 7.55–315.04 К позволила получить значения характеристических параметров (см. табл. 3) при относительно малой величине χ^2 , что свидетельствует о высокой сходимости результатов расчета с экспериментальными данными. Действительно, расчет по уравнению (1) с подстановкой в него найденных значений Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} и α приводит к разности ($C_{p, \text{cal}}^\circ(298) - C_{p, \text{exp}}^\circ(298)$), равной всего лишь 0.02 Дж/(К моль). Такая же разность наблюдается и между экспериментальным

и расчетным значениями энтропии при стандартных условиях (см. табл. 4).

При расчете характеристических параметров для DyCl_2 из экспериментальных данных [26] выяснилось, что после вычитания вклада $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$ разностная кривая (122 точки в температурном интервале 8.46–342.9 К) аппроксимируется с худшей сходимостью, величина χ^2 на порядок выше, чем в случае YbCl_2 .

Для TmCl_2 аналогичная процедура аппроксимации 111 точек в температурном интервале 6.52–339.42 К, полученных после вычитания $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$ из экспериментальных данных [26], осуществляется при более низком значении χ^2 , чем в случае DyCl_2 .

Полученная совокупность данных для характеристических параметров DyCl_2 , TmCl_2 и YbCl_2 не позволила получить ожидаемые закономерности их изменения от мольного объема. Разброс среди них оказался слишком большим. В связи с этим был предпринят расчет $C_{\text{lat}}^{\circ}(T)$ для DyCl_2 по уравнению (1). При этом подбор значений Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} и α осуществляли таким образом, чтобы после определения $C_{\text{lat}}^{\circ}(T)$ разность ($S_{\text{lat}}^{\circ}(\text{LnCl}_3, 298) - S_{\text{lat}}^{\circ}(\text{LnCl}_2, 298)$) для пары $\text{HoCl}_3\text{--DyCl}_2$ совпадала с аналогичной величиной для пары $\text{LuCl}_3\text{--YbCl}_2$ (~22.77 Дж/(К моль)) с сохранением установленных в [21, 22] закономерностей изменения характеристических параметров от мольного объема. В этих и последующих расчетах решеточные вклады в стандартное значение энтропии $S_{\text{lat}}^{\circ}(298)$ получали интегрированием отношения $C_{\text{lat}}^{\circ}(T)/T$ в интервале 0–298.15 К. Как следует из данных табл. 3, в результате такого выбора характеристических параметров только величина характеристической температуры Дебая совпала с найденной при обработке экспериментальных данных [26].

Расчитанные таким образом характеристические параметры DyCl_2 и YbCl_2 в дальнейших расчетах служили реперными величинами при определении Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} и α других соединений с этим же типом кристаллической структуры. Численные их значения, найденные из линейной зависимости от мольного объема, приведены в табл. 3. Расчет с их помощью температурной зависимости $S_{\text{lat}}^{\circ}(T)$ по уравнению (1) и далее – такой же зависимости $C_p^{\circ}(T)$ по уравнению (2) позволил найти стандартные значения $C_p^{\circ}(298)$, $S_{\text{lat}}^{\circ}(298)$ и $S^{\circ}(298)$. Эти данные приведены в табл. 4, там же собраны аналогичные результаты [23–27] и Конингса [29].

Из сравнения этих величин следует, что взаимные отклонения для DyCl_2 и TmCl_2 относительно невелики. Для теплоемкости они лежат в пределах ~0.2–0.7 Дж/(К моль), а для энтропии ~1–

Таблица 2. Электронные состояния Ln^{2+} в дихлоридах 4f-элементов

Ln	Энергии электронных состояний (см ⁻¹) и их статистические веса (в скобках)
La	0(4), 1603.23(6), 7195.14(6), 8695.41(8)
Ce	0(2), 24(1), 70(2), 94(2), 99(1), 145(1), 1528.32(11), 3127.10(13), 3276.66(9), 3762.75(5), 3821.53(5), 4764.76(7), 5006.06(9), 5127.27(9), 5502.37(7), 6265.21(7), 6361.27(11), 6571.36(5), 7150.05(9), 7120.00(9), 7836.72(9), 8349.99(13), 8922.05(2), 9325.51(11), 9900.49(5)
Pr	0(2), 86(2), 92(2), 182(2), 186(2), 1398.34(12), 2893.14(14), 4453.76(16), 9370.66(4)
Nd	0(2), 51(2), 64(1), 76(2), 97(1), 183(1), 1137.8(11), 2387.6(13), 3714.9(15), 5093.3(17)
Pm	0(2), 32(2), 52(2), 843(8), 1786(10), 2816(12), 3893(14), 4907(2), 5047(16), 5102(4), 5500(6), 6171(8), 7083(10)
Sm	0(1), 293.45(3), 813.55(5), 1492.66(7), 2277.88(9), 3131.54(11), 4026.99(13)
Eu	0(8)
Gd	0(5), 279.32(7), 694.37(9), 1310.13(11), 2282.83(13), 2381.24(13), 3996.71(11), 5015.20(9), 5789.97(7), 6334.17(5), 9195.04(9), 9356.30(11), 9717.70(9)
Tb	0(2), 8(4), 13(2), 34(2), 67(2), 102(2), 118(2), 2804.67(14), 4734.52(12), 6258.08(10), 6470.11(12), 7422.21(8), 7621.556(10), 8285.885(6), 8972.29(14), 9144.98(8), 9218.63(12), 9275.42(16)
Dy	0(2), 11(2), 37(1), 56(2), 76(1), 88(2), 100(1), 130(1), 131(2), 172(1), 180(2), 4272(15), 7233(13)
Ho	0(2), 32(2), 55(2), 82(2), 97(2), 98(2), 155(2), 196(2), 5438.53(14), 8644.59(12)
Er	0(1), 25(2), 79(2), 104(1), 109(2), 150(2), 161(1), 167(1), 191(1), 5081.79(9), 6969.78(11)
Tm	0(2), 41(2), 109(2), 218(2), 8774.02(6)
Yb	0(1)
Lu	0(2), 5707.6(4), 8647.8(6)

2 Дж/(К моль). Заметим, что полученная в результате наших расчетов разность ($S_{\text{lat}}^{\circ}(\text{LnCl}_3, 298) - S_{\text{lat}}^{\circ}(\text{LnCl}_2, 298)$) для пары $\text{YbCl}_3\text{--TmCl}_2$ составляет 22.58 Дж/(К моль).

Наиболее достоверные сведения для характеристических параметров среди представителей другой кристаллической структуры могут быть получены при обработке экспериментальных данных для дихлоридов самария и европия. Действительно, у дихлорида европия характерный для иона Eu^{2+} кооперативный магнитный переход¹ должен наблюдаться при температурах, которые меньше нижнего предела температурного интервала измерения теплоемкости в [25]. Следовательно, эти экс-

¹ Заметим, что полученные при исследовании свойств граната $\text{Eu}_4\text{Ga}_8\text{Ge}_{16}$ [37] данные доказывают, что этот процесс происходит в достаточно широком интервале.

Таблица 3. Значения характеристических параметров для расчета решеточного вклада в теплоемкость дихлоридов 4f-элементов

Ln	Θ_D , К	Θ_{E1} , см ⁻¹	Θ_{E2} , см ⁻¹	$\alpha \times 10^6$, моль/Дж	χ^2 , Дж ² /(К моль) ²	Ссылка
La	130.84905	146.49584	228.76513	2.84498	–	–
Ce	131.46863	147.76776	232.21444	2.85691	–	–
Pr	132.10153	149.06704	235.73794	2.86909	–	–
Nd	132.59082	150.19348	238.97151	2.88063	–	–
Pm	133.35400	151.63824	242.71074	2.89320	–	–
Sm	120.69158	127.70855	211.18495	1.74977	0.06937	[24]
	134.30451	153.2170	246.44347	2.90500	–	–
Eu	117.45119	134.1218	206.91498	2.21480	0.02024	[25]
	134.35218	153.93892	249.31936	2.91680	–	–
Gd	129.29092	145.11750	237.88130	2.85344	–	–
Tb	124.53655	136.83059	227.13636	2.79392	–	–
Dy	118.47873	140.32867	218.01037	3.30300	0.13785	[26]
	118.47873	126.27133	213.44509	2.71809	–	–
Ho	118.91332	127.17463	215.94031	2.72681	–	–
Er	119.34769	128.07779	218.43554	2.73553	–	–
Tm	139.15742	104.22449	230.74395	2.45662	0.05543	[26]
	119.85233	129.12704	221.33441	2.74566	–	–
Yb	120.13957	129.72458	222.98566	2.75143	0.01450	[27]
	120.13957	129.72458	222.98566	2.75143	–	–
Lu	120.62525	130.73413	225.77444	2.76118	–	–

Примечание. Указаны ссылки на работы, обработкой экспериментальных результатов которых получены значения Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} , α и χ^2 ; в остальных случаях для этих параметров приведены принятые в настоящей работе значения. Характеристическую температуру Эйнштейна более удобно представлять в единицах частоты колебаний осциллятора Эйнштейна (обоснование см. в [21]). Пересчет значений частоты к температуре осуществляется с помощью множителя, равного 1.43879 К см.

периментальные данные можно трактовать как решеточный вклад в теплоемкость EuCl_2 .

Что касается SmCl_2 , то отсутствие расщепления основного уровня 4f-оболочки в ионе Sm^{2+} и наличие относительно высоко расположенного первого уровня возбуждения приводит к тому, что температурная зависимость избыточного вклада в теплоемкость представляет собой гладкую кривую, у которой в интервале температур ~50–~200 К наблюдается плавный рост от нулевого значения $C_{\text{exs}}^\circ(T)$ с последующим выходом его на плато при величине около 8 Дж/(К моль). Вычитание из экспериментальной кривой теплоемкости вклада такого вида для последующего определения характеристических параметров не приведет к сильному искажению их значений.

Действительно, обработку экспериментальных данных для EuCl_2 удалось провести с высокой точностью. Аппроксимация по уравнению (1) результатов 107 измерений [25] теплоемкости в температурном интервале 6.58–310.86 К осуществлялась при низком значении χ^2 . Равным образом удовлетворительно удалось аппроксимировать и реше-

точный вклад в измеренную теплоемкость SmCl_2 (107 экспериментальных точек в интервале 5.98–302.16 К [24]). А вот после вычитания избыточно-го вклада из экспериментальных данных для NdCl_2 [23] выяснилось, что первые 14 точек в интервале 7.6–24.43 К отражают нереальный ход кривой для решеточного вклада в теплоемкость. Расчет же без учета этих точек сильно уменьшает точность определения характеристических параметров и, в первую очередь Θ_D .

Если принять во внимание, что мольные объемы SmCl_2 , EuCl_2 и YbCl_2 близки, то при сопоставлении характеристических параметров этих трех соединений должен наблюдаться очевидный скачкообразный рост для дихлоридов самария и европия по сравнению с дихлоридом иттербия. На самом деле ожидаемая закономерность соблюдается у SmCl_2 только для Θ_D , а у EuCl_2 – лишь для Θ_{E1} . Создается впечатление, что у рассматриваемых соединений произошло не увеличение КЧ, а, наоборот, его снижение.

Подобное явление для хлоридов 4f-элементов уже наблюдалось, правда, при весьма необычных условиях. При изучении особенностей кристалли-

Таблица 4. Стандартные значения теплоемкости, энтропии и избыточного вклада в нее для дихлоридов 4f-элементов (Дж/(К моль))

Ln	Наши расчеты				Эксперимент [23–27]		Эксперимент [28]		Оценки [29]		
	S_{exs}° (298)	C_p° (298)	S_{lat}° (298)	S° (298)	C_p° (298)	S° (298)	C_p° (298)	S° (298)	S_{exs}° (298)	S_{lat}° (298)	S° (298)
La	11.574	75.82	114.36	125.94	–	–	–	–	14.9	123.2	138.09
Ce	18.129	76.26	113.70	131.80	–	–	–	–	18.27	122.93	141.2
Pr	18.805	77.03	113.02	131.78	–	–	–	–	19.14	122.67	141.82
Nd	18.392	77.20	112.44	130.82	77.77 ± 0.1	135.3 ± 0.2	77.77 ± 0.30	140.1 ± 0.5	18.27	122.41	140.68
Pm	15.922	78.64	111.72	127.69	–	–	–	–	17.29	122.15	139.44
Sm	11.647	84.64	110.94	122.59	84.60 ± 0.10	132.2 ± 0.1	84.41 ± 0.30	132.2 ± 0.4	9.32	121.89	131.21
Eu	17.289	75.00	110.56	127.85	75.22 ± 0.1	121.2 ± 0.3	75.23 ± 0.40	138.3 ± 0.8	17.29	121.62	138.91
Gd	20.587	82.10	113.99	134.58	–	–	–	–	21.32	121.36	142.69
Tb	22.890	75.92	117.38	140.28	–	–	–	–	23.05	121.1	144.15
Dy	23.222	76.60	121.99	145.21	77.30 ± 0.10	134.0 ± 0.2	77.30 ± 0.30	144.2 ± 0.6	23.56	120.84	144.39
Ho	22.736	76.51	121.45	144.20	–	–	–	–	23.05	120.58	143.63
Er	20.989	76.53	120.93	141.93	–	–	–	–	21.32	120.31	141.64
Tm	16.738	76.77	120.32	137.07	76.98 ± 0.10	131.6 ± 0.2	76.68 ± 0.20	135.1 ± 0.3	17.29	120.05	137.34
Yb	0	75.76	119.98	119.98	75.74 ± 0.1	120.0 ± 0.2	75.73 ± 0.40	120.0 ± 0.6	0	119.79	119.79
Lu	5.763	75.70	119.40	125.17	–	–	–	–	–	–	–

Примечание. Для Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Tm и Yb приведены экспериментальные данные из [23], [24], [25], [25], [26] и [27] соответственно. Для NdCl₂ в [23] приведено значение $S^{\circ}(298) - S^{\circ}(8)$.

ческой структуры и магнитных свойств SmCl₃, EuCl₃, DyCl₃, HoCl₃, ErCl₃, TmCl₃, YbCl₃ и LuCl₃, интеркалированных в графите [38, 39], установлено, что трихлориды самария и европия, имеющие при обычных условиях кристаллическую структуру типа UCl₃ (КЧ = 9), в графите формируют структуру типа YCl₃ (КЧ = 6), которая характерна в обычных условиях для трихлоридов ряда Dy, ..., Lu. Что касается других изученных трихлоридов, то их структура остается неизменной.

Для объяснения поведения характеристических параметров в ряду LnCl₂ следует обратить внимание на способ синтеза в [23–27] исследуемых препаратов. Образцы EuCl₂ и YbCl₂ получали восстановлением водородом безводных трихлоридов, в остальных случаях это были продукты спекания (сплавления) соответствующих трихлоридов с металлом. Полноту протекания реакции контролировали рентгенофазовым анализом, а стехиометрию – химическим анализом. Но, как следует из масс-спектрального анализа состава газовой фазы и измерения давления насыщенного пара SmCl₂, EuCl₂ и YbCl₂ [40, 41], образцы, полученные в процессах восстановления, всегда содержали в небольшом количестве соответствующие трихлориды. Мы предполагаем, что синтез NdCl₂, SmCl₂, DyCl₂ и TmCl₂ методом спекания (сплавления), применявшийся в [23, 24, 26], вероятно, также не лишен указанного недостатка. Возможно, это – определяющий фактор проявления столь необыч-

ных зависимостей характеристических параметров двух различных типов кристаллических структур.

Полагая, что аппроксимация экспериментальных данных для NdCl₂ [23], SmCl₂ [24] и EuCl₂ [26] приводит к нереалистичным значениям характеристических параметров, мы были вынуждены определять их методом подбора.

Учитывая ранее установленные закономерности [21, 22] для подобных соединений, выбор характеристических параметров осуществляли, руководствуясь несколькими критериальными признаками. Во-первых, эти значения должны линейно зависеть от мольного объема, причем скачок параметров при переходе к структуре с КЧ = 9 должен быть в сторону их увеличения. Во-вторых, разность ($S_{\text{lat}}^{\circ}(\text{LnCl}_3, 298) - S_{\text{lat}}^{\circ}(\text{LnCl}_2, 298)$) для пар соединений с изоэлектронными катионами (PmCl₃–NdCl₂, EuCl₃–SmCl₂ и GdCl₃–EuCl₂) должна быть близка к значению, рекомендованному в [33]. В-третьих, при расчете энтальпий сублимации с помощью термодинамических функций, полученных с использованием температурной зависимости теплоемкости, они (энтальпии сублимации) должны приводить к энтальпиям атомизации, согласующимся с результатами независимых измерений этого параметра.

Методом последовательного приближения были найдены характеристические параметры дихлоридов с кристаллической структурой типа PbCl₂

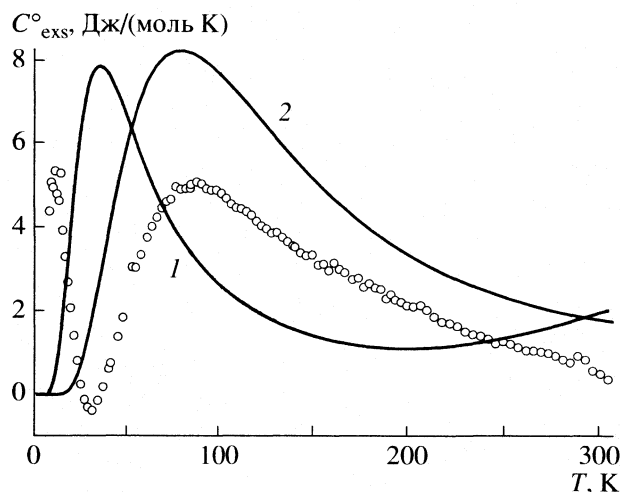


Рис. 1. Избыточный вклад в теплоемкость NdCl_2 , 1 – расчет для иона Nd^{2+} , 2 – для иона Nd^{3+} , точки – экспериментальные данные [23].

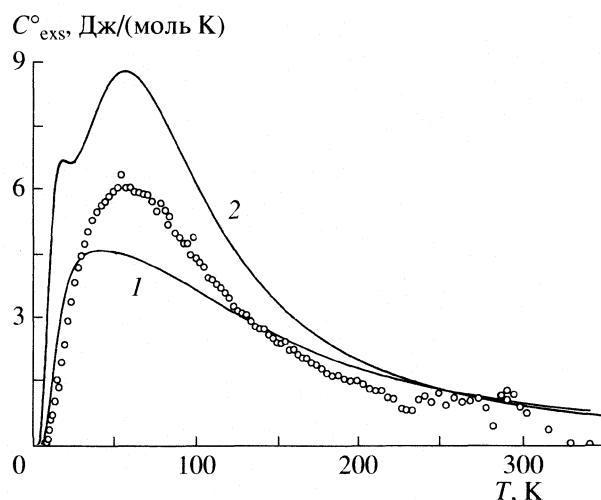


Рис. 2. Избыточный вклад в теплоемкость TmCl_2 , 1 – расчет для иона Tm^{2+} , 2 – для иона Tm^{3+} , точки – экспериментальные данные [26].

(см. табл. 3). Расчет стандартных теплоемкостей с использованием этих параметров привел к значениям, не сильно отличающимся от экспериментальных [23–25]. Как следует из табл. 4, разности $(C_{p, \text{cal}}^\circ(298) - C_{p, \text{exp}}^\circ(298))$ составляют -0.57 (NdCl_2), 0.04 (SmCl_2) и -0.22 Дж/(К моль) (EuCl_2). Более значительные отклонения наблюдаются в величинах $S^\circ(298)$, особенно после корректировки их в [28]. Данные, полученные по результатам наших расчетов, на ~ 10 Дж/(К моль) ниже, чем в [28].

Выбранные нами характеристические параметры для этой структурной группы соединений привели к тому, что разность $S_{\text{lat}}^\circ(\text{LnCl}_3, 298) - S_{\text{lat}}^\circ(\text{LnCl}_2, 298)$ для соединений с изоэлектронными катионами составляет 23.17 для $\text{PmCl}_3\text{--NdCl}_2$, 23.87 для $\text{EuCl}_3\text{--SmCl}_2$ и 24.10 Дж/(К моль) для $\text{GdCl}_3\text{--EuCl}_2$. Эти величины еще ближе к вкладу аниона Cl^- по данным [33], чем описанные выше для $\text{HoCl}_3\text{--DyCl}_2$, $\text{YbCl}_3\text{--TmCl}_2$ и $\text{LuCl}_3\text{--YbCl}_2$.

Любопытным представляется сравнение разности $(C_{p, \text{exp}}^\circ(T) - C_{\text{lat}}^\circ(T))$, полученной с использованием рекомендуемых нами характеристических параметров при определении $C_{\text{lat}}^\circ(T)$ в каждой температурной точке измерения, и значений $C_{\text{exs}}^\circ(T)$, рассчитанных по классической схеме для возбужденных электронных состояний ионов Ln^{2+} и Ln^{3+} . Такого рода кривые показаны на рис. 1 и 2 для NdCl_2 и TmCl_2 . Мы предполагаем, что проявление непредусмотренного избыточного вклада в теплоемкость этих соединений, скорее, отражает наличие в исследованных в [23, 26] образцах соответствующих трехвалентных катионов. Подобного рода расчеты для DyCl_2 приводят к значениям

$(C_{p, \text{exp}}^\circ(T) - C_{\text{lat}}^\circ(T))$, которые выстраиваются в несколько отличающуюся зависимость от температуры, чем это наблюдалось для NdCl_2 и TmCl_2 . На ней отмечается появление дополнительного максимума в области 250–300 К, дать толкование которому мы затрудняемся.

Поведение $(C_{p, \text{exp}}^\circ(T) - C_{\text{lat}}^\circ(T))$ для TmCl_2 дает повод усомниться и в надежности экспериментальных данных для DyCl_2 и YbCl_2 , из обработки которых получали реперные значения характеристических параметров для дихлоридов этой структурной группы. Тем более, что к этому выводу косвенным образом подталкивает следующее обстоятельство.

Из сравнения полученных линейных зависимостей для характеристических параметров соединений с кристаллическими структурами типов PbCl_2 и SrI_2 вытекает, что скачок Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} и α при переходе от одного типа структуры к другому слишком велик по сравнению с установленным ранее на примерах LnF_3 и LnCl_3 [21, 22]. Если принять более высокие значения характеристических параметров для дихлоридов ряда Dy , ..., Yb , то разность $(S_{\text{lat}}^\circ(\text{LnCl}_3, 298) - S_{\text{lat}}^\circ(\text{LnCl}_2, 298))$ для пар $\text{HoCl}_3\text{--DyCl}_2$, $\text{YbCl}_3\text{--TmCl}_2$ и $\text{LuCl}_3\text{--YbCl}_2$ возрастет, что сделает ее в большей степени сходящейся с оценкой [33]. Казалось бы, напрашивается дальнейшее уточнение значений Θ_D , Θ_{E1} , Θ_{E2} и α для LnCl_2 с кристаллической структурой типа SrI_2 , однако, мы не стали этого делать. Главной причиной отказа послужило то обстоятельство, что рассчитанные с использованием данных [27] термодинамические функции YbCl_2 обеспечивали удовлетворительную сходимость энтальпий атомизации, рассчитанных из результатов измерения

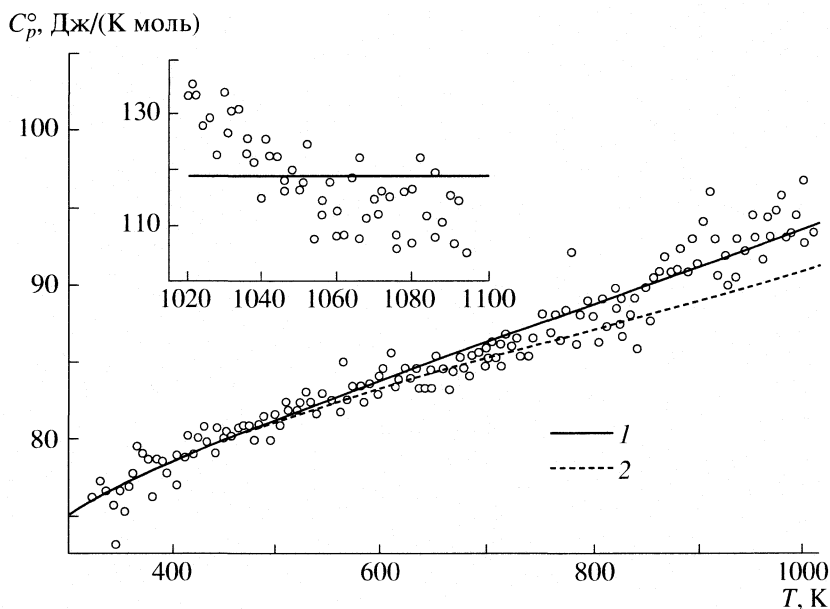


Рис. 3. Высокотемпературная ветвь теплоемкости α - и β -полиморфов EuCl_2 . Точки – экспериментальные данные [42]; 1 – значения, принятые в определении термодинамических функций; 2 – результаты расчета по уравнению (2).

давления насыщенного пара с экспериментальными значениями, полученными независимыми методами [12].

При описании зависимости характеристических параметров в ряду LnCl_2 нами принято, что GdCl_2 и TbCl_2 имеют переходную структуру с $\text{KЧ} = 8$ (тип структуры SrBr_2). Оценка значений мольного объема для них (см. табл. 1) выполнена в предположении линейной зависимости его изменения от порядкового номера лантанида. Затем уже на основании значений V проведена оценка характеристических параметров дихлоридов гадолиния и тербия, значения которых даны в табл. 3.

Определение вклада $C_{\text{cor}}^{\circ}(T)$. Для учета систематического занижения высокотемпературной ветви $C_{p,\text{cal}}^{\circ}(T)$ при $T > \sim 0.5T_m$, возникающего вследствие использования квазигармонического приближения в расчете решеточной составляющей теплоемкости, в [21, 22] сравнивались значения $C_{p,\text{cal}}^{\circ}(T)$ и $C_{p,\text{exp}}^{\circ}(T)$ (последние получали из высокотемпературных измерений либо теплоемкости, либо инкрементов энтальпии).

Для дихлоридов 4f-элементов вклад $C_{d,\text{cor}}^{\circ}(T)$ можно оценить из рассмотрения взаимного наложения $C_{p,\text{cal}}^{\circ}(T)$ и $C_{p,\text{exp}}^{\circ}(T)$ лишь на примере EuCl_2 , для которого имеются соответствующие экспериментальные данные [42]. В работе [42] с помощью дифференциального сканирующего калориметра не только определены параметры фазовых $\beta \rightarrow \alpha$ - и $\alpha \rightarrow \text{Iiq}$ -переходов, но и сообщаются результаты измерения теплоемкости в областях су-

ществования β - и α -полиморфов ($T = 306\text{--}1085$ К). Теплоемкость β -полиморфа авторами аппроксимирована линейным уравнением $C_p^{\circ}(\beta\text{-EuCl}_2, T)$, Дж/(К моль) = $68.27 + 0.0255T$ в интервале $306 < T < 900$ К. Однако из имеющихся в [42] графиков следует, что измерения теплоемкости проводились в более широком интервале температур по сравнению с тем, в котором авторами проведена аналитическая обработка результатов. При этом значения $C_{p,\text{exp}}^{\circ}(T)$ не подчиняются линейному закону при $T < 400$ К и $T > 900$ К (см. рис. 3).

Для учета всех особенностей поведения $C_{p,\text{exp}}^{\circ}(T)$ в полном интервале нами при определении $C_{d,\text{cor}}^{\circ}(T)$ проведена предварительная оцифровка соответствующих графиков из [42]. Затем разность $C_{p,\text{exp}}^{\circ}(T)$ и $C_{p,\text{cal}}^{\circ}(T)$ при $T \geq 520$ К нормировали по мольному объему EuCl_2 и аппроксимировали полиномом вида $(a + bT + cT^2)$. Полученная зависимость, умноженная на мольный объем LnCl_2 , представляла в аналитическом виде корректирующую добавку $C_{d,\text{cor}}^{\circ}(T)$ в теплоемкость соответствующего дихлорида 4f-элемента:

$$C_{d,\text{cor}}^{\circ}(T) = V_{\text{LnCl}_2}(-7.016 \times 10^{-2} + 1.40045 \times 10^{-4}T - 8.2159 \times 10^{-9}T^2). \quad (3)$$

В дальнейшем температурную зависимость теплоемкости в ряду LnCl_2 в полном интервале температур определяли по соотношению:

$$C_p^{\circ}(T) = C_{\text{lat}}^{\circ}(T) + C_{\text{exs}}^{\circ}(T) + C_{d,\text{cor}}^{\circ}(T) \quad (4)$$

суммированием трех вкладов, рассчитываемых следующим образом: $C_{\text{lat}}^{\circ}(T)$ – с использованием значений характеристических параметров (Θ_{D} , Θ_{E1} , Θ_{E2} и α), $C_{\text{exs}}^{\circ}(T)$ – с использованием значений энергий возбуждения из табл. 2 и, наконец, $C_{\text{d, cor}}^{\circ}(T)$ – по уравнению (3) при всех T , для которых $C_{\text{d, cor}}^{\circ}(T) > 0$.

Температуры и энтальпии фазовых переходов. При анализе данных [42–62] мы исходили из предположения, что основным критерием для оценки параметров фазового перехода является в [63] корреляция между типом кристаллической структуры соединения и энтропией фазового перехода. Причем при наличии у соединения двух фазовых переходов ($\beta \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \text{liq}$) учитывается сумма энтропий этих переходов ($\Delta_{\text{trs}}S^{\circ} + \Delta_{\text{m}}S^{\circ}$), где $\Delta_{\text{trs}}S^{\circ}$ – энтропия фазового перехода β -полиморфа в α -полиморфа, а $\Delta_{\text{m}}S^{\circ}$ – энтропия перехода α -полиморфа в жидкое состояние. Оказывается, что среди однотипных соединений 4f-элементов, обладающих одной и той же кристаллической структурой, эта характеристика является постоянной величиной.

Действительно, если определить указанный параметр из данных, отобранных в [22] при расчете термодинамических функций трихлоридов 4f-элементов, то можно увидеть, что ($\Delta_{\text{trs}}S^{\circ} + \Delta_{\text{m}}S^{\circ}$) укладывается в интервал 48.8 ± 1.6 Дж/(К моль) для гексагональных LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Gd}$) с КЧ = 9. Что касается моноклинных LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \dots, \text{Lu}$) с КЧ = 6, то для них $\Delta_{\text{trs}}S^{\circ} + \Delta_{\text{m}}S^{\circ} = 31.7 \pm 2.5$ Дж/(К моль). Такого же рода зависимости от структурного типа кристаллической решетки наблюдаются и для LnF_3 . Значения суммы энтропий фазовых переходов по данным [21] лежат в интервале 33.1 ± 1.0 Дж/(К моль) для LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Pm}$), а для LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \dots, \text{Lu}$) они равны 40.6 ± 2.2 Дж/(К моль).

Из сопоставления энтропий фазовых переходов трихлоридов и трифторидов следует, что среди родственных соединений эта характеристика выше для структур, характеризующихся более высоким КЧ катиона. Предполагая сохранение таких же тенденций для дихлоридов 4f-элементов, можно сделать вывод, что энтропия плавления или сумма энтропий фазовых переходов должна быть приблизительно одинаковой для LnCl_2 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \dots, \text{Eu}$) и для LnCl_2 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \dots, \text{Yb}$). Так как в первой группе координационное число катиона выше (структура типа PbCl_2 с КЧ = 9), чем во второй (структура типа SrI_2 с КЧ = 7), то и энтропия фазового перехода в этой группе больше.

Анализ данных [42–62] приводит к следующим выводам. Во-первых, имеются результаты только для шести дихлоридов 4f-элементов ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$ и Yb). В работах [64, 65] сообщается о

попытках синтеза и изучения ряда физико-химических свойств HoCl_2 . Установлено, что это соединение имеет структуру, подобную структуре дихлоридов диспрозия, тулия и иттербия, но выделить его в чистом виде не удалось. При исследовании фазовых превращений в препарате обнаружено его инконгруэнтное плавление с появлением в расплаве металлического гольмия при 874 ± 4 К, который окончательно растворяется в солевом расплаве при 1228 ± 5 К. Позже в [60] оценена энтальпия инконгруэнтного плавления HoCl_2 (13.7 кДж/моль). Два дихлорида – NdCl_2 и DyCl_2 – плавятся инконгруэнтно [60], а у SmCl_2 и EuCl_2 существует при высоких температурах полиморфный $\beta \rightarrow \alpha$ -переход [35]. Образующиеся при этом высокотемпературные модификации принадлежат к структурному типу флюорита (КЧ = 8) и обладают меньшей компактностью (молярный объем равен 55.04 и 55.05 см³/моль для α - SmCl_2 и α - EuCl_2 соответственно) по сравнению со своими низкотемпературными β -полиморфами. Таким образом, при $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе происходит увеличение объема на $\approx 24\%$.

Во-вторых, в ряде работ (см. [43–52]) сообщаются только значения температур фазовых переходов. Среди них имеются отнесенные к точке плавления значения, которые ниже или близки к температуре $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода. В частности, это характерно для измеренной в [43] температуры плавления SmCl_2 ($T_{\text{m}} = 1013$ К) при сопоставлении ее с результатами [54, 60]. То же следует из сравнения ряда данных для EuCl_2 (1004 [45], 1011 [48] и 1030 К [52]) с измерениями температуры перехода T_{tr} в [42, 60, 61].

В-третьих, принимая во внимание предположение об антибатном характере изменения температуры плавления дихлоридов в сопоставлении с аналогичными данными для трихлоридов 4f-элементов [60], следует отметить, что эта закономерность не столь отчетливо проявляется при анализе данных [42, 44, 46, 47, 49–51, 53–62]. И, если, несмотря на инконгруэнтный характер плавления, совокупность данных для NdCl_2 укладывается в эту закономерность (1114 [46], 1108 [47] и 1098.4 ± 4.5 К [59]), то данные для DyCl_2 (994 [50] и 949 ± 5 К [58]) явно занижены на ~ 100 К. По-видимому, занижено и значение 970 К, сообщаемое для TmCl_2 [45].

В-четвертых, обращает на себя внимание слишком большой разброс значений энтальпий фазовых переходов, измеренных для NdCl_2 – в [59], SmCl_2 – в [54, 56, 60, 62], EuCl_2 – в [42, 53, 55, 60–62], DyCl_2 – в [58], TmCl_2 в [57] и YbCl_2 – в [57, 62]. Возможной причиной слишком низких значений этого параметра для NdCl_2 (14.7 ± 2.9 кДж/моль [59]) и DyCl_2 (13.4 ± 2.6 кДж/моль [58]) является то, что в плаве исходного образца может формироваться твердый металл [60]. Но в то же время в случае SmCl_2 низкое значение энтальпии плавления

(14.2 кДж/моль) из данных [56, 62], и высокое значение энтальпии $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода (25.0 ± 5.0 кДж/моль) по данным [54, 60], по-видимому, нуждаются в серьезной коррекции. Равным образом, необходим взвешенный подход к выбору рассматриваемых термических констант для EuCl_2 из [42, 53, 55, 60–62] и TmCl_2 с учетом данных [51, 57]. Очевидно, что сообщаемые в [62] сведения для YbCl_2 при хорошем совпадении значения T_m (994 К) с приведенными в [45, 48, 57] данными (соответственно 975, 981 и 986.8 ± 2.9 К) плохо согласуются при сравнении энтальпии плавления (20.6 ± 0.7 [62] и 31.5 ± 6.3 кДж/моль [57]).

Действительно, если считать удовлетворительными результаты измерения параметров фазового перехода для YbCl_2 [57] ($T_m = 986.8 \pm 2.9$ К и $\Delta_m H^\circ = 31.1 \pm 6.2$ кДж/моль), то получающееся при этом значение $\Delta_m S^\circ = 31.5$ Дж/(К моль) может быть согласовано с соответствующей величиной для TmCl_2 . Для этого следует принять в качестве температуры плавления не 987.0 ± 3.4 К [57], а 991 К [51]. Кроме того, следует предположить, что значение $\Delta_m H^\circ = 35.0 \pm 7.0$ кДж/моль [57] завышено. Для TmCl_2 более реалистично значение энтальпии фазового перехода, равное $\Delta_m H^\circ$ для YbCl_2 . Такой выбор согласуется с тенденциями изменения и температуры, и энтропии плавления для рассматриваемых соединений. Кроме того, снижение величины $\Delta_m H^\circ$ для TmCl_2 до 31.1 кДж/моль не сдвигает ее за пределы значений, определяемых погрешностью измерения в [57].

Анализ параметров фазовых переходов ($\beta \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \text{liq}$) для SmCl_2 [45, 48, 49, 54, 56, 60, 62] и EuCl_2 [42, 44, 53, 55, 60–62] показал, что в трех случаях из пяти измерения энтальпии $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода для EuCl_2 привели к относительно низкой ее величине (14.7 ± 3.0 [60], 10.55 [61] и 11.5 кДж/моль [42]), которая оказалась во всех случаях ниже энтальпии плавления (16.0 ± 3.2 [60], 11.05 [61] и 18.7 кДж/моль [42]). Именно это обстоятельство оказалось решающим при выборе значения энтальпии $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода для SmCl_2 , в качестве которой принято значение 15.1 ± 1.7 кДж/моль, полученное в [62] при 1043 ± 4 К, хотя для этого перехода есть данные [54, 60], согласно которым, $\Delta_m H^\circ = 25.0 \pm 5.0$ кДж/моль и $T_m = 1045.7 \pm 3.0$ К.

Что касается температуры плавления SmCl_2 , то имеющийся ряд ее значений (1121 [45], 1132 [48, 49, 62], 1131 ± 2 [56], 1128.8 ± 2.0 К [54, 60]), укладываемых в узкий интервал, позволил выбрать в качестве рекомендуемой величины $T_m = 1132$ К. А в качестве энтальпии плавления нами принято значение 24.0 ± 4.8 кДж/моль [54, 60], хотя по данным [56, 62] она равна 14.2 кДж/моль. При таком наборе термодинамических констант для фазовых переходов в SmCl_2 суммарная энтропия ($\Delta_{\text{trs}} S^\circ + \Delta_m S^\circ$) составляет 35.68 Дж/(К моль).

Эта величина выше на ~ 4 Дж/(К моль), чем значения $\Delta_m S^\circ$ для TmCl_2 и YbCl_2 , что соответствует корреляции этого параметра с типом кристаллической структуры. Выбор значений $\Delta_m H^\circ$ [56, 62] нецелесообразен, поскольку приведет к значению ($\Delta_{\text{trs}} S^\circ + \Delta_m S^\circ$), которое будет ниже, чем $\Delta_m S^\circ$ для TmCl_2 и YbCl_2 .

Для EuCl_2 следует ожидать, что величина ($\Delta_{\text{trs}} S^\circ + \Delta_m S^\circ$) будет близкой к аналогичному значению для SmCl_2 . Кроме уже упоминавшихся выше значений энтальпий $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода для EuCl_2 [42, 60, 61] есть еще значение этого параметра, измеренное в [62] при 1020 ± 4.0 К (20.5 ± 0.8 кДж/моль). Данные [42, 60, 61] получены соответственно при 1014 , 1022.4 ± 3.8 и 1016.8 К. Усреднение как температур, так и энтальпий $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода по данным [42, 60, 61] приводит к тому, что $\Delta_m H^\circ = 15.2$ кДж/моль при $T_m = 1020$ К. При аналогичном усреднении значений температур плавления (≈ 1123 [44], 1127 ± 2 [53, 55], 1134.4 ± 4.7 [60], 1123.9 [61], 1125 [42], 1127 ± 2.0 К [62]) получающаяся величина составляет 1127 К. При таких усредненных значениях $\Delta_m H^\circ$, T_m и T_m сопоставимые величины ($\Delta_{\text{trs}} S^\circ + \Delta_m S^\circ$) для SmCl_2 и EuCl_2 могут быть получены при условии, что энтальпия плавления принимается равной 23.0 ± 1.3 кДж/моль по данным [53, 55, 62]. В этом случае $\Delta_{\text{trs}} S^\circ + \Delta_m S^\circ = 35.31$ Дж/(К моль). Расчет суммарной энтальпии при использовании всех четырех значений, полученных в рамках одного и того же измерения, приводит к значениям, которые либо ниже, либо выше этой величины, поскольку при относительно высоком разбросе значений $\Delta_m H^\circ$ имеются лежащие в широком интервале значения $\Delta_m H^\circ$ (23.0 ± 1.3 [53, 55, 62], 16.0 ± 3.2 [60], 11.05 [61], 18.7 кДж/моль [42]).

Таким образом, имеющиеся данные позволяют осуществить выбор температур и энтальпий для фазовых переходов всего для четырех дихлоридов – SmCl_2 , EuCl_2 , TmCl_2 и YbCl_2 (см. табл. 5). Ожидаемые значения этих параметров для ряда других дихлоридов 4f-элементов можно оценить по упомянутой выше корреляции энтропии фазового перехода, а также из сопоставления зависимости температуры плавления LnCl_2 и LnCl_3 .

Действительно, как следует из анализа рекомендуемых значений T_m [22] для трихлоридов 4f-элементов, зависимость этих значений от порядкового номера лантанида (см. рис. 4) имеет слегка несимметричный V-образный вид с минимумом у TbCl_3 . При этом значения T_m в рядах LnCl_2 с $\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Tb}$ и $\text{Ln} = \text{Tb}, \dots, \text{Lu}$ при их аппроксимации прямыми линиями приводят к значениям, отличающимся в пределах ± 10 К от рекомендуемых в [22]. Такого же рода, но антибатную зависимость можно построить и для дихлоридов 4f-элементов, используя для оценки значений T_m в ряду LnCl_2 с $\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Eu}$ данные для NdCl_2 [59] и

Таблица 5. Температуры, энтальпии (кДж/моль), энтропии фазовых переходов, а также теплоемкости α -полиморфа, жидкого состояния и значения избыточного вклада в теплоемкость при температуре плавления дихлоридов 4f-элементов

Ln	T_m , К	$\Delta_m H^\circ$	$\Delta_{tr} S^\circ + \Delta_m S^\circ$, Дж/(К моль)	$C_{exs}^\circ(T_m)$, Дж/(К моль)	$C_p^\circ(\text{liq})$, Дж/(К моль)
La	1070	38.0	35.50	4.95	113.6
Ce	1080	38.3	35.50	10.26	118.2
Pr	1090	38.7	35.50	7.07	114.4
Nd	1098	39.0	35.50	7.81	114.9
Pm	1110	39.4	35.50	9.62	116.2
Sm	1132	24.0	35.68	9.39	115.6
Eu	1127	23.0	35.31	0.00	105.8
Gd	1100	39.0	35.50	6.86	113.4
Tb	1080	38.3	35.50	3.08	110.9
Dy	1060	33.3	31.44	1.20	110.0
Ho	1040	32.7	31.44	0.45	108.7
Er	1020	32.1	31.44	0.35	108.0
Tm	991	31.1	31.38	0.11	107.3
Yb	987	31.1	31.51	0.00	106.5
Lu	960	30.2	31.44	0.24	106.4

Примечание. Для Ln = Sm и Eu значение $T_{tr} = 1043$ и 1020 К, $\Delta_{tr} H^\circ = 15.1$ и 15.2 кДж/моль, $C_p^\circ(\alpha\text{-LnCl}_2) = 128.2$ и 118.8 Дж/(К моль) соответственно.

SmCl₂, EuCl₂ из табл. 5, а в ряду LnCl₂ с Ln = Eu, ..., Lu – данные из табл. 5 для EuCl₂, TmCl₂ и YbCl₂.

Оценочные значения энтальпии плавления LnCl₂ (Ln = La, ..., Pm, Gd, Tb) найдены из энтропии плавления, которая принята равной 35.50 Дж/(К моль) – среднему значению ($\Delta_{tr} S^\circ + \Delta_m S^\circ$) для SmCl₂ и EuCl₂. Что касается оценок $\Delta_m H^\circ$ для LnCl₂ (Ln = Dy, ..., Er, Lu), то в этом случае использовано значение энтропии,

равное 31.44 Дж/(К моль), – среднее для энтропии плавления TmCl₂ и YbCl₂.

Оценка теплоемкости α -SmCl₂, α -EuCl₂ и LnCl₂ в жидком состоянии. В соответствии с результатами измерений [42], показанными на рис. 3, теплоемкость α -EuCl₂, описанная авторами полиномом:

$$C_p^\circ(\alpha\text{-EuCl}_2, T) = 6748.2 - 12.26T + 5.6624 \times 10^{-3}T^2$$

в интервале 1014–1125 К, падает от 138.31 до 111.69 Дж/(К моль). На наш взгляд, такая зависимость не отражает реального изменения теплоемкости этого полиморфа. Кроме того, принято во внимание, что для α -BaCl₂, согласно [13], теплоемкость является константой во всем интервале существования. В соответствии с этим, нами принято в качестве теплоемкости α -EuCl₂ значение, равное 118.8 Дж/(К моль), которое получено усреднением экспериментальных данных [42]. А уже эта величина служила реперной при оценке теплоемкости α -SmCl₂. Учитывая, что избыточный вклад в теплоемкость указанного полиморфа составляет 9.4 Дж/(К моль), а для α -EuCl₂ – нуль, то теплоемкость α -SmCl₂ выше соответствующей характеристики α -EuCl₂ приблизительно на эту величину. Следовательно, $C_p^\circ(\alpha\text{-SmCl}_2) = 128.2$ Дж/(К моль) в температурной области существования α -SmCl₂.

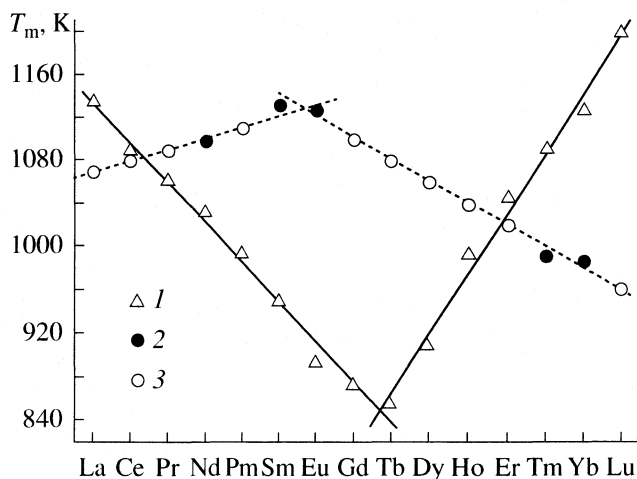


Рис. 4. Температуры плавления ди- и трихлоридов 4f-элементов; 1 – рекомендуемые в [22] значения для LnCl₃; 2 – выбранные из литературных данных значения для LnCl₂; 3 – наши оценки для LnCl₂.

Отсутствие измерений теплоемкости дихлоридов 4f-элементов в жидком состоянии вынуждает использовать приближенные методы их оценки. Для этого было применено правило аддитивности Неймана–Коппа, которое предполагает, что теплоемкость соединения C_p° может быть рассчитана из взвешенных вкладов реагентов, формирующих его. Если рассмотреть реакцию образования LnCl_2 из Ln и LnCl_3 , то

$$C_p^\circ(\text{LnCl}_2) = \frac{1}{3}C_p^\circ(\text{Ln}) + \frac{1}{2}C_p^\circ(\text{LnCl}_3). \quad (5)$$

В частности, в таком виде это правило применялось в [42] при проверке правильности определения теплоемкости EuCl_2 в интервале температур 400–900 К. Оказалось, что расчетные значения на ~6% выше экспериментально измеренных.

Мы предполагаем, что уравнение (5) можно использовать в оценках теплоемкости жидкого состояния, но для ограниченного числа дихлоридов 4f-элементов. Нами оно было применено для оценки $C_p^\circ(\text{EuCl}_2, \text{liq})$ и $C_p^\circ(\text{YbCl}_2, \text{liq})$. Этот выбор обусловлен тем, что для этих лантанидов отсутствует избыточный вклад как в теплоемкость самого лантанида [66], так и его дихлорида (см. табл. 2). Расчетные значения $C_p^\circ(\text{EuCl}_2, \text{liq})$ и $C_p^\circ(\text{YbCl}_2, \text{liq})$ составляют соответственно 105.8 и 106.5 Дж/(К моль). Эти данные получены с использованием значений теплоемкости европия и иттербия из [13]. В качестве значения теплоемкости трихлоридов европия и иттербия взяты значения решеточной составляющей $C_{\text{lat}}^\circ(\text{liq})$ из [22].

Из многочисленных исследований структуры расплава тригалогенидов, а также их смесей с галогенидами щелочных металлов вытекает, что она представляет собой своеобразную разреженную решетку, состоящую из отдельных слоев со слабыми межслоевыми взаимодействиями между искаженными октаэдрами. Это позволяет рассматривать теплоемкость расплава LnF_3 и LnCl_3 в виде суммы решеточного вклада жидкости $C_{\text{lat}}^\circ(\text{liq})$ и вклада избыточной теплоемкости $C_{\text{exs}}^\circ(T_m)$ [22]. В [22] показано, что экспериментальные значения $C_p^\circ(\text{LnX}_3, \text{liq})$ (где $X = \text{F}, \text{Cl}$) после вычитания из них вклада избыточной теплоемкости, рассчитанного по классической схеме для температуры, соответствующей температуре плавления, могут быть представлены в виде линейной зависимости от поляризующей силы катиона e/r , где e – заряд катиона, r – его радиус.

Мы предполагаем, что та же закономерность будет соблюдаться и для дихлоридов 4f-элементов. Хотя данные об исследовании структуры расплава этих соединений отсутствуют, тем не менее, есть достаточно большое количество теоретиче-

ских и экспериментальных исследований дихлоридов II группы Периодической системы элементов [67–83]. По этим данным плавление приводит к подобного рода разреженной сети, основными структурными единицами которой являются тетраэдры $(\text{MX}_4)^{2-}$.

Выполненные оценки $C_p^\circ(\text{LnCl}_2, \text{liq})$ с использованием правила аддитивности Неймана–Коппа для дихлоридов европия и иттербия фактически дают реперные значения $C_{\text{lat}}^\circ(\text{liq})$ для определения этой величины для остальных дихлоридов 4f-элементов с различающимся типом кристаллической структуры. Учитывая, что по данным [84], радиусы катионов 4f-элементов с различными КЧ симбатно зависят от порядкового номера Ln, можно считать разность решеточных вкладов $C_{\text{lat}}^\circ(\text{LnCl}_3, \text{liq}) - C_{\text{lat}}^\circ(\text{LnCl}_2, \text{liq})$ величиной постоянной среди три- и дихлоридов этих элементов. Причем для структур, характеризующихся более высоким КЧ, эта разность определяется значениями $C_{\text{lat}}^\circ(\text{liq})$ для EuCl_3 и EuCl_2 , а для соединений, структурный тип которых характеризуется более низким КЧ, – аналогичными значениями для YbCl_3 и YbCl_2 . Тем более, что, несмотря на использование для оценок правила Неймана–Коппа, значение $C_{\text{lat}}^\circ(\text{liq})$ для EuCl_2 ниже, чем для YbCl_2 как и для EuCl_3 и YbCl_3 [22]. Такой подход позволил рассчитать значения решеточного вклада в теплоемкость расплава для всех дихлоридов 4f-элементов. Суммированием его с величиной избыточного вклада, рассчитанного по классической схеме для $T = T_m$ с привлечением данных табл. 2, получены значения теплоемкости LnCl_2 в жидком состоянии, которые приведены в табл. 5.

В этих данных решеточные вклады в теплоемкость расплавов GdCl_2 и TbCl_2 получены в предположении их линейной зависимости от радиусов катионов. Такая оценка осуществлена в связи с тем, что в рамках настоящей работы дихлоридам гадолия и тербия приписан тип структуры SrBr_2 с КЧ = 8. Используемые при этом сглаженные значения кристаллических радиусов катионов Eu^{2+} , Gd^{2+} , Tb^{2+} и Dy^{2+} приведены в [20].

Термодинамические функции. Представленные выше термодинамические параметры использованы для расчета зависимости приведенной энергии Гиббса от температуры в виде общепринятого многочлена:

$$-[G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T, \text{ Дж}/(\text{К моль}) = A + B \ln x + Cx^{-2} + Dx^{-1} + Ex, \quad (6)$$

где $x = T \times 10^{-4}$. Значения коэффициентов многочлена даны в табл. 6 с указанием температурных интервалов их применимости. Такое представле-

Таблица 6. Значения $H^\circ(298) - H^\circ(0)$, Дж/моль, и коэффициенты полинома (6) для расчета приведенной энергии Гиббса дихлоридов 4f-элементов

Ln	A	B	C	D	E	T, K	$H^\circ(298) - H^\circ(0)$
La	296.36864	72.22572	-0.00258	2.44639	138.60341	298.15–1070	16006
	412.82851	113.66191	0	1.45634	0	1070–2000	
Ce	285.05886	65.53697	-0.00015	2.1318	188.54152	298.15–1080	16615
	425.8499	118.26351	0	1.79778	0	1080–2000	
Pr	302.26041	72.1657	-0.00200	2.41289	145.49733	298.15–1090	16923
	421.03434	114.46031	0	1.39438	0	1090–2000	
Nd	306.92816	74.52196	-0.00268	2.52202	137.25362	298.15–1098	16551
	421.66082	114.95835	0	1.36271	0	1098–2000	
Pm	309.49047	76.74237	-0.00273	2.58961	133.72124	298.15–1110	16303
	422.22908	116.25794	0	1.34049	0	1110–2000	
Sm	315.85097	80.2509	-0.00119	2.5772	118.50527	298.15–1043	17640
	415.89257	128.47072	0	4.78924	0	1043–1132	
	421.98181	115.65332	0	0.9389	0	1132–2000	
Eu	295.78412	69.9812	-0.00073	2.24173	118.39305	298.15–1020	15626
	397.65825	118.89583	0	4.46461	0	1020–1127	
	402.63167	105.85104	0	0.69468	0	1127–2000	
Gd	320.1204	77.01427	-0.00080	2.45559	118.57055	298.15–1100	17178
	425.6978	113.45833	0	1.11791	0	1100–2000	
Tb	298.26713	65.9766	0.00095	2.03684	147.32665	298.15–1080	16620
	420.63444	110.95963	0	1.36093	0	1080–2000	
Dy	310.19785	68.34713	0.00069	2.1045	125.25942	298.15–1060	17374
	420.05186	110.06056	0	1.79761	0	1060–2000	
Ho	311.37364	69.22384	0.00034	2.14826	119.23984	298.15–1040	17387
	417.55871	108.75999	0	1.70453	0	1040–2000	
Er	309.21533	69.27123	0.00032	2.1507	119.04112	298.15–1020	17506
	414.72055	108.05999	0	1.66267	0	1020–2000	
Tm	305.75731	69.77939	0.00027	2.16663	115.99664	298.15–991	17166
	409.40302	107.35983	0	1.64629	0	991–2000	
Yb	288.01919	69.72858	-0.00019	2.19586	116.15181	298.15–987	16381
	390.94026	106.55844	0	1.58491	0	987–2000	
Lu	292.81068	69.58837	-0.00017	2.19132	117.27391	298.15–960	16329
	396.34708	106.45642	0	1.62509	0	960–2000	

ние приведенной энергии Гиббса в компактной форме позволяет при необходимости легко найти и другие термодинамические характеристики (теплоемкость, энтропию, теплосодержание).

Описанный выше анализ исходных значений термохимических параметров, используемых в расчете термодинамических функций, приводит к изменению зависимости $-[G^\circ(T) - H^\circ(298)]/T$ от температуры по сравнению с данными, использованными нами в расчетах энтальпий сублимации SmCl_2 [9], EuCl_2 [10, 11] и YbCl_2 [12]. Так как принятые в настоящей работе значения $S^\circ(298)$ остались неизменными, то сообщаемые значения приведен-

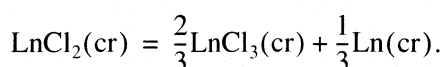
ной энергии Гиббса для стандартной температуры не отличаются от приведенных в [9–12]. Разность в значениях возникает по мере роста температуры и при T_m достигает 1.5, 1.7 и 0.1 Дж/(К моль) для SmCl_2 , EuCl_2 и YbCl_2 . Эта разность обусловлена, главным образом, отличием в значениях $C_p^\circ(T)$ в интервале $298 < T < T_m$.

Последнее обстоятельство приводит также к отличающимся значениям $H^\circ(T) - H^\circ(298)$, используемым в расчетах по II закону энтальпий сублимации при стандартной температуре. Причем на величину отклонения в значениях теплосодержа-

ния оказывают влияние и внесенные коррективы в энтальпии фазовых переходов. В связи с этим различия в значениях $H^\circ(T) - H^\circ(298)$ по данным [9–12] и настоящей работы, более заметны. В частности, при T_m они составляют 3.3, 5.8, 10.1 и 0.5 кДж/моль для SmCl_2 , $\alpha\text{-EuCl}_2$, $\text{EuCl}_2(\text{liq})$ и YbCl_2 .

Сравнение полученных результатов с данными [15] возможно лишь для YbCl_2 . Разногласия в интервале температур 298.15–900 К в значениях $H^\circ(T) - H^\circ(298)$ составляют ~5–8%, а в значениях $-\frac{[G^\circ(T) - H^\circ(298)]}{T}$ достигают ~7–8%.

Обработка имеющихся экспериментальных данных показала, что главная причина, приводящая к их невысокой надежности, – отсутствие стехиометричности в составах исследуемых образцов LnCl_2 . Несмотря на то, что практически для всего ряда 4f-элементов установлена возможность формирования соединений, в которых реализуется состояние Ln^{2+} [85], пока не удалось синтезировать дихлориды лантана, церия, празеодима, прометия, гадолиния, тербия, эрбия и лютеция. Причины этих неудач рассматривались неоднократно [34, 85–87], в том числе и в [20, 88, 89] при анализе термодинамической стабильности LnCl_2 по величине энтальпии реакции образования LnCl_2 из Ln и LnCl_3 при 298 К:



По расчетам [20] отрицательное значение энтальпии этой реакции сохраняется лишь с участием La, Ce, Gd и Lu. Следовательно, только дихлориды указанных элементов неустойчивы в конденсированном состоянии. Дальнейшее развитие методов синтеза этих соединений позволит, вероятно, преодолеть отмеченные трудности. По крайней мере, уже сейчас методом сокристаллизации удалось получить в микроколичествах (<0.2 мас. %) f-элементы в состоянии окисления 2+ в хлоридных расплавах [90–95]. И это позволяет измерить, например, энергии электронного возбуждения, уточнение которых крайне необходимо для повышения надежности расчета термодинамических функций [19]. Фактически эти характеристики, а также измерения низкотемпературной ветви теплоемкости являются основными параметрами, от которых зависит точность искомых величин.

Недостаток литературных данных – определяющий фактор в выборе предпринятой нами последовательности описания термодинамических свойств галогенидов 4f-элементов: от LnF_3 в [21] через LnCl_3 в [22] к LnCl_2 в настоящей работе с предварительными комплексными расчетами термодинамических равновесий на примерах хлоридов самария, европия и иттербия [9–12].

В процессе этого изучения были апробированы способы выбора и оценки параметров, необходимых для расчета теплоемкостей и других тер-

модинамических функций. Надежность конечных результатов для LnF_3 и LnCl_3 доказывалась в [21, 96] при анализе гомогенных и гетерогенных равновесий с участием рассматриваемых соединений, привлекались также данные независимых методов исследования. Установленные в [21, 22] закономерности изменения теплофизических параметров в ряду 4f-элементов в полной мере использованы в рамках настоящей работы. Более того, потребовалось привлечение новых подходов для выявления закономерностей в свойствах LnCl_2 , а также методов расчета и оценки отсутствующих величин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chervonnyi A.D. // Russ. J. Phys. Chem. 1977. V. 51. № 5. P. 672.
2. Chervonnyi A.D. // Ibid. 1977. V. 51. № 6. P. 772.
3. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. // Inorganic Materials. 2004. V. 40. № 10. P. 1097.
4. Loktyushina N.S., Osin S.B., Mal'tsev A.A. // Zh. Neorg. Khim. 1984. V. 29. № 7. P. 1718.
5. Saepgin A.M., Baluev A.V., Evdokimov V.I. // Zh. Fiz. Khim. 1984. V. 58. № 12. P. 2055.
6. Evdokimov V.I., Baluev A.V., Saepgin A.M. Mass Spectrometric Investigation of Thermochemical Properties of Rare-Earth Element Chlorides. Report № 80072637. Institute of New Chemical Problems, Chernogolovka, 1984.
7. Saepgin A.M. / Candidate's Dissertation in Physics and Mathematics. Chernogolovka, 1984.
8. Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Burdukovskaya G.G. // Zh. Fiz. Khim. 1993. V. 67. № 5. P. 905.
9. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. // Russ. J. Inorganic Chem. 2004. V. 49. № 12. P. 1881.
10. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. № 1. P. 125.
11. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. Supplement. № 1. P. S1.
12. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. // Russ. J. Inorganic Chem. 2004. V. 49. № 12. P. 1889.
13. Thermodynamic Properties of Individual Substances // Bank Dannykh "IVTANTERMO". Moscow: Termot-sentr Ross. Akad. Nauk im. V.P. Glushko, 2004.
14. Chase M.W. (Jr.) NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th Edition. / J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr. 9. 1998.
15. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Part I and II. N.Y.: VCH, 1995.
16. Hariharan A.V., Eick H.A. // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 91.
17. Pogrebnoi A.M., Kudin L.S. // Russ. J. Phys. Chem. 2003. V. 77. № 1. P. 17.
18. Hariharan A.V., Fishel N.A., Eick H.A. // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 405.
19. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. № 4. P. 491.
20. Chervonnyi A.D., Chervonnaya N.A. // Russ. J. Inorganic Chem. 2005. V. 50. № 2. P. 225.

21. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1735.
22. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Там же. 2007. Т. 81. № 11. С. 1956.
23. *Gavrichev K.S., Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Goryushkin V.F.* // Russ. J. Phys. Chem. 1987. V. 61. № 4. P. 1132.
24. *Gavrichev K.S., Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Goryushkin V.F.* // Ibid. 1987. V. 61. № 4. P. 1129.
25. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Goryushkin V.F.* // Ibid. 1986. V. 60. № 6. P. 1556.
26. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al.* // Ibid. 1987. V. 61. № 11. P. 2898.
27. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Goryushkin V.F.* // Ibid. 1987. V. 61. № 3. P. 826.
28. *Tolmach P.I., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S., Iorish V.S.* // J. Therm. Anal. 1988. V. 33. № 3. P. 845.
29. *Konings R.J.M.* // J. Nucl. Mater. 2002. V. 301. P. 223.
30. *Goodman R.M., Westrum E.F. (Jr.)* // J. Chem. Eng. Data. 1966. V. 11. № 3. P. 294.
31. *Flotow H.E., O'Hare P.A.G.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 1. P. 460.
32. *Westrum E.F. (Jr.), Burriel R., Gruber J.B. et al.* // Ibid. 1989. V. 91. № 8. P. 4838.
33. *Sommers J.A., Westrum E.F. (Jr.)* // J. Chem. Thermodynamics. 1977. V. 9. № 1. P. 1.
34. *Meyer G.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 93.
35. *Astakhova I.S., Goryushkin V.F.* // Zh. Neorgan. Khim. 1992. V. 37. № 4. P. 707.
36. *Lord R.C., Jr., Ahlberg J.E., Andrews D.H.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 649.
37. *Bryan J.D., Trill H., Birkedal H. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 174429.
38. *Stumpp E.* // The Materials Sci. Engineering. 1977. V. 31. P. 53.
39. *Suzuki I.S., Suzuki M., Burr C.R. et al.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 5. P. 4295.
40. *Il'in V.K., Chervonnyi A.D., Baluev A.V. et al.* Saturated Vapor Pressure of Samarium, Europium, and Ytterbium Dichlorides, Available from VINITI, № 5688-73. Moscow. 1973. [in Russian].
41. *Chervonnyi A.D., Il'in V.K., Krenev V.A.* // Proc. of the II All-Union Meeting on Alloys of Rare Metals with Peculiar Physicochemical Properties. Moscow: Nauka, 1975. P. 133.
42. *Da Silva F., Rycerz L., Gaune-Escard M.* // Z. Naturforsch. A: J. Phys. Sci. 2001. B. 56. S. 647.
43. *Jantsch G., Ruping H., Kunze W.* // Z. anorg. allgem. Chem. 1927. B. 161. S. 210.
44. *Kapfenberger W.* // Ibid. 1938. B. 238. S. 273.
45. *Spedding F.H., Daane A.H.* // Metallurgical Rev. 1960. V. 5. № 19. P. 297.
46. *Druding L.F., Corbett J.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 2462.
47. *Polyachenok O.G., Novikov G.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1963. V. 8. P. 816.
48. *Polyachenok O.G., Novikov G.I.* // Ibid. 1963. V. 8. P. 1378.
49. *Polyachenok O.G., Novikov G.I.* // Ibid. 1963. V. 8. P. 1478.
50. *Corbett J.D., McCollum B.C.* // Inorganic Chem. 1966. V. 5. P. 938.
51. *Caro P.E., Corbett J.D.* // J. Less-Common Metals. 1969. V. 18. P. 1.
52. *Brixner L.H., Bierlein J.D.* // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 99.
53. *Laptev D.M., Kulagin N.M., Astakhova I.S.* // Russ. J. Inorganic Chem. 1975. V. 20. P. 1108.
54. *Laptev D.M., Goryushkin V.F., Kulagin N.M., Vorontsov E.S.* // Ibid. 1976. V. 21. P. 1438.
55. *Kulagin N.M., Laptev D.M.* // Russ. J. Phys. Chem. 1976. V. 50. P. 483.
56. *Laptev D.M., Goryushkin V.F., Astakhova I.S., Polyakova G.G.* // Russ. J. Inorganic Chem. 1979. V. 24. P. 730.
57. *Goryushkin V.F., Poshevneva A.I., Astakhova I.S., Zalyмова S.A.* // Zh. Neorgan. Khim. 1990. V. 35. № 11. P. 2753.
58. *Goryushkin V.F., Poshevneva A.I.* // Ibid. 1991. V. 36. № 7. P. 1798.
59. *Goryushkin V.F., Poshevneva A.I., Zalyмова S.A.* // Ibid. 1991. V. 36. № 10. P. 2487.
60. *Goryushkin V.F.* // Ibid. 1996. V. 41. № 4. P. 560.
61. *Koyama Y., Takagi R., Iwadate Y., Fukushima K.* // J. Alloys Compounds. 1997. V. 260. P. 75.
62. *Laptev D.M.* / Doctoral Dissertation in Chemistry. Novokuznetsk. 1996.
63. *Dworkin A.S., Bredig M.A.* // High Temp. Sci. 1971. V. 3. P. 81.
64. *Goryushkin V.F., Poshevneva A.I., Astakhova I.S., Zalyмова S.A.* // Zh. Neorgan. Khim. 1989. V. 34. № 10. P. 2469.
65. *Goryushkin V.F., Poshevneva A.I., Astakhova I.S.* // Ibid. 1992. V. 37. № 11. P. 2430.
66. *Martin W.C., Zalubas R., Hagan L.* Atomic Energy Levels. The Rare-Earth Elements. NSRDS NBS60. National Bureau of Standards. Washington, 1978.
67. *Edwards F.G., Hove R.A., Enderby J.E., Page D.I.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11. P. 1053.
68. *Biggin S., Enderby J.I.* // Ibid. 1981. V. 14. P. 3129.
69. *Biggin S., Enderby J.I.* // Ibid. 1981. V. 14. P. 3577.
70. *McGreevy R.L., Mitchell E.W.J.* // Ibid. 1982. V. 15. P. 5537.
71. *Wilson M., Madden P.A.* // J. Phys.-Condensed Matter. 1993. V. 5. P. 6833.
72. *Wilson M., Madden P.A.* // Ibid. 1994. V. 6. P. 159.
73. *Wilson M., Madden P.A.* // Mol. Phys. 1997. V. 92. № 2. P. 197.
74. *Pavlatou E.A., Madden P.A., Wilson M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 24. P. 10446.
75. *Ribeiro M.C.C., Wilson M., Madden P.A.* // Ibid. 1998. V. 109. № 22. P. 9859.
76. *Wilson M., Ribeiro M.C.C.* // Mol. Phys. 1999. V. 96. № 5. P. 867.
77. *Ribeiro M.C.C., Wilson M., Madden P.A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 10. P. 4803.
78. *Gray-Weale A., Madden P.A., Wilson M.* // Ibid. 2000. V. 113. № 16. P. 6782.

79. *Fukushina K., Inada H., Nakayama Y., Iwadate Y.* // J. Alloys Compounds. 2001. V. 315. № 1–2. P. 129.
80. *Shirao K., Fujii Y., Tominaga J. et al.* // Ibid. 2002. V. 339. № 1–2. P. 309.
81. *Okamoto Y., Fukushima K., Iwadate Y.* // J. Non-Crystalline Solids. 2002. V. 312–314. P. 450.
82. *Yannopoulos S.N., Kalampounias A.G., Chrissanthopoulos A., Papatheodorou G.N.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 7. P. 3197.
83. *Wilson M.* // Ibid. 2003. V. 118. № 21. P. 9838.
84. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751.
85. *Mikheev N.B., Auerman L.N., Rumer I.A. et al.* // Uspekhi Khimii. 1992. V. 61. № 10. P. 1805.
86. *Meyer G., Meyer H.-J.* // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 1157.
87. *Mikheev N.B., Rumer I.A.* // Radiochimica Acta. 1999. V. 85. № 1–2. P. 49.
88. *Johnson D.A.* // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 2578.
89. *Kim Y.-C., Oishi J.* // J. Less-Common Metals. 1979. V. 65. P. 199.
90. *Kulyukhin S.A., Mikheev N.B., Kamenskaya A.N. et al.* // Radiochemistry. 1999. V. 41. № 6. P. 527.
91. *Mikheev N.B., Kulyukhin S.A., Kamenskaya A.N. et al.* // Ibid. 2000. V. 42. № 5. P. 425.
92. *Mikheev N.B.* // Russ. J. Inorganic Chem. 2002. V. 47. № 4. P. 517.
93. *Mikheev N.B., Kulyukhin S.A., Kamenskaya A.N. et al.* // Radiochemistry. 2004. V. 46. № 4. P. 324.
94. *Mikheev N.B., Kulyukhin S.A., Kamenskaya A.N. et al.* // Ibid. 2004. V. 46. № 6. P. 521.
95. *Mikheev N.B., Kulyukhin S.A., Kamenskaya A.N. et al.* // Ibid. 2005. V. 47. № 5. P. 423.
96. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 12.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:541.132:547.468

ТЕРМОДИНАМИКА СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ ТРИМЕТИЛЕНДИАМИН-N,N,N',N'-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2008 г. С. Н. Гридчин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2006 г.

Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты ступенчатой диссоциации триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты при 298.15 К и $I = 0.1, 0.5, 1.0$ (KNO₃). При совместном использовании результатов термодинамических и потенциометрических измерений, выполненных при идентичных экспериментальных условиях, рассчитаны стандартные термодинамические характеристики исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными по родственным соединениям.

Несмотря на то, что триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота (ТМДТА, H₄L) является одним из наиболее перспективных универсальных комплексонов, определению термодинамических характеристик протолитических равновесий этого соединения уделяется явно недостаточное внимание. Опубликованные в работах [1, 2] величины тепловых эффектов $\Delta_{\text{dis}}H$ реакций диссоциации комплекса существенно различаются между собой (табл. 1). Их анализ не позволяет установить наиболее надежные значения. Кроме того, исследования [1, 2] выполнены при единственном значении ионной силы. Влияние ионной силы на протолитические равновесия ТМДТА не рассматривалось. Отсутствие информации о концентрационной зависимости термодинамических характеристик, противоречивость опубликованных данных и практическая важность этого комплекса обуславливают необходимость прямого калориметрического измерения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации ТМДТА при нескольких значениях ионной силы и определения стандартных термодинамических характеристик соответствующих равновесий.

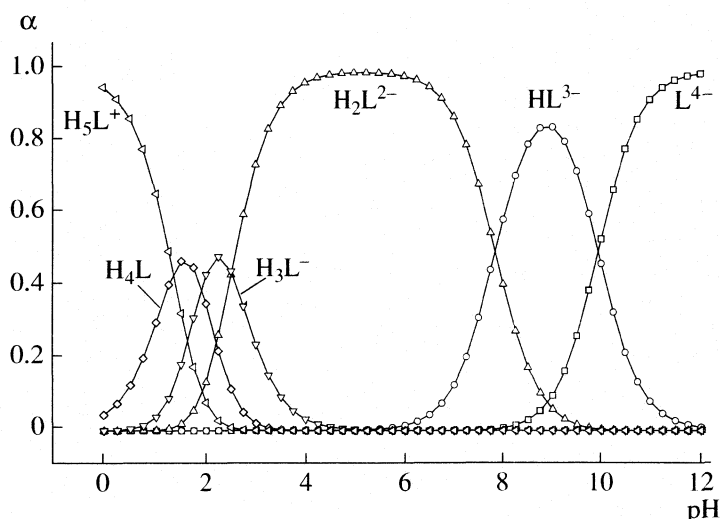
Диаграмма равновесий ТМДТА (рисунок) показывает, что существенные различия в значениях второй, третьей и четвертой констант диссоциации комплекса позволяют проводить измерение тепловых эффектов соответствующих процессов независимо друг от друга. Ввиду близости первой и второй констант диссоциации комплекса экспериментально можно измерить лишь суммарный тепловой эффект присоединения двух протонов к частице H₂L²⁻, и отдельно определить теплоту диссоциации H₃L⁻. Константы ступенчатой диссоциации ТМДТА, используемые в настоящей работе (табл. 2), получены ранее [3] потенциометрическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота, синтезированная в ИРЕА (Москва). Чистота препарата контролировалась методом потенциометрического титрования и составила 99.4%. Растворы KOH и HNO₃ готовили из реактивов марки "х.ч.". Концентрацию рабочих растворов устанавливали обычными титриметрическими методами. Реактив KNO₃ квалификации

Таблица 1. Литературные данные по термодинамическим характеристикам реакций ступенчатой диссоциации ТМДТА

Процесс	pK	$\Delta_{\text{dis}}H$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{dis}}S$, Дж/(моль К)	T, К	I	Литература
$H_4L \rightleftharpoons H_3L^- + H^+$	2.55	3.1	38.4	298.15	0.5 (NaClO ₄)	[1]
$H_3L^- \rightleftharpoons H_2L^{2-} + H^+$	2.72	2.0	45.4	298.15	0.5 (NaClO ₄)	[1]
$H_2L^{2-} \rightleftharpoons HL^{3-} + H^+$	7.94	22.7	75.9	298.15	0.5 (NaClO ₄)	[1]
	8.02	18.5	90.2	293.15	0.1 (KNO ₃)	[2]
$HL^{3-} \rightleftharpoons L^{4-} + H^+$	10.16	29.6	95.2	298.15	0.5 (NaClO ₄)	[1]
	10.46	21.6	126.0	293.15	0.1 (KNO ₃)	[2]


 Диаграмма равновесий ТМДТА при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO_3).

“ч.д.а.”, используемый для создания ионной силы, предварительно был дважды перекристаллизован из бидистиллята.

Для проведения калориметрических измерений использован ампульный калориметр с изо-

термической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью изменения температуры во времени. Работу калориметра проверяли по теплоте растворения KCl в воде. Согласование экспериментально измеренных вели-

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций ступенчатой диссоциации и нейтрализации ТМДТА при 298.15 К и $I = 0.1-1.0$ (KNO_3)

I (KNO_3)	pK	$\Delta_{\text{dis}}G$, кДж/моль	$\Delta_{\text{dis}}H$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{dis}}S$, Дж/(моль К)
$\text{H}_5\text{L}^+ \longleftrightarrow \text{H}_4\text{L} + \text{H}^+$				
0.1	1.33 ± 0.11	7.59 ± 0.63	—	—
0.5	1.34 ± 0.13	7.65 ± 0.72	—	—
1.0	1.31 ± 0.12	7.48 ± 0.68	—	—
$\text{H}_4\text{L} \longleftrightarrow \text{H}_3\text{L}^- + \text{H}^+$				
0.1	2.04 ± 0.05	11.64 ± 0.29	1.11 ± 0.37	35.3 ± 1.6
0.5	1.91 ± 0.04	10.90 ± 0.23	1.82 ± 0.36	30.5 ± 1.4
1.0	1.94 ± 0.05	11.07 ± 0.29	1.98 ± 0.36	30.5 ± 1.5
$\text{H}_3\text{L}^- \longleftrightarrow \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$				
0.1	2.70 ± 0.06	15.41 ± 0.34	2.04 ± 0.25	44.8 ± 1.4
0.5	2.51 ± 0.05	14.33 ± 0.29	2.53 ± 0.23	39.6 ± 1.2
1.0	2.52 ± 0.05	14.38 ± 0.29	3.02 ± 0.25	38.1 ± 1.3
$\text{H}_2\text{L}^{2-} \longleftrightarrow \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$				
0.1	7.85 ± 0.04	44.81 ± 0.23	20.77 ± 0.24	80.6 ± 1.1
0.5	7.84 ± 0.04	44.75 ± 0.23	22.40 ± 0.22	75.0 ± 1.1
1.0	7.81 ± 0.05	44.58 ± 0.29	24.13 ± 0.24	68.6 ± 1.2
$\text{HL}^{3-} \longleftrightarrow \text{L}^{4-} + \text{H}^+$				
0.1	10.25 ± 0.03	58.51 ± 0.17	23.52 ± 0.26	117.3 ± 1.4
0.5	9.94 ± 0.04	56.74 ± 0.23	25.12 ± 0.23	106.0 ± 1.1
1.0	9.97 ± 0.04	56.91 ± 0.23	25.59 ± 0.22	105.0 ± 1.1

чин с наиболее надежными литературными данными [4] свидетельствовало об отсутствии заметных систематических ошибок в работе калориметра.

При 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0 (KNO₃) измерены тепловые эффекты смешения растворов HNO₃ (0.9470 моль/кг раствора) с 0.005–0.008 М растворами комплексона. Для внесения необходимых поправок были также определены теплоты разведения HNO₃ в растворе “фонового” электролита при соответствующих значениях ионной силы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет равновесных составов показал, что в областях pH 10.3–9.6 и 8.0–7.2 в веденная в раствор азотная кислота практически полностью вступает в реакцию присоединения протона соответственно к частицам L⁴⁻ и HL³⁻, величина поправки на теплоту образования воды из ионов в этих условиях значительно ниже погрешности измерения, и тепловые эффекты протонирования частиц L⁴⁻ ($\Delta_{\text{prot}}H_L = -\Delta_{\text{dis}}H_4$) и HL³⁻ ($\Delta_{\text{prot}}H_{\text{HL}} = -\Delta_{\text{dis}}H_3$) могут быть найдены как разности соответствующих теплот смешения и разведения:

$$\Delta_{\text{prot}}H = \Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H, \quad (1)$$

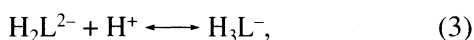
где $\Delta_{\text{mix}}H$, Дж/моль – тепловой эффект смешения раствора HNO₃ с раствором ТМДТА в присутствии фонового электролита в соответствующей области pH; $\Delta_{\text{dil}}H$, Дж/моль – тепловой эффект разведения раствора HNO₃ в “фоновом” электролите при том же значении ионной силы.

В области pH от 4.6 до 3.3 доминирующим является процесс присоединения протона к иону H₂L²⁻ ($\Delta_{\text{prot}}H_{\text{H}_2\text{L}} = -\Delta_{\text{dis}}H_2$). Изменение энтальпии в этом процессе с учетом изменения равновесной концентрации ионов водорода в начале и конце калориметрического опыта равно:

$$\Delta_{\text{prot}}H = (h_{\text{mix}} - h_{\text{dil}})/\nu_{\text{H}}, \quad (2)$$

где h_{mix} , Дж – тепловой эффект взаимодействия навески раствора HNO₃ с раствором ТМДТА; h_{dil} , Дж – тепловой эффект разведения той же навески кислоты в растворе фонового электролита при соответствующем значении ионной силы; ν_{H} , моль – количество ионов водорода, прореагировавших в ходе калориметрического опыта.

При pH_{исх} 4.4 → pH_{кон} 2.3 протонирование ТМДТА происходит одновременно по двум ступеням:



Тепловой эффект протонирования частицы H₃L⁻ ($\Delta_{\text{prot}}H_{\text{H}_3\text{L}} = -\Delta_{\text{dis}}H_1$) не может быть определен

независимо, но может быть найден как разность тепловых эффектов:

$$\Delta_{\text{prot}}H_{\text{H}_3\text{L}} = \Delta_{\text{diprot}}H_{\text{H}_2\text{L}} - \Delta_{\text{prot}}H_{\text{H}_2\text{L}}, \quad (5)$$

где $\Delta_{\text{diprot}}H_{\text{H}_2\text{L}}$ – тепловой эффект присоединения двух протонов к иону H₂L²⁻, который может быть рассчитан из уравнения:

$$\Delta n \Delta_{\text{sum}}H = \Delta\alpha_{\text{H}_3\text{L}} \Delta_{\text{prot}}H_{\text{H}_2\text{L}} + \Delta\alpha_{\text{H}_4\text{L}} \Delta_{\text{diprot}}H_{\text{H}_2\text{L}}, \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{sum}}H$ – суммарный тепловой эффект, отнесенный к 1 моль ионов водорода; $\Delta n = n_{\text{кон}} - n_{\text{исх}}$; $n_{\text{исх}}$ и $n_{\text{кон}}$ – среднее количество ионов H⁺, приходящееся на 1 моль H₂L²⁻ в начале и конце калориметрического опыта; $\Delta\alpha_{\text{H}_3\text{L}}$ и $\Delta\alpha_{\text{H}_4\text{L}}$ – изменение доли соответствующей частицы в ходе калориметрического опыта.

Тепловые эффекты ступенчатой диссоциации ТМДТА при 298.15 К и $I = 0.1, 0.5, 1.0$ (KNO₃) приведены в табл. 2. Величины $\Delta_{\text{dis}}H$ реакций диссоциации частиц H₃L⁻ и H₂L²⁻ близки к результатам работы [1], а значение $\Delta_{\text{dis}}H$ частицы HL³⁻ является промежуточным между результатами [1, 2]. Существенное различие тепловых эффектов диссоциации H₄L, по-видимому, объясняется игнорированием авторами [1] возможности образования катион-кислоты H₅L⁺ и использованием ими завышенного значения pK_1 .

Найденные величины $\Delta_{\text{dis}}H$ при фиксированных значениях ионной силы позволяют рассчитать стандартные термодинамические характеристики диссоциации ТМДТА в водном растворе. Для экстраполяции концентрационных тепловых эффектов и констант диссоциации на нулевое значение ионной силы использованы уравнения с одним индивидуальным параметром [5]:

$$\Delta_{\text{dis}}H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_{\text{dis}}H^\circ + bI, \quad (7)$$

$$\Psi(I) = \Psi_1 A_{\text{H}} / (0.49BI^{1/2})^3 + \Psi_2 B_{\text{H}} / (0.49BI^{1/2})^4, \quad (8)$$

$$\Psi_1 = (\chi^2 - 4\chi + 2\ln\chi + 3)/I, \quad (9)$$

$$\Psi_2 = (\chi^2 - 6\chi + 6\ln\chi + 2/\chi + 3)/I, \quad (10)$$

$$\chi = 1 + 0.49BI^{1/2}, \quad (11)$$

$$pK + A\Delta z^2 I^{1/2} / \chi = pK^\circ - \delta I, \quad (12)$$

где $\Delta_{\text{dis}}H$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$, K , K° – энтальпии и константы реакции соответственно при конечной и нулевой ионных силах; A , B , A_{H} , B_{H} – параметры Дебая–Хьюккеля; b , δ – эмпирические коэффициенты; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц. Величины потенциала $\Psi(I)$ при различных значениях ионной силы и температуры табулированы в [5]. Полученные стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации ТМДТА представлены в табл. 3. Здесь также представлены соответствующие величины для этилендиамин-

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики реакций ступенчатой диссоциации ТМДТА, ЭДТА и ОПДТА

Процесс	pK°	$\Delta_{\text{dis}}G^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{dis}}H^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{dis}}S^{\circ}$, Дж/(моль К)
триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота				
$H_5L^+ \rightleftharpoons H_4L + H^+$	1.33 ± 0.13	7.59 ± 0.72	–	–
$H_4L \rightleftharpoons H_3L^- + H^+$	2.23 ± 0.05	12.73 ± 0.29	0.73 ± 0.38	40.3 ± 1.6
$H_3L^- \rightleftharpoons H_2L^{2-} + H^+$	3.10 ± 0.06	17.70 ± 0.34	1.15 ± 0.25	55.5 ± 1.4
$H_2L^{2-} \rightleftharpoons HL^{3-} + H^+$	8.49 ± 0.05	48.46 ± 0.29	19.24 ± 0.24	98.0 ± 1.3
$HL^{3-} \rightleftharpoons L^{4-} + H^+$	11.06 ± 0.04	63.13 ± 0.22	21.93 ± 0.26	138.2 ± 1.1
этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота [6, 7]				
$H_5L^+ \rightleftharpoons H_4L + H^+$	1.29 ± 0.11	7.36 ± 0.63	–	–
$H_4L \rightleftharpoons H_3L^- + H^+$	2.23 ± 0.05	12.73 ± 0.29	-1.51 ± 0.21	47.8 ± 1.2
$H_3L^- \rightleftharpoons H_2L^{2-} + H^+$	3.19 ± 0.05	18.21 ± 0.29	-6.19 ± 0.25	81.8 ± 1.3
$H_2L^{2-} \rightleftharpoons HL^{3-} + H^+$	6.82 ± 0.05	38.93 ± 0.29	16.86 ± 0.25	74.0 ± 1.3
$HL^{3-} \rightleftharpoons L^{4-} + H^+$	11.04 ± 0.04	63.02 ± 0.22	22.59 ± 0.17	135.6 ± 0.9
2-оксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота [8]				
$H_5L^+ \rightleftharpoons H_4L + H^+$	1.27 ± 0.12	7.25 ± 0.68	–	–
$H_4L \rightleftharpoons H_3L^- + H^+$	2.10 ± 0.07	11.99 ± 0.40	-1.05 ± 0.29	43.7 ± 1.7
$H_3L^- \rightleftharpoons H_2L^{2-} + H^+$	3.17 ± 0.06	18.09 ± 0.34	1.63 ± 0.27	55.2 ± 1.5
$H_2L^{2-} \rightleftharpoons HL^{3-} + H^+$	7.78 ± 0.05	44.41 ± 0.29	15.68 ± 0.25	96.3 ± 1.3
$HL^{3-} \rightleftharpoons L^{4-} + H^+$	10.47 ± 0.05	59.76 ± 0.29	20.11 ± 0.24	133.0 ± 1.3

N,N,N',N'-тетрауксусной (ЭДТА) и 2-оксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной (ОПДТА) кислот, найденные ранее [6–8] в нашей лаборатории с использованием аналогичной экспериментальной методики.

Указанные комплексоны в целом обладают сходными кислотно-основными свойствами. Величины pK_0° , pK_1° и pK_2° , соответствующие диссоциации карбоксильных групп частиц H_5L^+ , H_4L и H_3L^- , в ряду ЭДТА–ТМДТА–ОПДТА практически не изменяются. Процессы диссоциации этих комплексонов по первой ступени характеризуются сравнительно небольшими величинами $\Delta_{\text{dis}}H_1^{\circ}$, близкими к нулевому значению (и смена знака теплового эффекта для ТМДТА в данном случае не имеет принципиального значения). Величины изменения энтальпии и энтропии реакции диссоциации H_3L^- для ТМДТА и ОПДТА почти не различаются, но существенно отличаются от соответствующих величин для ЭДТА.

Отрыв “бетаинового” протона частицы H_2L^{2-} в случае ЭДТА также происходит значительно легче, чем для ТМДТА. Это может быть объяснено возможностью образования “свернутой” конформации ЭДТА в результате сближения двух иминодиацетатных фрагментов комплексона и замыкания перекрестных связей N–H...OOC глицинатного типа [9–11], приводящих к ослаблению связи N–H. В то же время ТМДТА и ОПДТА образуют устой-

чивые конформации только с “развернутым” типом строения, поскольку увеличение длины алифатической цепочки между атомами азота препятствует образованию подобных перекрестных связей.

Перераспределением сольватированных молекул растворителя при переходе от “свернутой” структуры ЭДТА к “развернутым” структурам ТМДТА и ОПДТА, по-видимому, объясняются и существенные различия в величинах изменения энтропии реакций диссоциации этих комплексонов по второй и третьей ступеням. Подтверждением этого предположения может служить близость величин $\Delta_{\text{dis}}S_2^{\circ} + \Delta_{\text{dis}}S_3^{\circ} = -155.8 \pm 1.8$ (ЭДТА), -153.5 ± 1.9 (ТМДТА), -151.5 ± 2.0 (ОПДТА) Дж/(моль К) или соответственно близость величин суммарного изменения энтропии диссоциации H_4L : -339.2 ± 2.4 , -332.0 ± 2.7 , -328.2 ± 2.9 Дж/(моль К) (термодинамические характеристики реакций диссоциации этих комплексонов по первой и последней ступеням имеют близкие значения). Значительное уменьшение величины $\Delta_{\text{dis}}H_3^{\circ}$ при переходе от ТМДТА к ОПДТА, вероятно, вызвано ослаблением связи N–H в результате образования связей N–H...ОН нитрилоксиэтильного типа [11, 12], а практически одинаковые значения $\Delta_{\text{dis}}S_3^{\circ}$ свидетельствуют о похожем характере строения и сольватации соответствующих цвиттер-ионов в водном растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Choppin G., Rizkalla E., Sullivan J.* // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 2318.
2. *Anderegg G.* // *Helv. Chim. Acta.* 1964. V. 47. № 7. P. 1801.
3. *Гридчин С.Н.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 11. С. 2099.
4. *Parcker W.B.* *Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes.* Washington: NSRDS-NBS, 1965. B. 2. P. 342.
5. *Васильев В.П.* *Термодинамические свойства растворов электролитов.* М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
6. *Орлова Т.Д.* Дис. ... канд. хим. наук: Иваново. ИХТИ. 1978. 162 с.
7. *Гридчин С.Н., Кочергина Л.А.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2004. Т. 47. № 7. С. 36.
8. *Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Васильев В.П., Пырзу Д.Ф.* // *Журн. неорган. химии.* 2002. Т. 47. № 7. С. 1125.
9. *Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М.* // *Журн. структур. химии.* 1986. Т. 27. № 2. С. 138.
10. *Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М.* // *Проблемы кристаллохимии.* М.: Наука, 1986. С. 32.
11. *Гридчин С.Н., Базанов М.И.* // *Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул.* Иваново: Изд. Ивановск. гос. ун-та, 2005. Ч. 2. С. 11.
12. *Novomesky P., Balgavy P.* // *Farm. Obz.* 1981. V. 50. № 8. P. 397.

УДК 541.12.011

ИЗБЫТОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИНАРНЫХ
ЛЕННАРД-ДЖОНСОВЫХ СИСТЕМ В РАМКАХ ТЕОРИИ
ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ЧАСТИЧНЫХ ФУНКЦИЙ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

© 2008 г. А. А. Тарзиманов, А. В. Клинов, А. В. Малыгин, А. А. Нургалиева

Казанский государственный технологический университет

E-mail: alklin@kstu.ru

Поступила в редакцию 23.10.2006 г.

Исследованы избыточные свойства бинарных леннард-джонсовых систем с использованием уравнения Орнштейна–Цернике в рамках теории интегральных уравнений для частичных функций распределения. Представлены результаты расчета и проведен анализ поведения избыточных функций: внутренней энергии, энтальпии и изохорной теплоемкости. Расчеты проведены для жидких смесей, находящихся в сверх- и субкритических условиях, компоненты которых отличались друг от друга по размерам молекул $\sigma_1/\sigma_2 = 1-4$ и энергиям притяжения $\epsilon_1/\epsilon_2 = 1-4$.

Для проектирования и эффективной работы многих промышленных процессов, таких как ректификация, абсорбция, экстракция и др., необходимо знание термодинамических свойств жидких смесей. Большое многообразие в поведении термодинамических свойств смесей и важных для практического применения избыточных функций определяется межмолекулярными силами взаимодействия.

В данной работе объектом исследования являлись бинарные системы с потенциалом Леннард-Джонса (ЛД):

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij}((\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6), \quad (1)$$

где r – расстояние между молекулами; ϵ и σ – параметры потенциала взаимодействия. Значения перекрестных параметров потенциала ($i \neq j$) определялись по следующему комбинационному правилу:

$$\sigma_{ij} = \eta_{ij}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2, \quad (2)$$

$$\epsilon_{ij} = \zeta_{ij}(\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}. \quad (3)$$

В случае $\eta_{ij} = 1$ выражение (2) известно как комбинационное правило Лорентца, в случае $\zeta_{ij} = 1$ выражение (3) известно как комбинационное правило Берто.

В смесях, состоящих из сферических молекул, поведение свойств раствора определяется исключительно отличиями молекулярных размеров и энергетических параметров компонентов системы. Наиболее чувствительны к характеру межмолекулярных взаимодействий избыточные термо-

динамические свойства, исследованию поведения которых и посвящена данная статья.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились в рамках теории интегральных уравнений для частичных функций распределения, согласно которой, практически все характеристики флюидов могут быть определены на основе двухчастичной функции распределения. В случае описания межмолекулярных взаимодействий сферически симметричным потенциалом типа ЛД функция распределения зависит только от взаимного положения двух молекул в пространстве и называется радиальной функцией распределения (РФР). Основным уравнением для расчета РФР является известное интегральное уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ), которое для случая m -компонентной системы запишется в виде:

$$h_{ij}(r_{ij}) = c_{ij}(r_{ij}) + \sum_{k=1}^m \rho_k \int_V c_{ik}(r_{ik}) h_{jk}(r_{jk}) dr_k, \quad (4)$$

$$i = 1, \dots, m; \quad j = 1, \dots, m,$$

где $h(r)$ – полная корреляционная функция; $c(r)$ – прямая корреляционная функция, $\rho_i = N_i/V$ – числовая плотность компонента i ; N_i – число частиц; V – объем. Функции, входящие в уравнение ОЦ, имеют следующие определения:

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 = \exp\left(-\frac{\Phi_{ij}(r)}{k_B T} + \omega_{ij}(r)\right) - 1,$$

$$c_{ij}(r) = h_{ij}(r) - \omega_{ij}(r) + B_{ij}(r),$$

где $g(r)$ – РФР, $\omega(r)$ – термический потенциал, $B(r)$ – бридж-функционал, k_B – константа Больцмана, T – температура.

Уравнение ОЦ (4) является точным, но незамкнутым, так как оно содержит две неизвестные функции: $B(r)$ и $\omega(r)$. Для решения уравнения ОЦ его необходимо дополнить замыкающим соотношением, устанавливающим связь между $B(r)$ и $\omega(r)$. В расчетах использовалось предложенное в работе [1] самосогласованное замыкающее выражение:

$$B_{ij}(r) = -\frac{1}{2}[\omega_{ij}(r) - 1.33\rho_x^* \bar{\varphi}_{ij}(r)]^2, \quad (5)$$

где $\rho_x^* = \rho\sigma_x^3$ – безразмерная плотность; $\bar{\varphi}_{ij}(r) = \varepsilon_x \varphi_{ij}^{(2)}(r)/\varepsilon_{ij}$ – приведенная притягательная часть потенциала межмолекулярного взаимодействия;

$$\varphi_{ij}^{(2)}(r) = \begin{cases} \varphi_{ij}(r_{\min})/k_B T, & r < r_{\min}, \\ \varphi_{ij}(r)/k_B T, & r \geq r_{\min}, \end{cases}$$

где r_{\min} – координата первого минимума потенциала;

а; $\sigma_x^3 = \sum_{i=1, j=1}^{m, m} x_i x_j \sigma_{ij}^3$ – эффективный молекулярный диаметр смеси и $\varepsilon_x \sigma_x^3 = \sum_{i=1, j=1}^{m, m} x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3$ – глупина притягивающей части потенциала.

Через РФР могут быть выражены следующие макросвойства веществ [2]:

– давление

$$P = \rho k_B T - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \sum_{i=1, j=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \int_0^\infty g_{ij}(r) \frac{d\varphi_{ij}(r)}{dr} r^3 dr, \quad (6)$$

– внутренняя энергия

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi N \rho \sum_{i=1, j=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \int_0^\infty g_{ij}(r) \varphi_{ij}(r) r^2 dr, \quad (7)$$

– изотермическая сжимаемость

$$\kappa_c^{-1} = \rho k_B T \left(1 - 4\pi \rho \sum_{i=1, j=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \int_0^\infty c_{ij}(r) r^2 dr \right). \quad (8)$$

Далее с помощью известных термодинамических соотношений можно получить любые необходимые термодинамические функции, например, энтальпию, теплоемкость:

$$\frac{H}{N k_B T} = \frac{E}{N k_B T} + \frac{P_V}{\rho k_B T}, \quad (9)$$

$$C_V = C_V^0 + 2\pi N \rho \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j \int_0^\infty \varphi_{ij}(r) \frac{\partial g_{ij}(r)}{\partial T} r^2 dr, \quad (10)$$

где производные корреляционных функций $g_T = \partial g / \partial T$ находятся из уравнений, полученных дифференцированием уравнения ОЦ (4) [3]. Свойства этих производных также будут определяться условиями замыкания уравнения ОЦ (5), которое необходимо продифференцировать по соответствующим параметрам состояния.

Нами изучалось влияние межмолекулярных взаимодействий на калорические свойства смесей, внутреннюю энергию, энтальпию и изохорную теплоемкость. Данные исследования строились на определении избыточных функций A^E , представляющих собой разность между функцией неидеального раствора (определенной из нашего расчета) A^m и значением этой функции соответствующего гипотетического идеального раствора $A_{ид}^m$ при тех же значениях температуры, концентрации и давления:

$$A^E = A^m(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}) - A_{ид}^m(T, P, x_1, \dots, x_{m-1}). \quad (11)$$

Таким образом, избыточные функции представляют собой избыток (положительный или отрицательный) данного свойства раствора над тем же свойством гипотетического идеального раствора сравнения, составленного из тех же компонентов. Здесь свойства идеального раствора определялись по правилу аддитивности:

$$A_{ид}^m = \sum_i^m A_i^0(T, P) x_i,$$

где A_i^0 – термодинамическая функция чистого компонента i .

В выражении (11) термодинамическое состояние системы задается давлением и температурой, в то время как в уравнении ОЦ (4) – плотностью и температурой. Поэтому необходимо решить систему уравнений ОЦ (4) и (6) относительно РФР и плотности. Для решения уравнения ОЦ (4) использовался обобщенный на многокомпонентный случай метод Лабука–Малиевского [4]. Решение находилось на интервале, который задавался числом точек $m = 2^{11}$ с шагом $\Delta r / \sigma = 0.01$, критерий точности $\xi = 10^{-5}$. При представлении результатов использовались следующие обозначения $P^* = P \sigma_1^3 / \varepsilon_1$, $T^* = k_B T / \varepsilon_1$, $\rho^* = \rho \sigma_1^3$.

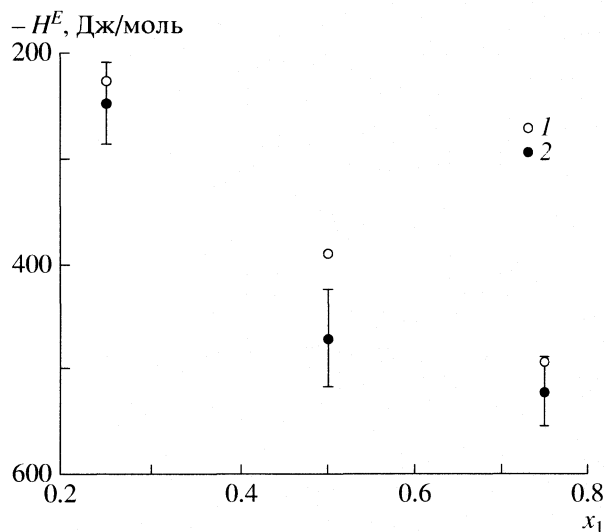


Рис. 1. Концентрационная зависимость избыточной функции энтальпии для бинарной леннард-джонсовой смеси: $\sigma_1/\sigma_2 = 0.5$; $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 1$, $T^* = 3$, $P^* = 2.5$; 1 – [6], 2 – расчет.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами были выполнены расчеты избыточных свойств C_V^E , E^E и H^E по выражению (11) для многочисленных бинарных систем при различных условиях. Так как в рамках статьи невозможно представить все результаты, то поэтому были представлены лишь те, на которых хорошо прослеживаются основные закономерности влияния межмолекулярных взаимодействий на избыточные функции.

Для оценки достоверности получаемых результатов в рамках данной теории используются два критерия: 1) термодинамическая согласованность, т.е. степень близости термодинамических параметров, определенных по разным термодинамическим соотношениям; 2) близость получен-

ных результатов с использованием одного и того же потенциала к результатам численных экспериментов.

В вопросе о термодинамической согласованности получаемых результатов в работах [3, 5] было показано, что независимыми соотношениями, образующими критерий согласованности, могут быть только два. Определение изотермической сжимаемости устанавливает термодинамическую согласованность вириального давления и сжимаемости:

$$x_c^{-1} = \rho(\partial P/\partial T); \tag{12}$$

вторым служит соотношение Максвелла, устанавливающее связь между внутренней энергией и давлением:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)_V. \tag{13}$$

Как показали расчеты, в области сверхкритического состояния термодинамическая рассогласованность решений по выражениям (12), (13) не превышала 2–4%, в области субкритических состояний рассогласованность была выше, но не превышала 15%.

На рис. 1 получаемые избыточные функции энтальпии для эквимольной бинарной ЛД-смеси сравнены с данными молекулярной динамики [6]. Расхождение с данными численного эксперимента составляет 8.7, 17.3 и 5.4% при $x = 0.25, 0.5$ и 0.75 соответственно, причем доверительный интервал для данного численного эксперимента равен $\pm 15, \pm 9.98, \pm 6.5\%$ соответственно. При этом термодинамическая рассогласованность полученных результатов не превышала 3.9%, что позволяет считать удовлетворительной точность теории.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости избыточных функций ЛД-смеси при условии, что размеры молекул равны, а энергии притяжения молекул отличаются в 2 раза. Видно, что

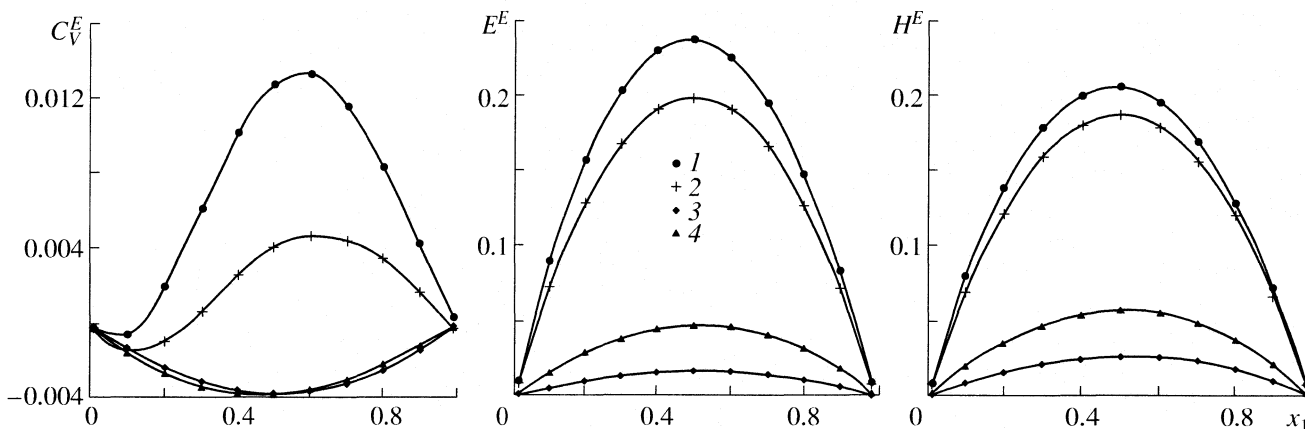


Рис. 2. Концентрационные зависимости избыточных термодинамических функций леннард-джонсовой смеси $\sigma_1/\sigma_2 = 1$, $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = 2$; $T^* = 1$ (1, 2) и 3 (3, 4), $P^* = 0.5$ (3), 1 (1) и 2.5 (2, 4).

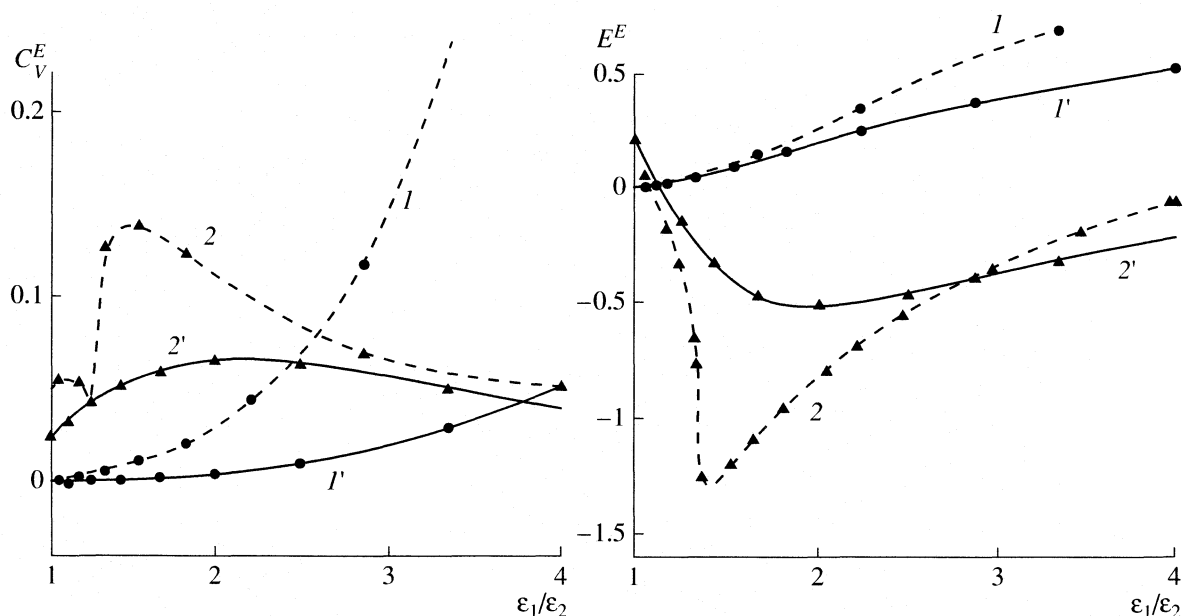


Рис. 3. Избыточные термодинамические функции для эквимольной леннард-джонсово смеси; $T^* = 1$, $\sigma_1/\sigma_2 = 1$ (1, 1') и 2 (2, 2'), $P^* = 0.5$ (1, 2) и 2.5 (1', 2').

концентрационные зависимости E^E , H^E имеют положительные отклонения и максимум в области эквимольной смеси, причем величина максимума растет в области низких температур ($T^* = 1$, для потенциала ЛД значения $T_{кр}^* = 1.33$ [3]). Зависимости от состава близки к симметричным, соответствующим “регулярному поведению”. Избыточная функция C_V^E имеет в области жидкого состояния как отрицательные, так и положительные отклонения от идеальности. В сверхкритическом состоянии ($T^* = 3$) отклонения отрицательные с максимумом у эквимольной смеси, и поведение близко к “регулярному”.

Проведенные исследования концентрационных зависимостей избыточных калорических функций ЛД-смесей, в том числе и представленные на рис. 2, показали: максимальное значение избыточных функций имеет место преимущественно у эквимольных смесей, например, для функции H^E расхождение с правилом аддитивности может быть в несколько раз; наибольшее отклонение от правила аддитивности наблюдается для систем в субкритическом состоянии, для систем в сверхкритическом состоянии оно значительно меньше. Характер поведения функции избыточной энтальпии H^E повторяет характер поведения функции избыточной внутренней энергии E^E , что видно из выражения (9). Исходя из этого, на рис. 3, 4 представлены результаты исследований поведения избыточных функций C_V^E , E^E эквимольных ЛД-систем при температуре $T^* = 1$.

На рис. 3 представлены зависимости избыточных функций от энергии взаимодействия при разных размерах молекул. Видно, что для смеси, состоящей из молекул с одинаковыми размерами, функция C_V^E монотонно возрастает в области положительного отклонения, причем наиболее резко в области низких давлений. Если размеры молекул отличаются, то функция C_V^E имеет максимум в области положительного отклонения и становится монотонно возрастающей. Функция E^E имеет практически ту же тенденцию. В случае смеси, состоящей из молекул с одинаковыми размерами, она монотонно возрастает в области положительного отклонения. При разных размерах молекул смеси функция E^E имеет минимум, но уже в области отрицательного отклонения. Наличие экстремумов избыточных функций для представленных систем с разными размерами молекул объясняется тем, что состояние второго компонента смеси в чистом виде при данных условиях переходит из субкритического в сверхкритическое.

На рис. 4 представлены зависимости избыточных функций от размера молекул при разных энергиях взаимодействия. Видно, что параметр энергии взаимодействия молекул оказывает на характер поведения функции C_V^E несколько иное влияние, чем размер молекул. Для смеси, состоящей из молекул с одинаковой энергией взаимодействия, функция C_V^E имеет максимум в области положительного отклонения и с увеличением разности размеров молекул переходит в область

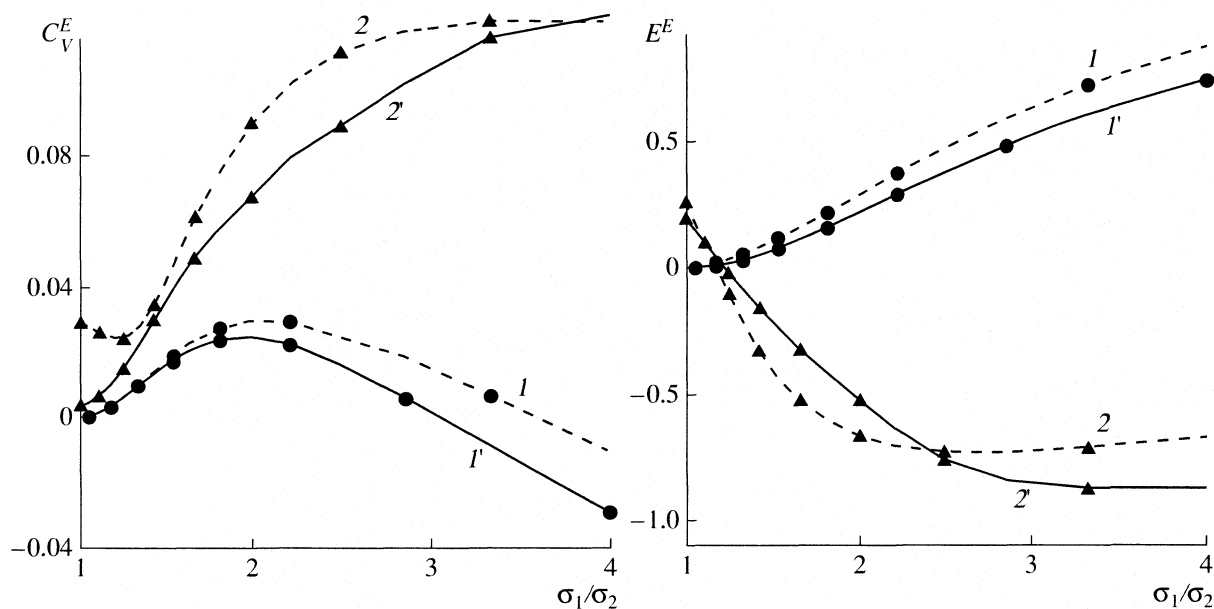


Рис. 4. Избыточные термодинамические функции для эквимольной леннард-джонсовой смеси; $T^* = 1$, $\epsilon_1/\epsilon_2 = 1$ (1, 1') и 2 (2, 2'); $P^* = 0.5$ (1, 2) и 2.5 (1', 2').

отрицательного отклонения. Для смеси из молекул с разными энергиями функция возрастает в области положительного отклонения и выходит на плато, т.е. дальнейшее увеличение разности размеров молекул не оказывает влияние на функцию. Функция E^E в случае смеси из молекул с равными параметрами энергии взаимодействия монотонно возрастает в области положительного отклонения. При разных параметрах энергии молекул смеси она становится убывающей в области отрицательного отклонения и выходит на плато.

В таблице представлены результаты влияния поправочного параметра ξ_{12} в выражении (3) для перекрестной энергии взаимодействия молекул смеси на избыточные функции. Видно, что изменение параметра ξ_{12} не приводит к изменению поведения избыточных функций, а только увеличивает или уменьшает их значение.

Таким образом рассмотрена возможность теории интегральных уравнений для частичных функций распределения предсказывать поведение избыточных функций калорических свойств бинарных ЛД-смесей. Показано, что системы имеют

Избыточные термодинамические функции для эквимольной леннард-джонсовой смеси ($\sigma_1/\sigma_2 = 1$, $T^* = 1$)

ϵ_1/ϵ_2	C_V^E			E^E			H^E		
	$\xi_{12} = 1$	$\xi_{12} = 0.9$	$\xi_{12} = 1.1$	$\xi_{12} = 1$	$\xi_{12} = 0.9$	$\xi_{12} = 1.1$	$\xi_{12} = 1$	$\xi_{12} = 0.9$	$\xi_{12} = 1.1$
$P^* = 0.5$									
1.5	0.0104	-0.00278	0.0443	0.0962	0.396	-0.2222	0.0741	0.396	-0.264
2	0.0295	0.048	0.0435	0.261	0.505	-0.0051	0.201	0.472	-0.0866
2.5	0.0687	0.156	0.0543	0.446	0.645	0.225	0.364	0.59	0.117
3	0.236	-	0.113	0.587	-	0.513	0.587	-	0.396
4	-	-	-	-	-	-	-	-	0.554
$P^* = 2.5$									
1.5	0.00144	-0.00797	-0.0317	0.0888	0.368	-0.208	0.0824	0.383	-0.235
2	0.00394	0.00712	-0.0237	0.198	0.432	-0.0511	0.187	0.441	-0.0817
2.5	0.0096	0.0287	-0.0187	0.303	0.502	0.0896	0.289	0.506	0.0567
3	0.0281	0.0867	-0.0194	0.438	0.597	0.265	0.425	0.598	0.235
4	0.0529	0.185	0.0268	0.518	0.652	0.367	0.506	0.652	0.341

максимум избыточных функций преимущественно у эквимольных смесей, а зависимости избыточных термодинамических функций от состава близки к симметричным, соответствующим “регулярному поведению”. При изменении как параметров энергии взаимодействия, так и размеров молекул у эквимольных ЛД-систем появляются максимумы избыточных функций. Поправочные параметры в энергии взаимодействия молекул не изменяют поведения избыточных функций, а только увеличивают или уменьшают их значения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-08-18126-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяконов С.Г., Клинов А.В., Дьяконов Г.С. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 602.
2. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. С. 336.
3. Саркисов Г.Н. // УФН. 1999. Т. 169. № 2. С. 625.
4. Labik S., Malijevsky A., Vonka P. // Mol. Phys. 1985. V. 56. № 3. С. 709.
5. Вомпе А.Г., Мартынов Г.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 41.
6. Shukla K.P., Haile J.M. // Mol. Phys. 1988. V. 64. № 6. P. 1041.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.183

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРОПАНОЛА НА НИКЕЛЬ-МАРГАНЦЕВОМ
КАТАЛИЗАТОРЕ, ОБРАБОТАННОМ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО
РАЗРЯДА КИСЛОРОДА, АРГОНА И ВОДОРОДА

© 2008 г. В. Д. Ягодовский*, К. В. Боженко*, Т. В. Ягодовская**, А. А. Трофимова*,
И. А. Малышкина*, Е. П. Чайников*

* Российский университет дружбы народов

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

Поступила в редакцию 10.10.2006 г.

Изучена зависимость активности катализатора (20 мас. % Ni–4 мас. % Mn)/SiO₂ от обработки его поверхности плазмой тлеющего разряда в кислороде, аргоне и водороде. Каталитические опыты проведены в проточной установке и в статических условиях в вакууме. Показано, что наиболее высокая активность наблюдается после обработки катализатора в аргоновой плазме. Установлено, что обработка плазмой тлеющего разряда изменяет структуру и число активных центров, что приводит к изменению механизма реакции. Квантово-химическим расчетом *ab initio* методом Хартри–Фока (UHF) с использованием кластера (Ni₅) подтверждено предположение о том, что в состав активного центра входит атом водорода.

Различные виды плазмы при контакте с поверхностью твердых тел создают точечные дефекты на поверхности и в приповерхностном слое, что существенно изменяет ее свойства [1]. В обзоре [2] приведены данные, характеризующие изменение каталитической активности оксидов и металлов в отношении различных реакций после обработки катализаторов в плазме тлеющего разряда в кислороде, аргоне, водороде и воде.

В [3, 4] обнаружено изменение каталитических параметров нанесенных иридиевых, медно-иридиевых, медных и медно-рениевых катализаторов в реакциях окисления СО, дегидроциклизации *n*-гексана и дегидрировании изопропанола после обработок в плазме тлеющего разряда в кислороде. В [5] показано, что активность массивного никеля при дегидрировании изопропанола увеличивается в существенно большей степени в плазме тлеющего разряда в O₂, чем после обработки в плазме высокочастотного (ВЧ) разряда в водороде. Аналогичный результат для той же реакции получен в работе [6] для никель-рениевого катализатора, нанесенного на сибунит.

В данной работе изучалось влияние обработки никель-марганцевого катализатора, нанесенного на силикагель, плазмой тлеющего разряда в кислороде, аргоне и водороде на его активность в реакции дегидрирования изопропанола.

Цель работы состояла в том, чтобы оценить роль типа плазмы на изменение активности катализатора и его влияние на механизм реакции. Экспериментальное исследование было дополнено

квантово-химическими расчетами *ab initio* для суждения о возможном составе каталитически активного центра этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя использовали силехром С-120 с удельной поверхностью 80 м²/г. Навеску носителя пропитывали раствором хлорида никеля и хлорида марганца из расчета 20 мас. % никеля и 4 мас. % марганца. После высушивания образца при 313 К его подвергали ступенчатому восстановлению в токе водорода в следующем температурном режиме: 30 мин при 373 К, 30 мин при 473 К, 30 мин при 573 К, 30 мин при 673 К.

Обработку катализатора в плазме тлеющего разряда в аргоне, кислороде и водороде проводили в проточной электроразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц [2]. Проточный режим обеспечивал отвод газовых продуктов и их конденсацию в низкотемпературной ловушке, охлажденной жидким азотом. Перед включением разряда образец откачивали до давления 10⁻⁴ мм рт.ст. Ток разряда – 200 мА, напряжение между электродами – 1.8 кВ, давление 0.5–1 мм рт.ст., время горения разряда – 15 мин, температура – 433 К. После окончания обработки образец охлаждали до комнатной температуры при откачке.

Исходные образцы катализатора и образцы после обработки в плазме тлеющего разряда изучали на установке проточного типа с хроматографическим анализом (ЛХМ-8МД). В кварцевый реактор (диаметр – 12 мм, высота – 10 мм) на фильтр из

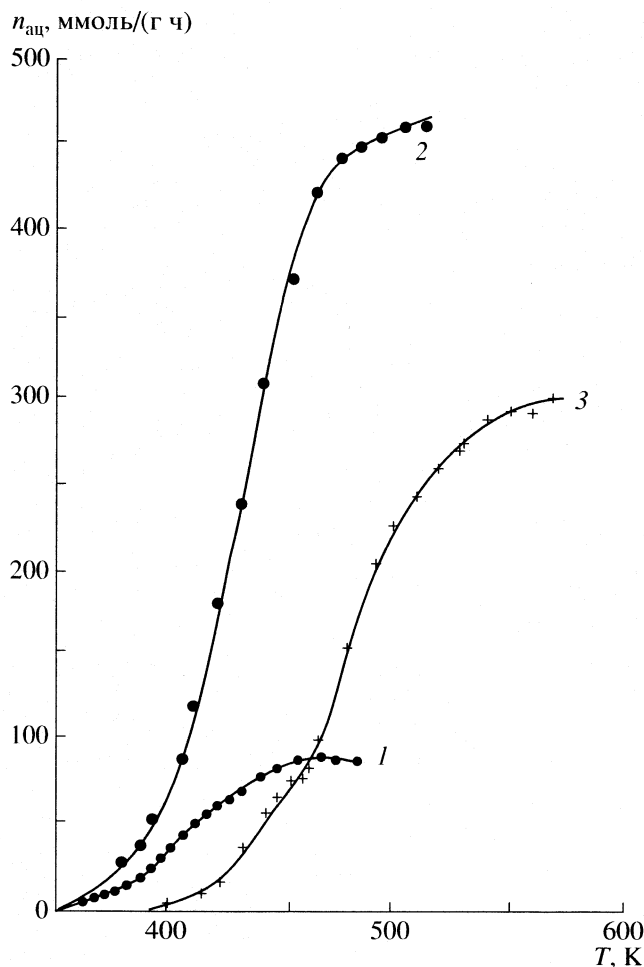


Рис. 1. Зависимости выхода ацетона от температуры для образцов (20% Ni–4% Mn)/SiO₂, обработанных в водородной (1), аргонной (2) и кислородной (3) плазме тлеющего разряда.

стекла “пирекс” помещали 30 мг катализатора. Изопропанол (марки “х.ч.”) подавали из сатуратора в потоке He. Продукты реакции анализировали на колонке с 5% полиэтиленгликоля на диатомите (1 м × 3 мм). В серии опытов использовали один и тот же образец при разных температурах. Выход продуктов выражали в ммольах на 1 г нанесенного металла за 1 ч (ммоль/(г ч)). Среднее значение относительной ошибки определения спирта составляло 3%, а ацетона – 7%.

Перед началом опыта образец восстанавливали водородом при 623 К в течение 30 мин.

Кинетику реакции дегидрирования изопропанола изучали также в статических условиях в вакуумной установке по накоплению водорода со временем, поскольку в условиях данных опытов побочная реакция крекинга спирта с образованием пропана протекала в незначительной степени. Исходный образец или образец после плазменной обработки помещали в кварцевый реактор, отка-

чивали до остаточного давления 10⁻⁶ мм рт.ст. и восстанавливали водородом (0.1 мм рт.ст.) при 623 К в течение 40 мин. Методика проведения кинетического опыта описана в [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опыты в проточной установке

Исследование проводили в диапазоне температур от 363 до 588 К. Продукты реакции: ацетон, водород и небольшое количество пропана; вода не была обнаружена, что согласуется с данными, полученными на никель-ренийевых и никелевых катализаторах, нанесенных на сибунит [6]. На рис. 1 показаны зависимости выхода ацетона от температуры на образцах Ni (20%)–Mn (4%)/SiO₂, обработанных в аргонной (1), кислородной (2) и водородной (3) плазме тлеющего разряда. В табл. 1 приведены температурные зависимости глубины превращения (Y , %) и селективности (S , %) по ацетону на указанных образцах.

Из рис. 1 и табл. 1 следует, что сравнение температур начала реакции, значений выходов и глубин превращения свидетельствует о более высокой активности образца, обработанного в аргонной плазме, по сравнению с активностью образцов, обработанных в кислородной и водородной плазме. Обработка в аргонной и кислородной плазмах обеспечивает более высокую селективность до более высоких температур исследуемого диапазона по сравнению с обработкой в водородной плазме; 100%-ная селективность до глубины превращения ~25% наблюдается во всех трех случаях, поэтому для указанного интервала значений Y построены зависимости выхода ацетона от температуры в координатах уравнения Аррениуса $\ln n_{\text{ац}} - T^{-1}$. Ниже приведены значения экспериментальных (кажущихся) энергий активации (E_a , кДж/моль) и логарифма предэкспоненты ($\ln n_0$) для образцов катализатора, обработанного всеми тремя типами плазмы (температурный интервал 363–463 К):

Тип плазмы	В кислороде	В аргоне	В водороде
E_a	37.2 ± 3	54.9 ± 4	103.3 ± 5
$\ln n_0$	14.1 ± 1	20.7 ± 1.2	36.7 ± 2

После обработки образцов в аргонной и кислородной плазме энергия активации изменяется по сравнению с образцом, обработанным в водородной плазме. Это означает, что в первом случае формируются более активные центры, чем в случае водородной плазмы; различия в величинах $\ln n_0$ свидетельствуют о том, что число малоактивных центров, образующихся после обработки в водородной плазме, существенно выше, чем после обработки в аргонной и кислородной плазме. Были рассчитаны значения выходов ацетона при 393К, когда селективность составляет 100%.

Отношения выходов после обработки аргоновой и водородной плазмой к выходу, полученному после обработки в кислородной плазме, составляют $n_{Ar}/n_{O_2} = 3.33$ и $n_{H_2}/n_{O_2} = 1.77$. Это означает, что за счет повышенного числа новых активных центров и относительно малой энергии активации наибольшая активность наблюдается после обработки в аргоновой плазме.

Кинетические опыты в вакууме

В вакуумной установке определяли скорость реакции W_1 через 1 мин от ее начала, а также порядок и энергию активации. Зависимость давления образующегося водорода p_{H_2} от времени t описывается эмпирической формулой

$$p_{H_2} = at^n, \quad (1)$$

после дифференцирования которой получаем зависимость скорости от времени

$$dp_{H_2}/dt = ant^{n-1}, \quad (2)$$

$$W_1 = an \quad \text{для } t = 1 \text{ мин.} \quad (3)$$

Константы a и n получали из зависимости: $\ln p_{H_2} = \ln a + n \ln t$.

На рис. 2 в качестве примера показаны кинетические кривые при 393 и 383 К в координатах $p_{H_2} - t$ и $\ln p_{H_2} - \ln t$ для реакции на катализаторе, обработанном в плазме тлеющего разряда в аргоне.

Определение порядка реакции проводили по зависимости скорости W_1 от начального давления изопропанола $p_{сн}$. В случае обработки катализатора в плазме тлеющего разряда в водороде в интервале $p_{сн}$ от 2.6×10^{-2} до 7.0×10^{-2} мм рт. ст. величина W_1 не зависела от давления, т.е. порядок реакции нулевой. После обработки образца в плазме тлеющего разряда в аргоне в интервале $0-4.6 \times 10^{-2}$ мм рт. ст. зависимость W_1 от $p_{сн}$ оказалась линейной, т.е. порядок реакции оказался первым.

Обработка катализатора в кислородной плазме показала, что зависимость W_1 от $p_{сн}$ – вогнутая к оси W_1 (см. рис. 3). Данная кривая описывается эмпирическим уравнением

$$W_1 = (K' p_{сн}^2)/(1 + K'' p_{сн}). \quad (4)$$

На рис. 4б эта зависимость представлена в линейных координатах формулы (4)

$$p_{сн}^2/W_1 = 1/K' + K''/K' p_{сн}. \quad (4a)$$

Уравнение (4a) можно представить в виде: $W_1 = K p_{сн}^n$, где $n = 1.7$.

Температурную зависимость скорости для всех образцов измеряли в интервале 367–473 К. Зависи-

Таблица 1. Температурные зависимости глубины превращения (Y) и селективности (S) для образцов катализатора, обработанных в аргоновой, кислородной и водородной плазме тлеющего разряда

T, K	$Y, \%$	$S, \%$
Водородная плазма		
378	3.4	100
413	60.5	93.3
478	94	76.3
Аргоновая плазма		
413	24.8	100
433	38.6	100
478	81.1	100
508	98	84.6
Кислородная плазма		
413	0.9	100
433	9.9	100
463	23.3	100
488	57.9	91.4
508	71.1	91.8
558	84.9	81.8

Таблица 2. Скорости реакции дегидрирования (W_1 , мм рт.ст./мин) изопропанола на образцах катализатора (20% Ni–4% Mn), обработанных в плазме тлеющего разряда в Ar, O₂ и H₂ при 453 К и $p_{сн} = 2.0 \times 10^{-2}$ мм рт. ст., а также значения энергии активации (E_a , кДж/моль) и логарифмов предэкспонент $\ln W_0$

W_1	E_a	$\ln W_0$
Аргоновая плазма		
1.70×10^{-1}	120.8 ± 5	30.5
Водородная плазма		
6.3×10^{-3}	201.3 ± 7	48.2
Кислородная плазма		
1.1×10^{-3}	113.1 ± 7	23.1

мость начальной скорости от температуры представляли в координатах уравнения Аррениуса (при исходном давлении $p_{сн} = 2.0 \times 10^{-2}$ мм рт.ст. для всех температур).

В табл. 2 сопоставлены значения начальных скоростей W_1 при 453 К и начальном давлении $p_{сн} = 2.0 \times 10^{-2}$ мм рт. ст., а также экспериментальных значений энергии активации E_a и логарифма предэкспоненты $\ln W_0$.

Наибольшая активность достигается после обработки плазмой тлеющего разряда в Ar, причем это обусловлено высоким значением $\ln W_0$, т.е. числом активных центров (табл. 2). В случае водородной плазмы число активных центров еще больше,

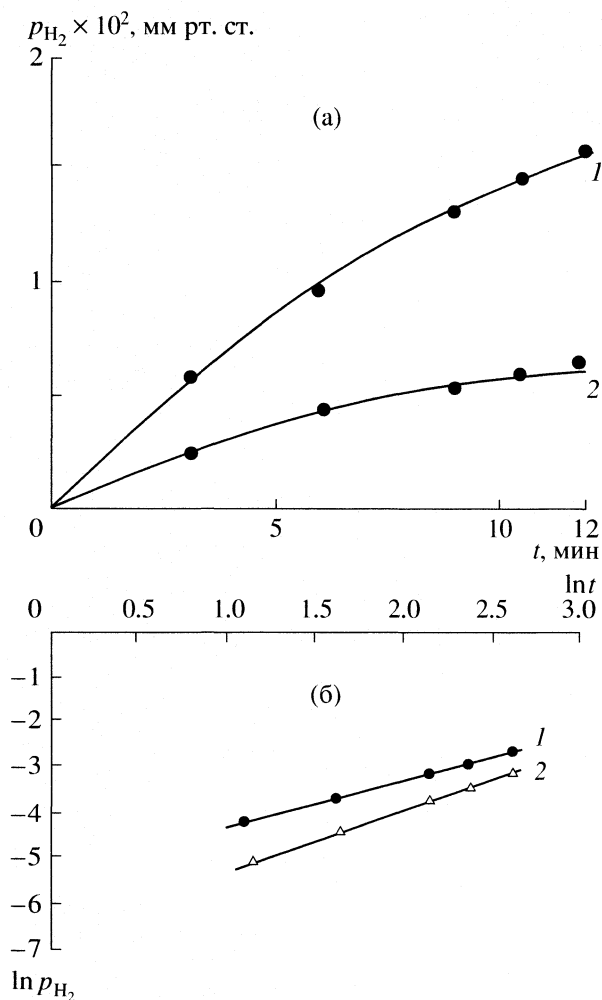


Рис. 2. Кинетические кривые реакции дегидрирования изопропанола на катализаторе, обработанном в плазме тлеющего разряда в аргоне, при 393 и 383 К в координатах $p_{H_2} - t$ (а) и $\ln p_{H_2} - \ln t$ (б).

но активность каждого центра существенно ниже. Наиболее активные центры формируются после обработки в O_2 -плазме (E_a – наименьшая), но их число значительно меньше, чем в двух предыдущих случаях.

Кинетические закономерности, найденные после обработки катализатора различными типами плазмы (аргоновой, кислородной и водородной), указывают на различие механизмов реакции, поскольку порядки реакции при этом оказались различными.

Представлялось интересным проанализировать возможные стадийные механизмы реакции дегидрирования изопропанола на изученных образцах катализатора. С этой целью использовали основанный на принципе квазистационарности многостадийной реакции (принцип Боденштейна) один из методов линейной алгебры – метод Хориути–Темкина [7, 8].

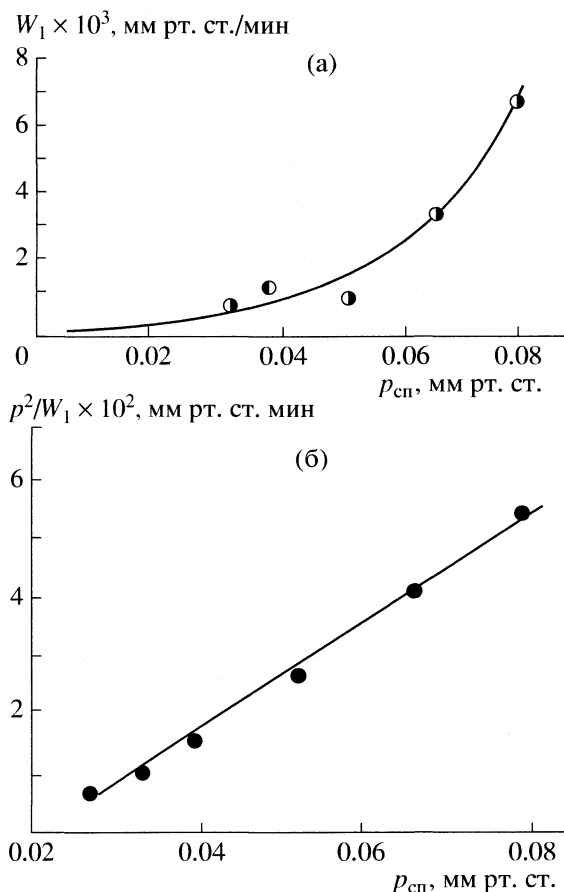
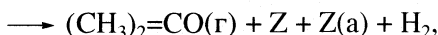
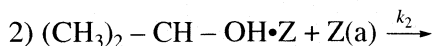
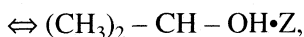
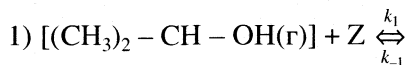


Рис. 3. Зависимости начальной скорости реакции W_1 от начального давления изопропанола p_{cp} на катализаторе, обработанном плазмой тлеющего разряда в кислороде: а – в координатах $W_1 - p_{cp}$, б – в координатах линейной формы уравнения (4а): $p^2/W_1 - p_{cp}$.

Проанализировано девять вариантов механизмов реакции, состоявших из двух–шести одномаршрутных стадий, приводящих к образованию ацетона и водорода. В [4] обосновано предположение о том, что в состав активных центров медного и медно-рениевого катализатора дегидрирования изопропанола входит атом водорода, а в работах [5, 6] это представление принято для случая никелевых и никель-рениевых катализаторов указанной реакции. Поскольку в данной работе все образцы предварительно восстанавливали в водороде, данное предположение можно распространить и на изучаемый никель-марганцевый катализатор.

Проведенные расчеты показали, что многостадийные схемы (выше четырех стадий) не позволяют получить кинетические уравнения, согласующиеся с экспериментальными зависимостями при различных упрощениях получаемых выражений. Оказалось, что для объяснения появления первого и нулевого порядка пригодна двухстадийная схема

(обработка в аргонной и водородной плазме), а для случая обработки в кислородной плазме – трехстадийная. В первом случае основные стадии:



где Z – центр адсорбции изопропанола, Z(a) – центр локализации атома H, $\bar{K} = k_1/k_{-1}$.

Обозначим через θ_Z степень покрытия поверхности изопропанолом, а через θ_H – долю водорода в активных центрах. В предположении, что стадия 2 лимитирующая, скорость реакции равна

$$W = k_2 \theta_Z \theta_H = k'_2 \theta_Z,$$

$$k'_2 = k_2 \theta_H, \text{ поскольку } \theta_H = \text{const}$$

(H входит в состав активного центра). В результате получаем выражение для скорости

$$W = k'_2 K p_{\text{сн}} / (1 + K p_{\text{сн}}), \quad (5)$$

где $K = k_1 / (k_{-1} + k'_2)$.

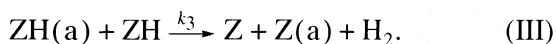
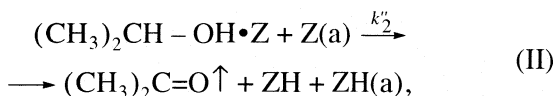
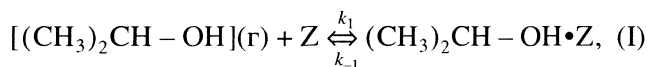
Если $K p_{\text{сн}} \ll 1$, то получается первый порядок реакции по изопропанолу

$$W = k'_2 K p_{\text{сн}}, \quad (5a)$$

а если $K p_{\text{сн}} \gg 1$, то

$$W = k'_2 \quad (6)$$

– нулевой порядок по изопропанолу. Формула (5a) относится к реакции на катализаторе, обработанном плазмой тлеющего разряда в аргоне, а (6) – в водороде. После обработки катализатора в кислородной плазме реакция протекает в три стадии:



Во второй стадии происходит отрыв двух атомов водорода, локализующихся на поверхности металла, и выделение ацетона в газовую фазу. Третья лимитирующая стадия – рекомбинационная десорбция водорода. В этих условиях скорость реакции:

$$W = (k_2''/k_3) \times (\bar{K}^2 p_{\text{сн}}^2) / (1 + \bar{K} p_{\text{сн}})^2$$

и поскольку $\bar{K}^2 p^2 \rightarrow 0$, то получаем

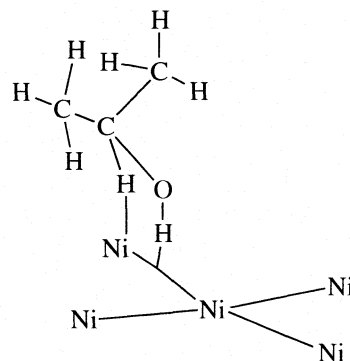


Рис. 4. Комплекс, образованный молекулой изопропанола и кластером Ni₅H.

$$W = (k_2''/k_3) \times (\bar{K}^2 p_{\text{сн}}^2) / (1 + 2\bar{K}/k_3 p_{\text{сн}}), \quad (7)$$

где $\bar{K} = k_1/k_{-1}$.

Уравнение (7) совпадает с эмпирической формулой (4), эмпирические константы в (4) выражаются через константы элементарных стадий следующим образом:

$$K' = (k_2''/k_3) \bar{K}^2, \quad K'' = 2\bar{K}/k_3. \quad (7a)$$

Приведенный анализ механизмов реакции дегидрирования изопропанола предполагает присутствие атома H в структуре активного центра. Проверка этого предположения была проведена путем расчета поверхностных структур методом квантовой химии. Ранее [9] с использованием расчета *ab initio* методом Хартри–Фока (UHF) проверялась возможность протекания реакции дегидрирования изопропанола с участием центров медного катализатора, содержащего атом H. Показано, что реакция может протекать либо на центре Cu₅H, включающем атом водорода (экзотермический эффект – 184 кДж/моль), либо в процессе предварительного образования кластеров Cu₅H при контакте молекулы спирта с металлом (–397 кДж/моль).

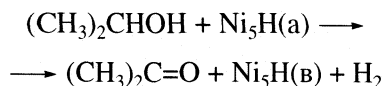
Аналогичные расчеты в данной работе выполнены с использованием кластера (Ni₅). Рассчитаны энергии образования молекул изопропанола, ацетона и водорода, а также энергии систем, образованных кластером никеля и атомом водорода, и система, образованная кластером Ni₅H и молекулой изопропилового спирта.

Вычисления проводили в приближении UHF/6-31G (6-31G – стандартный валентно-расщепленный базис) по программе GAMESS с полной оптимизацией геометрии всех систем за исключением кластера Ni₅.

Геометрическая структура Ni₅ фиксирована с учетом справочных данных для межъядерных расстояний Ni–Ni, равных 3.52 Å [10]. Рассчитано несколько систем Ni₅H, отличающихся местом локализации атома H. Наиболее выгодными ока-

зались положения: а) над серединой связи между центральным и “угловым” атомами и б) над атомом никеля в “углу” квадрата.

Реакция дегидрирования изопропанола в отсутствие никелевого кластера не протекает, так как она эндотермична ($\Delta H^\circ = 61.06$ кДж/моль). В присутствии кластера Ni_5H реакция



возможна, поскольку она экзотермична, значение $\Delta H^\circ = -22.21$ кДж/моль.

Расчет показал возможность образования промежуточного комплекса $(CH_3)_2CHOH + Ni_5H \longrightarrow (CH_3)_2CHOH \cdot Ni_5H$, структура которого показана на рис. 4; в образовании данного комплекса участвует атом H(a). Энергия его образования -110.82 кДж/моль. Следовательно, основанное на экспериментальных данных предположение о присутствии атома H в составе активного центра подтверждается данными описанного выше расчета.

Таким образом, установлено, что обработка поверхности катализатора 20 мас. % Ni–4 мас. % Mn/SiO₂ плазмой тлеющего разряда в аргоне, кислороде и водороде изменяет число и структуру

активных центров, содержащих атом водорода. Наибольшая активность катализатора достигается при использовании аргонной плазмы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартыненко Ю.В. // Итоги науки и техники. Физика плазмы. Взаимодействие плазмы с поверхностью твердых тел. ВИНТИ, 1982. Т. 3. С. 119.
2. Ягодковская Т.В., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 775.
3. Псху З.В., Ягодковская Т.В., Ягодковский В.Д. // Там же. 2003. Т. 77. № 3. С. 437.
4. Псху З.В., Ряшенцева М.А., Ягодковская Т.В. и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1437.
5. Ягодковский В.Д., Исаева Н.Ю., Кондарь А.А. и др. // Там же. 2005. Т. 79. № 7. С. 1194.
6. Трофимова А.А., Ряшенцева М.А., Исаева Н.Ю. и др. // Там же. 2007. Т. 81. № 5. С. 810.
7. Степанов Н.Ф., Ерлькина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 359.
8. Киперман С.Л. // Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979.
9. Псху З.В. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: РУДН, 2003. 140 с.
10. Справочник химика. М.: Госхимиздат, 1953. Т. 1.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.12+541.126+541.11+546.21+621/43.019.2

ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ ВКЛАД САМОРАЗОГРЕВА И РАЗВЕТВЛЕНИЯ ЦЕПЕЙ В КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА ВНЕ ОБЛАСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВБЛИЗИ ТРЕТЬЕГО ПРЕДЕЛА

© 2008 г. В. В. Азатын*, И. А. Болодьян**, В. Ю. Навценя**, Ю. Н. Шебеко**

* Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Черноголовка Московской области

** ФГУ ВНИИПО МЧС России, Балашиха Московской области

E-mail: azatyan@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 16.10.2006 г.

Показано, что в смесях водорода с кислородом при атмосферном давлении в условиях превышения скорости обрыва реакционных цепей над скоростью разветвления даже в непосредственной близости к третьему пределу воспламенения характеристическое время реакции составляет сотни секунд. Сделан вывод, что саморазогрев смеси не превышает несколько градусов, и вопреки сложившимся представлениям, не может привести к тепловому горению. Установлено, что наблюдаемое воспламенение в области третьего предела вызвано превышением скорости разветвления цепей над скоростью обрыва, т.е. является цепным. Сделан вывод, что саморазогрев становится значительным лишь в ходе развития цепного горения.

Выявление и учет основных факторов, определяющих закономерности горения и взрыва газов являются необходимым условием эффективного управления этими процессами. Как известно, к воспламенению и горению способны приводить два принципиально разных фактора. Один из них – это прогрессирующий рост скорости накопления тепловой энергии в реакционной системе, вызванный ростом температуры. Такое воспламенение, называемое тепловым, происходит только при одновременном выполнении следующих условий:

$$q_+ \geq q_-, \quad (1)$$

$$dq_+/dT \geq dq_-/dT, \quad (2)$$

где $q_+ > q_-$ – соответственно скорости тепловыделения, сопровождающего реакцию, и теплоотвода из реакционной системы, T – температура. Знаки равенства в выражениях (1) и (2) относятся к критическому условию теплового воспламенения [1–4].

В традиционной теории теплового горения химический процесс обычно представляют в виде одностадийной реакции первого или второго кинетического порядка, температурную зависимость скорости которой представляют аррениусовской функции (например, [1–6])

$$W = [A][B]k_0 \exp(-E/RT), \quad (3)$$

где $[A]$ и $[B]$ – концентрации исходных реагентов, k_0 – предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции, E – энергия активации, R – газовая постоянная.

Принципиально другим по своей природе фактором, способным приводить к воспламенению и горению, является размножение активных промежуточных продуктов – свободных атомов и радикалов, в их быстрых, периодически повторяющихся реакциях с исходными реагентами и иногда также между собой [1, 7]. Эти реакции образуют разветвляющиеся реакционные цепи. Гибель активных частиц (рекомбинация) приводит к обрыву цепей. Скорость разветвленно-цепного процесса (РЦП) равна:

$$W = -d[B]/dt = \omega_0 + kn[B], \quad (4)$$

где $[B]$ и n – концентрации исходного молекулярного реагента B и активных частиц–носителей цепей (НЦ) соответственно, ω_0 – скорость зарождения НЦ в реакциях только исходных молекул, k – эффективная константа скорости реакции расхода B с НЦ.

Изменение концентрации НЦ описывается уравнением

$$dn/dt = \omega_0 + (f - g)n = \omega_0 + \phi n, \quad (5)$$

где f и g – скорости разветвления и обрыва реакционных цепей при единичной концентрации НЦ, равные:

$$f = 2k_p^\circ [B] \exp(-E_p/RT), \quad (6)$$

$$g = k_{\text{гет}} + k_{\text{гом}} [B][M], \quad (7)$$

где k_p° – предэкспоненциальный множитель k_p , E_p – энергия активации реакции разветвления цепей, $[M]$ – концентрация газовой смеси, $k_{\text{гет}}$ и $k_{\text{гом}}$ – эф-

фактивные величины констант скорости гетерогенного и тримолекулярного обрыва соответственно, $\varphi = f - g$ [1, 7].

В условиях, в которых разветвление превалирует над обрывом ($f > g$), рост скорости накопления НЦ прогрессивно усиливается, приводя к такому же усиливающемуся самоускорению скорости процесса в целом, т.е. к цепному самовоспламенению. Мы видим, что саморазогрев при этом не является необходимым. Он становится важным в ходе цепного горения и усиливает цепную лавину. Таким образом, условие цепного воспламенения определяется соотношением:

$$f \geq g. \quad (8)$$

Очевидно, что поскольку механизмы цепного и теплового самоускорения реакций принципиально разные, то коренным образом различаются также большинство закономерностей цепного и теплового горения. При атмосферном и повышенных давлениях горение и взрыв протекают при одновременном действии цепной лавины и саморазогрева. Особенности процессов в этих важных для практики условиях также коренным образом отличаются от тех, которые присущи только цепному и только тепловому горению. Например, из (4) следует, что зависимость скорости горения водорода от температуры и концентраций описывается следующим соотношением [8, 9]:

$$\begin{aligned} W/[O_2]n_0 = \\ = k_p \exp \int_{t_0}^t \{ 2k_p^0 [O_2] \exp(-E_p/RT) - g \} dt, \end{aligned} \quad (9)$$

где $[O_2]$ – концентрация исходного реагента, t – время, n_0 – концентрация НЦ в момент t_0 , после которого можно пренебречь величиной ω_0 .

Мы видим, что зависимость скорости разветвленно-цепного процесса от концентраций исходных реагентов, от времени и от температуры принципиально отличается от зависимости скорости нецепного процесса от этих параметров. Также сильно различается большинство других закономерностей процессов цепного и нецепного горения, несмотря на то, что ряд внешних их проявлений качественно аналогичны.

В настоящей работе на примере реакции окисления водорода рассматриваются относительные вклады саморазогрева и разветвления цепей в кинетику цепного процесса вне области воспламенения вблизи третьего предела, а также их роль в воспламенении.

Длительное время исследования кинетических закономерностей разветвленно-цепных процессов проводились при давлениях в сотни раз ниже атмосферного, в условиях, в которых практически нет саморазогрева реакционной смеси. Такой подход

оказался плодотворным для выяснения характера факторов, определяющих цепной характер горения. Однако при более высоких давлениях, при которых реакция сопровождается значительным саморазогревом, роль цепной лавины в горении не учитывали и нередко отрицали (например, [1–3, 6, 10]). Повышение температуры считали единственным фактором, ответственным за горение в этих условиях (например, [1–6, 10–15]).

Для описания процессов газофазного горения, сопровождающихся сколько-нибудь значительным саморазогревом, химический процесс представляли (и в настоящее время весьма часто представляют) в виде одностадийной реакции с использованием уравнения реакций простого типа нулевого, первого или второго кинетических порядков (например, [1–6, 10–15]). Между тем, очевидно, что уравнения одностадийных реакций никак не учитывают особенности РЦП и, в первую очередь способность к самоускорению без необходимости саморазогрева. Кроме того, заменяя цепной процесс реакцией простого типа, в качестве константы скорости используют эмпирические величины, определенные из данных по изучению горения такой же смеси в аналогичных условиях.

Для определения этой эффективной “константы скорости” реакции горения условно приписывают первый или второй кинетический порядок. Очевидно, что полученная таким образом эмпирическая величина не является константой скорости. Она зависит от времени, от концентраций исходных реагентов, причем в виде трансцендентной функции (см., например, уравнение (9)). В итоге используемые для описания процессов горения уравнения одностадийных реакций в силу как несоответствия цепному процессу, так и условности “константы скорости” принципиально не способны объяснить основные закономерности цепного горения, характер зависимости критических условий воспламенения и распространения пламени от химических свойств исходных реагентов и температуры. Без учета цепного характера процесса невозможно объяснить также, например, явление ингибирования, наличие двух различных кинетических режимов развившегося горения. Представление процесса в виде одностадийной реакции отрицает возможность ингибирования и промотирования горения.

Как показано в [9, 16], в смесях водорода и углекислого газа с воздухом даже при 900–1000 К в отсутствие реакционных цепей скорость реакции настолько мала, что саморазогрев может достигать лишь несколько градусов, причем для этого требуются сотни секунд. Ясно, что такой саморазогрев не способен приводить к воспламенению и не обеспечит горения.

В формировании представлений о лишь тепловом, нецепном характере горения в условиях са-

моразогрева важную роль сыграла интерпретация природы третьего предела воспламенения (P_3). Для смесей H_2 с O_2 этот предел находится в области давлений, превышающих 40 кПа, и повышается с понижением температуры [1, 5, 6, 10]. До недавнего времени считалось, что воспламенение и горение в области P_3 имеет нецепной характер, т.е. обусловлено лишь саморазогревом, лавинообразно ускоряющимся в результате повышения температуры с выполнением соотношений (1) и (2). Пределами же цепного воспламенения в монографиях, химической и физической энциклопедиях, Большой Советской Энциклопедии, курсах химической кинетики и физической химии, в статьях считают только первый и второй пределы, что в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления. При графическом изображении области цепного горения ее ограничивают этими пределами [1–7, 17–22].

Утверждение о нецепном характере третьего предела в ряде работ мотивируют тем, что значения температуры на этом пределе для водородовоздушной смеси, рассчитанные по уравнению критического условия теплового взрыва, находятся в хорошем согласии с результатами измерений [1, 2, 6]. Например, в монографии [1] (стр. 436) говорится: “Прекрасное согласие между расчетом и опытом не оставляет сомнения в том, что третий предел смесей водорода с кислородом имеет тепловую природу”.

При численном моделировании процессов горения в кинетическую схему процесса обычно наряду с большим числом всевозможных реакций включают также такие, которые можно рассматривать как стадии реакционных цепей. Однако роль цепной лавины в горении в условиях саморазогрева не исследовалась. Если же давление близко к третьему пределу, то воспламенение и горение считают тепловыми [20–22]. Например, в монографии [22] (стр. 171) утверждается: “Этот третий предел является тепловым и обусловлен конкуренцией между тепловыделением в химических реакциях и потерями тепла в стенку реакционного сосуда”. С такой позиции интерпретируют результаты численных расчетов также в других работах.

В работах [2, 23] возможность цепного характера третьего предела допускалась, только если воспламенение протекает над поверхностью хлорида калия. В ряде работ в принципе признается роль цепного механизма реакции в горении в условиях саморазогрева. Однако в этих или последующих работах тех же авторов при обсуждении закономерностей горения химический процесс записывается в виде одностадийной реакции, рассмотрение проводится с использованием уравнений, относящимся только к таким реакциям. Соответственно саморазогрев считается единственной причиной самоускорения процесса. Например, в известной монографии [10] (стр. 52) утверждается: “Развет-

ленные цепные реакции не так уж часто встречаются; к тому же при температурах горения выше 1000°C , которые существуют даже в пламенах разбавленных водород-кислородных смесей, тепловое самоускорение реакции значительно превышает ускорение, связанное с развитием разветвленных цепей. Последнее, по-видимому, является единственным механизмом ускорения в некоторых холодных пламенах, например, в холодных пламенах CS_2 и O_2 . Однако в так называемых горячих пламенах, с которыми обычно приходится иметь дело на практике, самоускорение происходит тепловым, а не цепным путем”.

Таким образом, все литературные данные показывают, что признание многими авторами протекания реакций атомов и радикалов в горючей смеси вовсе не означает признание также роли цепной лавины в воспламенении и горении. Наоборот, эту роль не учитывали, отрицали.

Одной из распространенных форм отрицания роли цепной лавины в горении газов является утверждение о согласии экспериментальных данных с расчетом, проведенным без учета реакций разветвления и обрыва цепей (например, [12, 24–27]). Очевидно, что такое утверждение равносильно тому, что неучтенный цепной фактор не играет роли. Указанное “согласие” наблюдается только при рассмотрении частной закономерности в узкой области условий протекания процесса, и если при этом, как было указано выше, в расчетах используются эмпирические параметры, определенные из данных по изучению того же процесса горения и при том же допущении о его одностадийности.

Примерами таких работ являются недавние статьи [24, 25], в которых процессы окисления H_2 и CO представлены в виде уравнений одностадийных тримолекулярных брутто-реакций, включающих только исходные и конечные вещества, т.е. совсем без учета цепного характера процессов, в том числе их самоускорения, вызванного размножением промежуточных частиц. Не учтено также то, что реализация цепной лавины является необходимым условием для протекания этих реакций горения. Говорится о согласии расчета с экспериментом. Между тем, при сделанных в этих работах допущениях “согласие” может наблюдаться даже несмотря на то, что в таблице работы [25] в графе констант скорости для реакций разных кинетических порядков указана одна и та же размерность, относящаяся к тому же не к константе скорости, а к скорости реакции. В статье же [26] для нахождения условия воспламенения газовой смеси вместо определения условия равенства скоростей разветвления и обрыва цепей предлагается определить температуру, при которой скорость тепловыделения равна скорости теплоотвода, т.е. при которой выполняется выражение (1).

Обратим внимание на то, что если в качестве фактора, определяющего ускорение химического

процесса и воспламенение, принимается лишь саморазогрев, что в данном случае неправильно, то не следует ограничиться рассмотрением только скоростей тепловыделения и теплоотвода. Хорошо известно, что для теплового воспламенения необходимо выполнение также условия (2).

Для описания скорости тепловыделения в ходе горения газовой смеси в [26] предлагается использовать уравнение реакции первого кинетического порядка, которое, как известно, не способно описать даже качественный характер протекания разветвленно-цепного горения, в том числе, кинетику тепловыделения.

В работе [28] отрицалась возможность ингибирования распространения пламени водорода, что равносильно отрицанию разветвленно-цепного характера его горения. В [29] также отрицается роль ингибирования в подавлении малыми примесями углеводородов детонации водорода. Поскольку хорошо известно, что углеводороды легко реагируют с атомами Н и тем самым обрывают реакционные цепи горения водорода [9, 30, 31], то отрицание ингибирования этими соединениями горения H_2 также означает отрицание разветвленно-цепного характера этого процесса. Анализ статей [28, 29] приведен в работах [32, 33].

В качестве мотивировки пренебрежения цепной лавиной в горении в условиях саморазогрева реакционной смеси утверждают, что скорость реакции зависит от температуры экспоненциально, по закону Аррениуса, в то время как зависимость скорости от концентраций реагентов является лишь степенной функцией [2, 5, 10]. Между тем, степенная зависимость скорости от концентраций реагентов вовсе не означает, что с повышением температуры разветвленно-цепная реакция в режиме горения ускоряется меньше, чем реакции простых типов.

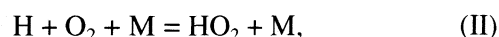
Наоборот, как было показано в работах [8, 9], скорость реакции разветвленно-цепного горения с ростом температуры ускоряется сильнее, чем это соответствует закону Аррениуса. Действительно, в отличие от выражения для скорости простых реакций, содержащего только монотонно уменьшающиеся в ходе реакции концентрации исходных реагентов, в уравнение для скорости разветвленно-цепных процессов (4) входят также концентрации носителей реакционных цепей, возрастающие во времени на стадиях развития процесса в соответствии с уравнением (5). С повышением температуры темп роста этих концентраций экспоненциально возрастает, что следует также из уравнений (5) и (6). Это и приводит к функциональной зависимости (9), проверенной экспериментально [9]. Обратим внимание также на то, что степенной характер зависимости скорости реакции от концентраций исходных реагентов соответствует только одностадийным реакциям.

Показателем ведущей роли цепной лавины во всех режимах горения при любом давлении и саморазогреве являются, например, данные по управлению процессами горения, взрыва и детонации при помощи малых добавок эффективных ингибиторов [9, 32–36]. Из факта предотвращения с помощью ингибиторов воспламенения смесей, находящихся при давлениях в области третьего предела, очевидно, что цепной механизм играет очень важную роль также в этих условиях и определяет, в том числе, саморазогрев. Поэтому даже если бы воспламенение было бы вызвано не цепной лавиной, а прогрессирующим ростом температуры, то оно, все равно, по существу было бы цепным. Однако для того, чтобы переход через третий предел был вызван не цепной лавиной, а прогрессирующим накоплением тепла в системе, как это утверждается традиционно (см. выше), необходимо, чтобы цепная реакция приводила к выполнению обоих условий (1) и (2) еще до возникновения цепной лавины. Проведенное ниже сравнение характеристических времен реакции и теплоотвода из реактора показывает, что скорость цепного процесса вне области воспламенения даже вблизи P_3 настолько мала, что сколько-нибудь заметный саморазогрев и, тем более, тепловое воспламенение исключены.

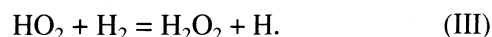
В процессе окисления водорода величина k_p , входящая в уравнение (6), относится к реакции



Величина же $k_{гом}$ в выражении (7) представляет собой константу скорости реакции



умноженную на множитель β , учитывающий, что часть радикалов HO_2 , не рекомбинирует, например, на стенках, а вступает в реакцию регенерации атомов Н:



Учитывая уравнения (6)–(8) и пренебрегая гетерогенной гибелью атомов Н в области третьего предела, критическое условие цепного воспламенения можно записать в виде

$$2k_p^{\circ} \exp(-E_p/RT) = k_{гом}[M]_3. \quad (10)$$

По определению за характеристическое время реакции (t_e) концентрация исходного реагента уменьшается в e раз, где e – основание натурального логарифма. Поэтому

$$t_e = [O_2]_0(e - 1)/eW = 0.632[O_2]_0/W. \quad (11)$$

Скорость цепного процесса рассчитываем по уравнению (4). Вне области воспламенения, т.е. при $\phi = f - g < 0$, величина n , входящая в выражение (4), определяется уравнением [1, 7, 9]:

$$n = \omega_0/(k_{гом}[O_2][M] - 2k_p[O_2]). \quad (12)$$

Представив знаменатель этого выражения в виде:

$$2k_p[\text{O}_2] \left\{ \frac{k_{\text{гом}}[\text{M}]}{2k_2} - 1 \right\}, \quad (13)$$

рассмотрим сначала условия, в которых отношение удельных скоростей обрыва и разветвления цепей, т.е. величина $k_{\text{гом}}[\text{M}]/2k_2$, равно 1.01. Это означает, что концентрация смеси отличается от предельной на 1%, поскольку согласно (10), величина $2k_2/k_{\text{гом}}$ равна концентрации смеси на третьем пределе. Из (12) и (13) следует, что для этих условий

$$n = \frac{\omega_0}{2k_p[\text{O}_2] \times 0.01}.$$

Подставив это выражение в уравнение для скорости (4), получаем:

$$W_{1\%} = \omega_0(1 + 1/2 \times 0.01) = 51\omega_0.$$

Подстановкой этой величины W и скорости зарождения цепей, равной:

$$\omega_0 = k_0[\text{H}_2][\text{O}_2] \text{ в (11),}$$

получаем $t_p = 0.012/k_0[\text{H}_2]$.

Очевидно, что при рассмотрении саморазогрева газовой смеси следует учитывать тепловыделение только от гомогенной реакции, поскольку тепло, выделенное в гетерогенной каталитической реакции, практически полностью отводится стенками реактора. Приводимые в литературе величины константы скорости реакции (I), определенные в условиях, в которых роль гетерогенных реакций практически исключена, варьируются от $5.5 \times 10^{12} \exp(-28920/T)$ [37] до $1.7 \times 10^{13} \exp(-24230/T)$ см³/(моль с) [38]. Нас интересует максимально возможный саморазогрев в отсутствие цепной лавины. Поэтому выбираем вторую из приведенных выше величин k_0 , с учетом которой для условий, близких к третьему пределу воспламенения стехиометрической смеси H_2 и O_2 (830 К, 760 Торр) [1, 5, 10], даже без учета расходования исходных веществ получаем $t_p \approx 420$ с. Уже из такого большого характеристического времени реакции совершенно очевидно, что окисление протекает не в режиме горения. При учете расходования исходных веществ это время еще больше.

Время теплоотвода рассчитаем, пользуясь уравнением Эйнштейна–Смолуховского:

$$t_T = R^2/6\kappa, \quad (14)$$

где R – радиус сферического реактора, равного в опытах рассматриваемых нами работ [5, 10] 3.7 см, κ – коэффициент температуропроводности, для газов численно ненамного (в ≈ 1.5 раза) превышающий коэффициент диффузии D [39].

Известные из литературы величины D для рассматриваемых смесей более точны, чем κ . Поэто-

му вместо κ целесообразно использовать величину D . В той мере, в какой такая замена приводит к уменьшению величины t_T , увеличивается лишь достоверность выводов. В водородо-кислородной смеси при 295 К и 1 бар значение $D = 0.67$ см²/с [40]. Учитывая, что при данном давлении величина D возрастает пропорционально $T^{1.6}$, по выражению (14) получаем $t_T = 0.3$ с, что в 1400 раз меньше характеристического времени реакции. Это означает, что при выгорании 67% H_2 (за рассматриваемое характеристическое время) в реакционной системе остается меньше тысячной части выделившейся в ходе реакции энергии, и поэтому саморазогрев не превышает 3 К. Между тем, для теплового воспламенения необходимы большой и быстрый саморазогрев, а также выполнение условия (2). Таким образом, даже в непосредственной близости P_3 скорость реакции и саморазогрев настолько малы, что никак не способны привести к выполнению соотношения (2), т.е. к тепловому воспламенению.

С удалением начальных условий смеси от области воспламенения скорость реакции гиперболически уменьшается. Соответственно возрастает характеристическое время реакции и саморазогрев становится еще меньше. Например, при концентрации смеси, отличающейся от предельного значения на 5%, из выражения (4) получаем $W_{5\%} = 11\omega_0$. Такой скорости соответствует $t_p \approx 1950$ с, что более, чем в 4300 раз превышает t_T .

Для цепного же воспламенения саморазогрева не требуется. Повышение концентрации смеси на 1–2% приводит к уменьшению доли радикалов HO_2 , погибающих на поверхности и в результате – к выполнению условия цепной лавины (8). Поэтому смесь воспламеняется. Таким образом, воспламенение на третьем пределе вызвано именно цепной лавиной.

Проведенный нами анализ показывает, что снижение $[\text{M}]$ в медленной реакции, вызванное уменьшением числа молей смеси согласно стехиометрии процесса, не может привести к превышению левой части критического условия цепного воспламенения (10), поскольку при этом происходит также рост $k_{\text{гом}}$ за счет образования паров воды, молекулы которой очень эффективны в качестве третьей частицы в реакции (II). Увеличению $k_{\text{гом}}$ способствует также рост β , связанный с расходованием H_2 .

Представленные выше результаты находятся в согласии со следующим объяснением ламинарного распространения пламени, приведенным в работе [9]. Горящий по цепному механизму газ разогревает соседний слой свежей смеси. При достижении определенной температуры, при которой $2k_2$ становится больше $k_{\text{гом}}[\text{M}]$, горючая смесь этого слоя “входит” в область цепного воспламенения и воспламеняется. Тепло, выделяющееся в ходе

этого цепного горения, вызывает аналогичным образом цепное горение следующего слоя свежей смеси и т.д. Ингибирование горения в различных его режимах (см., например, [9, 31, 32, 41, 42]) в том числе, распространения пламени, является следствием и показателем цепного горения.

Экспериментальные данные [9, 32] в хорошем согласии с выводом работ [8, 43] показывают, что в процессе окисления водорода условие (2) прогрессирующего ускорения саморазогрева выполняется только в уже сильно развившемся цепном горении, реализуемом в смесях, состав которых не намного отличается от стехиометрического.

Аналогичное рассмотрение показывает, что до начала цепного горения условие (2) не может выполняться также в процессах окисления углеводородов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума РАН по программе Фонда Президиума РАН "Новые подходы к химии топлив и химической электроэнергетике" (7П) и РФФИ (грант № 05-03-33050), гранта INTAS 05-1000005-7664.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
- Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
- Химическая энциклопедия. М.: Изд-во Советская энциклопедия, 1984. Т. 1. С. 326, 594.
- Физическая энциклопедия. М.: Изд-во Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 267.
- Lewis B., Von Elbe G. Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.; L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
- Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газовых реакций. М.: Наука, 1981.
- Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1984.
- Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 282.
- Азатян В.В. // Там же. 1999. Т. 40. № 6. С. 812.
- Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968. № 2. С. 283.
- Какуткина Н.А., Бабкин В.С. // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34. № 2. С. 9.
- Korzavin A.A., Bunev V.A., Babkin V.S. et al. // Proceedings of International Conference on Gaseous and Heterogeneous Detonations. Science to Applications. ENAS Publishers. Moscow, 1999. P. 255.
- Longing H.E. // Comb. Flame. 1997. V. 108. № 4. P. 401.
- Griffin C.J., Wood D.G. // Ibid. 1999. V. 118. P. 3.
- Doan J., Linan A. // Ibid. 1999. V. 118. P. 479.
- Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 82.
- Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
- Пурмаль А.П. А, Б, В...химической кинетики. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004.
- Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Батраков В.В. Физическая химия. М.: "Академия", 2005.
- Maas U., Warnatz J. // Comb. Flame. 1988. V. 74. № 1. P. 102.
- Гонтковская В.Т., Гордополова И.С., Озерковская Н.И. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 1. С. 53.
- Варнатц Ю., Маас У., Дибба Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003.
- Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвеладзе Г.М. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980.
- Salgansky E.A., Polianczuk E.V., Manelis G.B. // Proceedings of International Seminar on Nonequilibrium Processes. M.: Torus Press, 2005. P. 231.
- Kislov V.M., Salgansky E.A., Manelis G.B. // Ibid. P. 247.
- Kostenko S.S., Polianchuk E.V., Karnaukh A.A. et al. // Ibid. P. 223.
- Basevich V.Ya., Frolov S.M., Pushman H.J. // Ibid. P. 25.
- Бунев В.А., Замашников В.В. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. 5. С. 3.
- Гельфанд Б.Е. // Там же. 2002. Т. 38. № 5. С. 101.
- Voevodskii V.V., Kondratyev V.N. // Progress in Chemical Kinetics. Pergamon Press, 1961. V. 1. P. 3.
- Denisov E.T., Azatyan V.V. Inhibition of Chain Reactions. L.: Gordon and Breach Publishers Company, 2000.
- Азатян В.В., Болодьян И.А., Копылов С.Н. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 3. С. 127.
- Азатян В.В., Калачев В.И., Масалова В.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1432.
- Азатян В.В., Борисов А.А., Мержанов А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 1. С. 3.
- Азатян В.В., Набоко И.М., Петухов В.А. и др. // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 1. С. 61.
- Azatyan V.V., Shebeko Yu.N., Kopilov S.N. et al. // Eurasian Chem. Techn. J. 2004. V. 6. P. 171.
- Химия горения / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988.
- Jacimirski C.J., Houghton W.M. // Combustion and Flame. 1971. V. 17. P. 25.
- Телеснин Р.В. Молекулярная физика. М.: Высш. школа, 1973.
- Чепман С., Каулинг Т. Математическая теория однородных газов. Изд-во иностр. лит., 1963.
- Azatyan V.V., Vedeshkin G.K., Iskra V.A., Aivazyan R.G. // Hydrogen Energy Progress XII. Proceedings of the 12-th World Hydrogen Energy Conference. Buenos Aires. Argentina, 1998.
- Azatyan V.V., Kopilov S.N., Kalachev V.I. et al. Proceedings of the Third International Symposium On Fire and Explosion Hazards. Lancashire. England, 2000. P. 133.
- Петрова Л.Д., Азатян В.В., Баратов А.Н. и др. Сб. Горение и взрыв. 1977. М.: Наука. С. 526.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.598.5

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ИЗОМЕРИЗАЦИЮ α -ПИНЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ВОДНО-СПИРТОВОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

© 2008 г. А. Ермакова*, А. М. Чибиряев**, ***, П. Е. Микенин*,
О. И. Сальникова**, В. И. Аникеев*

Российская академия наук, Сибирское отделение

* *Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

** *Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова*

*** *Новосибирский государственный университет*

E-mail: anik@catalysis.usk.su

Поступила в редакцию 20.10.2006 г.

Экспериментально исследовано влияние воды как соразтворителя и катализатора реакции изомеризации α -пинена в сверхкритическом водно-спиртовом (этиловый спирт) растворителе. Установлено, что при $T = 657$ К и $p = 230$ атм увеличение концентрации воды в реакционной смеси приводит к возрастанию скорости реакции и ее селективности по выходу целевого продукта – лимонена. Показано, что вода проявляет свойства кислотного катализатора благодаря ее ионизации. С помощью математической обработки экспериментальных данных количественно оценены и разделены вклады радикального и ионного путей в суммарную скорость реакций, протекающих при термической изомеризации α -пинена.

Выбор новых реакционных гомогенных сред (растворителей) и условий, обеспечивающих синтез целевых органических соединений с высокими скоростями реакций и требуемой селективностью, является актуальной задачей физической и органической химии. В связи с этим исследована реакция термической изомеризации α -пинена в сверхкритических растворителях (СКР) [1, 2], в качестве которых использовались низшие спирты – метанол, этанол и пропанол-1. Показано, что во всех выбранных спиртах-растворителях достигается ~100%-ное превращение α -пинена в образованием в основном лимонена, (нео + алло)-оцимена и (α + β)-пиронена. Выход лимонена – основного продукта этой реакции – достигал 50–55 % на один моль превращенного α -пинена. В работах [1, 2] также показано, что экспериментальные результаты не противоречат предполагаемому радикальному механизму данной реакции [3].

Вместе с тем известно, что в кислотно-катализируемых условиях изомеризация α -пинена в лимонен протекает преимущественно по ионному механизму (например, [4]). Роль такого кислотного катализатора может выполнять вода [5, 6], которая в критической области своих параметров находится в сильно диссоциированном состоянии. Поэтому представляется интересным, с одной стороны, исследовать роль воды как катализатора в данной реакции, с другой – соразтворителя, причем второе привлекательно еще и с практической точки зрения.

В настоящей работе поставлена задача экспериментального исследования, во-первых, особенно

стей реакции термической изомеризации α -пинена в сверхкритическом растворителе, содержащем этиловый спирт и воду, в зависимости от концентрации воды, во-вторых, провести количественную оценку вкладов радикального и ионного путей в суммарный процесс образования лимонена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термическую изомеризацию α -пинена в сверхкритическом растворителе, содержащем этанол и воду в различных пропорциях, проводили на лабораторной установке с использованием трубчатого реактора проточного типа длиной 6 м и диаметром 1.75 мм. Объем реактора составлял ~7 см³. Температуру и давление в опытах поддерживали постоянными, равными соответственно 657 К и 230 атм. Реакционную смесь получали смешением двух независимых потоков жидкости непосредственно на входе в реактор. Поток 1 состоял из 5%-ного (по массе) раствора α -пинена в этиловом спирте-ректификате, содержащем 4 мас. % воды (мольный состав потока 1: α -пинен – 1.7%, этанол – 88.8%, вода – 9.5%). Второй поток состоял из дистиллированной воды. От опыта к опыту изменяли соотношение этих двух потоков при сохранении их суммарного расхода, равного 6 мл/мин, что приводило к увеличению концентрации воды в растворе от 2.5 до 68 об. % (от 9 до 89 мол. %). Время контакта, определяемое как отношение объема реактора к расходу потока реакционной смеси $\tau = V_p/Q_{cm}$, составляло 70 с.

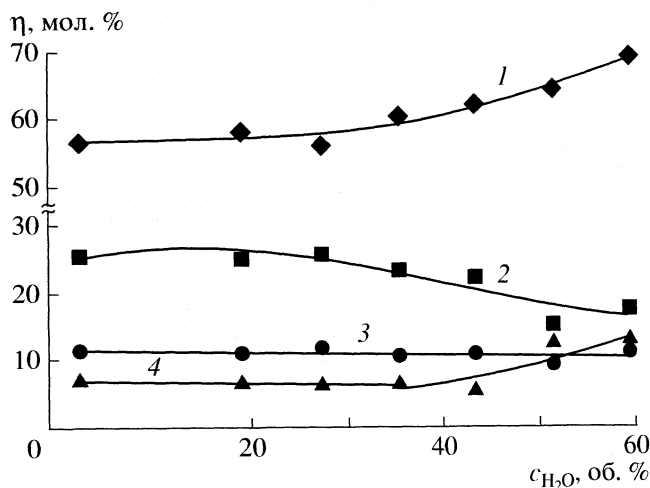


Рис. 1. Зависимости выхода (η) органических продуктов от концентрации воды в реакционной смеси; 1 – лимонен, 2 – сумма аллооцименов, 3 – сумма пироненов, 4 – другие продукты. Концентрации нормированы на исходную концентрацию α -пинена в растворе.

Таким образом, в пересчете на мольный состав, содержание воды в растворе изменялось от 9 до 89 мол. %. Критические параметры исходной реакционной смеси, рассчитываемые по ранее разработанной методике [7], в зависимости от концентрации воды изменялись в интервалах: $T_{cr} = 520.8\text{--}630.6$ К, $p_{cr} = 67.1\text{--}201.1$ атм. Приведенные критические параметры T_R и p_R , рассчитанные как отношение рабочих параметров T и p к соответствующим критическим параметрам смеси, изменялись в пределах: $T_R = 1.26\text{--}1.04$, $p_R = 3.43\text{--}1.14$. Реакционную смесь с такими значениями приведенных параметров принято считать находящейся в сверхкритическом состоянии [8].

Для проведения экспериментов использовали (+)- α -пинен (>98%) компании “Aldrich”. Анализ состава продуктов реакции проводили методом хроматомасс-спектрометрии на газовом хроматографе Hewlett-Packard 5890/II с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD 5971) в качестве детектора. Применяли кварцевую колонку HP-5 длиной 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм (сополимер 5% дифенила – 95% диметилсилоксана). Газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1 мл/мин. Температура испарителя – 280°C. Температурный режим колонки: 50°C (2 мин), 50–200°C (4 К/мин), 200–300°C (20 К/мин), 300°C (20 мин). Энергия ионизирующих электронов – 70 эВ.

Качественный анализ проводили путем сравнения индексов удерживания компонентов и их полных масс-спектров с соответствующими данными для чистых соединений, если они имелись, и с данными библиотеки масс-спектрометрических данных Wiley7 (375000 масс-спектров) и каталога [9].

Процентный состав смесей вычисляли по площадям хроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первичные экспериментальные данные представлены на рис. 1 (точки) в виде зависимостей мольных долей продуктов реакции (лимонен, сумма алло-/нео-аллооцименов, сумма α -/ β -пироненов, сумма всех остальных продуктов) от содержания воды в исходной реакционной смеси при прочих равных условиях. Следует отметить, что в условиях всех экспериментов происходила полная конверсия α -пинена.

Из рис. 1 следует, что с ростом концентрации воды в реакционной смеси выход лимонена увеличивается от 57 до 69%. Выход изомерных аллооцименов в продуктах реакции остается практически неизменным, а концентрация пироненов заметно уменьшается, возможно, за счет увеличения выхода других продуктов. При снижении концентрации воды в реакционной смеси состав продуктов изомеризации α -пинена становится аналогичным характерному для реакции в чистом сверхкритическом этаноле [1, 2]. Отмеченные факты свидетельствуют о том, что увеличение концентрации воды в сверхкритическом растворителе приводит к достоверному возрастанию выхода лимонена в продуктах реакции. Это может быть связано с увеличением вклада ионного механизма изомеризации α -пинена.

Механизм влияния сверхкритической воды. Каталитическое действие до- и сверхкритической воды и ее влияние на скорость и селективность органических реакций изучены достаточно хорошо. Доказано, что в критической области параметров воды при повышении плотности сверхкритической среды значительно возрастает концентрация ионов H^+ вследствие диссоциации воды [10, 11]. Поэтому сверхкритическая вода проявляет свойства кислотного катализатора, что часто приводит к увеличению скорости реакции [5, 6]. Для количественной оценки степени диссоциации воды в сверхкритической смеси воды и этанола (а, следовательно, и концентрации ионов H^+) необходимо корректно рассчитывать константы диссоциации до- и сверхкритической воды в зависимости от температуры, давления (плотности) и доли воды в сверхкритическом растворителе.

Ионное произведение воды. Степень ионизации воды характеризуется, как правило, величиной ионного произведения $K_w = [H^+][OH^-]$ (моль/кг)². При нормальных условиях $\lg K_w = -14$, но с увеличением температуры, например, до 800°C при плотности 1 г/см³ ионное произведение воды увеличивается на шесть порядков, соответственно концентрация H^+ увеличивается на три порядка [10]. В настоящей ра-

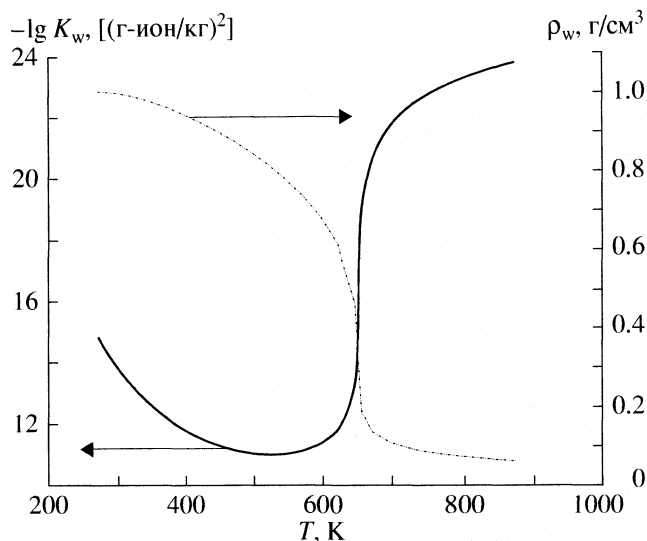


Рис. 2. Зависимости отрицательного логарифма ионного произведения и плотности воды от температуры, $p = 230$ атм.

На рис. 2 в качестве иллюстрации приведены зависимости логарифма ионного произведения воды и ее плотности от температуры при 230 атм, рассчитанных по уравнению (1). Плотность воды рассчитывали по стандартам NIST [12]. Видно, что ионное произведение воды возрастает на три порядка с увеличением температуры от 300 до 600 К, а далее, при достижении критической температуры воды, в интервале от 600 до 700 К происходит ее резкое уменьшение, согласно уменьшению плотности воды при переходе в сверхкритическую область с увеличением температуры при постоянном давлении.

Учитывая, что эксперименты проводились в водно-спиртовых смесях (растворах), при расчете K_w по формуле (1) вместо плотности “чистой” воды ρ_w использовали “плотность воды в смеси” $\rho_{w, \text{mix}}$:

$$\rho_{w, \text{mix}}, \text{ г/см}^3 \text{ смеси} = \rho_w c_w, \quad (3)$$

боте для расчета K_w выбрано эмпирическое уравнение [11], обобщающее многочисленные экспериментальные данные для широкого интервала температур и давления (плотности):

$$\lg K_w = Q_1(T) + Q_2 \lg \rho_w,$$

$$Q_1 = A + B/T + C/T^2 + D/T^3, \quad (1)$$

$$Q_2 = E + F/T + G/T^2.$$

Здесь размерность K_w представлена в (г-ион/кг)², плотность воды ρ_w – в г/см³. Коэффициенты уравнения (1) по данным [11] имеют значения:

$$\begin{aligned} A &= -4.098, & B &= -3245.2 \text{ К}, \\ C &= 2.2362 \times 10^5 \text{ К}^2, \\ D &= -3.984 \times 10^7 \text{ К}^3, \\ E &= 13.957, & F &= -1262.3 \text{ К}, \\ G &= 8.5641 \times 10^5 \text{ К}^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Уравнение (1) справедливо при 273–1273 К и от 1 до 10000 атм.

где c_w – содержание воды в растворе, см³/см³ смеси. Несмотря на то, что введение определения плотности смеси $\rho_{w, \text{mix}}$ в виде выражения (3) является несколько произвольным, оно хорошо передает динамику изменения K_w с изменением концентрации воды в растворе.

Ионный механизм изомеризации α -пинена. На рис. 3 приведены схемы радикального (путь (А)) и ионного (путь (В)) механизмов изомеризации α -пинена. Путь (А) включает образование промежуточного бирадикала *n*-ментанового строения **2** на первой стадии превращений α -пинена, который формально превращается сразу в лимонен в результате миграции атома Н. Ключевой стадией ионного механизма (путь (В)) является образование карбокатиона пинанового типа **3**, который, согласно данным [13], легко образуется из α -пинена в кислой среде в результате электрофильной атаки ионами Н⁺. Катион **3** претерпевает дальнейшую скелетную перегруппировку в карбокатион *n*-ментанового типа **4**, из которого затем получается лимонен.

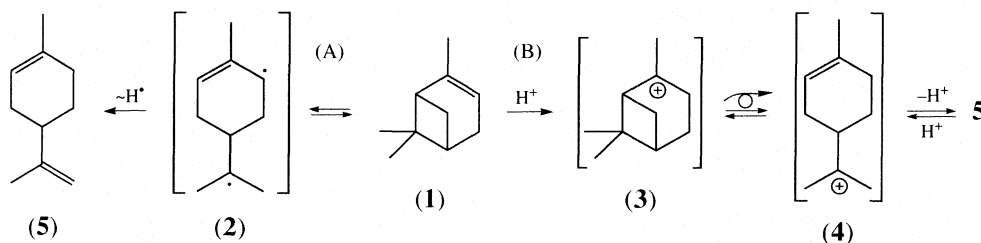


Рис. 3. Схема превращения α -пинена (1) в лимонен (5) по двум направлениям: (А) – радикальный механизм, (В) – ионный механизм.

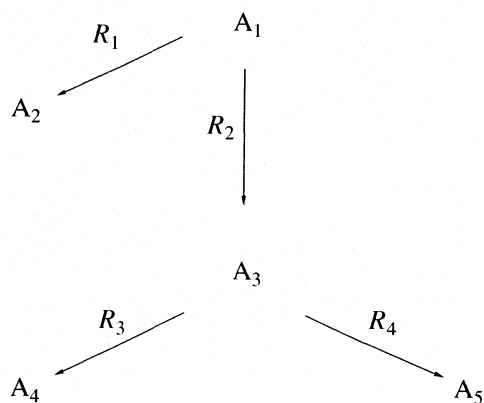
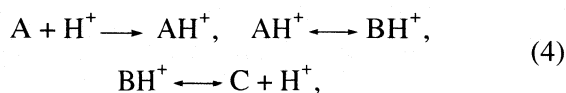


Рис. 4. Упрощенная схема маршрутов термической изомеризации α -пинена; A_1 – α -пинен, A_2 – лимонен, A_3 – сумма аллооцименов, A_4 – сумма пироненов, A_5 – другие продукты, R_j – скорости реакций по j -му направлению.

Элементарные стадии ионного механизма можно представить в следующем виде:



где A – α -пинен, C – лимонен, AN^+ и VN^+ – соответствующие промежуточные катионы (см. схему рис. 3). Какая из указанных трех стадий лимитирует скорость превращения, в значительной степени зависит от условий проведения реакции. Как правило, в водно-кислотных растворах при повышенной температуре такой стадией является первая стадия.

Математическая обработка экспериментальных данных. Согласно [1, 2], упрощенная схема превращений α -пинена приведена на рис. 4. С учетом двух указанных выше (см. рис. 3) направлений протекания основной реакции суммарную скорость образования лимонена можно представить в виде:

$$R_1 = R_{1,1} + R_{1,2}, \quad (5)$$

где $R_{1,1} = k_{1,1}y_1$ – скорость реакции по направлению (A), которое реализуется благодаря радикальному механизму, y_1 – мольная доля α -пинена в растворе. Первый порядок этой реакции по исходному веществу был установлен ранее [1]. Принимая, что лимитирующей стадией реакции по направлению (B) является первая стадия механизма (4), скорость реакции по этому направлению можно записать в виде:

$$R_{1,2} = k_{1,2}y_1[H^+], \quad (6)$$

где $[H^+]$ – концентрация ионов H^+ в растворе.

Вторая и третья стадии (4) принимаются равновесными с константами равновесия K_2 и K_3 соответственно:

$$K_2 = [VN^+]/[AN^+], \quad K_3 = [C][H^+]/[VN^+]. \quad (7)$$

Реакции механизма (4) дополняются уравнением электронейтральности раствора:

$$[H^+] + [AN^+] + [VN^+] = [OH^-], \quad (8)$$

где $[OH^-] = K_w/[H^+]$.

После нахождения концентрации катионов $[AN^+]$ и $[VN^+]$ из соотношений (7) и их подстановки в (8), это уравнение разрешается относительно $[H^+]$ в виде:

$$[H^+] = (K_w/D')^{1/2}, \quad (9)$$

$$D' = 1 + \frac{[C]}{K_3} \left(\frac{1}{K_2} + 1 \right). \quad (10)$$

Скорость реакции (6) с учетом (9) можно записать в виде:

$$R_{1,2} = k_{1,2}y_1(K_w/D')^{1/2}. \quad (11)$$

Анализ знаменателя (10) уравнения (11) показывает, что накопление лимонена в продуктах реакции может приводить к замедлению скорости его образования. В то же время с учетом того, что абсолютные значения концентрации лимонена в сверхкритическом растворе малы (≤ 0.05 мас. %), второе слагаемое уравнения (10) много меньше единицы, уравнение скорости дает первый порядок реакции по ионам H^+ .

Математическое описание эксперимента. Математическая модель эксперимента в предположении, что скорости всех остальных реакций на схеме рис. 4 пропорциональны первому порядку концентрации ионов H^+ , представляется в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} dy_1/d\tau &= -(k_1 + k_2)y_1, & dy_2/d\tau &= k_1y_1, \\ dy_3/d\tau &= k_2y_1 - (k_3 + k_4)y_3, \end{aligned} \quad (12)$$

$$dy_4/d\tau = k_3y_3, \quad dy_5/d\tau = k_4y_4,$$

$$\tau = 0: \quad y_1 = y_1^0, \quad (13)$$

$$y_2 = y_3 = y_4 = y_5 = 0.$$

Порядковые номера i при y_i (мольные доли) соответствуют номерам компонентов, обозначенных на схеме рис. 4.

Принимая во внимание, что скорости реакций по всем маршрутам (см. схему рис. 4) не равны нулю в отсутствие воды в сверхкритическом этаноле (т.е. в условиях, когда преимущественно реализуется радикальный механизм образования лимонена), суммарные константы скорости реакций k_j ($j = 1-4$) в модели (12) представляем в виде:

$$k_j = k_{j,1} + k_{j,2}[H^+], \quad j = 1, 2, 3, 4. \quad (14)$$

Здесь $k_{j,1}$ отвечает за вклад радикального механизма, а $k_{j,2}$ – за вклад ионного механизма в сум-

марные скорости реакций по всем маршрутам схемы рис. 4.

Решение обратной задачи. С целью проверки справедливости приведенных выше предположений была решена задача определения численных значений параметров модели (12) с использованием экспериментальных данных. Задача решалась минимизацией целевой функции

$$S = \sum_{j=1}^{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_S} (y_{ij}^{\text{exp}} - y_{ij}^{\text{calc}})^2 \rightarrow \min. \quad (15)$$

Здесь $N_S = 5$ – число компонентов, $N_{\text{exp}} = 8$ – число экспериментов, проведенных с разными концентрациями воды. Параметрами каждого эксперимента являются постоянные значения температуры, давления и времени контакта, а также концентрации H^+ , вычисленные по описанной выше методике для заданной концентрации воды в каждом эксперименте. Задача минимизации решалась разработанным ранее комбинированным “явным/неявным” (direct/indirect) градиентным методом [14]. Суть этого метода состоит в том, что расчетные значения концентраций y_{ij}^{calc} находились как значения интегралов от правых частей уравнений (12):

$$y_{ij}^{\text{calc}} = y_i^0 + \int_0^{\tau} \Phi_i(\mathbf{y}, \mathbf{k}, [\text{H}^+]) dt. \quad (16)$$

Здесь $\Phi_i(\mathbf{y}, \mathbf{k}, [\text{H}^+])$ представляют собой соответствующие правые части дифференциальных уравнений (12). Интегралы в (16) вычислялись методом, описанным в работе [14]. Примененный метод оказался более надежным, чем соответствующий неявный метод [15], основанный на вычислении y_{ij}^{calc} интегрированием системы уравнений (11), поскольку целевая функция, сформулированная с использованием интегралов (16), является квадратичной функцией неизвестных параметров. Благодаря этому резко сокращается объем доверительной области параметров и соответственно увеличивается их статистическая достоверность. В то же время целевая функция неявного метода, использующего для вычисления y_{ij}^{calc} численное или аналитическое решение системы уравнений (12), является сильно нелинейной относительно искомых параметров. Это приводит к резкому увеличению объема доверительной области и как результат – к уменьшению статистической достоверности параметров.

Найденные значения констант скоростей реакций представлены в таблице. Видно, что все константы являются хорошо обусловленными, с приемлемыми доверительными интервалами. Среднеквадратичное абсолютное отклонение

Значения констант скорости реакций

j	$k_{j,1} \times 10^2, \text{c}^{-1}$	$k_{j,2} \times 10^{-7}, \text{кг}/(\text{г-ион с})$
1	8.971 ± 1.509	58.91 ± 29.59
2	6.775 ± 1.139	11.44 ± 5.07
3	1.698 ± 0.323	4.030 ± 1.610
4	0.3917 ± 0.0779	0.3827 ± 0.279

Примечание. Среднеквадратичное абсолютное отклонение экспериментальных и расчетных данных – 1.74%.

экспериментальных и расчетных данных составляет менее 2%.

Согласование экспериментальных и расчетных данных иллюстрируется графиками на рис. 5, где представлены зависимости выхода основных продуктов реакции от концентрации ионов H^+ в сверхкритическом водно-спиртовом растворителе. Линии – расчетные значения, полученные интегрированием системы уравнений (12), точки – экспериментальные значения. Из рис. 5 видно, что предложенная модель с найденными значениями констант хорошо описывает экспериментальные данные.

На рис. 6 приведены зависимости суммарных констант скоростей k_{1-4} и концентрации ионов H^+ от концентрации воды в растворе. Видно, что заметное влияние концентрации воды в сверхкритическом растворителе на скорость реакции наблюдается в области, где содержание воды >50 мол. %. В этой же области происходит и резкий рост концентрации ионов H^+ . Таким образом, можно утверждать, что в сверхкритическом водно-спиртовом растворителе при концентрации воды выше 50 мол. % ионный механизм реакции, наряду с радикальным, вносит заметный вклад в скорость химических реакций термической изомеризации α -пинена. Это влияние наи-

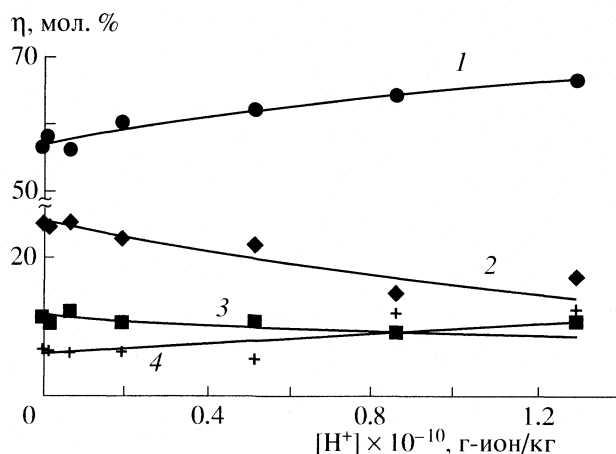


Рис. 5. Сравнение опытных (точки) и расчетных (линии) данных; 1–4 – см. рис. 1.

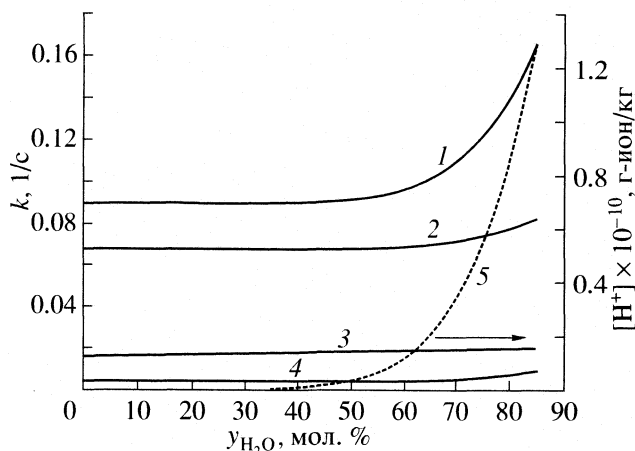


Рис. 6. Зависимости наблюдаемых констант скорости и концентрации ионов H^+ от концентрации воды в растворе при 657 К и 230 атм; линии 1–4 соответствуют константам k_1 – k_4 .

более заметно проявляется на скорости R_1 (см. схему на рис. 4), т.е. увеличивается скорость образования лимонена. Из рис. 6 также следует, что отношение суммарных констант $k_1/(k_1 + k_2)$, характеризующее селективность реакции по лимонену, с ростом концентрации воды от 50 мол. % и более существенно возрастает. При $y_{H_2O} < 50$ мол. % реакция протекает в основном по радикальному механизму.

Таким образом, в реакции изомеризации α -пинена использование воды в качестве сверхкритического соразтворителя при концентрациях ≥ 50 мол. % приводит к значительному увеличению в продуктах реакции доли целевого соединения – лимонена. Предположено, что присутствие воды в сверхкритической среде за счет своей диссоциации значительно повышает концентрацию ионов H^+ , вследствие чего, наряду с радикальным, начинает реализовываться ионный (кислотно-катализируемый) механизм образования лимонена. Обработка экспериментальных данных по термической изомеризации α -пинена в сверхкритическом водно-спиртовом растворителе при разных

концентрациях воды при помощи математической модели, учитывающей степень диссоциации сверхкритической воды в зависимости от температуры и давления, подтвердила сделанное предположение.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-08-65437 и № 06-08-00024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникеев В.И., Ермакова А., Чибиряев А.М. и др. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 825.
2. Чибиряев А.М., Аникеев В.И., Ермакова А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 6.
3. Gajewski J.J., Kuchuk I., Hawkins C., Stine R. // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 6943.
4. Banthorpe D.V., Whittaker D. // Quart. Rev. 1966. V. 20. № 3. P. 373.
5. Аникеев В.И., Менион Д., Ермакова А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1387.
6. Anikeev V.I., Yermakova A., Semikolenov V.A., Goto M. // J. Supercritical Fluids. 2005. V. 33. P. 243.
7. Ермакова А., Аникеев В.И. // ТОХТ. 2000. Т. 34. № 1. С. 57.
8. Savage Ph. E., Gopalan S., Mizan T.I. et al. // AIChE J. 1995. V. 41. № 7. P. 1723.
9. Ткачев А.В. Библиотека хроматомасс-спектрометрических данных летучих веществ растительного происхождения. Новосибирск: Новосибирский ин-т орган. химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 2006.
10. Franck E.U., Weingartner H. // Chemical Thermodynamic. A Chemistry for the 21st Century / Ed. by T.M. Letcher. Ch. 9. Supercritical Water. Blackwell Science, UK, 1999. P. 105.
11. Marshall W.L., Franck E.U. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. V. 10. № 2. P. 296.
12. Klein S.A., Harwey A.H. Programm NIST/ASME Steam Properties. Formulation for General and Scientific Use NIST Standart Reference Database 10. Version 2.01.
13. Erman W.F. Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook. Part B. N.Y.: Marcel Dekker, 1985.
14. Vajda S., Valko P., Yermakova A. // Comput. Chem. Eng. 1986. V. 10. № 1. P. 49.
15. Ермакова А., Бибин В.Н., Брин Э.Ф. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 3. С. 711.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8

**ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ МЕТАНОЛ–*n*-ГЕПТАН В ОБЛАСТИ МАЛЫХ
КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАНОЛА**

© 2008 г. Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: myn@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 18.10.2006 г.

Приведены результаты измерений кинематической вязкости системы метанол – *n*-гептан при различных температурах в области малых концентраций метанола (в диапазоне смешиваемости). По теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации проведены расчеты динамической вязкости этой системы при температуре 298.15 К. Подтверждено отсутствие аномалии в исследованной системе (отрицательные значения $\Delta\ln\eta$).

В системах типа ассоциированный компонент – инертный растворитель (алкан-1-ол + *n*-алкан) наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности величин логарифмов кинематической ($\Delta\ln\nu$) и динамической ($\Delta\ln\eta$) вязкости, что обычно связывают с разрушением ассоциатов алкан-1-ола при добавлении *n*-алкана. Однако нами в работах [1–3] обнаружен необычный эффект увеличения вязкости при добавлении *n*-алкана (*n*-гептан – *n*-декан) в метанол в области малых концентраций *n*-алкана (положительные величины $\Delta\ln\eta$, $\Delta\ln\nu$). Вышеуказанный эффект обнаружен также в области малых концентраций метанола в смеси метанола с *n*-октаном [4]. Для того, чтобы выяснить, проявляется ли подобная аномалия и для системы метанол – *n*-гептан в области малых концентраций метанола, как она проявлялась и в области больших его концентраций [5], в данной работе была измерена кинематическая вязкость (ν) этой системы в указанном диапазоне концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинематическая вязкость (ν) системы метанол – *n*-гептан в интервале температур 293.15–313.15 К и в области малых концентраций метанола (в диапазоне смешиваемости) измерена на вискозиметре Уббелюде с фотоэлектронной фиксацией времени истечения жидкости [3]. Результаты измерений представлены в табл. 1. Точность поддержания температуры составляла 0.01 К. Относительная погрешность измерений – 0.05%. Очистка растворителей производилась по обычным методикам [5, 6]. Остаточное содержание воды, определяемое амперометрическим титрованием по методу Фишера, не превышало 0.02%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании проведенных измерений по приведенному ниже соотношению были рассчитаны отклонения от аддитивной величины логарифма кинематической вязкости:

$$\Delta\ln\nu = \ln\nu - x_A \ln\nu_A - x_B \ln\nu_B,$$

где x_A и x_B – мольные доли компонентов систем. Здесь и в дальнейшем индекс А относится к метанолу, а индекс В – к *n*-алкану.

Как показывают приведенные в табл. 2 результаты, величины $\Delta\ln\nu$ для системы метанол – *n*-гептан при всех исследованных температурах отрицательны. Следовательно, в данной области составов система указанных выше аномалий не проявляет.

В работе [1] нами был предложен метод расчета вязкости систем метанола и этанола с *n*-алканами на основе теории свободного объема [7, 8] с учетом молекулярной ассоциации. Результаты расчета [1] подтвердили существование аномалии в смесях

Таблица 1. Кинематическая вязкость ($\nu \times 10^6$, м²/с) системы метанол – *n*-гептан при различных температурах

x_A , МОЛ. ДОЛИ	293.15 К	298.15 К	303.15 К	313.15 К
0.000	0.6043	0.5756	0.5499	0.5032
0.019	0.6023	0.5737	0.5482	0.5015
0.026	0.6023	0.5736	0.5465	0.5006
0.031	0.6016	0.5734	0.5470	0.5011
0.043	0.6012	0.5719	0.5449	0.4985
0.047	0.6004	0.5714	0.5442	0.4983
0.075	0.5992	0.5706	0.5440	0.4972
0.088	0.5992	0.5704	0.5440	0.4968
1.000	0.7445	0.6973	0.6552	0.5809

Таблица 2. Величины $-\Delta \ln v$ системы метанол – *n*-гептан при различных температурах

x_A , мол. доли	293.15 К	298.15 К	303.15 К	313.15 К
0.019	0.007	0.007	0.006	0.006
0.026	0.009	0.009	0.011	0.009
0.031	0.011	0.010	0.011	0.009
0.043	0.014	0.015	0.017	0.016
0.047	0.016	0.016	0.019	0.017
0.075	0.024	0.023	0.024	0.023
0.088	0.027	0.026	0.026	0.025

Таблица 3. Свойства и параметры компонентов при 298.15 К [9]

Компонент	K	$\alpha \times 10^4$, К	V , см ³ /моль	V^* , см ³ /моль	V_{A1} , см ³ /моль
Метанол	986	11.89	40.72	32.14	37.57
<i>n</i> -Гептан	0.0	12.47	147.42	113.7	–
<i>n</i> -Октан	0.0	11.65	163.60	127.8	–

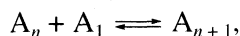
метанола с *n*-алканами в области малых концентраций *n*-алкана. На наш взгляд, представляет несомненный интерес установить, будет ли предложенный метод расчета подтверждать отсутствие аномалии в системе метанол – *n*-гептан и ее присутствие в системе метанол–*n*-октан [4] в области малых концентраций метанола?

Расчет вязкости по теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации нами был более подробно изложен в работе [1]. Основные этапы расчета включают:

1. Расчет занятого объема раствора (V^*) с использованием модели Хайнтца [9]

$$V^* = (V_{A1} + \Delta v^* K \phi_{A1}) x_A + V_B^* x_B, \quad (1)$$

где V_{A1} – молярный объем, относящийся к гипотетической жидкости, состоящей из мономеров; $\Delta v^* = -5.6$ см³/моль – изменение объема в реакции ассоциации [9]; K – константа ассоциации метанола в модели непрерывной ассоциации Кретчмера–Вибе [9]. Согласно этой модели [9], молекулы спиртов образуют цепочки ассоциатов любой длины ($n \rightarrow \infty$):



причем константа ассоциации удовлетворяет соотношению:

$$K_n = [(n + 1/n)K],$$

ϕ_{A1} – объемная доля мономеров метанола в смеси, определяемая по соотношению:

$$\phi_{A1} = (2K\phi_A + 1 - (4K\phi_A + 1)^{1/2})/2K^2\phi_A. \quad (2)$$

2. Расчет приведенного объема раствора (\tilde{V}):

$$\tilde{V} = V/V^*, \quad (3)$$

где V – молярный объем раствора [4].

3. Расчет по теории Флори [10] приведенных объемов чистых компонентов (\tilde{V}_A, \tilde{V}_B):

$$\tilde{V}_{A,B} = \left[\frac{\alpha_{A,B} T}{3(1 + \alpha_{A,B} T)} + 1 \right]^3, \quad (4)$$

где $\alpha_{A,B}$ – коэффициенты объемного расширения компонентов.

4. Расчет динамической вязкости (η) по теории свободного объема [7, 8]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{1}{\tilde{V}-1} - \frac{x_A}{\tilde{V}_A-1} - \frac{x_B}{\tilde{V}_B-1} \right). \quad (5)$$

Предэкспоненциальный множитель A в теории свободного объема пропорционален $M^{1/2}/V^{*2/3}$ ($M = M_A x_A + M_B x_B$ – молярная масса раствора). Поэтому для смеси получаем:

$$\Delta \ln \eta = \Delta \ln \left(\frac{M^{1/2}}{V^{*2/3}} \right) + \Delta \left(\frac{1}{\tilde{V}-1} \right). \quad (6)$$

Свойства и параметры чистых компонентов, необходимые для расчетов, взяты из работы [9] и приведены в табл. 3.

Таким образом, проведены измерения кинематической вязкости бинарных смесей метанола с *n*-гептаном в области малых концентраций метанола (в диапазоне смешиваемости) при различных температурах. Как показали измерения, в данной области составов система указанных выше аномалий не проявляет (отрицательные величины $\Delta \ln v$). Проведены также расчеты $\Delta \ln \eta$ смесей метанола с *n*-гептаном и *n*-октаном (при 298.15 К) в рамках теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации.

Результаты расчета (табл. 4) подтвердили (конечно, в качественном плане) отсутствие аномалии в области малых концентраций метанола для системы метанол – *n*-гептан (отрицательные величины $\Delta \ln \eta$) и ее существование в системе метанол–*n*-октан (положительные величины $\Delta \ln \eta$). Это позволяет сделать вывод о том, что предложенный ранее метод расчета вязкости неэлектролитных систем адекватно предсказывает поведение динамической вязкости растворов неэлектролитов. Вопрос о том, почему указанный эффект присутствует в системе метанол – *n*-октан во всем диапазоне концентраций (в области смешиваемости), а в системе метанол–*n*-гептан только в области больших концентраций метанола, требует отдельного рас-

Таблица 4. Экспериментальные ($\Delta \ln \eta_{\text{эксп}}$) и расчетные ($\Delta \ln \eta_{\text{расч}}$) отклонения от аддитивности величин логарифмов динамической вязкости для систем метанола с *n*-гептаном и *n*-октаном и при 298.15 К

x_A , мол. доли	$-\Delta \ln \eta_{\text{расч}}$	$-\Delta \ln \eta_{\text{эксп}}$	x_A , мол. доли	$\Delta \ln \eta_{\text{расч}}$	$\Delta \ln \eta_{\text{эксп}}$ [4]
метанол – <i>n</i> -гептан			метанол – <i>n</i> -октан		
0.019	0.0100	0.0094	0.037	0.024	0.010
0.026	0.0128	0.0120	0.068	0.043	0.020
0.031	0.0145	0.0140	0.073	0.044	0.025
0.043	0.0187	0.0204	0.093	0.056	0.043
0.047	0.0200	0.0226			
0.075	0.0290	0.0327			
0.088	0.0340	0.0370			

смотрения, к которому мы предполагаем обратиться в дальнейшем. Здесь лишь отметим, что существование аномалий для систем метанол – *n*-алкан можно связать не только со структурой спирта [1], но и с определенным соотношением концентрации и размеров молекул метанола и *n*-алкана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Елисеева О.В., Альпер Г.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1676.
2. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 1588.
3. Лукьянчикова И.А. Межмолекулярные взаимодействия в растворах неэлектролитов на основе спиртов, углеводов и их галогензамещенных по данным вискозиметрии и ЯМР-спектроскопии: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1995. 193 с.
4. Orge B., Iglesias M., Rodriguez A. et al. // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 133. P. 213.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 543 с.
7. Doolittle A.K., Doolittle D.B. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 901.
8. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
9. Funke H., Wetzel M., Heintz A. // Pure & Appl. Chem. 1989. V. 61. № 8. P. 1429.
10. Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 17. P. 3507.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В СМЕСЯХ *n*-ПЕНТАНА С АЛКАН-1-ОЛАМИ
НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2008 г. Е. Д. Тотчасов, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
E-mail: *myn@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 20.10.2006 г.

На примере смесей *n*-пентана с алкан-1-олами (метанол–додекан-1-ол) исходя из статистической модельной теории жидких диэлектриков Винкельмана при температуре 298.15 К рассчитаны энергия Гельмгольца диполь-дипольного взаимодействия ($\Sigma\Delta_d F$) и ее далеко- ($\Delta_d F^\circ$) и короткодействующая ($\Delta_d F^*$) составляющие. Показано, что при увеличении углеводородного радикала алкан-1-ола в системах с *n*-пентаном свойства системы все в большей степени начинают определяться структурой *n*-алкана.

Бинарные смеси алкан-1-ол + *n*-алкан являются чрезвычайно удобными в модельном отношении системами для изучения взаимосвязи между различными физико-химическими свойствами и межмолекулярными взаимодействиями в растворах неэлектролитов. В [1] нами при температуре 298.15 К и эквимолярном составе проведен сравнительный анализ вязкости и термодинамических свойств систем алкан-1-ол + *n*-алкан ($C_n H_{2n+1} OH + n-C_m H_{2m+2}$) в ряду алкан-1-олов ($n = 2-6, 10$) с одним и тем же *n*-алканом ($m = 6, 10$) и в ряду *n*-алканов ($m = 6-7, 9, 10$) с одним и тем же алкан-1-олом ($n = 3$). С привлечением теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации (ERAS) [2] дано объяснение изменения “избыточной” кинематической вязкости $\Delta \ln \nu$ (рост по абсолютной величине) с увеличением углеводородного радикала алкан-1-ола [1]. Роль процесса разрушения ассоциатов начинает доминировать в поведении $\Delta \ln \nu$ при все большем добавлении *n*-алкана, и свойства системы начинают определяться его структурой.

Однако по данным о вязкости невозможно судить о том, при какой именно концентрации *n*-алкана свойства системы начинают определяться его структурой. Это можно выяснить исходя из статистической модельной теории жидких диэлектриков Винкельмана [3–5] по методике [6]. Эта теория позволяет рассчитать энергию Гельмгольца диполь-дипольного взаимодействия ($\Sigma\Delta_d F$) и ее далеко- ($\Delta_d F^\circ$) и короткодействующую ($\Delta_d F^* = (\Delta_d F_{rr}^* + \Delta_d F_{12}^*)$) составляющие:

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta_d F^\circ &= \Delta_d F^\circ + (\Delta_d F_{rr}^* + \Delta_d F_{12}^*) = \Delta_d F^\circ + \Delta_d F^* = \\ &= -\frac{N_A}{8\pi\epsilon_0} \sum x_r \mu_r^2 R f_r - \frac{N_A}{8\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_r x_r^2 \mu_r^2 R f_r [g_{K_r} - 1] + \right. \\ &\quad \left. + (R f_1 - R f_2) [g_{K12} - 1] \prod_r x_r \mu_r \right\}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь вклад $\Delta_d F_{rr}^*$ описывает короткодействующие взаимодействия дипольных молекул одного сорта (индексы 11 и 22), $\Delta_d F_{12}^*$ – взаимодействие между разнородными молекулами в жидкости. В уравнении (1) x_{rr} и μ_{rr} – мольная доля и вакуумный дипольный момент молекулы, g_{K_r} и g_{K12} – фактор Кирквуда *r*-го индивидуального компонента и взаимных корреляций между молекулами двух компонентов соответственно [7], $R f_r$ – фактор реактивного поля.

В данной работе на примере смесей *n*-пентана с алкан-1-олами (метанол–додекан-1-ол) получены значения $\Sigma\Delta_d F$, $\Delta_d F^\circ$ и $\Delta_d F^*$ при температуре 298.15 К (таблица). Выбор систем обусловлен прецизионным набором данных по диэлектрической проницаемости [8] и большим диапазоном изменения углеводородного радикала алкан-1-ола $C_n H_{2n+1} OH$ ($n = 1, 3-8, 10, 12$) в смесях с *n*-пентаном. В исследуемых системах *n*-пентан является неполярным компонентом ($\mu = 0$), $g_{K12} = 0$ и величина $\Delta_d F^*$ в соотношении (1) определяется исключительно первым слагаемым в фигурных скобках. Тогда соотношение (1) принимает вид:

Величины изменения энергии Гельмгольца диполь-дипольного взаимодействия ($\Sigma\Delta_d F$), ее дальнедействующая ($\Delta_d F^\circ$) и короткодействующая ($\Delta_d F^*$) составляющие для смесей *n*-пентана с алкан-1-олами при 298.15 К (кДж/моль)

N_2	$-\Delta_d F^\circ$	$-\Delta_d F^*$	$-\Sigma\Delta_d F$	N_2	$-\Delta_d F^\circ$	$-\Delta_d F^*$	$-\Sigma\Delta_d F$
метан-1-ол- <i>n</i> -пентан				гексан-1-ол- <i>n</i> -пентан			
0.000	6.20	12.4	18.6	0.443	0.870	1.05	1.92
0.023	6.00	11.8	17.8	0.496	0.751	0.811	1.56
0.045	5.89	11.3	17.2	0.542	0.651	0.642	1.29
0.064	5.76	10.8	16.6	0.644	0.440	0.341	0.781
0.079	5.60	10.4	16.0	0.743	0.261	0.142	0.403
0.127	5.30	9.30	14.6	0.854	0.120	0.041	0.161
0.185	4.90	8.00	12.9	0.943	0.042	0.005	0.047
0.256	4.40	6.50	10.9	0.947	0.050	0.006	0.056
0.337	3.70	5.00	8.70	гептан-1-ол- <i>n</i> -пентан			
0.440	3.00	3.40	6.40	0.000	2.05	3.77	5.82
0.572	1.90	1.65	3.55	0.047	1.69	3.00	4.69
0.746	0.751	0.381	1.13	0.143	1.49	2.36	3.85
0.864	0.351	0.101	0.442	0.244	1.26	1.77	3.03
пропан-1-ол- <i>n</i> -пентан				0.347	1.02	1.24	2.26
0.000	3.36	7.10	10.5	0.448	0.792	0.811	1.60
0.044	3.12	6.30	9.42	0.501	0.670	0.620	1.29
0.145	2.80	5.07	7.87	0.545	0.581	0.482	1.06
0.244	2.40	3.86	6.26	0.644	0.381	0.251	0.632
0.343	2.00	2.80	4.80	0.744	0.231	0.110	0.341
0.445	1.60	1.90	3.50	0.843	0.190	0.031	0.221
0.497	1.40	1.51	2.91	0.944	0.041	0.004	0.045
0.546	1.20	1.20	2.40	октан-1-ол- <i>n</i> -пентан			
0.648	0.821	0.601	1.42	0.000	1.68	2.79	4.47
0.774	0.401	0.201	0.602	0.046	1.44	2.27	3.71
0.842	0.231	0.071	0.302	0.145	1.26	1.79	3.05
0.947	0.041	0.005	0.046	0.249	1.07	1.33	2.40
бутан-1-ол- <i>n</i> -пентан				0.345	0.891	0.960	1.85
0.000	2.80	5.90	8.70	0.445	0.690	0.631	1.32
0.044	2.66	5.30	7.96	0.498	0.580	0.481	1.06
0.141	2.34	4.20	6.54	0.545	0.491	0.370	0.861
0.242	2.00	3.17	5.17	0.644	0.332	0.191	0.523
0.344	1.67	2.30	3.97	0.742	0.190	0.081	0.371
0.444	1.33	1.55	2.88	0.843	0.101	0.030	0.131
0.499	1.15	1.20	2.35	0.943	0.031	0.003	0.034
0.541	1.01	0.970	1.98	декан-1-ол- <i>n</i> -пентан			
0.643	0.690	0.510	1.20	0.000	1.13	1.56	2.69
0.742	0.411	0.221	0.632	0.046	0.970	1.14	2.11
0.843	0.191	0.062	0.353	0.145	0.830	0.862	1.69
0.943	0.051	0.006	0.057	0.249	0.671	0.611	1.28
пентан-1-ол- <i>n</i> -пентан				0.345	0.522	0.402	0.924
0.000	3.19	7.21	10.4	0.445	0.450	0.311	0.761
0.044	2.53	5.46	7.99	0.498	0.391	0.252	0.643
0.097	2.38	4.85	7.23	0.545	0.262	0.131	0.393
0.141	2.23	4.30	6.53	0.644	0.160	0.060	0.220
0.191	2.08	3.80	5.88	0.742	0.081	0.010	0.091
0.285	1.78	2.89	4.67	0.843	0.030	0.002	0.032
0.396	1.43	1.90	3.33	додекан-1-ол- <i>n</i> -пентан			
0.490	1.10	1.30	2.40	0.000	1.07	1.19	2.26
0.585	0.821	0.771	1.59	0.149	0.740	0.700	1.44
0.689	0.512	0.351	0.863	0.247	0.632	0.531	1.16
0.793	0.261	0.121	0.382	0.346	0.521	0.380	0.901
0.895	0.101	0.022	0.123	0.441	0.410	0.251	0.661
0.947	0.050	0.006	0.056	0.496	0.351	0.191	0.542
гексан-1-ол- <i>n</i> -пентан				0.545	0.302	0.152	0.454
0.000	1.91	4.10	6.01	0.643	0.210	0.082	0.292
0.048	1.80	3.68	5.48	0.745	0.131	0.040	0.171
0.143	1.58	2.90	4.48	0.845	0.071	0.011	0.082
0.246	1.33	2.17	3.50	0.944	0.020	0.001	0.021
0.348	1.09	1.53	2.62				

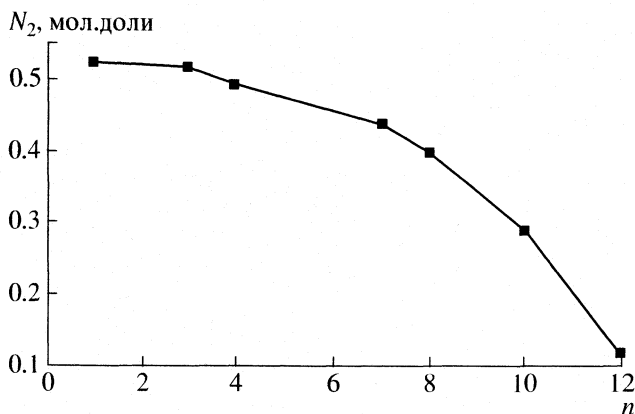


Рис. 1. Зависимость точки выравнивания вкладов кулоновской и короткодействующей составляющих от числа углеродного радикала алкан-1-ола.

$$\begin{aligned} \sum \Delta_d F &= \Delta_d F^\circ + (\Delta_d F_{rr}^* + \Delta_d F_{12}^*) = \Delta_d F^\circ + \Delta_d F^* = \\ &= -\frac{N_A}{8\pi\epsilon_0} \sum x_r \mu_r^2 R f_r - \frac{N_A}{8\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_r x_r^2 \mu_r^2 R f_r [g_{Kr} - 1] \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Фактор реактивного поля Rf_r , отражающий индукционные взаимодействия между молекулами сорта r , дается выражением:

$$Rf_r = \frac{8\pi N_A (\epsilon - 1) (\epsilon_{\infty, r} + 2)}{9V_r (\epsilon + \epsilon_{\infty, r})}. \quad (3)$$

В уравнении (3) ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора, $\epsilon_{\infty, r}$ – диэлектрическая проницаемость r -го компонента на бесконечной частоте, V_r – молярный объем r -го компонента. Диэлектрическую проницаемость на бесконечной частоте рассчитывали по уравнению:

$$\epsilon_{\infty, r} = 1.1n_d^2, \quad (4)$$

где n_d – коэффициент преломления.

Необходимые для расчетов данные по диэлектрической проницаемости (ϵ) систем алкан-1-ол- n -пентан и физические константы растворителей взяты соответственно из [8] и справочника [9].

В таблице при 298.15 К приведены значения $\sum \Delta_d F$, $\Delta_d F^\circ$ и $\Delta_d F^*$ для всех смесей n -пентана с алкан-1-олами. Во всех смесях, обогащенных алкан-1-олом, большой вклад в суммарную энергию дипольного взаимодействия вносят короткодействующие взаимодействия ($\Delta_d F^*$), а в смесях, обогащенных n -алканом, суммарная энергия дипольного взаимодействия определяется электростатической составляющей ($\Delta_d F^\circ$) (см. таблицу). На рис. 1 приведена зависимость точки выравнивания вкладов кулоновской и короткодействующей составляющих от числа углеродного радикала алкан-1-ола. Как видно из рис. 1, с ростом углеводородного радикала алкан-1-ола точка выравнивания этих

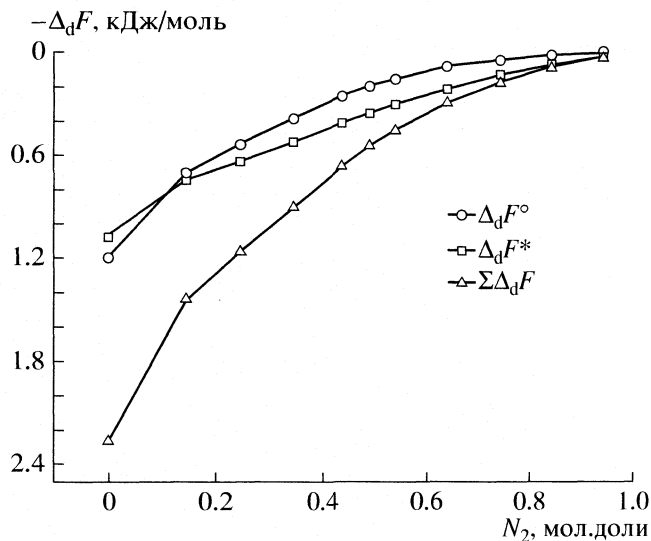


Рис. 2. Изотермы изменения энергии Гельмгольца дипольного взаимодействия в системе додекан-1-ол- n -пентан при 298.15 К.

вкладов уменьшается с $N_2 \sim 0.510$ в системе метанол- n -пентан до $N_2 \sim 0.105$ в системе додекан-1-ол- n -пентан (N_2 – мол. доли n -пентана). Это свидетельствует о том, что с ростом углеводородного радикала алкан-1-ола свойства системы все в большей степени начинают определяться структурой n -алкана. В системе додекан-1-ол- n -пентан (рис. 2) интервал преобладания некулоновских взаимодействий на близких расстояниях сужается уже до $N_2 \sim 0.105$. Таким образом, можно утверждать, что в системе метанол- n -пентан до $N_2 \sim 0.510$ действуют в основном короткодействующие взаимодействия, и свойства системы определяются структурой метанола, а при $N_2 > 0.51$ дальнедействующие взаимодействия превалируют над короткодействующими, и свойства системы уже начинают определяться структурой n -алкана. При переходе к додекан-1-олу система уже при $N_2 > 0.105$ определяется структурой n -пентана. Такой характер изменения $\Delta_d F^*$ связан, вероятно, с различным состоянием водородных связей между молекулами алкан-1-олов. Алкан-1-олы с небольшим радикалом (метанол-бутан-1-ол) значительно ассоциированы посредством водородных связей. Увеличение размеров радикала алкан-1-ола приводит к еще большему разрушению водородных связей, что, в свою очередь, обуславливает резкое преобладание кулоновской составляющей над короткодействующей.

Таким образом, в системах типа алкан-1-ол- n -алкан с увеличением содержания n -алкана и с ростом радикала алкан-1-ола происходит постепенное разрушение ассоциатов в жидкости, и свойства системы уже начинают определяться структурой n -алкана. Об этом свидетельствуют данные по

вязкости этих систем (рост $\Delta \ln v$ по абсолютной величине) [1]. Статистическая модельная теория жидких диэлектриков Винкельмана не только показывает, что с повышением содержания *n*-алкана в смеси происходит все большее разрушение водородных связей (преобладание $\Delta_d F^\circ$ над $\Delta_d F^*$), но и позволяет определить, с какой именно концентрации *n*-алкана свойства системы начинают определяться его структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Лукьянчикова И.А., Альпер Г.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1174.
2. Funke H., Wetzel M., Heintz A. // Pure & Appl. Chem. 1989. V. 61. № 8. P. 1429.
3. Winkelmann J., Quitzsh K. // Z. phys. Chem. (DDR). 1976. B. 257. H. 4. S. 678.
4. Winkelmann J., Quitzsh K. // Ibid. 1976. B. 257. H. 4. S. 746.
5. Winkelmann J. // Ibid. 1974. B. 255. H. 6. S. 1109.
6. Калугин О.Н., Вьюник И.Н., Маразенкова С.И. // Журн. орган. химии. 1995. Т. 65. Вып. 8. С. 1290.
7. Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. и др. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 263 с.
8. Sastry N.V., Valand M.K. // J. Chem. Eng. Data. 1998. V. 43. № 2. P. 152.
9. Равдель А.А., Пономарева А.М. // Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. 232 с.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОНОВ
В ПАРАХ НАД ФТОРИДОМ НАТРИЯ

© 2008 г. Т. П. Погребная, А. М. Погребной, Л. С. Кудин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: pgamtp@mail.ru

Поступила в редакцию 02.10.2006 г.

Неэмпирическими методами Хартри–Фока и с учетом электронной корреляции рассчитаны геометрические параметры, частоты нормальных колебаний и термодинамические характеристики ионов, существующих в парах над фторидом натрия: Na_2F^+ , Na_3F_2^+ , NaF_2^- и Na_2F_3^- . Показано, что основной равновесной конфигурацией всех ионов является линейная конфигурация симметрии $D_{\infty h}$. Установлено, что пятиатомные ионы могут существовать также в форме двух изомеров: плоского циклического симметрии C_{2v} и бипирамидального симметрии D_{3h} , которые по энергии лежат выше основного ($D_{\infty h}$), и содержание в парах которых пренебрежимо мало. Вычислены энергии и энтальпии диссоциации перечисленных ионов с отрывом молекулы NaF. Получены величины энтальпий образования ионов.

Ионные ассоциаты Na_2F^+ , Na_3F_2^+ , NaF_2^- экспериментально обнаружены в насыщенном паре над фторидом натрия методом высокотемпературной масс-спектрометрии [1–3]. Авторы измерили константы равновесия ионно-молекулярных реакций, определили их энтальпии и рассчитали энтальпии образования зарегистрированных ионов.

Для обработки результатов масс-спектрометрического эксперимента с целью определения термодинамических характеристик ионов необходима информация об их структуре и частотах колебаний. Эти данные получены авторами [1–3] либо на основе расчетов по ионной модели [4–6], либо оценены сравнительным методом.

Современный уровень развития неэмпирических методов расчета позволяет в настоящее время получить более надежную информацию о геометрии и частотах колебаний и, таким образом, уточнить термодинамические характеристики рассматриваемых ионов.

Впервые *ab initio*-расчеты термодинамических характеристик трехатомных ионов M_2F^+ и MF_2^- ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) были выполнены методом Хартри–Фока авторами [7–9]. В [10] проведено теоретическое исследование ионов Li_2F^+ и Li_3F_2^+ с учетом электронной корреляции.

Данная работа представляет собой неэмпирическое исследование свойств ионов Na_2F^+ , Na_3F_2^+ , NaF_2^- и Na_2F_3^- с учетом электронной корреляции и преследует решение следующих задач:

- определение наиболее стабильной равновесной геометрической конфигурации, геометрических параметров и частот нормальных колебаний ионов;
- выявление возможных изомеров среди альтернативных структур пятиатомных ионов Na_3F_2^+ , Na_2F_3^- ;
- определение энтальпий реакций диссоциации ионов;
- вычисление термодинамических функций ионов и повторная обработка по методике III закона термодинамики полученных ранее экспериментальных данных [1, 3];
- определение энтальпий образования перечисленных выше ионов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены с использованием теоретических приближений Хартри–Фока–Рутана (HF), теории возмущений Меллера–Плессета второго (MP2) и четвертого (MP4) порядка, метода функционала плотности DFT B3LYP5, а также методом конфигурационного взаимодействия с включением одно- и двукратных возбуждений CISD и с учетом поправки на квартичные возбуждения CISD++Q. В расчетах методами MP2, MP4 и CISD в состав “замороженного” остова включены 1s-орбитали атомов Na и F и учтены все виртуальные орбитали.

Расчеты выполнены по программе GAMESS [11] с использованием встроенных в программу базисов: для атома Na – базиса (12s9p)/[6s5p] Ma-

Таблица 1. Характеристики ионов Na_2F^+ и NaF_2^- , энергии реакций диссоциации ионов с отрывом молекулы NaF

Свойств	$\text{Na}_2\text{F}^+, D_{\infty h}$				$\text{NaF}_2^-, D_{\infty h}$			
	HF	MP2	DFT	CISD	HF	MP2	DFT	CISD
R_e	2.018	2.049	2.028	2.033	2.040	2.079	2.058	2.057
$-E$	423.125462	423.574600	424.299743	423.571476	360.916725	361.477408	362.113934	361.466575
$\omega_1 (\Sigma_g^+)$	298	282	290	290	322	303	311	314
$\omega_2 (\Sigma_u^+)$	528	504	517	518	493	466	481	484
$\omega_3 (\Pi_u)$	117	115	115	118	124	120	123	122
A_2	2.66	2.56	2.58	2.60	2.78	2.61	2.57	2.69
A_3	4.70	4.64	4.36	4.62	4.88	4.62	4.34	4.74
ΔE	262	255	255	254	263	257	257	245
$-\Delta\epsilon$	3.0	3.1	3.2	3.2	3.2	3.0	3.2	3.1

Обозначения: $R_e(\text{Na-F})$, Å, – равновесные межъядерные расстояния; E , а.е., – полные энергии; ω_i , см^{-1} , – частоты нормальных колебаний; A_i , $\text{D}^2/(\text{а.е.м. } \text{Å}^2)$, – интенсивности полос в ИК-спектрах; ΔE , кДж/моль, – энергии реакций; $\Delta\epsilon$, кДж/моль, – поправки на энергию нулевых колебаний.

клина–Чандлера [12] и для атома F – валентно-трехэкспонентного базиса $(10s6p)/[5s3p]$ [13], дополненного диффузными s - и p -функциями с экспонентами $\xi(s) = 0.125$ [14] и $\xi(p) = 0.074$ [15]. Кроме того, эти базисы дополнены также поляризационными шестикомпонентными d -функциями с экспонентами $\xi(d) = 0.175$ (Na) [16] и $\xi(d) = 0.9$ (F) [15].

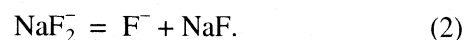
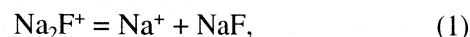
Расчеты равновесных геометрических параметров и частот колебаний выполнены аналитически в приближении HF и численно в остальных приближениях с помощью опций, предусмотренных программой GAMESS.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ионы Na_2F^+ и NaF_2^- . В табл. 1 представлены результаты расчетов характеристик трехатомных изоэлектронных ионов Na_2F^+ и NaF_2^- , полученные в приближениях HF, MP2, DFT B3LYP5 и CISD. Согласно расчетам, равновесной конфигурацией обоих ионов является линейная конфигурация симметрии $D_{\infty h}$ (рисунок). Теоретические значения межъядерных расстояний $R_e(\text{Na-F})$, частот нормальных колебаний ω_i и интенсивностей полос в ИК-спектрах A_i , полученные в разных приближениях, удовлетворительно согласуются между собой. Хартри-фоковские расчеты дают значения R_e , систематически заниженные (на 0.009–0.015 Å), а валентные частоты – завышенные (на $\approx 2\%$), по сравнению с величинами, рассчитанными в наиболее высоком теоретическом приближении CISD. Метод MP2, наоборот, систематически завышает величину R_e (на 0.01–0.02 Å) и соответственно занижает валентные частоты (на 1–3%). Метод DFT приводит к значениям молекулярных

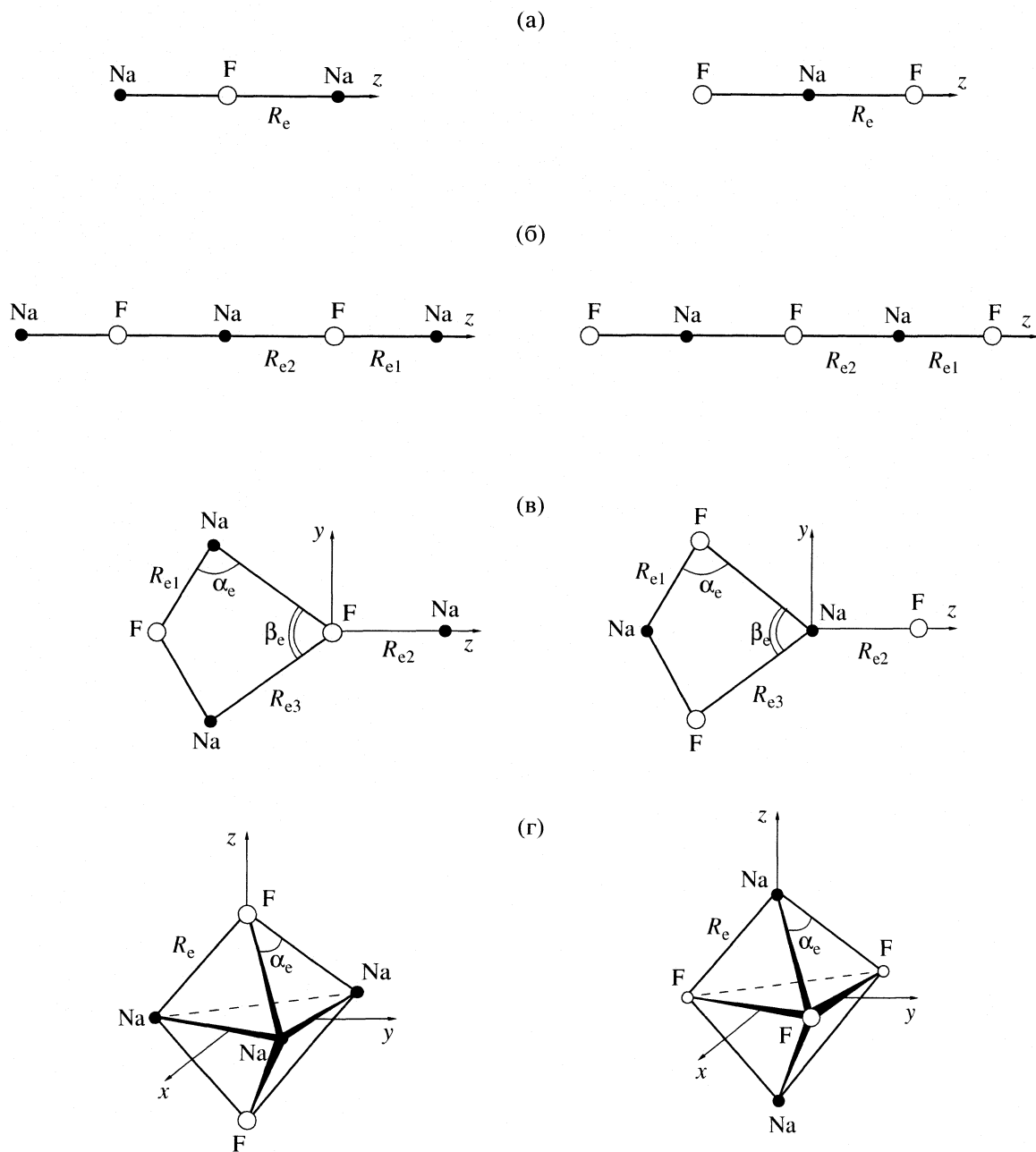
постоянных R_e и ω_i , которые наиболее близки к результатам расчетов методом CISD.

Рассчитаны значения энергий ΔE реакций диссоциации ионов с отрывом молекулы NaF :



Для обоих ионов метод HF дает более высокие значения энергий диссоциации по сравнению с величинами, рассчитанными с учетом электронной корреляции. В приближениях MP2, DFT и CISD + Q получаются практически совпадающие значения ΔE для иона Na_2F^+ . В то же время для отрицательного иона NaF_2^- метод CISD + Q дает значение ΔE на 12 кДж/моль ниже, чем в приближениях MP2 и DFT. По-видимому, это можно объяснить тем, что метод CISD не является размерно согласованным, а поправка Дэвидсона [17] на четырехкратные возбуждения учитывает размерную согласованность недостаточно точно. Поэтому величины ΔE были уточнены нами с помощью многочастичной теории возмущений четвертого порядка (см. ниже).

Отметим, что ранее [7–9] энергии диссоциации ионов Na_2F^+ и NaF_2^- были рассчитаны методом HF с двухэкспонентным базисом на атоме F. Полученные величины энергий составили: 284 (Na_2F^+ [8]) и 264 кДж/моль (NaF_2^- [9]). Рассчитанные нами в приближении HF с трехэкспонентным базисом величины ΔE соответственно равны 262 и 263 кДж/моль, т.е. расширение базиса на атоме фтора существенно сказывается на теоретическом значении ΔE иона Na_2F^+ . Как показано выше, вклад энергии корреляции электронов здесь



Геометрические конфигурации трехатомных ионов Na_2F^+ и NaF_2^- симметрии $D_{\infty h}$ (a) и пятиатомных ионов Na_3F_2^+ и Na_2F_3^- симметрии $D_{\infty h}$ (б), C_{2v} (B), D_{3h} (r).

также весьма существенен и его необходимо учитывать при расчете величин ΔE .

Поправка на энергию нулевых колебаний равна

$$\Delta \epsilon = (1/2)hc(\Sigma \omega_{\text{прод}} - \Sigma \omega_{\text{исх}}),$$

где $\Sigma \omega_{\text{прод}}$, $\Sigma \omega_{\text{исх}}$ – сумма частот колебаний соответственно продуктов и исходных веществ реакции. Во всех приближениях величина $\Delta \epsilon$ оказалась прибли-

зительно одинаковой и равной ≈ 3 кДж/моль как для реакции (1), так и для реакции (2).

Сопоставим характеристики изоэлектронных ионов Na_2F^+ и NaF_2^- . В отрицательном ионе NaF_2^- расстояние $R_e(\text{Na}-\text{F})$ на $\approx 0.03 \text{ \AA}$ больше, а частота валентного антисимметричного колебания ω_2 (Σ_u^+) приблизительно на 10% меньше, чем в положительном ионе Na_2F^+ . В то же время частота полностью симметричного колебания ω_1 (Σ_g^+) на 7–8%

Таблица 2. Характеристики ионов Na_3F_2^+ и Na_2F_3^- , энергии реакций диссоциации ионов с отрывом молекулы NaF

Свойство	$\text{Na}_3\text{F}_2^+, D_{\infty h}$			$\text{Na}_2\text{F}_3^-, D_{\infty h}$		
	HF	MP2	DFT	HF	MP2	DFT
R_{e1}	1.995	2.025	2.005	2.013	2.050	2.030
R_{e2}	2.064	2.094	2.073	2.070	2.101	2.081
$-E$	684.565088	685.349712	686.529348	622.356625	623.252688	624.343794
$\omega_1 (\Sigma_g^+)$	512	489	498	482	458	467
$\omega_2 (\Sigma_g^+)$	178	167	172	181	168	173
$\omega_3 (\Sigma_u^+)$	542	521	531	524	501	512
$\omega_4 (\Sigma_u^+)$	347	332	339	378	358	366
$\omega_5 (\Pi_g)$	90	92	90	92	89	91
$\omega_6 (\Pi_u)$	140	141	140	142	134	138
$\omega_7 (\Pi_u)$	28	30	28	28	29	30
A_3	4.85	4.66	4.71	4.78	4.50	4.52
A_4	0.11	0.12	0.13	0.29	0.31	0.29
A_6	7.41	7.09	6.69	7.50	7.04	6.62
A_7	0.92	0.91	0.95	0.96	0.96	0.94
ΔE	205	201	199	206	202	199
$-\Delta\epsilon$	3.4	3.6	3.6	3.8	3.7	3.7

Примечание. Рассчитаны величины E и ΔE в приближении CISD + Q: для иона Na_3F_2^+ значение $E = -685.335710$ а.е., $\Delta E = 180$ кДж/моль; для иона Na_2F_3^- величины $E = -623.226503$ а.е., $\Delta E = 169$ кДж/моль (см. текст). Обозначения см. табл. 1.

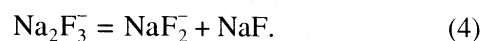
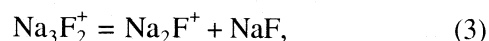
больше в отрицательном ионе. Интенсивности колебаний в ИК-спектрах A_2 и A_3 приблизительно одинаковы у обоих ионов. Стабильность трехатомных ионов обоих знаков по отношению к реакциям распада (1) и (2) также примерно одинакова и составляет по данным расчетов в приближениях MP2 и DFT 255 и 257 кДж/моль соответственно.

Ионы Na_3F_2^+ и Na_2F_3^- . Для пятиатомных ионов¹ рассмотрено несколько геометрических конфигураций: линейная симметрии $D_{\infty h}$, плоская циклическая симметрии C_{2v} и бипирамидальная симметрии D_{3h} (рисунок). Для каждой конфигурации оптимизированы геометрические параметры и рассчитаны частоты нормальных колебаний, интенсивности полос в ИК-спектрах и энергетическая стабильность. Наиболее устойчивой является линейная структура симметрии $D_{\infty h}$.

В табл. 2 приведены результаты расчетов характеристик пятиатомных ионов симметрии $D_{\infty h}$, полученные в приближениях HF, MP2, DFT B3LYP5. Видно, что равновесные значения межъядерных

расстояний, частоты колебаний и интенсивности полос в ИК-спектрах, вычисленные в разных приближениях, удовлетворительно согласуются между собой. Метод HF дает значения R_e (как мостиковые, так и терминальные) на ≈ 0.01 Å меньше, а метод MP2 – на ≈ 0.02 Å больше, чем метод DFT. Соответственно теоретические значения частот валентных колебаний ω_1 , ω_2 , ω_3 и ω_4 , рассчитанные в приближении HF, на 2–4% выше, чем в приближении DFT, и на 2–3% ниже, чем в приближении MP2 для обоих ионов. Длина мостиковой связи Na–F больше, чем терминальной на 0.07 Å у положительного иона и на 0.05 Å у отрицательного иона.

Для линейной конфигурации ионов Na_3F_2^+ и Na_2F_3^- рассчитаны энергии ΔE реакций распада ионов с отрывом молекулы NaF :



Величины ΔE , рассчитанные методом HF, завышены на 3–7 кДж/моль по сравнению с расчетами в приближениях MP2 и DFT. Поправка на энергию нулевых колебаний $\Delta\epsilon$ примерно одинакова во всех трех приближениях и составляет -3.6 кДж/моль (Na_3F_2^+) и -3.7 кДж/моль (Na_2F_3^-).

¹ Отметим, что отрицательный ион Na_2F_3^- не обнаружен экспериментально, однако ионы вида M_2X_3^- зарегистрированы при исследовании других галогенидов щелочных металлов, например, KF [1], KCl [18] и CsI [19].

Таблица 3. Характеристики ионов Na_3F_2^+ и Na_2F_3^- с симметрией C_{2v} (плоский цикл)

Свойство	Na_3F_2^+			Na_2F_3^-		
	HF	MP2	DFT	HF	MP2	DFT
R_{e1}	2.019	2.052	2.034	2.019	2.052	2.035
R_{e2}	2.045	2.079	2.056	2.059	2.097	2.076
R_{e3}	2.259	2.289	2.270	2.293	2.330	2.316
α_e	96.5	96.1	95.8	103.4	103.7	104.3
β_e	83.5	83.6	83.3	87.4	87.7	87.9
h_1	29.2	25.7	27.6	33.0	29.5	32.0
$\omega_1 (A_1)$	439 (0.36)	419 (0.85)	432 (0.97)	429 (0.79)	407 (0.62)	397 (0.78)
$\omega_2 (A_1)$	428 (3.53)	408 (2.88)	419 (2.66)	412 (2.87)	394 (2.88)	379 (2.61)
$\omega_3 (A_1)$	213 (0.56)	207 (0.51)	209 (0.51)	217 (0.96)	207 (0.83)	200 (0.93)
$\omega_4 (A_1)$	169 (0.16)	161 (0.16)	161 (0.16)	167 (0.20)	159 (0.24)	159 (0.15)
$\omega_5 (B_1)$	176 (3.42)	169 (3.21)	168 (3.06)	176 (3.53)	169 (3.24)	171 (3.08)
$\omega_6 (B_1)$	61 (0.10)	59 (0.10)	65 (0.09)	61 (0.07)	59 (0.08)	74 (0.06)
$\omega_7 (B_2)$	443 (2.23)	423 (2.08)	431 (2.03)	453 (2.34)	433 (2.17)	419 (2.14)
$\omega_8 (B_2)$	204 (1.70)	202 (1.62)	201 (1.57)	185 (1.67)	181 (1.58)	166 (1.59)
$\omega_9 (B_2)$	98 (0.10)	95 (0.11)	96 (0.10)	107 (0.18)	103 (0.18)	108 (0.09)
μ_e	11.38	11.45	11.18	11.4	11.6	11.0

Примечание. Приведены геометрические параметры R_e в Å, α_e и β_e в град (см. рисунок), относительные энергии изомеров h_1 в кДж/моль, частоты нормальных колебаний ω_i в см^{-1} , дипольный момент μ_e в D. В скобках указаны интенсивности полос в ИК-спектрах в $\text{D}^2/(\text{а.е.м. Å}^2)$.

Кроме того, в приближении CISD + Q вычислены полные энергии ионов Na_3F_2^+ и Na_2F_3^- , а также энергии реакций (3) и (4): для иона Na_3F_2^+ при расстояниях² $R_{e1} = 2.005 \text{ Å}$, $R_{e2} = 2.073 \text{ Å}$ величины $E = -685.335710 \text{ а.е.}$, $\Delta E(3) = 180 \text{ кДж/моль}$; для иона Na_2F_3^- при оптимизированных методом CISD межъядерных расстояниях $R_{e1} = 2.026 \text{ Å}$, $R_{e2} = 2.079 \text{ Å}$ значения $E = -623.226503 \text{ а.е.}$, $\Delta E(4) = 169 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, полученные в приближении CISD + Q величины энергий реакций (3) и (4) существенно ниже (на 20 кДж/моль для иона Na_3F_2^+ и на 30 кДж/моль для иона Na_2F_3^-), чем соответствующие величины, полученные методами MP2 и DFT. По сравнению с трехатомными ионами здесь наблюдается большое отличие величин ΔE , рассчитанных в приближении CISD + Q, от результатов расчетов другими методами, что, по-видимому, обусловлено еще большим влиянием фактора размерной несогласованности метода CISD + Q. Поэтому энергии реакций диссоциации ионов далее уточнялись с использованием приближения многочастичной теории возмущений четвертого порядка MP4.

² Межъядерные расстояния R_{e1} и R_{e2} оптимизированы в приближении DFT.

Результаты расчетов свойств двух альтернативных структур ионов Na_3F_2^+ и Na_2F_3^- (плоской циклической симметрии C_{2v} и бипирамидальной симметрии D_{3h}) приведены в табл. 3 и 4. Согласно расчетам, у обеих структур отсутствуют мнимые частоты колебаний; следовательно, обе эти конфигурации отвечают минимумам на поверхностях потенциальной энергии, т.е. являются изомерами. Относительные энергии изомеров h_1 и h_2 представляют собой разности полных энергий ионов с разной симметрией:

$$h_1 = E(C_{2v}) - E(D_{\infty h}),$$

$$h_2 = E(D_{3h}) - E(D_{\infty h}).$$

Кроме величин h_1 и h_2 , приведенных в табл. 3 и 4, относительные энергии изомеров вычислены также и в приближении CISD + Q с фиксированными геометрическими параметрами, рассчитанными в приближении DFT. Для положительного иона Na_3F_2^+ величины $h_1 = 25.3 \text{ кДж/моль}$, $h_2 = 22.8 \text{ кДж/моль}$; для отрицательного иона Na_2F_3^- значения $h_1 = 28.8 \text{ кДж/моль}$, $h_2 = 23.1 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, у обоих ионов изомер бипирамидальной формы энергетически более устойчив, чем циклический.

Таблица 4. Характеристики ионов Na_3F_2^+ и Na_2F_3^- с симметрией D_{3h} (бипирамида)

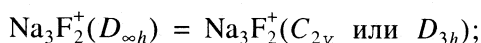
Свойство	Na_3F_2^+			Na_2F_3^-		
	HF	MP2	DFT	HF	MP2	DFT
R_e	2.164	2.198	2.181	2.165	2.201	2.185
α_c	88.3	88.1	88.0	93.4	93.4	93.5
h_2	31.2	24.2	26.8	31.3	25.9	32.6
$\omega_1 (A_1')$	394 (0)	369 (0)	376 (0)	368 (0)	349 (0)	360 (0)
$\omega_2 (A_1')$	258 (0)	242 (0)	246 (0)	265 (0)	252 (0)	246 (0)
$\omega_3 (A_2'')$	314 (4.23)	298 (3.97)	298 (3.81)	295 (4.27)	282 (3.98)	292 (3.64)
$\omega_4 (E')$	321 (3.62)	309 (3.42)	310 (3.29)	338 (3.51)	324 (3.33)	346 (2.97)
$\omega_5 (E')$	174 (0.59)	167 (0.55)	168 (0.52)	181 (0.93)	171 (0.84)	166 (0.90)
$\omega_6 (E'')$	230 (0)	223 (0)	219 (0)	223 (0)	217 (0)	226 (0)

Обозначения см. табл. 3.

Для интервала температур 1000–1200 К (температуры эксперимента) рассчитано относительное содержание в равновесном паре обоих изомеров положительного иона Na_3F_2^+ с использованием формулы

$$\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}) = -RT \ln(p_{\text{из}}/p_{\text{лин}}) + T \Delta \Phi^\circ(T),$$

где $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K})$ – энтальпия реакции изомеризации



$p_{\text{из}}/p_{\text{лин}}$ – отношение давления ионов с симметрией C_{2v} или D_{3h} к давлению ионов с линейной геометрической конфигурацией симметрии $D_{\infty h}$; $\Delta \Phi^\circ(T)$ – изменение приведенной энергии Гиббса реакции изомеризации. Величины $\Delta_r H^\circ(0 \text{ K})$ получены на основании относительных энергий изомеров h по данным CISD + Q-расчета с учетом поправки на энергию нулевых колебаний. Значения приведенной энергии Гиббса найдены в приближении “жесткий ротатор–гармонический осциллятор” по молекулярным постоянным, рассчитанным методом DFT. При 1000 К доля циклического изомера Na_3F_2^+ составила 1.1%, а бипирамидального – 0.05%. С увеличением температуры относительная доля обоих изомеров слабо возрастает. Несмотря на большую энергетическую устойчивость изомеров бипирамидальной формы, содержание их в парах существенно меньше, чем у ионов симметрии C_{2v} , ввиду влияния энтропийного фактора.

Поскольку у отрицательного иона Na_2F_3^- геометрические параметры, частоты колебаний близки к соответствующим величинам для положительного иона (табл. 3, 4), а величины h несколько выше, чем у иона Na_3F_2^+ , то можно утверждать, что содержание в парах изомерных форм иона Na_2F_3^- также пренебрежимо мало.

Энтальпии ионно-молекулярных реакций и энтальпии образования ионов. Для уточнения значений энергий реакций диссоциации ионов проведены расчеты величин ΔE методом теории возмущений четвертого порядка с учетом одно-, двух-, трех- и четырехкратных возбуждений (SDTQ-MP4), который в отличие от метода CISD + Q является размерно согласованным. Кроме того, учтена ошибка суперпозиции базисных наборов (ОСПБ) методом противовеса [20]. Согласно этому методу, энергии продуктов диссоциации рассчитываются в том же базисе, который используется для расчета энергии комплексного иона. Так, например, энергия реакции (1) с учетом ОСПБ определялась по формуле:

$$\Delta E_c(1) = E(\text{Na}^+/\text{Na}_2\text{F}^+) + E(\text{NaF}/\text{Na}_2\text{F}^+) - E(\text{Na}_2\text{F}^+),$$

где $E(\text{Na}^+/\text{Na}_2\text{F}^+)$ и $E(\text{NaF}/\text{Na}_2\text{F}^+)$ – энергии иона Na^+ и молекулы NaF соответственно, рассчитанные с базисом, который был использован при расчете энергии иона Na_2F^+ . Аналогично рассчитывались величины ΔE_c для реакций (2)–(4). При расчете энергий продуктов реакций недостающие базисные функции центрируются на расстояниях, равных равновесным расстояниям в комплексном ионе симметрии $D_{\infty h}$. В нашем случае такой подход вполне приемлем, поскольку комплексные ионы симметрии $D_{\infty h}$ “содержат” фрагменты, мало отличающиеся по строению от свободных частиц – продуктов распада.

В табл. 5 представлены энергии ионно-молекулярных реакций, рассчитанные в приближении SDTQ-MP4 как без учета, так и с учетом ОСПБ (величины ΔE и ΔE_c соответственно). Компенсационная поправка, таким образом, составила 6–8 кДж/моль для реакций распада трехатомных ионов и 10–11 кДж/моль для реакций распада пятиатомных ионов.

Таблица 5. Энергии и энтальпии ионно-молекулярных реакций и энтальпии образования ионов, полученные в приближении SDTQ-MP4 (I) и литературные данные (II) (кДж/моль)

Реакция	ΔE	ΔE_c^a	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K})$		$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K})$	
			I	II	I	II
$\text{Na}_2\text{F}^+ = \text{Na}^+ + \text{NaF}$	256	250	247 ± 2	248 ± 6 [3] ^b 243 ± 20 [1] ^b 242 ± 20 [2] ^b 256 ± 4 [1–3] ^b 251 ± 4 [1, 3] ^г	63 ± 2	62 ± 6 [3] 67 ± 20 [1] 56 ± 5 [2] 59 ± 4 [1–3] 52^a [1]
$\text{NaF}_2^- = \text{F}^- + \text{NaF}$	258	250	247 ± 2	$\geq 247 \pm 8$ [1] ^б $\geq 245 \pm 8$ [1] ^г	-791 ± 2	$\geq -789 \pm 8$ [1] -802^a [1]
$\text{Na}_3\text{F}_2^+ = \text{Na}_2\text{F}^+ + \text{NaF}$	202	192	189 ± 4	195 ± 8 [3] ^г 201 ± 8 [2]	-420 ± 4	-431 ± 13 [2] -435^a [1] -430^e [1, 3]
$\text{Na}_3\text{F}_2^+ + \text{Na}^+ = 2\text{Na}_2\text{F}^+$	-54	-56	-56 ± 4	-60 ± 8 [2] ^б -50 [2] ^б -49 [1] ^б -60 [1] ^г		
$\text{Na}_2\text{F}_3^- = \text{NaF}_2^- + \text{NaF}$	203	192	188 ± 4	–	-1273 ± 4	-1283^a [1]

^a ΔE_c – энергии ионно-молекулярных реакций, рассчитанные с учетом ОСПБ.

^б Получено по методике второго закона термодинамики.

^в Получено по методике третьего закона термодинамики.

^г Результат повторной обработки экспериментальных данных по третьему закону термодинамики с использованием термодинамических функций, полученных в данной работе.

^а Расчет по ионной модели.

^е Расчет энтальпии реакции $\text{Na}_3\text{F}_2^+ = \text{Na}^+ + 2[\text{NaF}]$ по третьему закону термодинамики с использованием термодинамических функций, полученных в данной работе. Относительные интенсивности ионных токов взяты из масс-спектров (одно измерение из [1], два измерения – из [3]).

Термодинамические функции вычислены нами по молекулярным постоянным, рассчитанным в приближении CISD для трехатомных ионов и в приближении DFT для пятиатомных ионов. Погрешности теоретических значений энтальпий реакций оценены нами путем сопоставления величин ΔE , рассчитанных в приближениях MP2, DFT и MP4.

Энтальпии реакций $\Delta_f H^\circ(0 \text{ K})$ вычислены с использованием величин энергии нулевых колебаний $\Delta \epsilon$, полученных методом DFT (табл. 1 и 2):

$$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = \Delta E_c + \Delta \epsilon.$$

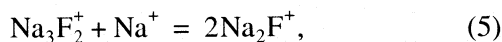
Полученные нами величины энтальпий реакций $\Delta_f H^\circ(0 \text{ K})$ и энтальпий образования ионов $\Delta_f H^\circ(0 \text{ K})$ сопоставлены с литературными данными (табл. 5). В масс-спектрометрических исследованиях [1–3] определены константы равновесия ионно-молекулярных реакций и по методике второго и третьего законов термодинамики вычислены энтальпии гетерофазной реакции вида (1), где NaF находится в конденсированном состоянии. Экспериментальное исследование отрицательных ионов осложнено исключительно низкими интенсивностями ионных токов, в особенности иона F^- [1]. Поэтому для иона NaF_2^- в работе [1] получен лишь нижний предел энтальпии реакции диссоциации (2).

Нами проведена повторная обработка экспериментальных данных [1, 3] с термодинамическими

функциями, рассчитанными по молекулярным постоянным, вычисленным в приближении CISD для трехатомных ионов. Термодинамические функции и энтальпии образования Na^+ , F^- , NaF взяты из [21]. Пересчет энтальпий гетерофазных реакций на газофазные проводился с использованием энтальпии сублимации фторида натрия $\Delta_s H^\circ(\text{NaF}, 0 \text{ K}) = 280.700$ кДж/моль [21].

Как видно из табл. 5, рассчитанные нами величины $\Delta_f H^\circ(0 \text{ K})$ и $\Delta_f H^\circ(0 \text{ K})$ для трехатомных положительных ионов Na_2F^+ согласуются с экспериментальными данными [1, 3]. Рассчитанные величины лучше согласуются с величинами, полученными по второму закону термодинамики. Расхождение наших величин с данными, полученными по третьему закону, становится меньше в результате повторной обработки с новыми термодинамическими функциями. Для отрицательного трехатомного иона также наблюдается хорошее согласие наших данных с оценкой, проведенной автором [1] на основе экспериментальных данных и расчетов по ионной модели.

Для пятиатомного иона Na_3F_2^+ в работе [1] экспериментально исследовалась ионно-ионная реакция



для которой получены константы равновесия в широком температурном интервале (1021–1200 К) и проведена обработка по методике второго и третьего законов термодинамики. Реакция (3) непосредственно в работе [1] не изучалась, однако энтальпию реакции (3) можно легко найти как сумму энтальпий реакций (1) и (5). Мы рассчитали энтальпию реакций (5), используя полные энергии ионов Na^+ , Na_2F^+ и Na_3F_2^+ , рассчитанные нами в приближении SDTQ-MP4 при геометрических параметрах, оптимизированных в приближении MP2; поправка на энергию нулевых колебаний составила 0.2 кДж/моль. Полученная таким образом нами величина энтальпии реакции (5) -56 ± 4 кДж/моль согласуется с экспериментальными данными [1, 2]. Сумма энтальпий реакции (1) и (5), согласно экспериментальным данным [1, 2], равна $251 + (-60) = 191$ кДж/моль, что также согласуется с нашей энтальпией реакции (3): $\Delta_f H(0 \text{ K}) = 189 \pm 4$ кДж/моль.

Для отрицательного пятиатомного иона Гусаровым [1] выполнена оценка энтальпии образования, основанная на ионной модели: $\Delta_f H^\circ(\text{Na}_2\text{F}_3^-, 0 \text{ K}) = -1283$ кДж/моль. Эта величина на 10 кДж/моль ниже, чем величина, полученная нами (-1273 ± 4 кДж/моль). Оценки энтальпий образования других ионов, выполненные в [1] на основе ионной модели, также не противоречат нашим результатам. Отметим, что они систематически ниже приблизительно на 10 кДж/моль для всех ионов по сравнению с нашими данными.

Таким образом, все использованные в данной работе теоретические приближения (HF, MP2, DFT B3LYP5 и CISD) дают точность определения параметров ионов Na_2F^+ , Na_3F_2^+ , NaF_2^- и Na_2F_3^- , приемлемую для расчета термодинамических функций. Наиболее оптимальным методом (с точки зрения точности получаемых результатов и требований к ресурсам компьютера) для расчета геометрических параметров, частот колебаний и интенсивностей полос в ИК-спектрах является метод DFT.

Для расчета энергий и энтальпий реакций пригодны методы MP2, DFT и MP4. В приближении HF энергии реакций получаются завышенными на ~20 кДж/моль. В то же время метод CISD + Q занижает эти величины на 20–30 кДж/моль вследствие размерной несогласованности. Рассчитанные нами теоретические значения энтальпий ионно-молекулярных реакций и энтальпий образования ионов согласуются с экспериментальными результатами масс-спектрометрических измерений.

Изоэлектронные положительные и отрицательные пары ионов Na_2F^+ и NaF_2^- , а также Na_3F_2^+ и Na_2F_3^- очень близки по своим параметрам. Они имеют одинаковую симметрию равновесной конфигурации – $D_{\infty h}$, у них сходны колебательные спектры (частоты колебаний и интенсивностей полос в ИК-спектрах). У них приблизительно одинаковы энергии диссоциации с отрывом молекулы NaF: 250 кДж/моль у трехатомных ионов и 192 кДж/моль у пятиатомных ионов. Пятиатомные ионы Na_3F_2^+ и Na_2F_3^- имеют по два изомера: циклический симметрии C_{2v} и бипирамидальный симметрии D_{2h} ; содержание изомерных форм в парах мало.

Положительные ионы Na_2F^+ и Na_3F_2^+ очень близки по своим характеристикам к аналогичным ионам лития Li_2F^+ и Li_3F_2^+ , изученным ранее методами HF и CISD [10]. У ионов Li_2F^+ и Na_2F^+ , также как у Li_3F_2^+ и Na_3F_2^+ , одинаковая симметрия равновесной конфигурации ($D_{\infty h}$), похожи колебательные спектры. Энтальпии диссоциации ионов лития несколько выше, чем у ионов натрия: 288 (Li_2F^+) и 247 (Na_2F^+), 215 (Li_3F_2^+) и 189 кДж/моль (Na_3F_2^+). У иона Li_3F_2^+ есть циклический изомер симметрии C_{2v} , однако бипирамидальная структура является седловой точкой. У иона Na_3F_2^+ обе альтернативные конфигурации являются изомерами.

Сходство положительных и отрицательных пар ионов $\text{Na}_2\text{F}^+ - \text{NaF}_2^-$ и $\text{Na}_3\text{F}_2^+ - \text{Na}_2\text{F}_3^-$ позволяет высказать предположение, что такое же сходство будет наблюдаться у других изоэлектронных пар ионов галогенидов щелочных металлов: $\text{K}_2\text{Cl}^+ - \text{KCl}_2^-$ и $\text{K}_3\text{Cl}_2^+ - \text{K}_2\text{Cl}_3^-$; $\text{Rb}_2\text{Br}^+ - \text{RbBr}_2^-$ и $\text{Rb}_3\text{Br}_2^+ - \text{Rb}_2\text{Br}_3^-$; $\text{Cs}_2\text{I}^+ - \text{CsI}_2^-$ и $\text{Cs}_3\text{I}_2^+ - \text{Cs}_2\text{I}_3^-$.

Авторы выражают признательность В.В. Слизинову за помощь и участие в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусаров А.В. Равновесная ионизация в парах неорганических соединений и термодинамические свойства ионов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: ВНИЦПВ, 1986. 399 с.
2. Цирлина Е.А., Гусаров А.В., Горохов Л.Н. // Теплофизика высоких температур. 1976. Т. 14. № 6. С. 1187.
3. Погребной А.М. Масс-спектрометрическое исследование ионно-молекулярных равновесий в парах над хлоридами щелочно-земельных металлов: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1981.

4. *Milne T.A., Cubicciotti D.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 50. № 6. P. 1418.
5. *Ярым-Агаев Н.Л., Матвиенко В.Г.* // Теплофизика высоких температур. 1973. Т. 11. № 3. С. 508.
6. *Гусаров А.В.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 10. С. 2681.
7. *Zakhevskii V.G., Boldyrev A.I., Charkin O.P.* // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 81. P. 93.
8. *Соломоник В.Г., Слизнев В.В., Погребная Т.П.* // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 5. С. 22.
9. *Слизнев В.В., Погребная Т.П., Соломоник В.Г.* // Координац. химия. 1994. Т. 20. № 9. С. 641.
10. *Бутман М.Ф., Слизнев В.В., Кудин Л.С.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 22.
11. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
12. *McLean A.D., Chandler G.S.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 5639.
13. *Dunning T.H., Jr.* // Ibid. 1971. V. 55. P. 716.
14. *Astier M., Millie P.* // J. Organomet. Chem. 1971. V. 31. P. 139.
15. *Dunning T.H., Hay P.J.* // Methods of Electronic Structure Theory / Ed. by H.F. Schaefer. N.Y.: Plenum Publishing Corporation, 1977. V. 1. P. 1.
16. *Gordon M.S., Binkley J.S., Pople J.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2797.
17. *Davidson E.R., Silver D.W.* // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 52. № 3. P. 403.
18. *Кудин Л.С., Бурдуковская Г.Г., Краснов К.С., Воробьев О.В.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 4. С. 909.
19. *Sidorova I.V., Gusarov A.V., Gorokhov L.N.* // Int. J. Mass. Spectrom. and Ion Phys. 1979. V. 31. № 4. P. 367.
20. *Boys S.F., Bernardi F.* // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 533.
21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х т. / Под ред. Л.В. Гурвича, И.В. Вейц, В.А. Медведева и др. 3-е изд. перераб. и расшир. М.: Наука, 1978–1984.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8, 541.67, 532.77, 537.226

МОДЕЛЬ ГРЕБНЕОБРАЗНОЙ АССОЦИАЦИИ С ОТВЕТВЛЕНИЯМИ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ДЛИНЫ. СРЕДНЕСТАТИСТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ТЕНЗОРА ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ МОЛЕКУЛ ЖИДКОСТИ

© 2008 г. В. А. Дуров, И. Ю. Шилов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет**E-mail: durov@phys.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 18.10.2006 г.

Разработаны аналитические методы расчета средней анизотропии поляризуемости молекул жидкости, состоящей из цепочечных агрегатов произвольной длины и разветвленных гребнеобразных агрегатов с ответвлениями произвольной длины. Проведен расчет зависимостей средней анизотропии поляризуемости молекул метанола от термодинамических параметров (констант равновесия) цепочечной и разветвленной агрегации и структурных характеристик надмолекулярных агрегатов. Особое внимание уделено выявлению характерных особенностей влияния степени разветвленности гребнеобразных агрегатов на анизотропное рассеяние света. Проведено сравнение с экспериментальными данными.

Развитые в последние годы обобщенные квази-химические модели позволяют дать описание термодинамических, диэлектрических, оптических и кинетических свойств жидкостей и растворов, опираясь на модели надмолекулярной организации жидких систем [1–5]. Анализ разных по своей молекулярной природе макроскопических свойств в свою очередь позволяет получать новую информацию о надмолекулярной структуре жидкости, в том числе и о дальних молекулярных корреляциях, выходящих за границы ближайших координационных сфер.

В [6] разработана модель жидкости, состоящей из цепочечных агрегатов произвольной длины и разветвленных гребнеобразных агрегатов с ответвлениями произвольной длины. Приложение этой модели к жидкому метанолу при 298 К показало, что она способна воспроизвести диэлектрическую проницаемость жидкости, а также ряд структурных характеристик, известных из опыта или результатов компьютерного моделирования. В настоящей работе разработаны методы описания среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул жидкости в рамках модели агрегации, развитой в работе [6], что позволяет распространить эту модель на описание оптических свойств жидкости, в данном случае – интенсивности анизотропного рассеяния света.

Общий метод расчета интенсивности анизотропного рассеяния света

Среднестатистическая анизотропия тензора поляризуемости молекул жидкости $\langle \gamma^2 \rangle$ связана с ко-

эффициентом неполяризованного рассеяния света на анизотропных флуктуациях $R_{90, an}$ соотношением [7]:

$$R_{90, an} = \frac{104}{45} \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 \frac{N_A}{V_m} \langle \gamma^2 \rangle, \quad (1)$$

где λ – длина волны падающего света, n – показатель преломления, V_m – молярный объем, N_A – число Авогадро.

Связь среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул $\langle \gamma^2 \rangle$ жидкости с ее надмолекулярной структурой выражается уравнением [8–12]

$$\langle \gamma^2 \rangle = \sum_{n, q} \frac{c_{n, q}}{c^0} \langle \gamma_{n, q}^2 \rangle, \quad (2)$$

где суммирование ведется по мономерным молекулам и ассоциатам (n, q -мерам), n – число молекул в ассоциате, q – индекс изомера ассоциата, состоящего из n молекул и подробно охарактеризованного далее, $c_{n, q}$ – молярная концентрация n, q -меров, $c^0 = \sum_{n, q} n c_{n, q}$ – общая (брутто) концентрация жидкости в расчете на мономерные единицы, $\langle \gamma_{n, q}^2 \rangle$ – средняя оптическая анизотропия n, q -мера, причем усреднение, обозначенное угловыми скобками, проводится по внутренним степеням свободы ассоциата, в частности, по углам поворота молекул вокруг связывающих их водородных связей.

Оптический фактор корреляции, учитывающий корреляции ориентаций осей тензоров поля-

ризуемости молекул, определяется соотношением [12]

$$g^{\text{opt}} = \langle \gamma^2 \rangle / \gamma^2, \quad (3)$$

где γ^2 – анизотропия тензора поляризуемости изолированной молекулы. Отличия g^{opt} от единицы служат количественной характеристикой этих корреляций.

Теоретические методы расчета среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул однокомпонентных жидкостей и растворов, состоящих из цепочечных агрегатов, развиты в [8–12]. В работах [9, 13, 14] эти методы использовались для расчета среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул жидкого метанола при 293 К. При этом была также продемонстрирована возможность расчета оптических свойств ассоциированных жидких систем по данным о термодинамических и структурных характеристиках их надмолекулярной структуры, полученным при анализе диэлектрических свойств (см. также [2–5]).

В работах [8–12] установлена аналогия между выражениями для дипольных g^{dip} [2–5, 15–17] и оптических g^{opt} [2–5, 12] факторов корреляции жидкостей и растворов. Эта аналогия заключается в том, что выражения для оптического фактора корреляции g^{opt} могут быть получены следующей формальной заменой соответствующих величин, входящих в выражение для дипольного g^{dip} фактора корреляции:

$$\langle \mathbf{T}^{(l)} \rangle \longrightarrow \langle \mathbf{R}^{(l)} \rangle = \langle \mathbf{T}^{(l)} \otimes \mathbf{T}^{(l)} \rangle, \quad \mathbf{E}_3 \longrightarrow \mathbf{E}_9, \quad (4)$$

$$\boldsymbol{\mu} \longrightarrow \boldsymbol{\gamma}, \quad \mu^2 \longrightarrow \gamma^2.$$

В выражениях (4) $\langle \mathbf{T}^{(l)} \rangle$ – матрица перехода между системами координат соседних молекул в ассоциате для l -го состояния водородной связи, знак \otimes означает прямое произведение матриц [18], $\boldsymbol{\mu}$ – вектор дипольного момента молекулы, μ^2 – квадрат дипольного момента, \mathbf{E}_3 и \mathbf{E}_9 – единичные матрицы третьего и девятого порядка соответственно. Матрицы $\langle \mathbf{R}^{(l)} \rangle$ порядка 9×9 , определяющие локальную структуру агрегатов, зависят от структуры молекул, направления водородной связи и средних функций угла ϕ внутреннего вращения молекул вокруг Н-связей в агрегатах, а именно: $\langle \cos \phi \rangle$, $\langle \sin \phi \rangle$, $\langle \cos^2 \phi \rangle$, $\langle \sin^2 \phi \rangle$ и $\langle \sin \phi \cos \phi \rangle$, причем $\langle \sin^2 \phi \rangle = 1 - \langle \cos^2 \phi \rangle$ [8–11]. Если для описания потенциала вращения вокруг Н-связей $U(\phi)$ используется модель симметричной потенциальной ямы с полушириной ϕ_0 , то указанные средние параметры рассчитываются по формулам

$$\langle \cos \phi \rangle = \frac{\sin \phi_0}{\phi_0}, \quad \langle \sin \phi \rangle = 0, \quad (5)$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{1}{2} + \frac{\sin 2\phi_0}{4\phi_0}, \quad \langle \sin \phi \cos \phi \rangle = 0.$$

Вектор-столбец $\boldsymbol{\gamma}$ в преобразованиях (4), входящий в выражение для g^{opt} , определяется соотношением

$$\tilde{\boldsymbol{\gamma}} = (\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{21}, \beta_{22}, \beta_{23}, \beta_{31}, \beta_{32}, \beta_{33}), \quad (6)$$

где знак тильда \sim означает операцию транспонирования, а $\beta_{ij} = \beta_{ji}$ – компоненты симметричного тензора второго ранга $\boldsymbol{\beta} = \tilde{\boldsymbol{\beta}}$, определяемого соотношением:

$$\boldsymbol{\beta} = (3/2)^{1/2} (\boldsymbol{\alpha} - \bar{\alpha} \mathbf{E}_3). \quad (7)$$

В уравнении (7) $\boldsymbol{\alpha}$ – тензор поляризуемости молекулы, $\bar{\alpha} = (1/3) \text{Tr} \boldsymbol{\alpha}$ – ее средняя поляризуемость. Анизотропия тензора поляризуемости изолированной молекулы γ^2 связана с вектором $\boldsymbol{\gamma}$ соотношением $\gamma^2 = \tilde{\boldsymbol{\gamma}} \boldsymbol{\gamma} = \text{Tr}(\boldsymbol{\beta} \boldsymbol{\beta})$, и ее расчет не требует приведения тензора поляризуемости молекулы $\boldsymbol{\alpha}$ к диагональному виду.

Модель гребнеобразной агрегации с ответвлениями произвольной длины

В модели агрегации, учитывающей возможность ответвлений произвольной длины в цепочечных ассоциатах, приводящих к образованию гребнеобразных структур [6], предполагается, что в жидкости имеются мономеры, цепочечные ассоциаты $\{n, l\}$, где n – число молекул, а $l = 1, 2$ – индекс состояния водородной связи, а также гребнеобразные ассоциаты, характеризуемые набором индексов $\{m, m_1, m_2, \dots, m_k, p, l\}$, имеющие m молекул в главной цепи, 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. Величина $n = m + m_1 + 2m_2 + \dots + km_k$ определяет общее число молекул в гребнеобразном ассоциате, число p перечисляет структурные изомеры, а индекс l различает изомеры с разными состояниями связи.

Образование агрегатов 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:

$$K = \frac{c_{\{2,l\}}}{c_1^2}, \quad K' = \frac{c_{\{n+1,l\}}}{c_{\{n,l\}}c_1}, \quad n \geq 2, \quad (8)$$

$$K_B = \frac{c_{\{m,m_1+1,m_2,\dots,m_k,p,l\}}}{c_{\{m,m_1,m_2,\dots,m_k,q,l\}}c_1}$$

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. 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 [6]. Константа равновесия процессов дальнейшего роста ответвлений принималась равной K' .

Концентрационные константы равновесия K, K', K_B (8), используемые для расчета концентраций ассоциатов, связаны с соответствующими термодинамическими константами равновесия K^T, K'^T, K_B^T , выраженными через *активности* ($a_{n,q}$) агрегатов, соотношениями, полученными в рамках квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора QCNAS [1–5].

В работе [6] получено выражение для дипольного фактора корреляции молекул жидкости g^{dip} для данной модели надмолекулярной агрегации, как функции констант равновесия, концентрации мономеров c_1 , дипольного момента молекулы μ и матриц перехода $\langle \mathbf{T} \rangle$ и $\langle \mathbf{T}_B \rangle$ между системами координат, связанными с молекулами (см. уравнения (46)–(50) в [6]). Матрица $\langle \mathbf{T} \rangle$ выражает взаимную ориентацию молекул в главной цепи, а $\langle \mathbf{T}_B \rangle$ – в ответвлениях.

Оптический фактор корреляции для модели гребнеобразной агрегации

Проводя преобразования (4) выражений для дипольного фактора корреляции g^{dip} , полученных в [6], получаем соответствующее соотношение для оптического фактора корреляции g^{opt} в виде

$$g^{\text{opt}} = g_{A,3}^{\text{opt}} + g_{B,3}^{\text{opt}} + g_{C,3}^{\text{opt}}, \quad (9)$$

где отдельные слагаемые даются уравнениями (ср. с уравнениями (46)–(50) в [6]):

$$g_{A,3}^{\text{opt}} = 1 + \frac{4Kc_1^2}{\gamma^2 c^0 \left(1 - K'c_1 - \frac{K'K_B c_1^2}{1 - K'c_1}\right)^2} \tilde{\gamma} \langle \mathbf{R} \rangle \mathbf{W}_3 \gamma + \quad (10)$$

$$+ \frac{4KK'^2 K_B c_1^5}{\gamma^2 c^0 \left(1 - K'c_1 - \frac{K'K_B c_1^2}{1 - K'c_1}\right)^2 (1 - K'c_1)^2} \tilde{\gamma} \langle \mathbf{R}_B \rangle \mathbf{W}_0 \gamma,$$

$$g_{B,3}^{\text{opt}} = \frac{4KK'c_1^3}{\gamma^2 c^0 \left(1 - K'c_1 - \frac{K'K_B c_1^2}{1 - K'c_1}\right)^2} \frac{K_B c_1}{1 - K'c_1} \times \quad (11)$$

$$\times \tilde{\gamma} \langle \mathbf{R} \rangle \mathbf{W}_3 + \tilde{\mathbf{W}}_3 \langle \tilde{\mathbf{R}} \rangle + \mathbf{E}_9 \langle \mathbf{R}_B \rangle \mathbf{W}_0 \gamma,$$

$$g_{C,3}^{\text{opt}} = \frac{4KK'^2 c_1^4}{\gamma^2 c^0 \left(1 - K'c_1 - \frac{K'K_B c_1^2}{1 - K'c_1}\right)^2} \left(\frac{K_B c_1}{1 - K'c_1}\right)^2 \times \quad (12)$$

$$\times \tilde{\gamma} \tilde{\mathbf{W}}_0 \langle \tilde{\mathbf{R}}_B \rangle \langle \mathbf{T} \rangle \mathbf{W}_3 \langle \mathbf{R}_B \rangle \mathbf{W}_0 \gamma,$$

и где

$$\mathbf{W}_3 = \left[\mathbf{E}_9 - K'c_1 \left(1 + \frac{K_B c_1}{1 - K'c_1}\right) \langle \mathbf{R} \rangle \right]^{-1}, \quad (13)$$

$$\mathbf{W}_0 = (\mathbf{E}_9 - K'c_1 \langle \mathbf{R}_B \rangle)^{-1},$$

$$\langle \mathbf{R} \rangle = \langle \mathbf{T} \otimes \mathbf{T} \rangle, \quad \langle \mathbf{R}_B \rangle = \langle \mathbf{T}_B \otimes \mathbf{T}_B \rangle. \quad (14)$$

Слагаемое $g_{A,3}^{\text{opt}}$ в выражении (9) определяет вклад в оптический фактор корреляции, обусловленный взаимными корреляциями осей тензора поляризуемости молекул внутри главной цепи, а также внутри ответвлений. Слагаемое $g_{B,3}^{\text{opt}}$ выражает вклад корреляций между осями молекул в главной цепи и молекул в ответвлениях. Наконец, слагаемое $g_{C,3}^{\text{opt}}$ отражает корреляции между молекулами, находящимися в различных ответвлениях. Индекс 3 в соотношениях (9)–(12), сохраняя обозначения работы [6], указывает на положение использованной модели в иерархии разработанных моделей разветвленной агрегации (подробнее см. [6]).

Результаты расчета среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул метанола

Для выявления характерных особенностей проявления надмолекулярной структуры жидкости в ее оптических свойствах был проведен расчет среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул метанола $\langle \gamma^2 \rangle$ в зависимости от параметра ветвления $\alpha = K_B/K'$ при трех значениях констант цепочечной ассоциации $K = K' = 100$ (a), 10 (b), 1 (c) (размерность констант здесь

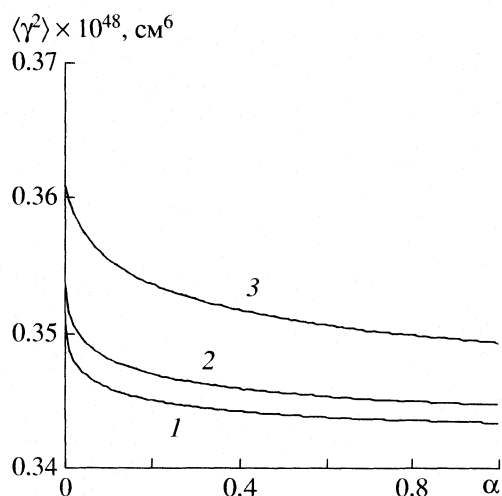


Рис. 1. Зависимости среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул метанола $\langle \gamma^2 \rangle$ от параметра ветвления $\alpha = K_B/K'$ при значении констант равновесия процессов роста главной цепи $K = K' = 100$ (1), 10 (2), 1 л/моль (3).

и далее л/моль). Брутто-концентрация метанола принималась равной $c^0 = 25$ моль/л, что приблизительно соответствует жидкому метанолу при $T = 298$ К.

В работе [6] установлено, что жидкий метанол при 298 К может быть описан данной моделью со значениями констант $K = K' = 100$ и параметра ветвления $\alpha = K_B/K' = 0.07$. Эти значения парамет-

ров соответствуют доле f_3 молекул метанола, образующих три водородные связи, равной $f_3 \cong 10\%$, которая согласуется с оценками этой величины, полученными методами компьютерного моделирования (подробнее см. [6]). Таким образом, значения констант $K = K' = 10$ и 1, соответствующие гипотетическому “слабоассоциированному” метанолу, и весь интервал изменения параметра ветвления $\alpha = K_B/K'$ от 0 до 1 рассматриваются далее для изучения чувствительности результатов расчетов к этим параметрам модели.

Для расчетов по соотношениям (9)–(14) в качестве матриц перехода между системами координат соседних молекул $\langle \mathbf{T} \rangle$ и $\langle \mathbf{T}_B \rangle$ использовались матрицы $\langle \mathbf{T}^{(1,2)} \rangle$, введенные в работе [19], где индексы 1, 2 обозначают два возможных состояния связей в ассоциатах спиртов матрицы $\langle \mathbf{T} \rangle$, $\langle \mathbf{T}_B \rangle$ могут быть определены и следующим альтернативным образом: $\langle \mathbf{T} \rangle = \langle \mathbf{T}^{(2)} \rangle$ и $\langle \mathbf{T}_B \rangle = \langle \mathbf{T}^{(1)} \rangle$. Матрицы $\langle \mathbf{T}^{(1,2)} \rangle$ суть матрицы перехода между системами координат соседних молекул спирта в ассоциате, явный вид которых зависит от выбора системы координат, жестко связанной с молекулой. Для систем координат молекул, связанных со связью СО (ось x направлена вдоль связи СО, ось y лежит в плоскости СОН, направление оси z соответствует правой системе координат) матрицы $\langle \mathbf{T}^{(1,2)} \rangle$ приведены в явном виде в [13]:

$$\mathbf{T}^{(1,2)} = \begin{pmatrix} -0.067 - 0.933 \cos \varphi_{1,2} & -0.250 + 0.250 \cos \varphi_{1,2} & 0.966 \sin \varphi_{1,2} \\ 0.105 - 0.105 \cos \varphi_{1,2} \pm 0.876 \sin \varphi_{1,2} & 0.393 + 0.028 \cos \varphi_{1,2} \mp 0.235 \sin \varphi_{1,2} & \pm 0.907 \cos \varphi_{1,2} + 0.109 \sin \varphi_{1,2} \\ \pm 0.227 \mp 0.227 \cos \varphi_{1,2} - 0.406 \sin \varphi_{1,2} & \pm 0.846 \pm 0.061 \cos \varphi_{1,2} + 0.109 \sin \varphi_{1,2} & -0.421 \cos \varphi_{1,2} \pm 0.235 \sin \varphi_{1,2} \end{pmatrix} \quad (15)$$

где индексы 1, 2 соответствуют двум состояниям Н-связи. В расчетах средних функций угла внутреннего вращения φ_l полуширина потенциальной ямы φ_0 принималась равной 2.43 рад [14], что соответствует следующим значениям средних функций угла внутреннего вращения: $\langle \cos \varphi_l \rangle = 0.27$, $\langle \sin \varphi_l \rangle = 0$, $\langle \cos^2 \varphi_l \rangle = 0.30$, $\langle \sin^2 \varphi_l \rangle = 0.70$, $\langle \cos \varphi_l \sin \varphi_l \rangle = 0$. Значения параметров $\eta = \langle \cos \varphi_l \rangle = 0.27$, $\beta = \langle \sin \varphi_l \rangle = 0$ использовались в работе [6] для расчета дипольного фактора корреляции $g^{\text{дip}}$ и диэлектрической проницаемости ϵ_s метанола.

Тензор поляризуемости молекулы метанола α в указанной системе координат был найден в [14] на основе данных о средней поляризуемости $\bar{\alpha}$, анизотропии молекул метанола в газовой фазе γ^2 [20] и с использованием аддитивной схемы для поляризуемостей химических связей:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 3.71 & -0.03 & 0 \\ -0.03 & 3.17 & 0 \\ 0 & 0 & 3.05 \end{pmatrix} \times 10^{-24} \text{ см}^3. \quad (16)$$

При этом анизотропия тензора поляризуемости молекулы метанола составляет $\gamma^2 = 0.37 \times 10^{-48} \text{ см}^6$, а средняя поляризуемость $\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \text{Tr} \alpha = 3.31 \times 10^{-24} \text{ см}^3$.

Зависимость среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул метанола $\langle \gamma^2 \rangle$ от параметров модели, характеризующих рост главной цепи и ответвлений, показана на рис. 1. Расчеты показывают, что величина $\langle \gamma^2 \rangle$ уменьшается с увеличением как констант роста цепи $K = K'$,

так и параметра ветвления $\alpha = K_B/K'$. При значениях $K = K' = 100$ и $\alpha = 0.07$ величина $\langle \gamma^2 \rangle = 0.346 \times 10^{-48} \text{ см}^6$.

Основной вклад в оптический фактор корреляции g^{opt} вносит первое слагаемое в уравнении (9), т.е. $g_{A,3}^{\text{opt}}$, а уменьшение $\langle \gamma^2 \rangle$ с ростом параметра ветвления $\alpha = K_B/K'$ обусловлено уменьшением второго слагаемого $g_{B,3}^{\text{opt}}$, определяющего корреляции между молекулами главной цепи и молекулами ответвлений (рис. 2). Таким образом, модель, учитывающая разветвленные гребнеобразные агрегаты, предсказывает отрицательное отклонение оптического фактора корреляции g^{opt} от единицы, которое при увеличении степени разветвленности агрегатов усиливается, т.е. характер зависимости оптического фактора корреляции g^{opt} от параметра ветвления α противоположен поведению дипольного фактора корреляции g^{dip} [6]. Это существенно увеличивает достоверность и полноту информации о надмолекулярной структуре метанола, получаемой при совместном анализе диэлектрических и оптических свойств этой жидкости в рамках единой структурной модели.

Проведенные расчеты демонстрируют принципиальную возможность анализа весьма тонких деталей структуры жидкости на основе данных о рэлеевском рассеянии света. В таблице приведены значения среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул $\langle \gamma^2 \rangle$, рассчитанные на основании экспериментальных измерений интенсивности рэлеевского рассеяния и степени деполяризации света, выполненных за последние 40 лет [21–26]. Следует отметить, что процедура расчета $\langle \gamma^2 \rangle$ из экспериментальных данных о рассеянии света не слишком прямая, поскольку для этого необходимо использование надежных данных об абсолютном значении коэффициента рассеяния в эталонной жидкости (обычно это бензол), данных о степени деполяризации света, а также корректного учета эффектов внутреннего поля (см. [27, 28]). Выполненные работы по рассеянию света в жидком метаноле разнородны по степени достоверности учета совокупности этих факторов, и кроме того, ряд из них [23, 25, 26] посвящен в основном проблеме оценки изотермической сжимаемости из данных об изотропном рассеянии света. По существу, лишь в работе [24] расчеты $\langle \gamma^2 \rangle$ выполнены с корректным учетом отмеченных факторов и доведены до конкретных значений, которые с учетом экспериментальных погрешностей достаточно хорошо согласуются с теоретическими расчетами этой величины.

Таким образом, получены аналитические выражения для среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул жидкости, состоящей из цепочечных агрегатов произвольной длины и разветвленных гребнеобразных агрегатов с от-

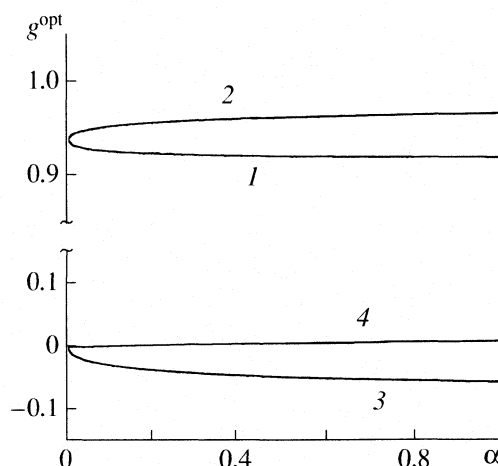


Рис. 2. Зависимости фактора корреляции g^{opt} (1) и его составляющих $g_{A,3}^{\text{opt}}$ (2), $g_{B,3}^{\text{opt}}$ (3), $g_{B,3}^{\text{opt}}$ (4) от параметра ветвления $\alpha = K_B/K'$ при значении констант равновесия процессов роста главной цепи $K = K' = 100$ л/моль.

ветвлениями произвольной длины. Проведен расчет зависимости среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул метанола от параметров модели надмолекулярной структуры жидкости. Показана возможность количественного анализа такого аспекта надмолекулярной структуры жидкости, как разветвленность водородно-связанных агрегатов на основе данных об анизотропном рэлеевском рассеянии света.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-01105) и ФЦП “Создание информационной инфраструктуры в области сверхкритических технологий” (проект 2007-4-5.1-00-01-005).

Экспериментальные значения среднестатистической анизотропии тензора поляризуемости молекул жидкого метанола $\langle \gamma^2 \rangle$, рассчитанные по уравнению (1) на основе данных по рэлеевскому рассеянию света [21–26]; T – температура, λ – длина волны падающего света

$\langle \gamma^2 \rangle \times 10^{48}, \text{ см}^6$	$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ нм}$	Ссылка
0.267	296	546.1	[21]
0.342	298	435.8	[22]
0.274		546.1	
0.49 ± 0.03	298	435.8	[23]
0.45 ± 0.02		546.1	
0.31 ± 0.04	293	435.8	[24]
0.27 ± 0.03		546.1	
0.444	293	546.1	[25]
0.378	293	632.8	[26]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 290.
2. Durov V.A. // J. Mol. Liquids. 2003. V. 103–104. № 1. P. 41.
3. Дуров В.А. Концентрированные и насыщенные растворы. М.: Наука, 2002. С. 170.
4. Durov V.A. // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. № 1. P. 1.
5. Durov V.A. // Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories, and Simulations, J. Samios, V.A. Durov (Eds.), NATO Science Series. II. Mathematics, Physics, and Chemistry. V. 133, Kluwer, Dordrecht, 2004. P. 17.
6. Дуров В.А., Артемов М.Н., Шилов И.Ю. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2193.
7. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980.
8. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 9. С. 2226.
9. Дуров В.А. // Там же. 1976. Т. 50. № 9. С. 2231.
10. Дуров В.А. / Физика и физико-химия жидкостей / Под ред. Л.П. Филиппова и М.И. Шахпаронова. Вып. 3. М.: Изд-во МГУ. 1976. С. 125.
11. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 65. № 4. С. 882.
12. Дуров В.А. Растворы неэлектролитов в жидкостях. М. Наука, 1989. С. 36.
13. Дуров В.А., Журавлев В.И. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 96.
14. Дуров В.А., Журавлев В.И., Ромм Ф.А. // Там же. 1985. Т. 59. № 1. С. 102.
15. Дуров В.А. // Там же. 1981. Т. 55. № 11. С. 2833.
16. Дуров В.А. // Там же. 1982. Т. 56. № 8. С. 1950.
17. Дуров В.А. // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1587.
18. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Определения, теоремы, формулы. Изд. 4-е. М.: Наука, 1978.
19. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 384.
20. Bridge N.J., Buckingham A.D. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1966. V. 295. № 1442. P. 334.
21. Coumou D.J., Mackor E.L. // Trans. Far. Soc. 1964. V. 60. № 502. Pt. 10. P. 1726.
22. Cohen G., Eisenerg H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 11. P. 3881.
23. Parfitt G.D., Wood J.A. // Trans. Far. Soc. 1968. V. 64. № 543. Pt. 3. P. 805.
24. Маринов К. Рэлеевское рассеяние света в жидком *o*-дихлорбензоле и некоторых его растворах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1973.
25. Abdel-Azim A.-A.A., Munk P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 14. P. 3910.
26. Wahid H. // J. Optics 1995. V. 26. № 3. P. 109.
27. Шахпаронов М.И. Современные проблемы физической химии / Под ред. М.И. Шахпаронова, П.А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1970. Т. 5. С. 3.
28. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 9. С. 1618.

УДК 539.192

Ordering in Higher Homologous Series of *p-n*-Alkylbenzoic Acids Having Eight Alkyl Chain Carbon Atoms – A Computational Analysis

© 2008 N. Ajeetha, G. Srinivas, D. P. Ojha

Liquid Crystal Research Laboratory, Postgraduate Department of Physics,

Andhra Loyola College, Vijayawada-520 008, A.P., India

E-mail: durga_ojha@hotmail.com

Received November 01, 2006

Abstract—A computational analysis of ordering in higher homologous series of *p-n*-alkylbenzoic acids (*n*BAC), having 8(8BAC) carbon atoms in the alkyl chain, has been carried out based on quantum mechanics and intermolecular forces. The evaluation of atomic charge and dipole moment at each atomic centre has been carried out through an all-valence electron (CNDO/2) method. The modified Rayleigh–Schrödinger perturbation theory along with multicentered-multipole expansion method has been employed to evaluate long-range intermolecular interactions while a '6-exp' potential function has been assumed for short-range interactions. The total interaction energy values obtained through these computations were used as input for calculating the probability of each configuration in a non-interacting and non-mesogenic solvent (i.e. benzene) at room temperature (300 K) using the Maxwell-Boltzmann formula. A comparative picture of molecular parameters, such as the total energy, binding energy, and total dipole moment of 8BAC with 7BAC and 9BAC has been given. The present article offers a theoretical support for the experimental findings.

In recent years, liquid crystal research has gained much prominence in multidirectional aspects with exciting practical applications [1]. Liquid crystals are also at the centre of enormous advances in our understanding of fundamental science of condensed systems [2]. The phase transitions in liquid crystals are often accompanied by interesting changes in their properties. The several techniques/methods are employed to investigate the phase transitions, depending on the nature of liquid crystals and properties of interest [3, 4]. Such studies are not only of an academic value in understanding the structural and mechanistic aspects of phase transitions, but can also be of technological importance. The proper understanding of liquid crystalline behaviour requires an adequate theoretical background as a precursor to application of developments and accounts abnormal properties of the materials [4].

It has been recognized for several years that an exclusively theoretical approach frequently yields ambiguous results. The majority of mesogenic molecules are composed of an aromatic core to which attached one or two alkyl chains. The primary role of the alkyl chain is to enhance the liquid crystal order by lowering the melting point. The liquid crystal properties, such as the nematic-isotropic transition temperature and the entropy of transitions, are influenced by the presence of the alkyl chain [5]. The liquid crystalline phases are viscoelastic in nature, with long-range orientational order and varying degrees of positional order. The efforts have been made to understand the relationship between the liquid crystallinity and chemical constitution of the materials using various techniques resulting in a number of models [6–8]. The potential energy of interaction of two mole-

cules is considered as a prime requirement in the theoretical investigation on molecular interactions. This interaction determines the positional and orientational order of the mesomorphic compounds [9].

The role of molecular interactions in mesomorphic compounds attracted the attention of several workers [10–12] considered them on the basis of the Rayleigh–Schrödinger perturbation method. These studies aimed for establishing the anisotropic nature of the pair potential and subsequently finding out the minimum energy configuration of a pair of liquid crystalline molecules. Thus the main emphasis was laid on finding out the minimum energy with observed crystal structure. It was observed that the interaction energies for a pair of mesogens indicate the preference of a particular configuration over the other depending on their energy values. These values, however, did not reflect the actual relative preference, which could be only obtained through their probabilities corresponding to each configuration.

Further, it is difficult to have direct correlation between pair energy and liquid crystallinity. It is not straightforward even if one takes the relative probabilities into account. It is, therefore, necessary to identify the characteristic features of liquid crystallinity in terms of the pair energy or configurational probabilities. Since mesogenic properties are related to molecular aggregation in a specific manner, the probability calculations based on energy distribution results can provide valuable information in this respect. The relative probabilities of observed configurations provide a tool for understanding the molecular tendency of alignment, layer

The relative probability of different minimum energy configurations obtained for stacking, in-plane and terminal interactions in vacuum and dielectric medium at 300 K

Interaction	Configuration	$-E_v$	$-E_d$	P_v	P_d
Stacking	$x(0^\circ)y(0^\circ)$	12.71	5.65	47.7	39.3
Stacking	$y(0^\circ)z(180^\circ)$	12.22	5.43	20.9	27.3
Stacking	$y(0^\circ)z(0^\circ)$	12.46	5.54	31.3	32.6
In-plane	$y(0^\circ)$	6.87	3.05	0.0	0.5
In-plane	$y(180^\circ)$	6.29	2.80	0.0	0.3
Terminal	$y(0^\circ)$	2.32	1.03	0.0	0.0

Notes: The average dielectric constant of benzene is taken as 2.25; E_v and E_d are the energies in vacuum and in dielectric medium respectively, kcal/mole; P_v and P_d are the probabilities, %.

formation, and extent of freedom corresponding to rotation, translation, etc.

The present work deals with the computation of pair energy and configurational probabilities between a molecular pair of *p-n*-alkylbenzoic acids having eight alkyl chain carbon atoms (8BAC) in a dielectric medium (i.e., benzene, the average dielectric constant of which has been taken to be 2.25) at an intermediate distance of 6 Å for stacking and 8 Å in-plane interactions. Similarly, a distance 22 Å has been kept for terminal interactions. The choice of distance has been made to eliminate the possibility of the van der Waals contacts completely and to keep the molecules within the range of short- and medium-range interaction. Further, instead of finding the exact minimum energy configuration, a step has been put forward to elucidate the general behaviour of the molecules surrounding a fixed molecule in a particular frame of reference. The thermodynamic parameters reveal that 8BAC molecule shows nematic to isotropic transition temperature at 385.5 K [13].

SIMPLIFIED FORMULA AND COMPUTATIONAL DETAILS

The molecular geometry of 8BAC has been constructed on the basis of the published crystallographic data with the standard values of bond lengths and bond angles [14]. Depending on the property of interest, a number of following different methodologies have been employed in this work.

Evaluation of charge and atomic dipole distribution. The simplified formula for interaction energy calculations requires the evaluation of atomic charges and dipole moment components at each atomic centre through an all valence electron method. In the present computation, the CNDO/2 method [15] has been employed to compute the net atomic charge and dipole moment at each atomic centre of the molecule. A revised version QCPE № 142 of program, which is an extension of the original program 4 QCPE No. 141 for the third row elements of periodic table has been used.

Computation of interaction energy at various configurations. A detailed computational scheme based on

simplified formula provided by Claverie [16] for the evaluation of interaction energy between a molecular pair has been used to calculate the energy for fixed configuration. The computer program INTER, originally developed by Claverie and later on modified at Chemical Physics Group, Tata Institute of Fundamental Research, Bombay, India by Govil and associates has been used for this purpose with further modifications. According to the second order perturbation theory as modified for intermediate range interactions [16], the total pair interaction energy of molecules (U_{pair}) is represented as sum of various terms:

$$U_{\text{pair}} = U_{\text{el}} + U_{\text{pol}} + U_{\text{disp}} + U_{\text{rep}},$$

where U_{el} , U_{pol} , U_{disp} and U_{rep} are the electrostatic, polarization, dispersion and repulsion energy terms respectively.

Again, electrostatic term is expressed as

$$U_{\text{el}} = U_{\text{QQ}} + U_{\text{QMI}} + U_{\text{MIMI}} + \dots$$

where U_{QQ} , U_{QMI} , and U_{MIMI} are monopole-monopole, monopole-dipole and dipole-dipole terms respectively. In fact, the inclusion of higher order multipoles does not affect significantly the electrostatic interaction energy and the calculation only up to dipole-dipole term gives satisfactory result [17]. The computation of electrostatic term has, therefore, been restricted only up to dipole-dipole energy term.

In the present computation the dispersion and short-range repulsion terms are considered together because several semiempirical approaches, viz. the Lennard-Jones or Buckingham type approach, actually proceed in this way. Kitaygorodskii introduced [18] a Buckingham formula whose parameters were later modified by Kitaygorodskii and Mirskaya for hydrocarbon and several other molecules and finally gave the expression [18]:

$$U_{\text{disp}} + U_{\text{rep}} = \sum_{\lambda} \sum_{\nu}^{(1)(2)} U(\lambda, \nu),$$

$$U(\lambda, \nu) = K_{\lambda} K_{\nu} (-A/Z^6 + B e^{-Z^2}),$$

where $Z = R_{\lambda\nu}/R_{\lambda\nu}^0$; $R_{\lambda\nu}^0 = [(2R_{\lambda}^W)(2R_{\nu}^W)]^{1/2}$; R_{λ}^W and R_{ν}^W are the van der Waals radii of atoms λ and ν respectively. The parameters A , B and γ do not depend on the atomic species. But $R_{\lambda\nu}^0$ and factor $K_{\lambda} K_{\nu}$ allow the energy minimum to have different values according to the atomic species involved. The necessary formulae may be found elsewhere [18].

Computation of configurational probabilities. The total interaction energy values obtained through these computations were used as input to calculate the probability of occurrence of a particular configuration i using the Maxwell–Boltzmann formula [18] in order to obtain a better insight:

$$P_i = \exp(-\beta\epsilon_i) / \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i),$$

where P_i stands for probability, $\beta = 1/kT$, k is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature and ϵ_i represents the energy of the configuration i relative to the minimum energy value in a particular set for which the probability distribution is computed.

An orthogonal coordinate system is considered to facilitate the above calculation. The origin has been chosen on an atom close to the centre of mass of the molecule. The x axis was along a bond parallel to the long molecular axis, the y axis lay in the plane of the molecule and z axis perpendicular to the x - y plane.

The aim of the present investigation is to calculate the probability distribution of different configurations allowing free-rotation and translation of one molecule in the presence of another molecule at a fixed position. The terms used like stacking, in-plane and terminal interactions are discussed below.

Stacking interactions. In a molecular pair, one of the interacting molecules is fixed in x - y plane, while the second has been kept at a separation of 6 Å along the z axis with respect to the fixed one. The choice of distance has been made to eliminate the possibility of van der Waals contacts completely and to keep the molecule within the range of short- and medium-range interactions. Rotations about z axis have been given at an interval of 1° and probability at each point has been calculated.

In-plane interactions. The interacting molecule has been kept at a separation of 8 Å along the y axis with respect to the fixed one. The distance chosen for these calculations is such that the possible van der Waals contacts are avoided. Again, translations along x axis have been given and corresponding probability have been reported.

Terminal interactions. To investigate the terminal interactions away from the van der Waals contacts, the interacting molecule has been shifted along the x axis by 22 Å with respect to the fixed one and rotations are allowed along the x axis. The probability at each point has been examined.

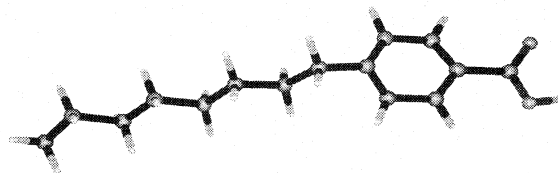


Fig. 1. Molecular geometry of 8BAC molecule.

RESULTS AND DISCUSSION

The molecular geometry of 8BAC is shown in Fig. 1. Total energy (E), binding energy (E_b) and total dipole moment (μ) of 7BAC, 8BAC and 9BAC molecules (The binding energy of a molecule is the difference between the total energy of the equilibrium molecular geometry and the sum of atomic energies of the constituent atoms.) are given below:

Molecule	7BAC	8BAC	9BAC
$-E$, a.u.	151.44	160.12	168.77
$-E_b$, kcal/mole	16.19	18.63	18.63
μ , D	11	1.13	1.13

The results of probability distribution based on interaction energy calculations during the different modes of interactions are discussed below.

Stacking interactions in dielectric medium. The study of variation of probability with respect to rotation about z axis corresponding to configuration $x(0^\circ) y(0^\circ)$ has been carried out and it is observed that the maximum probability among the molecules corresponds to 8BAC at 1° rotation. The minimum energy so obtained in each molecule is then taken as starting point and entire process is repeated for smaller intervals. The energy has been minimized with respect to translation and rotation about x , y and z axes. An accuracy of 0.1 Å in translation and 1° in rotation of one molecule with respect to the other has been achieved. It is important to note here that the path of minimization strictly depends on the objective of computation. The global search for minimum energy configuration or the study of variation of interaction energy under pre-selected condition will have completely different path and, therefore, one has to be careful in choosing the specific route.

The nematic character of liquid crystal is generally manifested by its translational freedom along the long molecular axis. The variation of probability with respect to translation along the long molecular axis (x axis) corresponding to configuration $y(0^\circ)z(180^\circ)$ is shown in Fig. 2a for 8BAC molecule. It may be observed that the configuration shows a sharp preference towards the minimum energy point at room temperature (300 K). The variation of probability is almost constant in the region of $-2.4 + 0.6$ Å, which shows that a sliding of one molecule over the other is energetically allowed for a small range which may be correlated with the fluidity of compound maintaining its alignment in mesophase.

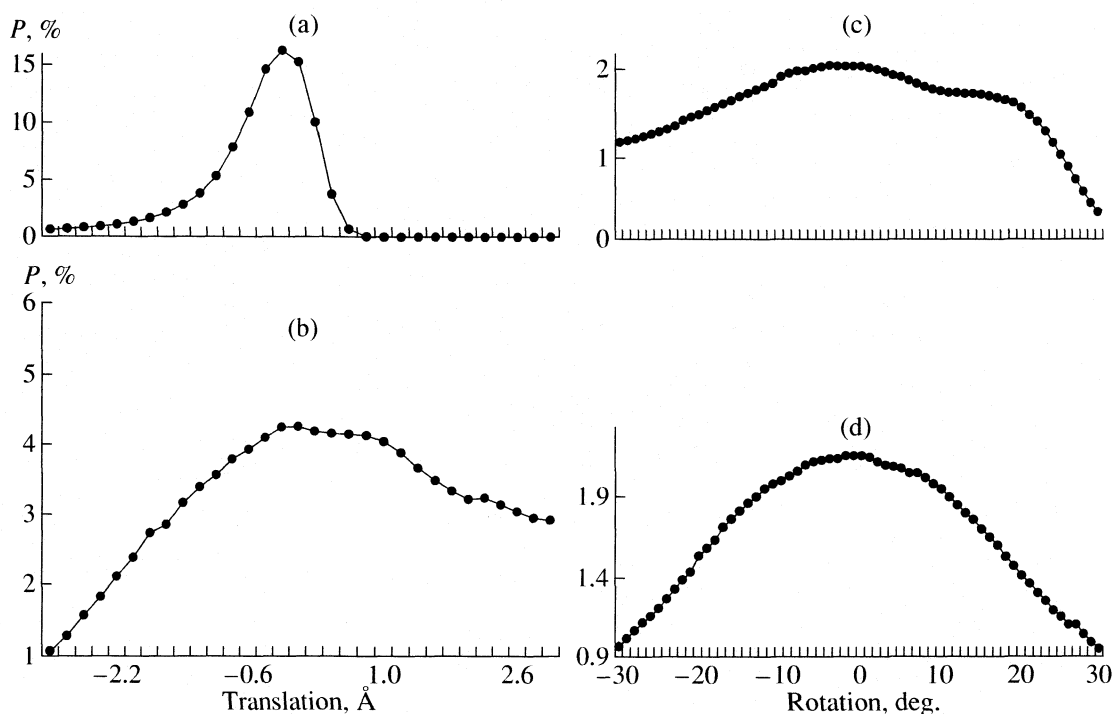


Fig. 2. Variation of probability with respect to translation along x axis (a, b) and to rotation about x axis (c, d) of 8BAC in dielectric medium during stacking interactions (a, c) and in-plane interactions (b, d) at room temperature (300 K).

Figure 2c shows the variation of probability with respect to rotation about x axis corresponding to configuration $y(0^\circ)z(0^\circ)$ at room temperature (300 K). The maximum probability corresponds to 8BAC at initial position indicating a slight preference for aligned structure of this configuration. Further, at room temperature (300 K) the observed value indicates a strong binding but with the increase of temperature the molecules obtain sufficient freedom to rotate about the long molecular axis.

In-plane interactions in dielectric medium. The similar calculations have been performed for in-plane interactions. The effect of translation along x axis corresponding to configuration $y(0^\circ)$ is shown in Fig. 2b at room temperature (300 K). Since in-plane interactions are weaker than the stacking interactions, a greater freedom corresponding to translation is observed. It is evident from the figure that the maximum probability occurs at an equilibrium position. Having refined the interacting configuration with respect to translation along x axis at equilibrium condition, the energy is brought down and the probability is further investigated with respect to rotation about x axis.

Figure 2d shows the variation of probability with respect to rotation about x axis corresponding to configuration $y(0^\circ)$. Evidently, no pronounced peak exists at an equilibrium point at room temperature (300 K) and all the remaining regions have negligible probability as compared to this configuration. Further, it may observe that the rotational freedom is much more pronounced as compared to stacking interactions.

The variation of probability with respect to rotation about y axis corresponding to configuration $x(180^\circ)$ has also been carried out and it is observed that the rotation about y axis does not alter the configurational probability drastically.

Terminal interactions in dielectric medium. The end-to-end interactions are weakest but become important when the molecule possesses polar group at either or both of the ends or if there is a possibility of hydrogen bonding. The terminal interactions are much weaker than the stacking and in-plane interactions. A graphical representation of probability with respect to rotation about x axis (Fig. 3) shows no preference for any angle. Further, It has been observed that the refined interaction energies corresponding to different modes of interactions in the interacting pair of 8BAC molecules come from the dispersion forces. The various possible geometrical arrangements of a molecular pair of molecules at the different modes of interactions have been considered.

THE ROLE OF DIELECTRIC MEDIUM ON 8BAC

Table shows the relative probabilities of different minimum energy configurations, calculated for vacuum and dielectric medium at the different modes of interactions. Evidently, the energies and configurational probabilities are redistributed in a dielectric medium, and there is a considerable rise in the probabilities of interactions, although the order of preference remains the same. This is in agreement with the experimental obser-

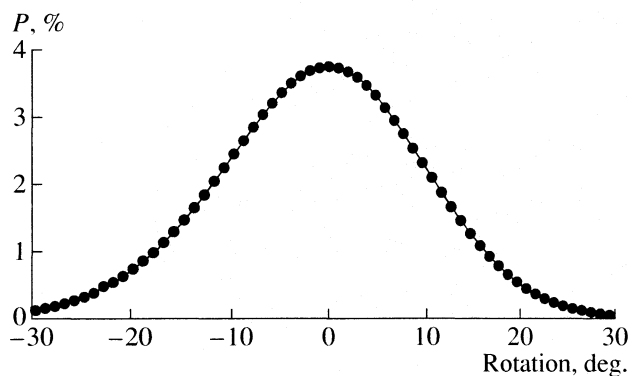


Fig. 3. A graphical representation of probability with respect to rotation of 8BAC in dielectric medium about x -axis during terminal interactions at room temperature (300 K).

vations [19, 20]. Furthermore, all possible geometrical arrangements between a molecular pair of 8BAC have been considered. The most favorable is the stacked configuration $x(0^\circ)y(0^\circ)$ of pairing (39.3% probability) which was obtained with the energy -5.65 kcal/mole in a dielectric medium at room temperature (300 K).

It is clear from the above discussion that an isolated consideration for any particular degree of freedom manifests, in general, a preference for an aligned structure with some allowance of deviation from its minimum energy configuration. Thus in a molecular assembly a number of local minimum energy configurations exist. Each of them has their own importance, as in case of close molecular packing depending on its own spatial position, and may be forced to assume a local minimum energy configuration. However, the global minimum is of paramount importance because, while descending from a very high temperature where the molecules have a completely disordered distribution, the global minimum has the maximum probability of occupancy, while the others have a sequential preference depending on their individual relative probabilities.

CONCLUSIONS

The present calculations are helpful in characterizing the nematogenic behavior of 8BAC molecule in terms of their relative disposition. These results offer theoretical support to the experimental observations as well as a new and interesting way of looking at liquid crystalline molecules in a dielectric medium. The energies have been redistributed in a dielectric medium and there has been considerable rise in the probabilities of interactions, although the order of preference remains the same.

ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support rendered by the Council of Scientific & Industrial Research (Grant No. 03 (1050)/06/EMR-II), New Delhi, India is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Demus D., Goodby J.W., Gray G.W., Spiess H.W., Vill V., Handbook of Liquid Crystals, Wiley-VCH, Germany, 1998. Vol. 1.
- Collings P.J. and Hird M., Introduction to Liquid Crystals, Taylor & Francis. London, 1997.
- Aoki K.M. and Yokoyama H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **366**, 117 (2001).
- Luckhurst G.R. and Romano S., *Liquid Cryst.* **26**, 871 (1999).
- Ojha D.P., Kumar D. and Pisipati V.G.K.M., *Cryst. Res. Technol.* **37**, 881 (2002).
- Blatch A.E. and Luckhurst G.R., *Liquid Cryst.* **27**, 775 (2000).
- Bates B.A. and Luckhurst G.R., *Chem. Phys. Lett.* **281**, 193 (1997).
- Adamski A., Pauwels H. and Neyts K., *Liquid Cryst.* **31**, 997 (2004).
- Ojha D.P., *Phase Trans.* **72**, 211 (2000).
- Yayloyan S.M., Bezhanova L.S. and Yayloyan A.M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **365**, 747 (2001).
- Sarkar P., Paul S. and Mandal P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **365**, 535 (2001).
- Tiwari S.N., Mishra M. and Sanyal N.K., *Proc. Nat. Acad. Sci. India.* **73**, 159 (2003).
- Ojha D.P., *Ann. Phys.* **13**, 257 (2004).
- Loknath N.K., Sridhar M.A. and Ravannasiddaiah D., *Liquid Cryst.* **27**, 767 (2000).
- Pople J.A. and Beveridge D.L., Approximate Molecular Orbital Theory, Mc-Graw Hill, New York, 1970.
- Claverie P. In: Intermolecular interactions: from diatomics to biopolymers, B. Pullman ed., John Wiley, New York, 1978, p. 69.
- Ojha D.P., *Rus. J. Phys. Chem.* **80**, 361 (2006).
- Ojha D.P., *Z. Naturforsch.* **56a**, 319 (2001).
- Sanyal N.K., Yadav R.A. and Shukla S.R., *Acustica.* **59**, 223 (1986).
- Sanyal N.K., Yadav R.A., Shukla S.R., Roychoudhury M. and Ojha D.P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **163**, 177 (1988).

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРОВ ГИДРОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И ПРОТОННОГО ПЕРЕНОСА В НИХ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА
ПЛОТНОСТИ

© 2008 г. Ю. В. Бабин*, А. В. Присяжнюк*, Ю. А. Устынюк**

* Тихоокеанский государственный экономический университет, Владивосток

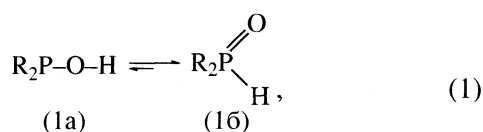
** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: buv@psue.ru, ustynyuk@nmr.chem.msu.su.

Поступила в редакцию 13.03.2007 г.

Методом функционала плотности (градиент-корректированный неэмпирический функционал PBE, TZ2p-базис) детально изучены структуры нескольких типов димеров диметилфосфинистой кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{OH})$ и диметилфосфиноксида $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, а также димеров соответствующих перфторированных производных $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{OH})$ и $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$. Показано, что достаточно прочные димерные ассоциаты (2.50–10.5 ккал/моль) образуются за счет водородных связей типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{P}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, а также за счет диполь-дипольного взаимодействия полярных фосфорильных групп $\text{P} \rightarrow \text{O}$ двух молекул мономеров. Существование водородных связей $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ в димерах $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ и отсутствие водородных связей $\text{P}-\text{H}\cdots\text{O}$ в них, а также в димере $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ подтверждено AIM-анализом структур по Бейдеру. Рассчитаны координаты реакции синхронного переноса двух протонов в димерах $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{OH})$ и $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{OH})$. Показано, что обе эти перегруппировки протекают через симметричные шестичленные плоские переходные состояния с активационными барьерами <20 ккал/моль, что значительно ниже, чем для внутримолекулярного переноса в соответствующих мономерных соединениях (47 ккал/моль для пары $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{OH})$). Установлено, что наблюдаемые экспериментально таутомерные переходы между формами фосфинистой кислоты и фосфиноксида в неполярных средах в мягких условиях в отсутствие молекул-переносчиков протона осуществляются как бимолекулярные реакции с промежуточным образованием соответствующих димеров.

Гидрофосфорильные соединения (ГФС) легко и обратимо претерпевают в растворах таутомерные переходы между формами фосфинистой кислоты 1а и вторичного фосфиноксида 1б:



где R = Alkyl, Aryl.

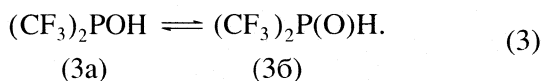
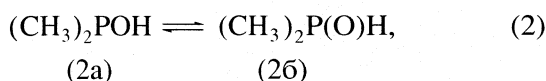
Этот вид таутомерии на протяжении многих лет привлекает к себе внимание экспериментаторов [1–5] и теоретиков [6–10]. Установлено, что в тех случаях, когда радикалы R – донорные алкильные или арильные группы, таутомерное равновесие сильно смещено в сторону 1б.

Лишь в случае электроноакцепторных $\text{R} = \text{CF}_3$ в равновесии доминирует фосфинистая кислота 1а [1, 5], а при $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ спектрально наблюдаются обе формы, положение равновесия между которыми определяется полярностью растворителя и температурой [2, 5]. Таутомерное равновесие наблюдалось также для ряда ГФС циклического строения [11–13].

Хотя перегруппировка (1) в растворах осуществляется в мягких условиях, проведенные ранее нами [9] и другими авторами [8, 14] теоретические расчеты показали, что перенос атома водорода не может протекать как внутримолекулярный процесс из-за высокого активационного барьера (47 ккал/моль для пары $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{OH})$ и 60 ккал/моль для пары $\text{H}_3\text{PO} \rightarrow \text{H}_2\text{POH}$). Это обстоятельство заставляет рассматривать альтернативные межмолекулярные механизмы с участием молекул-переносчиков протона. В качестве таковых могут выступать молекулы протондонорного растворителя, например воды или спиртов. Строение комплексов, образуемых обеими формами 1а и 1б с молекулами воды при различных R было изучено в нашей предыдущей работе [15]. В отсутствие протондонорных молекул в неполярных апротонных растворителях такие перегруппировки должны осуществляться как бимолекулярные реакции с участием не менее двух молекул ГФС.

Наши предварительные исследования показали [9], что при синхронном переносе двух атомов водорода между двумя молекулами диметилфосфиноксида при их превращении в молекулы диметилфосфинистой кислоты высота активационного барьера уменьшается в 10 раз. Примеры подобно-

го синхронного переноса двух протонов в димерах карбоновых кислот хорошо известны [16]. В этой работе мы приводим результаты детального теоретического анализа структур различных димеров ГФС и механизмов переноса одного или двух атомов водорода в них. В качестве объектов исследования выбраны перегруппировки диметилфосфинистой кислоты в диметилфосфиноксид и бис(трифториметил)фосфинистой кислоты в бис(трифториметил)фосфиноксид



Экспериментально надежно установлено, что в первой равновесие полностью смещено в сторону диметилфосфиноксида 2б [17], а во второй – в сторону бис(трифториметил)фосфинистой кислоты 3а [1, 5].

МЕТОД РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты выполнены методом функционала плотности (ФП) с помощью комплекса программ “ПРИРОДА” [18] при использовании градиент-корректированного функционала PBE и полноэлектронного трехэкспонентного набора базисных функций. Энергии стационарных точек ППЭ рассчитаны с учетом поправки на нулевые колебания (ZPVE), определение типа стационарных точек проводилось анализом гессианов. Для проверки сопряжения обнаруженных переходных состояний, исходных соединений и продуктов использовался метод построения внутренней координаты реакции (IRC). Пространственное строение всех исследованных молекул и димеров полностью оптимизировалось.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) обеих перегруппировок на каждой из них обнаруживается по несколько минимумов, соответствующих разным типам димерных ассоциатов молекул ГФС: димеры с образованием одной водородной связи типа O–H...O или O–H...P, димеры с образованием двух водородных связей O–H...P, а также димеры с образованием двух, трех и четырех водородных связей C–H...O между молекулами. Мы рассмотрим строение этих димеров последовательно.

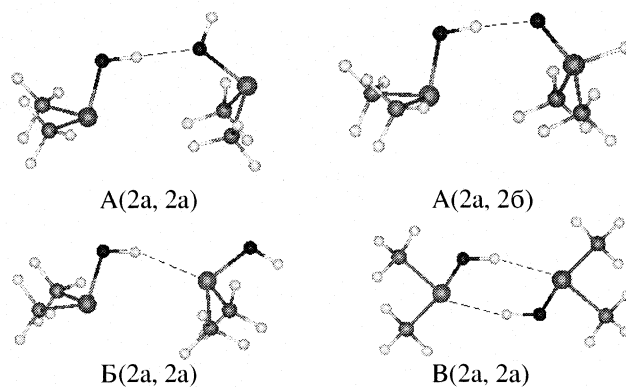


Рис. 1. Структуры димеров 2а при образовании межмолекулярных водородных связей; $R(\text{OH}) = 0.981$ (A(2a,2a)), 0.999 (A(2a,2б)), 0.990 (B(2a,2a)), 0.995 Å (B(2a,2a)); $R(\text{O}\cdots\text{H}) = 1.831$ (A(2a,2a)), 1.731 Å (A(2a,2б)); $R(\text{P}\cdots\text{H}) = 2.360$ (B(2a,2a)), 2.346 Å (B(2a,2a)); $\Delta E_b = 6.41$ (A(2a,2a)), 10.32 (A(2a,2б)), 5.89 (B(2a,2a)), 9.07 ккал/моль (B(2a,2a)).

Димеры 2 с одной и несколькими водородными связями

Димеры 2 с водородными связями O–H...O и O–H...P

Две молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{POH}$ (2а) образуют наиболее прочный димер A(2а, 2а) (выигрыш в энергии по сравнению с парой свободных молекул, участвующих в образовании димера $\Delta E_b = 6.41$ ккал/моль) с одной линейной водородной связью O–H...O, когда обе они находятся в *транс*-конфигурации (рис. 1). При этом в димере происходит типичное удлинение связи O–H (0.981 Å по сравнению с 0.971 Å в 2а), а расстояние H...O равно 1.831 Å. Молекула этого димера имеет плоскость симметрии, в которой лежат оба фрагмента P–O–H.

Еще более прочная линейная водородная связь O–H...O ($\Delta E_b = 10.32$ ккал/моль) возникает при образовании димерного ассоциата A(2а, 2б) молекулы 2а в *транс*-форме с молекулой фосфиноксида 2б (рис. 1). В нем еще более удлиненна связь O–H (0.999 Å) и сокращено расстояние H...O (1.731 Å), которое в этом димере даже короче расстояния H...O в ациклическом димере муравьиной кислоты (1.777 Å [16]).

Димеры B(2а, 2а) с достаточно прочной угловой водородной связью O–H...P ($\Delta E_b = 5.89$ ккал/моль) образуют *транс*- и *цис*-рогамеры 2а (рис. 1), угол O–H...P равен 160.5° .

Анализ ППЭ показал, что две молекулы 2а помимо димеров A(2а,2а) и B(2а,2а) с одной водородной связью образуют димер V(2а,2а) с двумя водородными связями O–H...P, структура которого представлена на рис. 1. Энергия димеризации

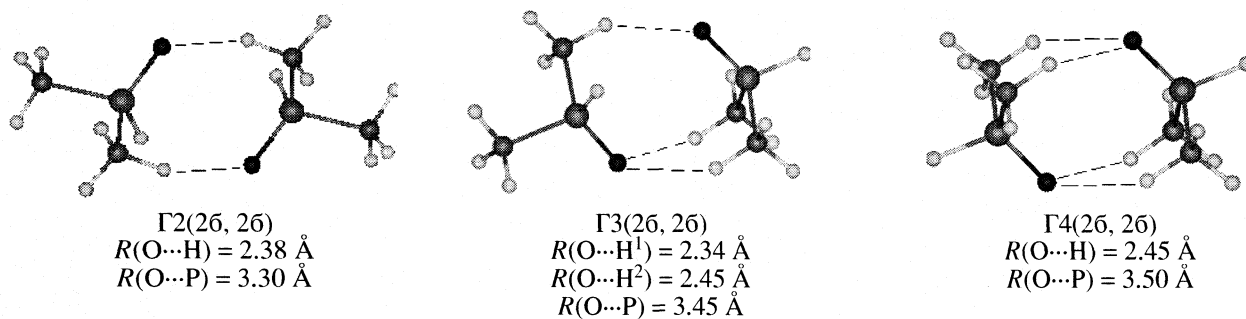


Рис. 2. Структуры димеров оксида $(CH_3)_2P(O)H$ с образованием нескольких водородных связей $C-H \cdots O$.

($\Delta E_b = 9.07$ ккал/моль) в этом случае несколько меньше, чем удвоенная энергия связи $O-H \cdots P$ в димере Б(2а,2а). Оба фрагмента $P-O-H$ лежат в одной плоскости.

Димеры диметилфосфиноксида 26 со слабыми водородными связями $C-H \cdots O$

Тщательный анализ ППЭ показал, что на ней нет минимумов, соответствующих димерам 26 с водородными связями $P-H \cdots O$. Как нами показано в работе [15], связь $P-H$ в диметилфосфиноксиде $Me_2P(O)H$ (26) неполярна и не способна участвовать в образовании водородных связей $P-H \cdots O$. Однако при анализе ППЭ в окрестностях структур, соответствующих гипотетическому димеру 26, удается зафиксировать несколько локальных минимумов, соответствующих димерным ассоциатам, в которых фрагменты $P(O)H$ не копланарны, и вместо водородных связей $P-H \cdots O$ образуются межмолекулярные водородные связи $C-H \cdots O$ с атомами водорода метильных групп. Структуры и некоторые параметры этих димеров представлены на рис. 2.

В димере $\Gamma 2(26,26)$ имеются две водородные связи $C-H \cdots O$. Энергия димеризации $\Delta E_b = 6.64$ ккал/моль, расстояния $R(H \cdots O) = 2.38 \text{ \AA}$. Исследования водородных связей $C-H \cdots O$ другими авторами [19–21] показали, что среднее расстояние $R(H \cdots O)$ составляет $\sim 2.36 \text{ \AA}$, а энергия этой связи в органических соединениях может достигать 4 ккал/моль. В образовании димера $\Gamma 2(26,26)$ вносит значительный вклад также диполь-дипольное взаимодействие антипараллельно расположенных поляризованных связей $P=O$, однако по силе оно уступает взаимодействиям $C-H \cdots O$.

Мы обнаружили также димеры оксида с тремя ($\Gamma 3(26,26)$) и четырьмя ($\Gamma 4(26,26)$) водородными связями $C-H \cdots O$. В димере $\Gamma 3(26,26)$ расстояния $R(O \cdots H^1) = 2.34 \text{ \AA}$ для связи с одной метильной группой и $R(O \cdots H^2) = 2.45 \text{ \AA}$ для связей с двумя метильными группами, энергия димеризации $\Delta E_b = 7.46$ ккал/моль. В димере $\Gamma 4(26,26)$ все четыре расстояния $R(H \cdots O) = 2.45 \text{ \AA}$, и энергия димеризации ΔE_b составляет 9.36 ккал/моль. Всем димерам молекул диметилфосфиноксида соответствуют локальные минимумы на ППЭ, что подтверждено расчетом градиентов и частот нормальных колебаний.

Вопрос о том, в какой мере относительно слабые (1–4 ккал/моль) межмолекулярные взаимодействия $C-H \cdots O$ могут рассматриваться как нормальные водородные связи, был предметом длительных и оживленных дискуссий [21–26]. Обстоятельный теоретический анализ с использованием неэмпирических расчетов, выполненный в [26], показал, что такое описание вполне обосновано.

Мы провели теоретический анализ AIM структуры димера $\Gamma 3(26,26)$ по Бейдеру [20] и установили (рис. 3) наличие в ней трех связевых критических точек типа $(3, -1)$ ($f = 0.0097$, $h = -0.0088$, -0.0078 , 0.0468), соответствующих образованию трех водородных связей $C-H \cdots O$.

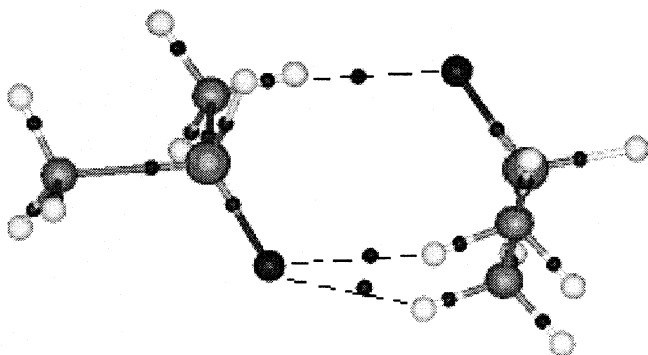


Рис. 3. Расположение связевых критических точек типа $(3, -1)$ по Бейдеру в структуре димера диметилфосфиноксида $\Gamma 3(26,26)$. Видно наличие трех межмолекулярных водородных связей $C-H \cdots O$.

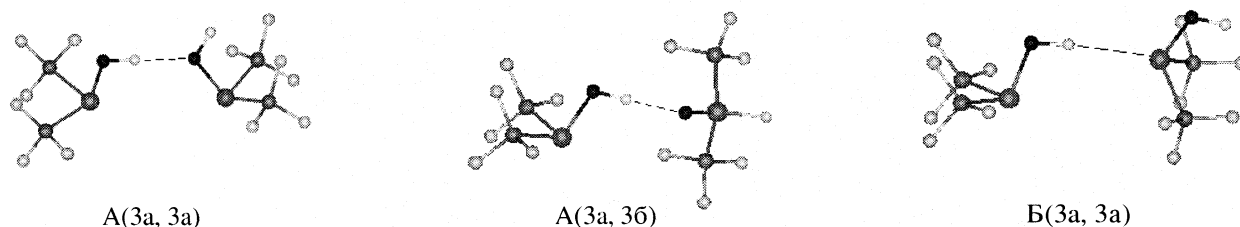


Рис. 4. Структуры и основные характеристики димеров 3а с одной водородной связью: $R(\text{OH}) = 0.984$ (А(3а,3а)), 0.992 (А(3а,3б)), 0.984 \AA (Б(3а,3а)); $R(\text{O}\cdots\text{H}) = 1.853$ (А(3а,3а)), 1.750 \AA (А(3а,3б)); $R(\text{P}\cdots\text{H}) = 2.456 \text{ \AA}$ (Б(3а,3а)); $\Delta E_b = 4.72$ (А(3а,3а)), 8.11 (А(3а,3б)), 2.50 ккал/моль (Б(3а,3а)).

Димеры 3 с одной и двумя водородными связями О–Н \cdots О и/или О–Н \cdots Р

Димеры 3 с одной водородной связью О–Н \cdots О или О–Н \cdots Р

Две молекулы кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{POH}$ (3а) образуют наиболее прочный линейный димер А(3а,3а) (рис. 4) с водородной связью О–Н \cdots О в том случае, когда одна из них находится в *транс*-, а другая – в *цис*-конформации. Плоскость симметрии отсутствует, торсионный угол Р–О \cdots О–Р составляет 67.5° . Водородная связь в нем менее прочная ($\Delta E_b = 4.72$ ккал/моль), чем в димере А(2а,2а), как этого и следовало ожидать на основании результатов по строению и прочности ассоциатов 3а с молекулой воды, описанных нами в предыдущей статье [15].

Как и для 2а наиболее прочная водородная связь с линейным фрагментом О–Н \cdots О возникает при ассоциации молекул кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{POH}$ (3а) и оксида $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (3б) ($\Delta E_b = 8.11$ ккал/моль), что приводит к образованию димера А(3а,3б) (рис. 4). Слабая линейная водородная связь О–Н \cdots Р ($\Delta E_b = 2.50$ ккал/моль) возникает при образовании димера Б(3а,3а), строение которого сходно с таковым Б(2а,2а). Во всех трех димерах 3 связь О–Н удлиняется на 0.01 – 0.02 \AA , положительный заряд (по Хиршфельду [19]) на атоме водорода уменьшается на 0.07 – $0.08e$ по сравнению с мономером. Вследствие электроноакцепторных свойств CF_3 -групп прочность водородных связей в димерах 3 оказывается на 2 – 3 ккал/моль меньше, чем в димерах 2.

Димеры 3 с двумя водородными связями О–Н \cdots О и/или О–Н \cdots Р

Трифторметильные производные ГФС 3а и 3б образуют димеры В(3а,3а) с двумя водородными связями О–Н \cdots Р и Г(3б,3б), существенный вклад в образование которого дает также диполь-дипольное взаимодействие антипараллельно расположенных полярных групп Р \rightarrow О (рис. 5). В димере В(3а,3а) оба фрагмента Р–О–Н лежат в одной плоскости.

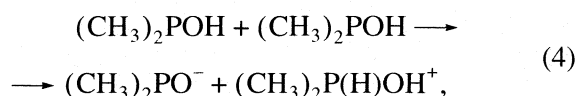
Строение димера оксида 3б

Оксид 3б также образует димерный ассоциат Г(3б,3б), в котором поляризованные связи Р \rightarrow О двух молекул (дипольные моменты 2.35 D) расположены антипараллельно и сближены на расстояние 3 \AA за счет мощного диполь-дипольного взаимодействия. При этом не возникает водородных связей типа Р–Н \cdots О, расстояния Н \cdots О увеличиваются до 2.523 \AA , а углы Р–Н \cdots О составляют 94° , что неблагоприятно для взаимодействий этого типа (величины E_b для В(3а,3а) и Г(3б,3б) равны 6.36 и 4.04 ккал/моль соответственно). АИМ-анализ по Бейдеру подтверждает этот вывод, поскольку в этом случае критические точки, соответствующие связывающим взаимодействиям Р–Н \cdots О, отсутствуют.

Механизмы таутомерных превращений ГФС в неполярных средах

Перенос протона в димере Б(2а,2а)

Перенос протона в димере Б(2а,2а) по цепочке связей Р–О–Н \cdots Р



приводящий к образованию ионной пары ИП(2а,2а) (рис. 6), принципиально мог бы выступать как одна

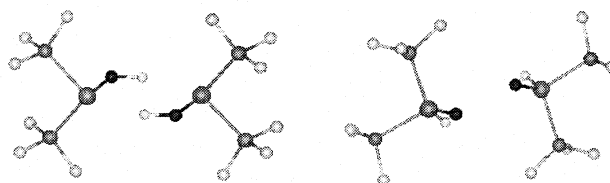


Рис. 5. Структуры и некоторые параметры димеров кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{POH}$ В(3а,3а) и оксида $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ Г(3б,3б).
 $R(\text{P}-\text{O}) = 1.655 \text{ \AA}$
 $R(\text{P}\cdots\text{H}) = 2.501 \text{ \AA}$
 $R(\text{O}-\text{H}) = 0.986 \text{ \AA}$
 $R(\text{O}\cdots\text{H}) = 2.523 \text{ \AA}$
 $R(\text{PH}) = 1.423 \text{ \AA}$
 $R(\text{O}=\text{P}) = 1.505 \text{ \AA}$

Рис. 5. Структуры и некоторые параметры димеров кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{POH}$ В(3а,3а) и оксида $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ Г(3б,3б).

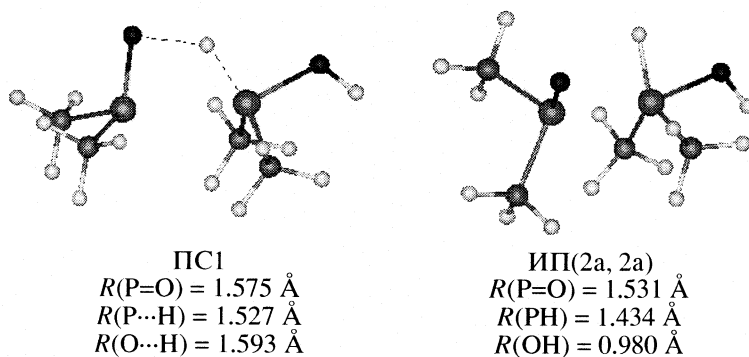


Рис. 6. Структуры и некоторые параметры PC1 и ИП(2а,2а) при переносе протона в димере Б(2а,2а).

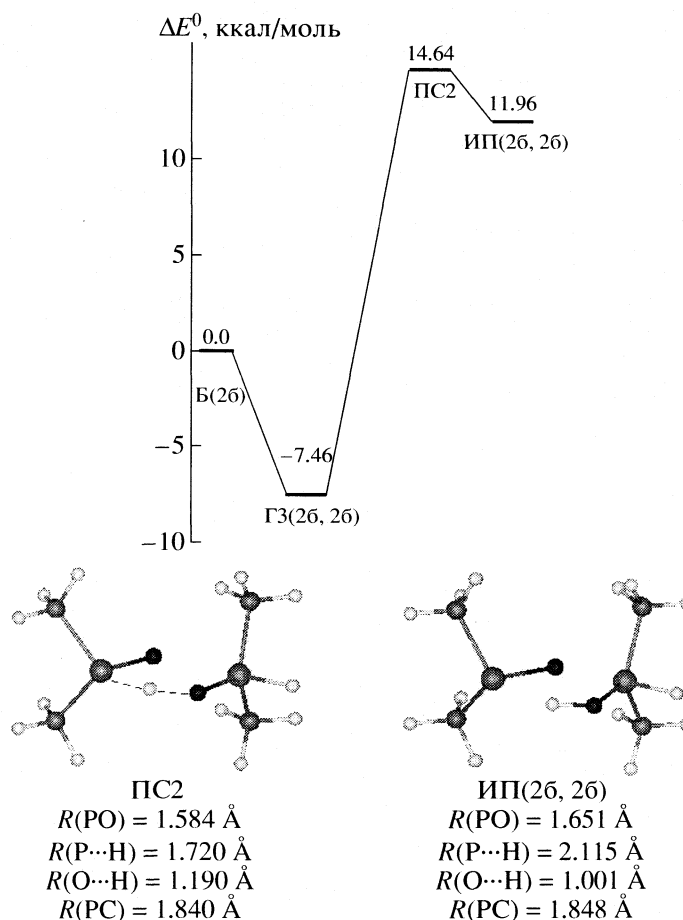


Рис. 7. Геометрические параметры переходного состояния PC2 и ионной пары ИП(26,26), а также диаграмма энергий для перегруппировки димера ГЗ(26,26) с переносом одного атома водорода.

из стадий таутомерного превращения (2). Такой перенос, по данным расчета, протекает через переходное состояние PC1 (рис. 6).

Энергии переходного состояния PC1 и ионной пары ИП(2а,2а) относительно двух разделенных

молекул кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{PONH} - \Delta E_1^\ddagger$ и ΔE_1 равны 18.74 и 13.81 ккал/моль соответственно. Полученный результат показывает, что образующаяся в результате такого переноса ИП(2а,2а) лежит слишком высоко по энергии, и образование таких

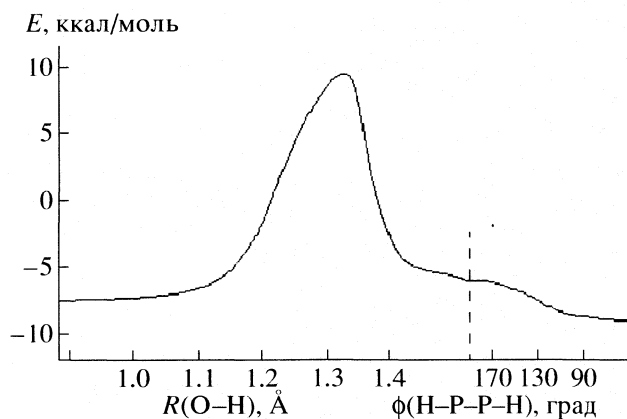
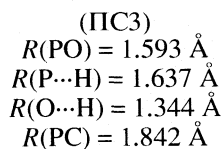
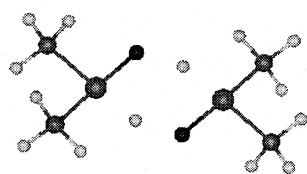


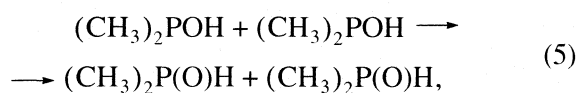
Рис. 8. Координата реакции для синхронного переноса двух атомов водорода при перегруппировке димера диметилфосфинистой кислоты В(2а,2а) в димер диметилфосфиноксида Г2(2б,2б) и некоторые характеристики ПС3.

ионных интермедиатов в процессе таутомерного перехода маловероятно, хотя активационный барьер процесса невысок.

Перенос одного атома водорода в димере диметилфосфиноксида Г3(2б,2б) по цепочке атомов $\text{P}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ приводит через переходное состояние ПС2 к ионной паре ИП(2б,2б), несколько отличной от ИП(2а,2а) по взаимной ориентации противоионов в ней (рис. 7). На начальном этапе происходит переориентация молекул оксида, приводящая к планарному фрагменту $\text{O}\text{--}\text{P}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}\text{--}\text{P}$.

Перегруппировка димера диметилфосфинистой кислоты В(2а,2а) с синхронным переносом двух протонов

Координата реакции для перегруппировки симметричного димера диметилфосфинистой кислоты В(2а,2а), протекающей с синхронным переносом обоих протонов в цепочках водородных связей $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{P}$



представлена на рис. 8.

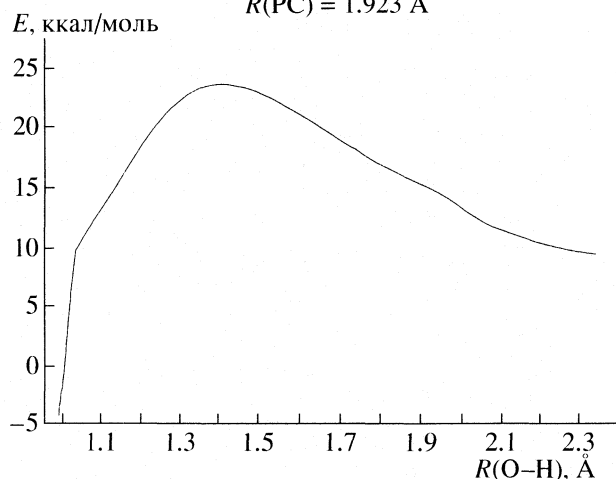
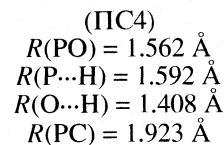
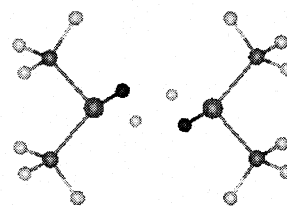


Рис. 9. Координата реакции для синхронного переноса двух протонов в димере бис(трифторметил)фосфинистой кислоты В(3а,3а) и некоторые характеристики переходного состояния ПС4.

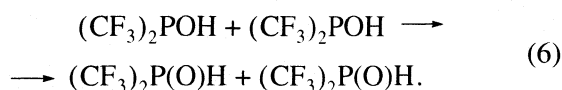
Она отчетливо распадается на две ветви. Сначала симметричное переходное состояние ПС3 достигается при плавном возрастании энергии при увеличении межатомного расстояния $R(\text{O}\text{--}\text{H})$ от 0.995 \AA в В(2а,2а) до 1.344 \AA в ПС3. Отметим, что на этом участке реакционного пути и в переходном состоянии сохраняется копланарность фрагментов $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}$.

Траектория спуска из ПС3 имеет интересную особенность. На начальном участке спуска копланарность фрагментов $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}$ сохраняется, и энергия плавно уменьшается вплоть до того момента, когда межатомные расстояния $\text{P}\cdots\text{H}$ уменьшаются до 1.431 \AA . Межатомные расстояния $\text{O}\text{--}\text{H}$ при этом увеличиваются до 2.453 \AA . В этой точке в гессiane системы появляется мнимая частота, соответствующая изменению двугранного угла $\text{H}\text{--}\text{P}\cdots\text{P}\text{--}\text{H}$. Дальнейший спуск происходит за счет уменьшения этого угла от 180° до 71° при практически неизменном расстоянии $\text{P}\cdots\text{H}$. Молекулы оксида разворачиваются относительно друг друга вокруг связей $\text{P}=\text{O}$, возникают две водородные связи $\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}$ между фосфорильными атомами кислорода и атомами водорода метильных групп, и образуется димер Г2(2б,2б), уже описанный нами выше. Высота

активационного барьера на пути такой бимолекулярной перегруппировки кислоты в оксид составляет $\Delta E^\ddagger = 4.84$ ккал/моль, что на порядок меньше высоты барьера для мономолекулярного переноса атома водорода [9]. Таким образом, расчет однозначно показывает, что синхронный перенос двух протонов в димере диметилфосфинистой кислоты В(2а,2а) осуществляется очень легко, что и объясняет протекание таутомерного перехода (2) в мягких условиях в отсутствие молекул-переносчиков.

*Перегруппировка димера
бис(трифторметил)фосфинистой кислоты
В(3а,3а) с синхронным переносом двух протонов*

Перегруппировка димера бис(трифторметил)фосфинистой кислоты В(3а,3а) в димер бис(трифторметил)фосфиноксида В(3б,3б)



исследована нами аналогично.

Координата реакции для этой перегруппировки, также протекающей с синхронным переносом обоих протонов в цепочках водородных связей Р–О–Н…Р, представлена на рис. 9. Он адекватно описывается только изменением межатомных расстояний в цепочках Р–О–Н…Р.

Плоскость симметрии, в которой лежат фрагменты Р–О–Н…Р, сохраняется вдоль всего реакционного пути, и в этом случае не наблюдается особенности, отмеченной для перегруппировки (5), связанной с разворотом молекул, поскольку симметричному димеру В(3б,3б) соответствует отчетливый минимум ППЭ.

Как отмечалось выше, в димерном ассоциате В(3б,3б) не возникает водородных связей Р–Н…О, но имеет место сильное диполь-дипольное взаимодействие между молекулами 3б в нем. Достаточно низкий активационный барьер процесса (5.41 ккал/моль) показывает, что и в этом случае таутомерные переходы между 3а и 3б могут осуществляться в мягких условиях в отсутствие молекул-переносчиков, что соответствует экспериментальным данным.

Таким образом, проведенный нами теоретический анализ показал, что в инертных неполярных растворителях гидрофосфорильные соединения с разными радикалами при атоме фосфора могут образовывать достаточно прочные димерные ассоциаты различных типов за счет водородных связей типа О–Н…О, О–Н…Р и С–Н…О. Проч-

ность таких водородных связей выше для ГФС с донорными заместителями при фосфоре. Связь Р–Н в ГФС обоих типов неполярна и не участвует в образовании водородных связей. При наличии сильно электроноакцепторных групп в молекуле ($\text{R} = \text{CF}_3$) дизамещенные фосфиноксиды образуют димерные ассоциаты симметричного строения за счет мощного диполь-дипольного взаимодействия между молекулами входящих в их состав мономеров.

Мы показали, что в димерах ГФС синхронный перенос двух атомов водорода осуществляется через симметричные шестичленные плоские переходные состояния с низкими активационными барьерами, что и обуславливает возможность наблюдаемого экспериментально осуществления таутомерных переходов между формами фосфинистой кислоты и фосфиноксида в неполярных средах в мягких условиях в отсутствие других молекул-переносчиков протона. Таким образом, вопрос о механизме этого важного для химии ГФС процесса можно считать разрешенным. Он в целом весьма сходен с механизмом протонного переноса в димерах карбоновых кислот. В рамках использованного в этой работе подхода мы не изучали роль туннелирования в этих системах, что будет предметом наших исследований в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Griffiths J.E., Burg A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 1507.
2. Magnelly D.D., Tesi G., Lowe J.U., McQuiston W.E. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 3. P. 457.
3. Pietro W.J., Hehre W.J. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 3594.
4. Guthrie J.P. // Can. J. Chem. 1979. V. 57. P. 236.
5. Hoge B., Neufeind S., Hettel S., Wiebe W., Thosen C. // J. Organometallic Chem. 2005. V. 690. P. 2382.
6. Kwiatkowski J.S., Leszczynski J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 6636.
7. Chesnut D.B. // Heteroat. Chem. 1983. V. 11. P. 73.
8. Wesolowski S.S., Brinkmann N.R., Valeev E.F. et al. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 112.
9. Mamaev V.M., Prisyajnik A.V., Babin Y.V. et al. // Mendeleev Communications. 1999. № 6. P. 240.
10. Mamaev V.M., Babin Y.V., Prisyajnik A.V., Logutenko L.S. // Ibid. 2000. № 6. P. 230.
11. Нифантьев Э.Е., Завалишина А.И., Сорокина С.Ф., Борисенко А.А. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 471.
12. Овчинников В.В., Черезов С.В., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н. // Там же. 1984. Т. 54. Вып. 5. С. 1021.
13. Мамедов С.А., Алиев Ф.Ю., Караева О.В. // Там же. 1990. Т. 60. Вып. 5. С. 1183.
14. Sola M., Toro-Labbe A. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 8847.

15. Бабин Ю.В., Устынюк Ю.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 11.
16. Brinkmann N.R., Tschumper G.S., Yan G., Shafer III H.F. // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 10208.
17. Нифантьев Э.Е. Химия гидрофосфорильных соединений. М.: Наука, 1983. 263 с.
18. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. P. 804.
19. Hirshfeld F.L. // Theoret. Chim. Acta. (Berl.). 1977. V. 44. P. 129.
20. Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001. 532 с.
21. Steiner T. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. B. 41. S. 48.
22. Desiraju G.R. // Acc. Chem. Res. 1996. V. 29. P. 441.
23. Steiner T., Maas J., Lutz B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1997. P. 1287.
24. Steiner T., Desiraju G.R. // Chem. Commun. 1998. P. 891.
25. Steiner T. // New J. Chem. 1998. P. 1099.
26. Gu Y., Kar T., Scheiner S. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 9411.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.6

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ БЫСТРОЙ РЕЛАКСАЦИИ
СОСУЩЕСТВУЮЩИХ СФЕРИЧЕСКИХ
И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ

© 2008 г. А. К. Щёкин, Ф. М. Куни, А. П. Гринин, А. И. Русанов

Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
E-mail: akshch@list.ru

Поступила в редакцию 03.10.2006 г.

Построено кинетическое описание быстрой релаксации сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл. На основе решения линеаризованного кинетического уравнения агрегации совместно с уравнением материального баланса при концентрациях поверхностно-активного вещества (ПАВ) выше второй критической концентрации мицеллообразования в аналитическом виде найден полный спектр характерных времен относительно быстрого установления отдельных квазиравновесий мономеров ПАВ, сферических и цилиндрических мицелл. Проведено сравнение с ранее полученными результатами исследования кинетики быстрой релаксации в растворах ПАВ, в которых отсутствуют цилиндрические или сферические мицеллы.

На стадии быстрой релаксации мицеллярного раствора происходит установление отдельных квазиравновесий мономеров поверхностно-активного вещества (ПАВ) и мицелл. Переход от отдельных квазиравновесий к единому конечному агрегативному равновесию мицеллярного раствора происходит далее на стадии медленной релаксации. Характерные времена быстрой релаксации при концентрациях ПАВ выше первой критической концентрации мицеллообразования ($ККМ_1$), но ниже второй критической концентрации мицеллообразования ($ККМ_2$), когда основная доля ПАВ находится в сферических мицеллах, были ранее теоретически описаны в [1–3]. Эти времена могут быть и экспериментально измерены по спектру поглощения ультразвука в мицеллярных растворах [4, 5]. При концентрациях ПАВ выше $ККМ_2$ основное количество ПАВ собирается в сферических и цилиндрических мицеллах, причем доля ПАВ в цилиндрических мицеллах быстро растет с ростом брутто-концентрации. Соответственно выше $ККМ_2$ уже необходимо учитывать взаимное влияние агрегатов разного размера и формы на релаксацию в материально изолированном растворе. Это влияние описывается кинетическим уравнением агрегации совместно с уравнением баланса ПАВ. Кинетика медленного установления конечного равновесного распределения одновременно сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл по размерам была исследована в [6–9].

Цель данной работы – построение кинетического описания быстрой релаксации сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл. На

основе решения линеаризованного кинетического уравнения агрегации совместно с уравнением материального баланса при концентрациях ПАВ выше $ККМ_2$ будет найден полный спектр характерных времен относительно быстрого установления отдельных квазиравновесий мономеров ПАВ, сферических и цилиндрических мицелл. Будет проведено сравнение с результатами [1–3] и с характеристиками кинетики быстрой релаксации в растворах ПАВ, в которых отсутствуют сферические мицеллы [10].

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ БЫСТРОЙ
РЕЛАКСАЦИИ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИЯХ
ПАВ ВЫШЕ $ККМ_2$

За основу возьмем подход, развитый в [2] для сферических мицелл и в [10] для цилиндрических мицелл. Рассмотрим раствор неионного ПАВ в полярном растворителе, в котором присутствуют мономеры и молекулярные агрегаты ПАВ с разными числами агрегации, в том числе сферические и цилиндрические мицеллы. Обозначим число агрегации через n , а концентрации молекулярных агрегатов с числом агрегации n – через c_n . Соответственно c_1 дает концентрацию мономеров. Брутто-концентрацию ПАВ будем обозначать через c , а полные концентрации сферических и цилиндрических мицелл – через c_m и g . Предполагаем, что значение c хотя бы в 2 раза (но не более, чем на два порядка) выше $ККМ_2$. Обозначим через W_n выраженную в тепловых единицах kT (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура) минимальную работу образования молекулярного агрегата с числом аг-

регации n , которую для краткости будем называть работой агрегации. Введем величины $W_c^{(1)} \equiv W_n|_{n=n_c^{(1)}}$, $W_s^{(1)} \equiv W_n|_{n=n_s^{(1)}}$, $W_c^{(2)} \equiv W_n|_{n=n_c^{(2)}}$, $W^0 \equiv W_n|_{n=n_0}$.

Значение $W_c^{(1)}$ работы агрегации в точке $n = n_c^{(1)}$ ее первого максимума на оси чисел агрегации задает высоту активационного барьера для образования сферических мицелл. Значение $W_s^{(1)}$ работы агрегации в точке $n = n_s^{(1)}$ ее первого минимума характеризует глубину потенциальной ямы, в которой накапливаются сферические мицеллы. Как показано в [2, 3], фактически это накопление происходит внутри области $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \leq n \leq n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ на оси чисел агрегации, где $n_s^{(1)}$ – полуширина на оси переменной n первой потенциальной ямы работы агрегации. В этой области для работы агрегации при выполнении сильного неравенства $\Delta n_s^{(1)}/n_s^{(1)} \ll 1$ справедлива квадратичная аппроксимация

$$W_n = W_s^{(1)} + [(n - n_s^{(1)})/\Delta n_s^{(1)}]^2 \quad (1)$$

$$(n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \leq n \leq n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}).$$

Разность $W_c^{(2)} - W_s^{(1)}$ значения $W_c^{(2)}$ работы агрегации в точке $n = n_c^{(2)}$ ее второго максимума и значения $W_s^{(1)}$ определяет высоту активационного барьера для образования цилиндрических мицелл. Значение W^0 работы агрегации берется на левой границе области $n \geq n_0$ чисел агрегации, где ядро мицеллы представляет собой вытянутое цилиндрическое тело с одинаковыми окончаниями в виде полусфер или почти полусфер. Поскольку этим полусферическим окончаниям соответствует предельная упаковка гидрофобных частей мономеров ПАВ в сферический молекулярный агрегат, то добавление мономеров в такую мицеллу не приводит к перестройке ее концов, а только увеличивает длину ее цилиндрической части. Как следствие, площадь поверхности, объем и работа агрегации цилиндрической мицеллы линейно связаны с числом агрегации n при $n \geq n_0$. Запишем поэтому

$$W_n = W^0 + (n - n_0)/(n_* - n_0) \quad (n \geq n_0), \quad (2)$$

где n_* – среднее число агрегации цилиндрических мицелл [11]. Очевидно, $n_c^{(1)} < n_s^{(1)}$ и $n_s^{(1)} < n_c^{(2)} < n_0 < n_*$. Примем оценки $n_s^{(1)} \sim 10^2$, $n_0 \sim 3 \times 10^2$, $\Delta n_s^{(1)} \sim 10$ [11]. Предполагая брутто-концентрацию ПАВ хотя бы в 2 раза (но не более, чем на два по-

рядка) выше ККМ₂, имеем $n_* \sim 10^3 - 10^4$ [11], так что $n_* \gg n_0$.

При квазиравновесии сферических мицелл в области чисел агрегации $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \leq n \leq n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и при квазиравновесии цилиндрических мицелл в области чисел агрегации $n > n_0$ для концентраций сферических и цилиндрических мицелл будет по принципу Больцмана по отдельности справедливо: $c_n = c_s^{(1)} \exp[-(W_n - W_s^{(1)})]$ и $c_n = c^0 \exp[-(W_n - W^0)]$, где $c_s^{(1)} \equiv c_n|_{n=n_s^{(1)}}$ и $c_0 \equiv c_n|_{n=n_0}$.

Согласно (1) и (2), эти квазиравновесные распределения могут быть представлены в виде:

$$c_n = \begin{cases} c_s^{(1)} \exp\{ -[(n - n_s^{(1)})/\Delta n_s^{(1)}]^2 \}, & (n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \leq n \leq n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}), \\ c^0 \exp[-(n - n_0)/(n_* - n_0)] & (n > n_0). \end{cases} \quad (3)$$

Очевидно, величина $n_* - n_0$ определяет ширину распределения c_n по числам агрегации при $n > n_0$. При $n_* \gg n_0$ эта ширина практически совпадает со средним числом агрегации n_* цилиндрических мицелл.

Изменения концентраций сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл на временах установления квазиравновесных распределений (3) описываются общим кинетическим уравнением агрегации [2, 10]:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n} \left[j_n^+ \hat{c}_n \left(\frac{j_n^+ c_n}{j_n^+ \hat{c}_n} - \frac{c_{n+1}}{\hat{c}_{n+1}} \right) \right]. \quad (4)$$

Символом \hat{c}_n помечаем сверху величины в состояниях квазиравновесия, которые, как покажем ниже, устанавливаются в областях $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \leq n \leq n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и $n > n_0$ по окончании быстрой релаксации сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл. Коэффициент j_n^+ определяется как число мономеров ПАВ, поглощаемых из раствора за единицу времени агрегатом из n молекул. Величина под знаком производной $\partial/\partial n$ в (4) представляет поток молекулярных агрегатов в пространстве чисел агрегации. Из уравнения (4) видно, что распределение \hat{c}_n обращает этот поток в нуль и поэтому является не зависящим от времени решением уравнения (4), удовлетворяющим соотношениям детального баланса переходов агрегатов в областях $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \leq n \leq n_s^{(1)} +$

$+\Delta n_s^{(1)}$ и $n > n_0$. Величина j_n^+ пропорциональна концентрации мономеров ПАВ c_1 и площади поверхности мицеллы. При $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и при $\Delta n_s^{(1)}/n_s^{(1)} \ll 1$ зависимость j_n^+ от n для сферических мицелл вообще можно пренебречь и с высокой точностью положить $j_n^+ = j_s^+$, где $j_s^+ \equiv j_n^+|_{n=n_s^{(1)}}$. При $n > n_0$ площадь поверхности цилиндрической мицеллы, согласно изложенному выше, пропорциональна числу агрегации n . Имеем в итоге

$$j_n^+ = \begin{cases} j_s^+ \frac{c_1}{\bar{c}_1} & (\bar{n}_s^{(1)} - \Delta \bar{n}_s^{(1)} \lesssim n \lesssim \bar{n}_s^{(1)} + \Delta \bar{n}_s^{(1)}), \\ j_{n_*}^+ \frac{c_1}{\bar{c}_1} \frac{n}{\bar{n}_*} & (n > n_0). \end{cases} \quad (5)$$

Обозначим через

$$\xi_n = (c_n - \bar{c}_n)/\bar{c}_n \quad (6)$$

относительное отклонение текущей концентрации c_n от квазиравновесной концентрации \bar{c}_n . Предполагая, что исследуемая быстрая релаксация осуществляется посредством испускания и поглощения мономеров в основном сферическими мицеллами в области $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и цилиндрическими мицеллами в области $n > n_0$, будем в (6) иметь в виду только эти мицеллы и мономеры при $n = 1$. Наряду с числом агрегации n будем использовать для описания сферических мицелл в занимаемой ими области $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ переменную

$$r \equiv (n - \bar{n}_s^{(1)})/\Delta \bar{n}_s^{(1)}, \quad (7)$$

а для описания цилиндрических мицелл в занимаемой ими области $n > n_0$ – переменную

$$s \equiv (n - n_0)/(\bar{n}_* - n_0). \quad (8)$$

Переменная r изменяется в интервале $-1 \lesssim r \lesssim 1$, а переменная s – в интервале $0 < s < \infty$. Помечая величины c_n , $c_s^{(1)}$, $n_s^{(1)}$, $\Delta n_s^{(1)}$, c^0 , n_* в квазиравновесных распределениях (3) символом $\bar{}$ сверху, учитывая (7), (8) и $\Delta \bar{n}_s^{(1)}/\bar{n}_s^{(1)} \ll 1$, получим с высокой точностью интегрированием по r и s для полных квазиравновесных концентраций \bar{c}_m и \bar{g} сферических и цилиндрических мицелл:

$$\bar{c}_m = \pi^{1/2} \Delta \bar{n}_s^{(1)} \bar{c}_s^{(1)}, \quad \bar{g} = \bar{c}^0 (\bar{n}_* - \bar{n}_0). \quad (9)$$

Квазиравновесные распределения (3) запишем при этом как

$$\bar{c}_n = \begin{cases} \frac{\bar{c}_m}{\pi^{1/2} \Delta \bar{n}_s^{(1)}} e^{-r^2} & (-1 \lesssim r \lesssim 1), \\ \frac{\bar{g}}{\bar{n}_* - n_0} e^{-s} & (0 < s < \infty). \end{cases} \quad (10)$$

Используя (6), представим текущие значения концентраций c_1 и c_n как

$$c_1(t) = \bar{c}_1 [1 + \xi_1(t)], \quad c_n(t) = \bar{c}_n [1 + \xi_n(t)]. \quad (11)$$

При приближении к квазиравновесию, устанавливающемуся по окончании быстрой релаксации мицелл, имеем $|\xi_1| \ll 1$, $|\xi_n| \ll 1$. Как раз в области малых отклонений $|\xi_1| \ll 1$, $|\xi_n| \ll 1$ процесс релаксации становится наиболее медленным, и характерные времена экспоненциального затухания практически совпадают с полными временами продолжительности быстрой релаксации. Поэтому будем пренебрегать произведением $\xi_1 \xi_n$ по сравнению с ξ_1 и ξ_n . Тогда, ввиду (11) и (5), кинетическое уравнение (4) на стадии быстрой релаксации может быть сведено к линейным кинетическим уравнениям для $\xi_n(t)$:

$$\begin{aligned} \bar{c}_n \frac{\partial \xi_n(t)}{\partial t} &= j_s^+ \frac{\partial}{\partial n} \left(\bar{c}_n \frac{\partial \xi_n(t)}{\partial n} \right) - \xi_1(t) j_s^+ \frac{\partial \bar{c}_n}{\partial n} \\ & \quad (n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}), \\ \bar{c}_n \frac{\partial \xi_n(t)}{\partial t} &= \frac{j_{n_*}^+}{\bar{n}_*} \frac{\partial}{\partial n} \left(n \bar{c}_n \frac{\partial \xi_n(t)}{\partial n} \right) - \xi_1(t) \frac{j_{n_*}^+}{\bar{n}_*} \frac{\partial}{\partial n} (n \bar{c}_n) \\ & \quad (n > n_0). \end{aligned} \quad (12)$$

Для определения текущей концентрации мономеров необходимо воспользоваться уравнением баланса ПАВ

$$c_1 = c - \sum_{n=2}^{\infty} n c_n,$$

в единице объема раствора. Подставляя соотношения (11) в это уравнение и учитывая, что в процессе быстрой релаксации брутто-концентрация c в материально изолированном растворе практически не меняется, находим

$$\bar{c}_1 \xi_1(t) = - \sum_{n=2}^{\infty} n \bar{c}_n \xi_n(t) \quad (n \geq n_0), \quad (13)$$

где второе из соотношений (11) распространено на все $n \geq 2$.

РЕШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ БЫСТРОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Поскольку при $|r| > 1$ экспонента e^{-r^2} становится весьма малой, можем распространить область переменной r в (10) формально на интервал $-\infty < r < \infty$. Это позволяет искать решение уравнений (12) в виде разложений

$$\xi_n(t) = \begin{cases} \sum_{i=0}^{\infty} m_i(t) H_i(r) \\ (\hat{n}_s^{(1)} - \Delta \hat{n}_s^{(1)} \leq n \leq \hat{n}_s^{(1)} + \Delta \hat{n}_s^{(1)}), \\ \sum_{i=0}^{\infty} q_i(t) L_i(s) \quad (n > n_0) \end{cases} \quad (14)$$

по полной системе полиномов Эрмита $H_i(r)$ и Лагерра $L_i(s)$, где $m_i(t)$ и $q_i(t)$ – не зависящие от r и s моды разложений, являющиеся искомыми функциями времени t . Моды $m_i(t)$ относятся к сферическим мицеллам, а моды $q_i(t)$ – к цилиндрическим мицеллам. Для полиномов Эрмита и Лагерра имеют место следующие соотношения:

$$\frac{d^2 H_i(r)}{dr^2} - 2r \frac{dH_i(r)}{dr} + 2i H_i(r) = 0 \quad (-\infty < r < \infty),$$

$$H_0 = 1, \quad H_1(r) = 2r, \quad (15)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-r^2} H_i(r) H_k(r) dr = \begin{cases} 0 & (k \neq i), \\ 2^i i! \pi^{1/2} & (k = i), \end{cases}$$

$$s \frac{d^2 L_i(s)}{ds^2} + (1-s) \frac{dL_i(s)}{ds} + i L_i(s) = 0 \quad (0 < s < \infty),$$

$$L_0 = 1, \quad L_1(s) = 1 - s, \quad (16)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-s} L_i(s) L_k(s) ds = \begin{cases} 0 & (k \neq i), \\ (i!)^2 & (k = i). \end{cases}$$

Интегралы по r и s в (15) и (16) представляют собой скалярные произведения полиномов Эрмита и соответственно полиномов Лагерра, а сами значения интегралов отражают известный факт ортогональности этих полиномов.

Положим $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$ в (14). Физическое объяснение этого будет дано в следующем разделе. Подставим (14) при $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$ в (13) и предположим, что основной вклад в сумму в правой части (13) вносят сферические мицеллы при $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \leq n \leq n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и цилиндрические мицеллы при $n > n_0$. Переходя в правой части (13) от суммирования по n к интегрированию по r и s с учетом (7), (8) и изложенного в начале этого раз-

дела, получаем ввиду (10), второго, третьего и четвертого соотношений в (15) и (16):

$$\xi_1(t) = \frac{\hat{g}}{\hat{c}_1} (\hat{n}_* - n_0) q_1(t) - \frac{\hat{c}_m}{\hat{c}_1} \Delta \hat{n}_s^{(1)} m_1(t). \quad (17)$$

Подставим теперь (10), (14) и (17) в кинетические уравнения (12) и учтем (7), (8) и $m_0 = 0, q_0 = 0$. Получаем два уравнения

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{dm_m(t)}{dt} H_m(r) = \frac{\hat{J}_s^+}{(\Delta \hat{n}_s^{(1)})^2} \sum_{k=1}^{\infty} m_k(t) \times \left[\frac{d^2 H_k(r)}{dr^2} - 2r \frac{dH_k(r)}{dr} \right] + \quad (18)$$

$$+ \frac{\hat{J}_s^+}{\Delta \hat{n}_s^{(1)}} \left[\frac{\hat{g}}{\hat{c}_1} (\hat{n}_* - n_0) q_1(t) - \frac{\hat{c}_m}{\hat{c}_1} \Delta \hat{n}_s^{(1)} m_1(t) \right] 2r,$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{dq_m(t)}{dt} L_m(s) = \frac{\hat{J}_n^+}{\hat{n}_* (\hat{n}_* - n_0)^2} \sum_{k=1}^{\infty} q_k(t) \times$$

$$\times \left[\left(s + \frac{n_0}{\hat{n}_* - n_0} \right) \frac{d^2 L_k(s)}{ds^2} + \left(1 - s - \frac{n_0}{\hat{n}_* - n_0} \right) \frac{dL_k(s)}{ds} \right] - \quad (19)$$

$$- \frac{\hat{J}_{n_*}^+}{\hat{n}_*} \left[\frac{\hat{g}}{\hat{c}_1} (\hat{n}_* - n_0) q_1(t) - \frac{\hat{c}_m}{\hat{c}_1} \Delta \hat{n}_s^{(1)} m_1(t) \right] \times \left(1 - s - \frac{n_0}{\hat{n}_* - n_0} \right).$$

Умножая скалярно обе части уравнения (18) на H_i ($i = 1, 2, \dots$) с учетом изложенного в начале этого раздела, а уравнения (19) – на L_i ($i = 1, 2, \dots$), используя (15) и (16), находим

$$\frac{dm_1(t)}{dt} = - \frac{2\hat{J}_s^+}{(\Delta \hat{n}_s^{(1)})^2} \left[1 + \frac{\hat{c}_m (\Delta \hat{n}_s^{(1)})^2}{2\hat{c}_1} \right] m_1(t) + \quad (20)$$

$$+ \frac{\hat{J}_s^+}{\Delta \hat{n}_s^{(1)}} \frac{\hat{g} \hat{n}_*}{\hat{c}_1} q_1(t),$$

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = - \frac{2i\hat{J}_s^+}{(\Delta \hat{n}_s^{(1)})^2} m_i(t) \quad (i = 2, 3, \dots), \quad (21)$$

$$\frac{dq_1(t)}{dt} = \frac{\hat{J}_{n_*}^+ \hat{c}_m \Delta \hat{n}_s^{(1)}}{\hat{n}_* \hat{c}_1} m_1(t) - \quad (22)$$

$$- \frac{\hat{J}_{n_*}^+}{\hat{n}_*^2} \left(1 + \frac{\hat{g} \hat{n}_*^2}{\hat{c}_1} \right) q_1(t),$$

$$\frac{dq_i(t)}{dt} = -\frac{j_{\bar{n}_*}^+}{\bar{n}_*^2} q_i(t) \quad (i = 2, 3, \dots). \quad (23)$$

Чтобы расцепить уравнения (22) и (23) для q_i с разными индексами i , мы пренебрегли, как видно из (19), вкладом в скалярные произведения, имеющими относительный порядок n_0/\bar{n}_* . Это отвечает тому, что мы рассматриваем растворы ПАВ с концентрациями, при которых $n_0/\bar{n}_* \ll 1$. Соответственно и в последнем слагаемом в правой части уравнения (20) множитель $\bar{n}_* - n_0$ заменен на \bar{n}_* .

Интегрируя (21) и (23), получаем

$$m_i(t) = m_i(0)e^{-t/\tau_{si}}, \quad q_i(t) = q_i(0)e^{-t/\tau_i} \quad (i = 2, 3, \dots), \quad (24)$$

где $m_i(0)$ и $q_i(0)$ – значения мод $m_i(t)$ и $q_i(t)$ ($i = 2, 3, \dots$) в начальный для быстрой релаксации момент времени $t = 0$. Характерные времена τ_{si} и τ_i даются равенствами

$$\tau_{si} = \frac{(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}{2j_s^+} \frac{1}{i} \quad (i = 2, 3, \dots), \quad (25)$$

$$\tau_i = \frac{\bar{n}_*^2}{j_{\bar{n}_*}^+} \frac{1}{i} \quad (i = 2, 3, \dots). \quad (26)$$

Перейдем теперь к решению уравнений (20) и (22), которые образуют замкнутую систему. Общее решение этой системы имеет вид:

$$\begin{aligned} m_1(t) &= A_1 e^{-t/\tau_{s1}} + A_2 e^{-t/\tau_1}, \\ q_1(t) &= B_1 e^{-t/\tau_{s1}} + B_2 e^{-t/\tau_1}. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь A_1 и A_2 – постоянные интегрирования, определяемые начальными отклонениями $m_1(0)$ и $q_1(0)$. Постоянные B_1 и B_2 связаны с A_1 и A_2 соотношениями

$$\frac{B_1}{A_1} = \frac{1}{\beta_{12}} \left(\frac{1}{\tau_{s1}} - \beta_{11} \right), \quad \frac{B_2}{A_2} = \frac{1}{\beta_{12}} \left(\frac{1}{\tau_1} - \beta_{11} \right), \quad (28)$$

а величины τ_{s1} и τ_1 даются равенствами

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{s1}} &= \frac{\beta_{11} + \beta_{22}}{2} + \left[\left(\frac{\beta_{11} - \beta_{22}}{2} \right)^2 + \beta_{12}\beta_{21} \right]^{1/2}, \\ \frac{1}{\tau_1} &= \frac{\beta_{11} + \beta_{22}}{2} - \left[\left(\frac{\beta_{11} - \beta_{22}}{2} \right)^2 + \beta_{12}\beta_{21} \right]^{1/2}, \end{aligned} \quad (29)$$

где β_{11} , β_{12} и β_{21} , β_{22} – взятые со знаком минус коэффициенты при $m_i(t)$ и $q_i(t)$ в правых частях уравнения (20) и соответственно уравнения (22). Раскрывая эти коэффициенты с помощью (20) и (22), учитывая равенства (25) и (26) при $i = 2$ для времен τ_{s2} и τ_2 , имеем

$$\beta_{11} \equiv \frac{\bar{c}_m(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}{4\tau_{s2}\bar{c}_1} \left[1 + \frac{2\bar{c}_1}{\bar{c}_m(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2} \right], \quad \beta_{12} \equiv -\frac{\bar{g}\bar{n}_*\Delta\bar{n}_s^{(1)}}{4\tau_{s2}\bar{c}_1}, \quad (30)$$

$$\beta_{21} \equiv -\frac{\bar{c}_m\bar{n}_*\Delta\bar{n}_s^{(1)}}{2\tau_2\bar{c}_1}, \quad \beta_{22} \equiv \frac{\bar{g}\bar{n}_*^2}{2\tau_2\bar{c}_1} \left(1 + \frac{c_1}{\bar{g}n_*^2} \right).$$

Поскольку по (30) произведение $\beta_{12}\beta_{21}$ – положительно (хотя $\beta_{12} < 0$ и $\beta_{21} < 0$), то из (29) видно, что величины τ_{s1} и τ_1 – вещественны, причем $\tau_{s1} > 0$. Убедимся, что справедливо также и $\tau_1 > 0$. Из (29) имеем

$$1/\tau_{s1}\tau_1 = \beta_{11}\beta_{22} - \beta_{12}\beta_{21}. \quad (31)$$

Используя (30) в (31), получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{s1}\tau_1} &= \frac{\bar{c}_m\bar{g}\bar{n}_*^2(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}{8\tau_{s2}\tau_2\bar{c}_1^2} \times \\ &\times \left\{ \left[1 + \frac{2\bar{c}_1}{\bar{c}_m(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2} \right] \left(1 + \frac{\bar{c}_1}{\bar{g}\bar{n}_*^2} \right) - 1 \right\}. \end{aligned} \quad (32)$$

Согласно (32), справедливо $\tau_{s1}\tau_1 > 0$. Поскольку $\tau_{s1} > 0$ (что было показано выше), то $\tau_1 > 0$. Неравенства $\tau_{s1} > 0$ и $\tau_1 > 0$ позволяют истолковывать величины τ_{s1} и τ_1 в (27) как времена релаксации.

В итоге соотношения (24) и (27) определяют все моды $m_i(t)$ и $q_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots$) в разложениях (14) при $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$, а соотношения (25), (26) и (29), (30) дают полный спектр времен релаксации различных мод в распределениях сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл при установлении квазиравновесных состояний. Согласно (11), (17) и (27) времена τ_{s1} и τ_1 определяют также и релаксацию концентрации мономеров ПАВ к ее квазиравновесному значению.

ИЕРАРХИЯ ВРЕМЕН БЫСТРОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Сравним полученные в предыдущем разделе времена релаксации различных мод распределений сферических и цилиндрических мицелл при установлении отдельных квазиравновесных состояний в областях $n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \lesssim n \lesssim n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}$ и $n > n_0$. Наибольшие из этих времен, очевидно, характеризуют продолжительность выхода к соответствующим квазиравновесиям. Из (25) и (26) следует, что имеют место неравенства

$$\tau_{s2} > \tau_{si}, \quad \tau_2 > \tau_i \quad (i = 3, 4, \dots). \quad (33)$$

При этом для отношения времен τ_{s2} и τ_2 имеем

$$\frac{\tau_{s2}}{\tau_2} = \frac{1}{2} \frac{j_{\bar{n}_*}^+ (\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}{j_s^+ \bar{n}_*^2}. \quad (34)$$

Пусть L – длина цилиндрической мицеллы, v_C и l_C – объем и длина в развернутом состоянии углеводородной цепи молекулы ПАВ. Обозначим через $A^{(s)}$ площадь поверхности сферической мицеллы, а через $A^{(c)}$ – площадь поверхности цилиндрической мицеллы. Имеем $A^{(s)} \approx 4\pi l_C^2$. При $\bar{n}_s^{(1)} < n_0 \ll \bar{n}_*$ имеем также $A^{(c)} \approx 2\pi l_C L$. С учетом изложенного в первом разделе о величинах $\hat{j}_{n_*}^+$ и \hat{j}_s^+ приравняем отношение $\hat{j}_{n_*}^+ / \hat{j}_s^+$ отношению $A^{(c)} / A^{(s)}$. Получим

$$\hat{j}_{n_*}^+ / \hat{j}_s^+ \approx L / 2l_C. \quad (35)$$

Далее имеем

$$\bar{n}_s^{(1)} v_C \approx 4\pi l_C^3 / 3, \quad \bar{n}_* v_C \approx \pi l_C^2 L, \quad (36)$$

где величины в правых частях аппроксимируют объем сферической мицеллы и (при $n_s^{(1)} < n_0 \ll \bar{n}_*$) объем цилиндрической мицеллы. Из (35) и (36) следует

$$\hat{j}_{n_*}^+ / \hat{j}_s^+ \approx 2\bar{n}_* / 3\bar{n}_s^{(1)}. \quad (37)$$

Подставляя (37) в (34) и учитывая обычное для сферических мицелл приближенное равенство $(\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2 \approx \bar{n}_s^{(1)}$, получим

$$\tau_{s2} / \tau_2 \approx 1 / 3\bar{n}_*. \quad (38)$$

Обратимся к рассмотрению первого из соотношений (29). При концентрациях ПАВ хотя бы в 2 раза (но не более, чем на два порядка) выше ККМ₂ имеем согласно [11] оценки

$$\bar{n}_* \sim 10^3 - 10^4, \quad \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_m} \sim \frac{\bar{c}_1}{\bar{g}} \sim 10, \quad (\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2 \sim 10^2. \quad (39)$$

С помощью (39) получим оценки

$$\frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_m (\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2} \sim 10^{-1}, \quad \frac{\bar{c}_1}{\bar{g} \bar{n}_*^2} \sim 10^{-5} - 10^{-7}, \quad (40)$$

позволяющие приближенно заменить на 1 множители в квадратных и круглых скобках в первом и четвертом из выражений (30). Используя затем эти выражения, учитывая (38), напишем

$$\frac{\beta_{22} \pm \beta_{11}}{2} \approx \frac{\bar{g} \bar{n}_*^2}{4\tau_2 \bar{c}_1} \left[1 \pm \frac{3\bar{c}_m (\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}{2\bar{g} \bar{n}_*} \right]. \quad (41)$$

Из (39) имеем оценку

$$\bar{c}_m (\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2 / \bar{g} \bar{n}_* \sim 10^{-1} - 10^{-2}, \quad (42)$$

позволяющую приближенно свести (41) к

$$\frac{\beta_{22} \pm \beta_{11}}{2} \approx \frac{\bar{g} \bar{n}_*^2}{4\tau_2 \bar{c}_1}. \quad (43)$$

Снова используя (30) и (38), напишем

$$\beta_{12} \beta_{21} \approx \frac{3\bar{g} \bar{n}_*^3 \bar{c}_m (\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}{8\tau_2 \bar{c}_1^2} \quad (44)$$

(оценки (40) при этом не требуются). Согласно (43) и (44), имеем

$$\left(\frac{\beta_{11} - \beta_{22}}{2} \right)^2 + \beta_{12} \beta_{21} \approx \frac{\bar{g}^2 \bar{n}_*^4}{16\tau_2^2 \bar{c}_1^2} \left[1 + 6 \frac{\bar{c}_m (\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2}{\bar{g} \bar{n}_*} \right]. \quad (45)$$

Из (45) с учетом оценки (42) получим приближенно

$$\left[\left(\frac{\beta_{11} - \beta_{22}}{2} \right)^2 + \beta_{12} \beta_{21} \right]^{1/2} \approx \frac{\bar{g} \bar{n}_*^2}{4\tau_2 \bar{c}_1}. \quad (46)$$

Используя (43) и (46) в первом из соотношений (29), находим

$$\tau_{s1} \approx \frac{2\bar{c}_1}{\bar{g} \bar{n}_*^2} \tau_2. \quad (47)$$

Вторая из оцениваемых в (40) величин ничтожно мала по сравнению с первой величиной, и поэтому ею можно пренебречь в (32). Из (32) при этом следует

$$\frac{1}{\tau_{s1} \tau_1} \approx \frac{\bar{g} \bar{n}_*^2}{4\tau_{s2} \tau_2 \bar{c}_1}. \quad (48)$$

Учитывая (47) в (48), получим

$$\tau_1 \approx 2\tau_{s2}. \quad (49)$$

В (29) второе соотношение отличается от первого соотношения тем, что в нем, благодаря знаку минус перед его вторым слагаемым, происходит сокращение главных вкладов. Указанное сокращение делает необходимым явный учет все более сложных поправочных вкладов при нахождении величины $1/\tau_1$ непосредственно по второму из соотношений (29). Это подчеркивает рациональность примененного выше приема, в котором вместо второго из соотношений (29) было использовано соотношение (32).

Перейдем к установлению дополняющей неравенства (33) иерархии временных масштабов. Из (38) и (47) получаем $\tau_{s2} / \tau_{s1} \approx \bar{g} \bar{n}_* / 6\bar{c}_1$. Замечая, что согласно первой и второй оценкам в (39) справедливо

$$\bar{g} \bar{n}_* / \bar{c}_1 \sim 10^2 - 10^3, \quad (50)$$

приходим к сильному неравенству

$$\tau_{s2} \gg \tau_{s1}. \quad (51)$$

Далее из (38) и (49) получаем $\tau_2/\tau_1 = 3\bar{n}_*/2$, что, ввиду первой оценки в (39) приводит к сильному неравенству

$$\tau_2 \gg \tau_1. \quad (52)$$

Наконец, непосредственно из (49) получаем неравенство

$$\tau_1 > \tau_{s2}. \quad (53)$$

Условия (51)–(53) образуют в своей совокупности цепочку неравенств:

$$\tau_2 \gg \tau_1 > \tau_{s2} \gg \tau_{s1}, \quad (54)$$

которая совместно с (33) выражает иерархию временных масштабов при релаксации к отдельным квазиравновесным распределениям сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл. Учтем, что моды $m_i(t)$ и $q_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots$) относятся соответственно к сферическим и цилиндрическим мицеллам. Из (24), (27), (33) и (54) тогда следует, что наибольшим из времен релаксации для распределения сферических мицелл является время τ_1 , а для распределения цилиндрических мицелл – время τ_2 .

Ввиду (25), (26) и (49), перепишем времена τ_1 и τ_2 как

$$\tau_1 = (\Delta\bar{n}_s^{(1)})^2/2J_s^+, \quad \tau_2 = \bar{n}_*^2/2J_{\bar{n}_*}^+. \quad (55)$$

Из (11), (14), (24), (27) ввиду (33) и (54) при соблюдении $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$ следуют равенства

$$c_n(t)|_{t \gg \tau_1} = \bar{c}_n, \quad (n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)} \leq n \leq n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}), \quad (56)$$

$$c_n(t)|_{t \gg \tau_2} = \bar{c}_n \quad (n > n_0).$$

Таким образом, не зависящее от времени t квазиравновесное распределение сферических мицелл действительно устанавливается за время τ_1 , а не зависящее от времени t квазиравновесное распределение цилиндрических мицелл – за существенно большее время τ_2 . Следовательно, времена τ_1 и τ_2 представляют собой характерные времена быстрой релаксации сосуществующих сферических и цилиндрических мицелл к их агрегативным квазиравновесиям. При этом ввиду (11), (17), (27) и (54), справедливо

$$c_1(t)|_{t \gg \tau_1} = \bar{c}_1, \quad (57)$$

т.е. концентрация c_1 мономеров ПАВ приближается к квазиравновесному значению \bar{c}_1 за время τ_1 .

Учитывая выражения

$$c_m = \int_{n_s^{(1)} - \Delta n_s^{(1)}}^{n_s^{(1)} + \Delta n_s^{(1)}} c_n dn, \quad g = \int_{n_0}^{\infty} c_n dn$$

для полных концентраций c_m и g сферических и цилиндрических мицелл в занимаемых ими областях чисел агрегации, используя (11), (7)–(10), (14) и соотношения для полиномов Эрмита и Лагерра (15) и (16), имеем соотношения $c_m(t) = \bar{c}_m(1 + m_0)$ и $g(t) = \bar{g}(1 + g_0)$. Из равенств $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$ тогда следуют равенства $c_m(t) = \bar{c}_m$ и $g(t) = \bar{g}$. Следовательно, использованные нами в предыдущем разделе предположения о соблюдении $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$ обеспечивают не только равенства (56) и (57), но и то, что полные концентрации сферических и цилиндрических мицелл при установлении их квазиравновесий остаются неизменными. Равенства $m_0 = 0$ и $q_0 = 0$, игравшие роль граничных условий при решении кинетических уравнений быстрой релаксации, можно тогда объяснить физически следующим. За времена быстрой релаксации еще не успевают проявиться прямые и обратные потоки молекулярных агрегатов через потенциальные горбы работы агрегации. Эти потоки только и способны изменить полные концентрации сферических и цилиндрических мицелл и проявляются за большие времена медленной релаксации мицеллярного раствора, вызывая постепенное установление единого конечного агрегативного равновесия [8].

То, что задаваемые в начальный момент времени $t = 0$ значения полных концентраций сферических и цилиндрических мицелл и, при материальной изолированности раствора, значение бруттоконцентрации ПАВ остаются неизменными по достижении квазиравновесий сферических и цилиндрических мицелл, позволяет по этим значениям однозначно найти величины \bar{c}_1 , $\bar{n}_s^{(1)}$, $\Delta\bar{n}_s^{(1)}$, \bar{c}_m , \bar{n}_* и \bar{g} , а с ними и сами квазиравновесные распределения (3) (или (10)).

Система уравнений (20)–(23) для мод быстрой релаксации и ее решения (24)–(30) могут быть применены и в случае отсутствия цилиндрических или сферических мицелл. В частности, если в (20) положить $\bar{g} = 0$, то уравнения (20) и (21) перейдут в уравнения для мод быстрой релаксации растворов со сферическими мицеллами [1–3] (уравнения (22) и (23) теряют при этом физический смысл). Если же в (22) положить $\bar{c}_m = 0$, то уравнения (22) и (23) перейдут в уравнения для мод быстрой релаксации растворов с цилиндрическими мицеллами [10] (уравнения (20) и (21) теряют при этом физический смысл). Это служит важным аргументом в пользу правильности предложенной кинетической теории.

Сравнивая формулы (55)–(57) с результатами работ [1–3] и [10], можем сделать следующие выводы. В отсутствие цилиндрических мицелл (но при сохранении оценки $\bar{c}_1/\bar{c}_m \sim 10$ в (39)) время быст-

рой релаксации сферических мицелл будет практически прежним, а время быстрой релаксации мономеров ПАВ будет меньше примерно в $\bar{c}_m (\Delta \bar{n}_s^{(1)})^2 / 2 \bar{c}_1 \sim 10$ раз. В отсутствие же сферических мицелл время быстрой релаксации цилиндрических мицелл будет практически прежним, а время быстрой релаксации мономеров ПАВ будет меньше примерно в $\bar{g} \bar{n}_* / 3 \bar{c}_1 \sim 10^2 - 10^3$ раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32134) и Программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 гг.)” (проект РНП 2.1.1.1712).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aniansson E.A.G., Wall S.N.* // *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. № 10. P. 1024.
2. *Куни Ф.М., Русанов А.И., Гринин А.П., Шекин А.К.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 6. С. 967.
3. *Куни Ф.М., Русанов А.И., Гринин А.П., Шекин А.К.* // *Коллоидн. журн.* 2001. Т. 63. № 6. С. 792.
4. *Telgmann T., Kaatze U.* // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 7758.
5. *Chertkov E.V., Saidov A.A., Khabibullaev P.K.* // *Colloids and Surfaces A.* 2000. V. 168. P. 185.
6. *Куни Ф.М., Шекин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // *Коллоидн. журн.* 2004. Т. 66. № 2. С. 204.
7. *Куни Ф.М., Шекин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Там же. 2005. Т. 67. № 1. С. 38.
8. *Куни Ф.М., Шекин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Там же. 2005. Т. 67. № 1. С. 47.
9. *Куни Ф.М., Шекин А.К., Русанов А.И., Гринин А.П.* // Там же. 2005. Т. 67. № 2. С. 173.
10. *Шекин А.К., Куни Ф.М., Гринин А.П., Русанов А.И.* // Там же. 2006. Т. 68. № 2. С. 277.
11. *Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Grinin A.P.* // *Langmuir.* 2006. V. 22. № 4. P. 1534.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544.5:001.572

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПИКА
ПО МЕТОДУ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ТАРЕЛОК**

© 2008 г. В. И. Дейнека

Белгородский государственный университет

E-mail: *deineka@bsu.edu.ru*

Поступила в редакцию 04.10.2006 г.

Исследована форма хроматографического пика и ее искажение в зависимости от эффективности хроматографической колонки, от нелинейности изотермы сорбции вещества и “внеколоночного” размывания. С использованием моделирования по методу теоретических тарелок сопоставлены эффективность, рассчитываемая из хроматограмм по различным формулам с заведомо известными (заданными) параметрами. Предложено эмпирическое уравнение, позволяющее получать результаты, согласованные с заданными параметрами.

“Идеальная” форма хроматографического пика соответствует гауссовому распределению концентрации сорбата в элюате во времени:

$$c(t) = c_{\max} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t_R - t}{\sigma}\right)^2\right], \quad (1)$$

где c_{\max} – концентрация сорбата в максимуме пика, σ – стандартное отклонение распределения, t_R – время удерживания сорбата [1]. Однако, как показывает анализ реальных хроматограмм, пики чаще всего асимметричны, причем в литературе признается довольно большое число экспериментальных факторов, приводящих к этому явлению [2]. По этой причине значительное внимание было уделено разработке и сопоставлению методов оценки асимметрии пиков [3]. В качестве параметра асимметрии в монографиях и справочниках обычно указывается отношение b/a , в котором a и b – отрезки (по мере удаления от точки старта), отсекаемые на прямой линии, параллельной базовой линии и расположенной на уровне 10% от высоты пика, границами пика и вертикальной линией, проведенной через максимум пика. Известны и другие способы выражения степени асимметрии пиков, одно из назначений которых – найти значение эффективности колонки по искаженному асимметрией пику. Например, для искаженных пиков наиболее часто используют уравнение [4]:

$$N = \frac{41.7(t_R/\Delta_{0.1})^2}{b/a + 1.25}, \quad (2)$$

где N – число теоретических тарелок (т.т.), $\Delta_{0.1}$ – ширина пика на 0.1 его высоты.

Правомочность использования различных математических моделей [5] для целей разложения неразделенных пиков на индивидуальные составляющие может быть проверена эксперименталь-

но. Но относительно формул для расчета эффективности хроматографических систем возникают вопросы. В [6] показано, что при более точном решении соответствующей задачи в методе теоретических тарелок эффективность хроматографических систем следует рассчитывать по формуле

$$N = 5.54 \frac{k}{k+1} \left(\frac{t_R}{\Delta_{0.5}}\right)^2, \quad (3)$$

а не по до сих пор повсеместно используемой формуле

$$N = 5.54 \left(\frac{t_R}{\Delta_{0.5}}\right)^2, \quad (4)$$

где $\Delta_{0.5}$ – ширина пика на половине высоты.

Цель настоящей работы – моделирование хроматографических пиков по методу теоретических колонок, и сопоставление результатов обработки пиков с заданной в модели эффективностью.

АЛГОРИТМ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования хроматографических процессов использовали алгоритм, во многом аналогичный изложенному ранее [7]:

– построение матрицы $2 \times m$, где m – заданная эффективность хроматографической колонки с изначально нулевыми значениями параметров ячеек; первая строка матрицы соответствовала содержанию вещества в подвижной фазе $N(mp)$, вторая строка – в стационарной фазе $N(sp)$;

– модификация матрицы: для i -го столбца j -го шага находили сумму

$$\Sigma_j^i N = N_{j-1}^{i-1}(mp) + N_{j-1}^i(sp);$$

– изменение элементов ячеек матрицы:
в условиях линейности изотермы:

$$N_j^i(sp) = \frac{k}{k+1} \Sigma_j^i N, \quad N_j^i(mp) = \frac{1}{k+1} \Sigma_j^i N,$$

где k – фактор удерживания сорбата;

в условиях нелинейной изотермы:

$$N_j^i(sp) = f_{sp}(\Sigma_j^i N), \quad N_j^i(mp) = f_{mp}(\Sigma_j^i N);$$

где $f_{sp}(\Sigma_j^i N)$ и $f_{mp}(\Sigma_j^i N)$ – закон перераспределения вещества между стационарной и подвижной фазами;

– нелинейная изотерма (рис. 1) задавалась уравнениями:

$$N_j^i(sp) = 0.85 \Sigma_j^i N - 0.02 (\Sigma_j^i N)^2,$$

$$N_j^i(mp) = 0.15 \Sigma_j^i N + 0.02 (\Sigma_j^i N)^2;$$

– модель хроматограммы: концентрация сорбата в элюате на j -ом шагу определялась как его содержание в последней ячейке первого ряда матрицы ($j-1$)-го шага;

– ввод пробы задавали указанием стартового значения суммы $\Sigma_j^i N$ в нулевой ячейке первой строки исходной матрицы; в данной работе не исследовалось влияние концентрационного профиля вводимой пробы на вид хроматограммы, поэтому на последующих шагах эту ячейку обнуляли;

– внеколоночное размывание моделировали добавлением еще одного ($N+1$ -го) столбца с распределением сорбата по формулам:

$$N_j^{N+1}(sp) = b N_j^N(mp) + (1-a) N_j^{N+1}(sp),$$

$$N_j^{N+1}(mp) = (1-b) N_j^N(mp) + a N_j^{N+1}(sp),$$

где a и b – коэффициенты.

В работе использовали различные стартовые значения $\Sigma_j^i N$ (1, 2, 4 и 8, см. пунктирные вертикальные линии на рис. 1), которые должны моделировать различную степень удаления стартовых условий от условий линейности изотермы (от прямой наклонной линии на рис. 1).

При моделировании внеколоночного размывания использовали предположение о том, что число молекул сорбата, попадающих в некоторую застойную зону из подвижной фазы, может быть учтено использованием постоянного коэффициента b ($b = 0.5$ в данной работе), а обратный процесс – переход вещества из застойной зоны – другим коэффициентом a (значения a варьировали в данной работе).

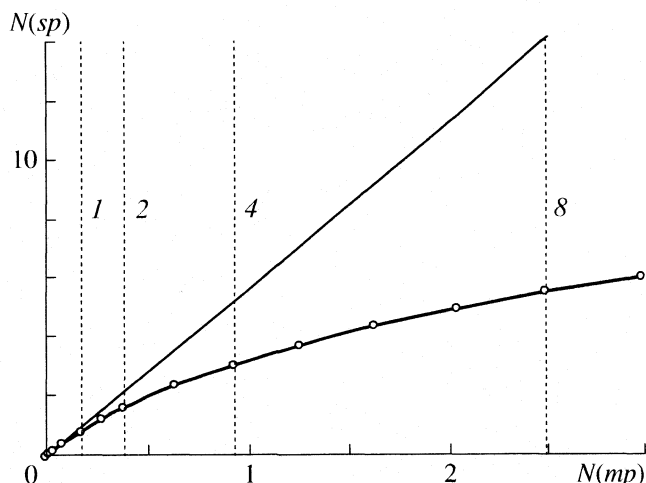


Рис. 1. Модельная изотерма сорбции сорбата. Пунктирные линии (1, 2, 4 и 8) проходят через точки стартовых условий с суммой $\Sigma_j^i N = 1, 2, 4$ и 8 соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В условиях линейности изотермы сорбции, как следует из данных, приведенных в табл. 1, асимметрия пика сохраняется даже при эффективности колонки в 4000 т.т. При этом, несмотря на эту асимметрию, расчет эффективности по уравнению (3) дает приемлемые результаты даже без поправок на асимметрию, в то время как уравнение (4) приводит к результатам, весьма далеким от параметров, заданных в модели. Отметим, что при уменьшении эффективности колонки фактор удерживания заметно уменьшается (рис. 2, предельный фактор удерживания в данном случае был равен 4).

При нелинейности изотермы получались несимметричные пики; асимметрия усиливалась при увеличении $\Sigma_j^i N$ (рис. 3, 4 и табл. 2). Расчет эффектив-

Таблица 1. Параметры пиков сорбата в условиях линейной изотермы

N	$N(4)$	$N(3)$	b/a	k
50	58	50	1.229	5.560
100	117	99	1.155	5.615
200	235	200	1.107	5.640
500	585	498	1.067	5.656
1000	1178	1001	1.047	5.662
2000	2346	1994	1.033	5.664
4000	4708	4001	1.023	5.665

Обозначения: N – заданная эффективность, $N(4)$ и $N(3)$ – эффективность, рассчитанная по формулам (4) и (3) соответственно (т.т.).

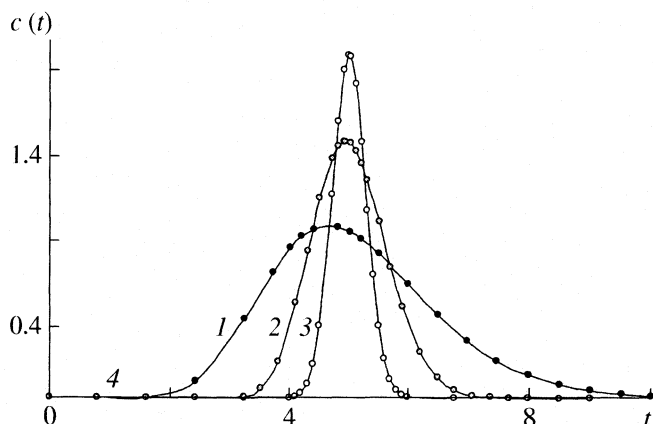


Рис. 2. Моделированные хроматограммы при различной заданной эффективности колонок: 1 – 10, 2 – 50, 3 – 250 т.т., 4 – метка мертвого объема (линейная изотерма сорбции сорбата).

ности по формулам (3) и (4) в данном случае приводит к почти одинаковым отклонениям от заданного параметра, правда абсолютные погрешности противоположны по знаку. Расчет по формуле (2) приводит к наибольшим погрешностям при вычислении эффективности систем. Это может свидетельствовать о том, что методология вычисления эффективности по модели экспоненциально модифицированного гауссиана (ЕМГ) содержит значительные систематические погрешности.

С ростом эффективности хроматографической колонки степень асимметрии быстро убывает, достигая мало изменяющихся величин при $N > 1000$ (рис. 4). Характер убывания численных значений степени асимметрии одинаков для всех исследованных стартовых условий. В работе [2] найдена подобная зависимость асимметрии пиков от длины

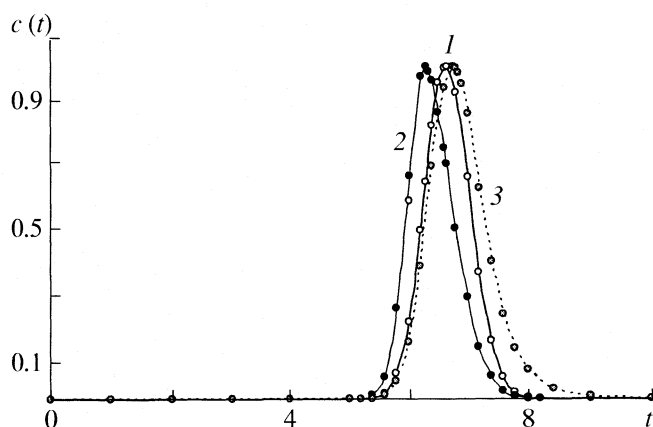


Рис. 3. Моделированные хроматограммы при различных стартовых условиях нелинейной изотермы сорбции. Эффективность 250 т.т., $\Sigma_j N = 1$ (1 и 3), 8 (2); 3 – дополнительное искажение за счет “внеколоночного” размывания.

колонки (пропорциональной числу теоретических тарелок) с использованием анализа центральных моментов различного порядка и соотношений между ними. Очевидно также, что только в случае линейной изотермы параметр асимметрии стремится к единице с ростом эффективности колонки.

С использованием базиса данных по параметрам пиков, рассчитанным при $\Sigma_j N = 0, 1, 2, 4$ и 8 и эффективности 100, 200, 500, 1000, 2000 и 4000 для каждого значения $\Sigma_j N$, методом наименьших квадратов была найдена эмпирическая поправка, которая позволяет получать значения эффективности, совпадающие в пределах погрешности не более 0.5% с заданными при компьютерном моделировании:

$$N = \frac{5.54}{f_{as}(b/a)k + 1} \left(\frac{t_R}{\Delta_{0.5}} \right)^2, \quad (5)$$

$$f_{as} \left(\frac{b}{a} \right) = 0.9725 + 0.1216 \frac{b}{a} - 0.0901 \left(\frac{b}{a} \right)^2. \quad (6)$$

К несимметричности пиков может приводить не только нелинейность изотермы. Предложенный в настоящей работе подход позволяет анализировать результат влияния любых факторов, приводящих к данному явлению. Например, можно допустить наличие неплотных контактов капилляров с колонкой, тогда в возникающие пустоты (или застойные места) будет попадать часть сорбата из подвижной фазы: в данной работе – с вероятностью (b) 0.5. А из этих пустот с довольно длинными (по сравнению с пустотами в сорбенте) каналами диффузия сорбата в подвижную фазу может потребовать больше времени, т.е. осуществляться с меньшей вероятностью (a), например, 0.05,

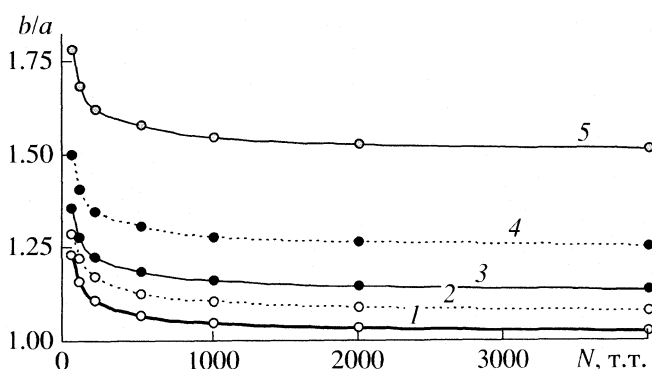


Рис. 4. Зависимости асимметрии пиков при заданной эффективности и заданном положении стартовой точки на изотерме сорбции $\Sigma_j N = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4), 8 (5).

0.025 и 0.01 – значениями, принятыми при моделировании в настоящей работе. Назовем такое размывание внеколоночным.

На рис. 3 результат внеколоночного размывания сопоставлен с искажением за счет нелинейности изотермы. Можно отметить, что в некоторых случаях рассмотренное внеколоночное размывание приводило даже к уменьшению фактора асимметрии; время удерживания сорбата при этом всегда увеличивалось (в то время как при смещении стартовой точки дальше от области линейности – уменьшалось). Моделирование несимметричных пиков подходящими аналитическими функциями в этом случае возможно для целей последующего использования их для обработки неполностью разделенных пиков. Оценка же суммарной эффективности хроматографической системы при этом уже лишена смысла, изначально заложенного в понятие теоретическая тарелка. Впрочем, существует оригинальный способ определения эффективности хроматографической колонки и в таком случае, также основанный на уравнении (3).

Если предположить (и это не лишено экспериментального обоснования [6, 8, 9]), что в некотором диапазоне составов бинарных подвижных фаз сохраняется одна и та же эффективность хроматографической колонки, тогда уравнение (3) можно записать иначе:

$$(\Delta_{0.5})^2 = 5.54 \frac{k}{k+1} \frac{(t_R)^2}{N} = \frac{5.54 t_0^2}{N} k(k+1), \quad (7)$$

т.е. квадрат полуширины пика прямо пропорционален произведению $k(k+1)$. Но реальные прямые не исходят из начала координат [6, 9]. И это неудивительно: формула (7) выводится в модели теоретических колонок, где не учитывается ни продольная, ни вихревая диффузии. Понятно, что вследствие независимости рассмотренных процессов их вклад в суммарное уширение определяется уравнением:

$$(\Delta_{0.5})_{\Sigma}^2 = (\Delta_{0.5})_{\text{Chr}}^2 + (\Delta_{0.5})_{\text{led}}^2 + (\Delta_{0.5})_{\text{lon}}^2, \quad (8)$$

где $(\Delta_{0.5})_{\Sigma}$ – суммарная полуширина пика; $(\Delta_{0.5})_{\text{Chr}}$ – полуширина по уравнению (3), $(\Delta_{0.5})_{\text{led}}$ – полуширина за счет вихревой диффузии; $(\Delta_{0.5})_{\text{lon}}$ – полуширина за счет продольной диффузии.

Если при изменениях состава сохранять постоянной скорость подвижной фазы (т.е. $t_0 = \text{const}$) и при этом допустить постоянство вклада продольной и вихревой диффузии, то должна выполняться прямолинейная зависимость в рассмотренных координатах с ненулевым интерсептом. При наличии также постоянного в рассматриваемых условиях внеколоночного размывания следует ожидать лишь увеличения интерсепта. Т.е. эффективность хроматографической колонки, рассчитываемая

Таблица 2. Параметры пиков сорбата в условиях нелинейной изотермы при $\Sigma_j^i N = 8$

<i>N</i>	<i>N</i> (4)	<i>N</i> (3)	<i>N</i> (5)	<i>N</i> (2)	<i>b/a</i>	<i>k</i>
50	55	45.3	50.1	37.2	1.784	4.820
100	110	92.0	99.8	79.7	1.684	5.070
200	222	186.6	200.0	166.7	1.620	5.245
500	558	470.5	500.4	431.4	1.577	5.398
1000	1119	946.0	1000.5	883.3	1.544	5.477
2000	2244	1900.0	2004.1	1787.8	1.526	5.533
4000	4493	3809.0	4007.7	3611.4	1.511	5.572

Обозначения: *N* – заданная эффективность, *N* (4), (3), (5), (2) – эффективность, рассчитанная по формулам (4), (3), (5), (2) соответственно (т.т.).

по тангенсу угла наклона прямой в координатах $(\Delta_{0.5})^2 - k(k+1)$, не зависит от внеколоночного размывания.

Для моделирования такого эксперимента определяли полуширину пика сорбата при двух различных значениях фактора удерживания и параллельно – то же самое, только с добавлением постоянного внеколоночного размывания. Сопоставление соответствующих зависимостей представлено на рис. 5. Прямая линия для системы с внеколоночным размыванием проходит выше прямой для системы без такого эффекта. Обе прямые имеют близкие тангенсы углов наклона, и расчет дает близкие значения эффективности колонки в обоих случаях – 200 и 198 т.т., даже без введения поправок на асимметрию пиков (заданное значение эффективности было равным 200).

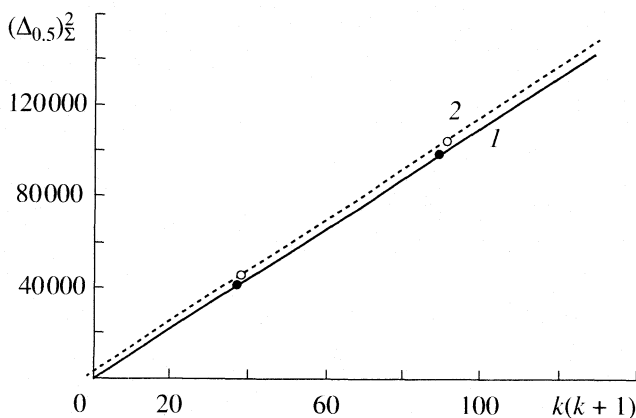


Рис. 5. Определение эффективности колонки при наличии внеколоночного размывания пика. Заданная эффективность 200 т.т. Параметры пиков без (1) и с (2) внеколоночным размыванием ($b = 0.5, a = 0.025$).

Автор выражает благодарность академику В.В. Лунину за важные советы при подготовке материалов данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Метцер К.* / Руководство по газовой хроматографии. В 2-х ч. Ч. 1 / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. С. 11.
2. *Grushka E.* // *J. Phys. Chem.* 1978. V. 76. P. 2586.
3. *Rápai Zs., Pap T.L.* // *J. Chromatogr. A.* 2002. V. 953. P. 31.
4. *Foley J.P., Dorsey J.G.* // *Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 730.
5. *Jönsson J.A.* / In *Chromatographic Theory and Basic Principles*. J.A. Jönsson ed. *Chromatographic Science Series*. N.Y., Basel: Marcel Dekker, 1987. V. 38. P. 27.
6. *Немировский А.М., Сухоручко В.И.* // *Завод. лаб.* 1994. Т. 60. № 6. С. 1.
7. *Дейнека В.И., Савотченко С.Е., Фофанов Г.М., Балятинская Л.Н.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 11. С. 2054.
8. *Дейнека В.И.* // Там же. 2004. Т. 78. № 1. С. 144.
9. *Дейнека В.И., Григорьев А.М.* // Там же. 2005. Т. 79. № 5. С. 900.

EFFECT OF TEMPERATURE ON SORPTION BEHAVIOUR
OF SODIUM POTASSIUM FLUOROPHLOGOPITE
FOR THE HEAVY METAL IONS Cd^{2+} , Hg^{2+} AND Pb^{2+}

© 2008 R. Tomar, D. Sharma, S. Verma, P. Sharma

School of Studies in Chemistry, Jiwaji University, Gwalior – 474011, INDIA

E-mail: radha_tomar11@yahoo.co.in

Received November 2, 2006

Abstract—Effect of temperature on sorption behaviour of a synthesized gel structurally close to fluorine mica mineral, sodium potassium fluorophlogopite has been studied for the heavy metal ions Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} . The synthesized gel was characterized by X-ray powder diffraction, energy dispersive spectrometry, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis and was found to have the composition $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Mg}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Effect of temperature on sorption has been studied with respect to varying concentration of metal ions. The overall sorptive capacity of the synthesized gel is found to depend upon number of ion active groups per unit weight of the material. The data has been expressed in terms of distribution coefficient (K_d). Sorption data follows Freundlich adsorption isotherm. Studies shows that sorption decreases with increase in concentration of metal ions however increases with rise in temperature showing the process to be endothermic.

Environmental temperature has remarkable effect on many parts of an ion exchange system, including the service, back wash and regeneration cycles. Integrating these effects into operation and design of an ion exchange system helps to minimize leakage and aid in troubleshooting when problems arise [1]. Understanding the effect of temperature can improve operating capacity and effluent quality levels of ion exchange system to some degree [2, 3]. It is reasonable to expect that increasing temperature will result in sharper exhaustion zone, more rapid exchange rate and therefore higher capacity and better quality [4].

Heavy metals present in industrial and consumer waste, or even from acidic rain breaking down soils and releasing heavy metals into streams, lakes, rivers and groundwater are hazardous to human being [5]. Heavy metals are dangerous because they tend to bioaccumulate. Cadmium and lead are widely used in batteries, petroleum refining, printing, paper and pulp, electrochemical, chemical and printing industries [6–8].

In industrial waste water, concentration of cadmium, mercury and lead approaches 200, 300 and 200–250 ppm respectively. These values are very high in comparison to the water quality standard viz. 0.01, 0.002 and 0.05 mg/l respectively. For separation of heavy metal ions from aqueous media, techniques like precipitation, ion exchange, solvent extraction, reverse osmosis, distillation and adsorption are found to be effective [9]. Ion exchange separation procedures (batch and column operation) have received much attention because of the ease of remote control operation. Moreover it is well studied that many type of inorganic ion exchangers are the promising sorbents for Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} from aqueous waste [10–15]. Thus the reported work deals with the effect of

system temperature on sorption of Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} onto the mica-mineral sodium potassium fluorophlogopite (SPFP).

EXPERIMENTAL

Material synthesis and characterization. The weighed amount of silicon solution in deionised water was taken in a beaker and the homogeneous solution of Na, K, Mg, Al and F in the molar ratio of their respective salts was added to it drop by drop with constant stirring for 1 hour. A glassy mass separated out was sealed in a pressure induced teflon lined stainless steel autoclave at 200°C in an oven for 72 hours. Then the material was filtered out using whatman filter paper no. 42 and air dried.

The mica mineral type and crystallinity were determined by X-ray powder diffraction (XRPD). The chemical composition of the synthesized gel was checked for Na, K, Mg, Si and Al by elemental analysis using energy dispersive spectrometry (EDS). Infrared and thermal analysis were performed on the synthesized gel for the estimation of water molecules trapped in the gel.

Sorption experiments were conducted by equilibrating accurately weighed amount of sorbent (100 mg) with 50 ml of metal ion solution of known concentration for 8.0 hours. All the studies were conducted at pH 4 for Cd^{2+} & Pb^{2+} ions and at pH 7 for Hg^{2+} ion. Constant stirring of the solution during whole experiment was maintained with the help of water bath shaker. Care and was been taken to repeatedly centrifuge the solution to avoid any solid particle in the aqueous phase. The distribution coefficients of Cd^{2+} , Hg^{2+} , and Pb^{2+} on SPFP gel were determined by using the following equation:

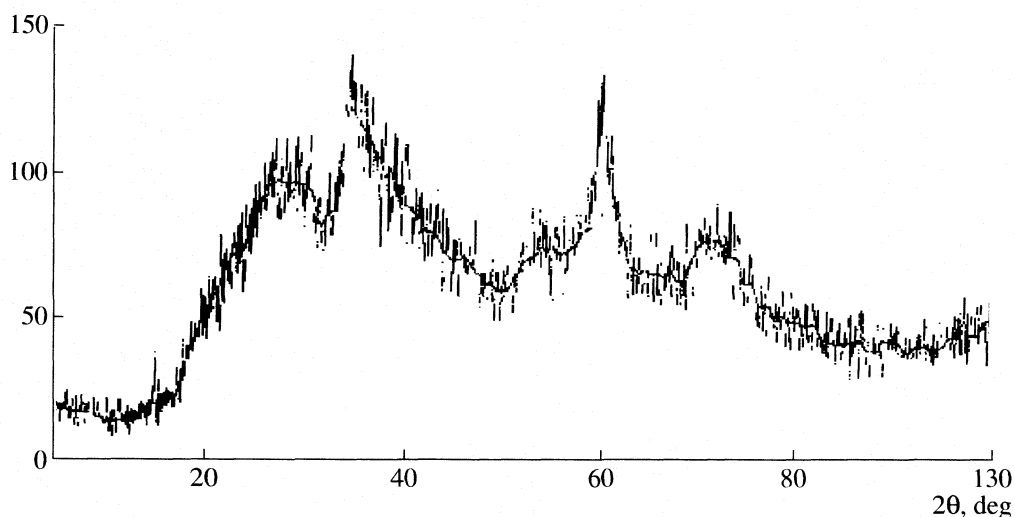


Fig. 1. X-Ray diffractograms of hydrothermally synthesized SPFP gel.

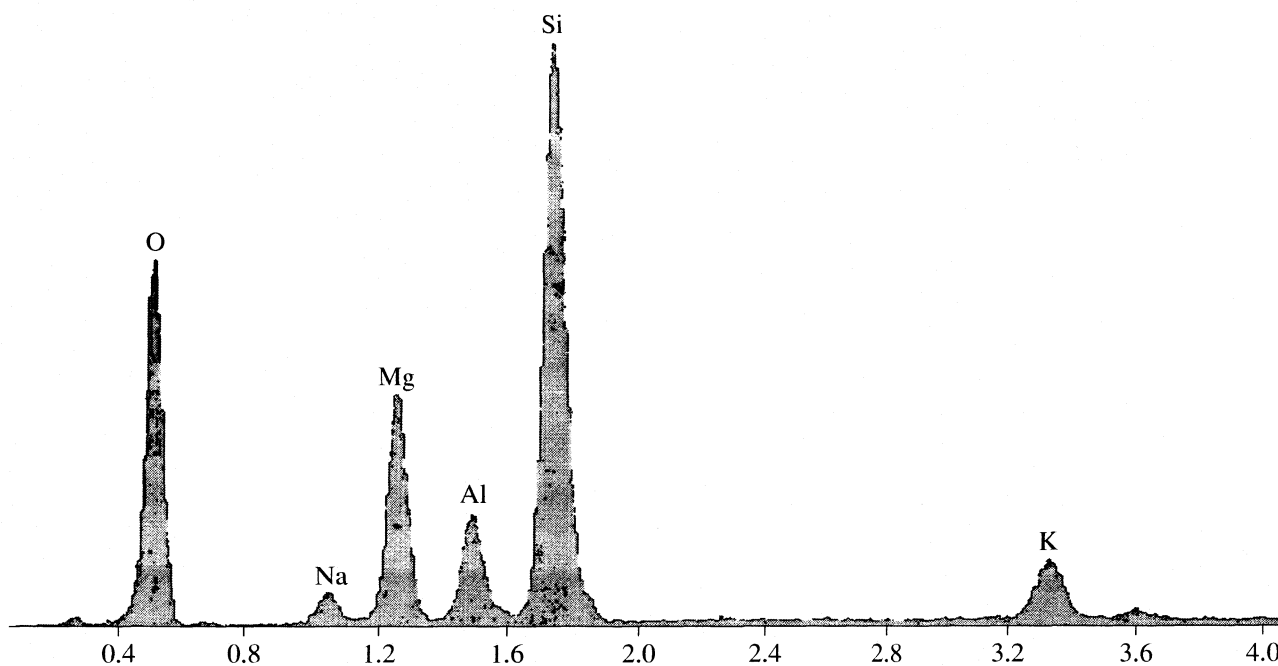


Fig. 2. EDS spectrum of hydrothermally synthesized SPFP gel.

$$K_d, \text{ ml/g} = \frac{c_0 - c'}{c'} \times \frac{V}{W},$$

where c_0 and c' are the initial concentration and concentration after equilibration of metal ions, V is the volume of solution in milliliter and W is the weight of SPFP gel in grams.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of material. The X-ray powder diffraction pattern (Fig. 1) of the sample shows a max-

imum peak intensity at $2\theta = 60.3$ which corresponds to $d = 1.533 \text{ \AA}$ for $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.540 \text{ \AA}$). The peak position is in agreement with that already reported and can be assigned the index of (010) [16]. The weight percentage of metal ions, Na, K, Mg, Si and Al in the synthesized gel obtained from energy dispersive analysis (EDS) as shown in Fig. 2 agree very well with the weight percentage of these metals taken for synthesis. In order to understand the structural characteristics of the short range level, FI-IR (using NICOLET-410 spectrometer) experiments were performed. Figure 3 shows FI-IR spectra of the synthesized gel. The spectrum of material,

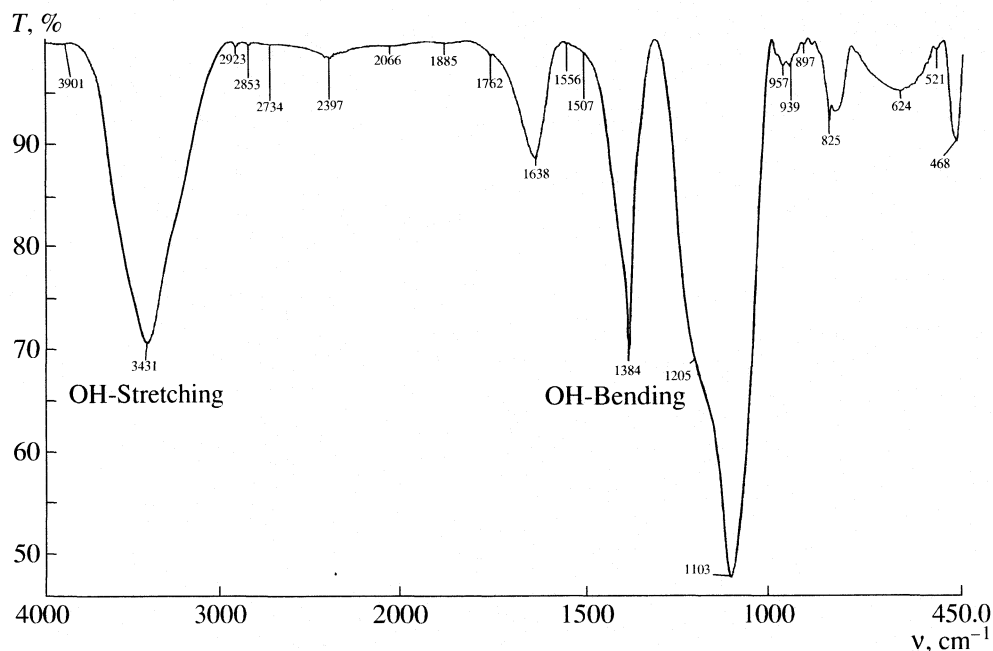


Fig. 3. FT-IR analysis of hydrothermally synthesized SPFP gel.

with absorption band at 1103 and 957 cm^{-1} may be ascribed to the Si–O–Si and Si–O–Al stretching vibrations respectively [17]. The Si–O stretching and bending of Si–OH appears at 898 cm^{-1} and 957 cm^{-1} [18, 19].

The stretching vibrations for AlO_4 are located in the 620–900 cm^{-1} region. The peaks at 1639 cm^{-1} and 1384 cm^{-1} are associated with H–O–H bending and 3431 cm^{-1} is associated with –OH stretching of adsorbed water. The exact number of water molecules bound in the gel was ascertained by thermogravimetric analysis (using Netzsch thermobalance, STA-409). Thermogravimetric analysis (Fig. 4) suggests that water is lost in the temperature range 40–240°C. This weight loss corresponds to six water molecules.

Exchangeable sites. To establish the metal ion sites in SPFP gel, which are labile and are likely to be exchanged during the uptake of various metal ions, the gel was equilibrated with a pH 1.0 HNO_3 solution in a ratio 1:4 (i.e. 25 ml HNO_3 solution and 100 mg SPFP gel) for 3 hours and a clear solution after filtration and high speed centrifugation was taken for the analysis of Na, K, Mg, and Al cations using a Jarrel-Ash 0.75 M direct reading spectrometer equipped with d.c. arc and ICP excitation sources. Table 1 gives the amount of these cations present in blank pH 1.0, HNO_3 solution and in the sample equilibrated with gel. The data suggest that these metals ions present in synthesized gel may get exchanged during the sorption process.

Effect of temperature. Sorption behaviour of the synthesized gel SPFP for the heavy metal ions Cd^{2+} , Hg^{2+} , and Pb^{2+} is expressed in terms of the distribution coefficient K_d . The experimental data suggest that the

SPFP gel has a greater potential for the metal ions Cd^{2+} , Hg^{2+} , and Pb^{2+} at pH 4, 7, and 4 respectively at room temperature (298 K) [20–22].

To see the effect of temperature on sorption, studies were carried at varying temperature from 25°C till 45°C. Tables 2, 3, and 4 reveal that the uptake of metal ions increases with rise in temperature indicating better sorption at higher temperature. However, there is no remarkable effect for Pb^{2+} sorption onto SPFP. Thus better sorption at higher temperature may be either due to the acceleration of some originally slow sorption steps or due to the creation of some new sites on the sorbent surface. This could also be due to enhanced mobility of metal ions from bulk of the solution towards the sorbent surface as the equilibria involving exchange of ions get

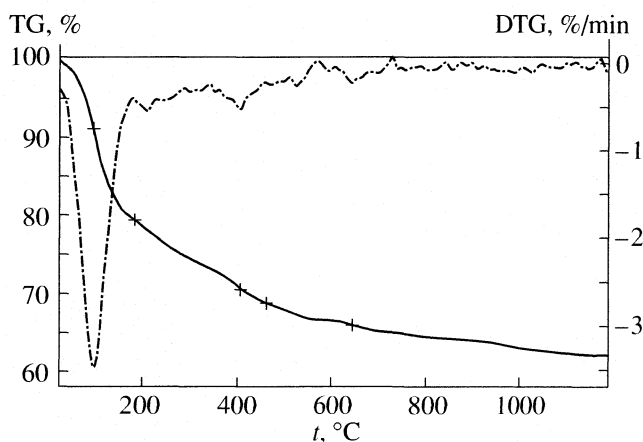


Fig. 4. TGA graph of hydrothermally synthesized SPFP gel.

Table 1. Analysis of SPFP gel equilibrated with pH 1.0 HNO₃ solution for 3 hours with SPFP to aqueous phase ratio 1 : 4

Element	Blank	Equilibrated with SPFP mg/ml
Na	5.00	259.00
K	4.00	444.00
Mg	1.00	1250.00
Al	0.01	0.01

agitated with rise in temperature. Due to thermal agitation, processes like association of ions, aggregation, ion pairing, and complex formation may be discouraged in the system. Thus a rise in temperature enhances exchange of ions [23] while the percentage removal of

metal ions from the solution phase exponentially decreases with the increase in the initial concentration of metal ions [Cd²⁺, Hg²⁺, and Pb²⁺]. This indicates that there exists a reduction in immediate solute sorption owing to the lack of available active sites on the sorbent surface, compared with the relatively large number of active sites required for the high initial concentration of metal ions [24].

The percentage sorption is highly dependent on initial concentration of metal ions in the solution and it increases, at a fixed concentration of metal ions with increase in temperature.

Sorption isotherm. Concentration dependence of metal ion [Cd²⁺, Hg²⁺, and Pb²⁺] sorption on the mica-mineral sodium potassium fluorophlogopite was studied under the optimized conditions of shaking time, acid concentration and amount of sorbent. It was ob-

Table 2. Effect of temperature on the sorption of Cd²⁺ onto SPFP (c_0 and c' , mmol/50 ml)

c_0	25°C				35°C				45°C			
	c'	K_d , ml/g	K , mmol/l	$-\Delta G$, kJ/mol	c'	K_d , ml/g	K , mmol/l	$-\Delta G$, kJ/mol	c'	K_d , ml/g	K , mmol/l	$-\Delta G$, kJ/mol
0.364	0.110	1152.9	12.09×10^4	12.59	0.106	1213.4	13.9×10^4	13.18	0.096	1398.6	2.07×10^5	14.05
0.728	0.445	316.9	2.25×10^3	8.31	0.426	354.0	2.93×10^3	8.88	0.387	439.7	5.03×10^3	9.78
1.426	1.114	153.5	1.7×10^2	5.54	1.070	175.5	2.5×10^2	6.15	1.052	192.0	2.0×10^2	6.52
1.820	1.479	114.9	8.7×10^2	4.81	1.450	127.3	1.1×10^2	5.23	1.410	144.5	1.5×10^2	5.72
3.640	3.335	45.6	6.0	1.91	3.300	50.9	8.0	2.24	3.240	62.0	1×10^1	2.75

Table 3. Effect of temperature on the sorption of Hg²⁺ onto SPFP (c_0 and c' , mmol/50 ml)

c_0	25°C				35°C				45°C			
	c'	K_d , ml/g	K , mmol/l	$-\Delta G$, kJ/mol	c'	K_d , ml/g	K , mmol/l	$-\Delta G$, kJ/mol	c'	K_d , ml/g	K , mmol/l	$-\Delta G$, kJ/mol
0.738	0.180	1556.0	3.407×10^4	11.23	0.173	1576.0	3.96×10^4	11.77	0.149	1976.6	6.449×10^4	12.72
1.476	1.200	115.0	3×10	3.70	1.184	129.6	3×10	3.85	1.156	138.4	4×10	4.27
2.952	2.740	39.4	1.270	0.26	2.710	44.7	1.671	0.57	2.709	44.8	1.702	0.61
3.690	3.560	18.5	1.100	0.10	3.490	28.7	1.103	0.10	3.413	40.5	1.133	0.30
7.380	7.320	4.2	1.102	0.10	7.313	4.6	1.106	0.25	7.303	5.2	1.107	0.36

Table 4. Effect of temperature on the sorption of Pb²⁺ onto SPFP (c_0 and c' , mmol/50 ml)

c_0	25°C				35°C				45°C			
	c'	K_d , ml/g	$K \times 10^{-3}$, mmol/l	$-\Delta G$, kJ/mol	c'	K_d , ml/g	$K \times 10^{-3}$, mmol/l	$-\Delta G$, kJ/mol	c'	K_d , ml/g	$K \times 10^{-3}$, mmol/l	$-\Delta G$, kJ/mol
0.625	0.344	408.4	5.93	9.35	0.344	408.4	5.93	9.66	0.312	501.6	9.61	10.53
1.250	0.694	400.6	4.41	9.03	0.694	400.6	4.41	9.33	0.687	409.8	4.96	9.77
2.500	1.643	260.8	1.86	8.10	1.643	260.8	1.86	8.37	1.500	333.3	1.89	8.66
3.125	2.100	244.0	0.34	6.26	2.078	251.9	0.36	6.56	2.010	277.4	0.46	7.03
6.250	4.520	191.4	0.09	4.84	4.313	224.6	0.13	5.44	4.168	249.8	0.26	6.35

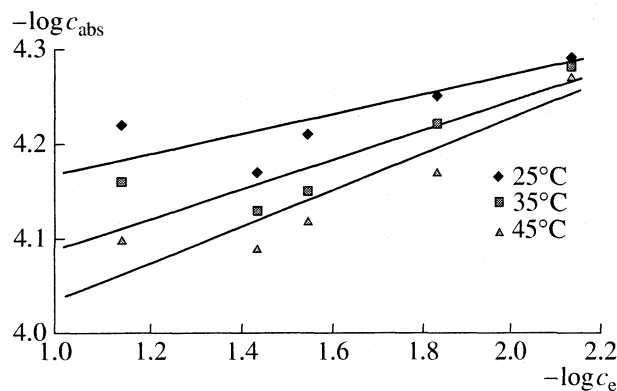


Fig. 5. Freundlich isotherm for the Cd^{2+} sorption onto SPFP.

served that sorption of metal ions decreases with increase in their respective concentration but increases with rise in temperature [Tables 2–4]. This can be explained in terms of lesser relative numbers of active sites at higher metal ion concentration [25].

The adsorption isotherms generally used for the design of a sorption system. The sorption data for Cd^{2+} , Hg^{2+} , and Pb^{2+} on SPFP gel has been analyzed in the light of Freundlich mode of adsorption. It was found that Freundlich adsorption isotherms are capable of describing the data over the entire concentration range studied. The Freundlich isotherm was tested in the following linearized form:

$$\lg c_{\text{abs}} = \lg k + (1/n) \lg c_e,$$

where c_{abs} is amount of metal ions sorbed at equilibrium (mol/g), c_e is equilibrium concentration of metal ions in solution (mol/l) and $1/n$ and k are the coefficients describing the sorption intensity and sorption capacity of sorbent respectively.

The plot of $\log c_{\text{abs}}$ versus $\log c_e$ gives a straight line (Figs. 5–7). These linear plots for the metal ions support the applicability of Freundlich isotherm model for the present study. The $\log k$ and $1/n$ (the y intercept and slope in Figs. 5–7) values for sorption isotherms of Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} are reported in Table 5. The Freundlich constant k is found to increase with a rise in temperature. The magnitude of $1/n$ was in the range 0.1944–0.3640 for Cd^{2+} , 0.5073–0.5658 for Hg^{2+} , and 0.2327–0.2717 for Pb^{2+} ions reflecting higher affinity for Cd^{2+} and Pb^{2+} by sodium potassium fluorophlogopite. However from the data, it is seen that with a rise in temperature the sorption of Hg^{2+} and Pb^{2+} ions doesn't show much increase in sorption probably due to their bigger ionic radii and the contribution to sorption by ion exchange and weak van der Waals interaction on the sorbent surface.

Thermodynamic studies. Thermodynamic parameters i.e. standard Gibbs energy change (ΔG), enthalpy

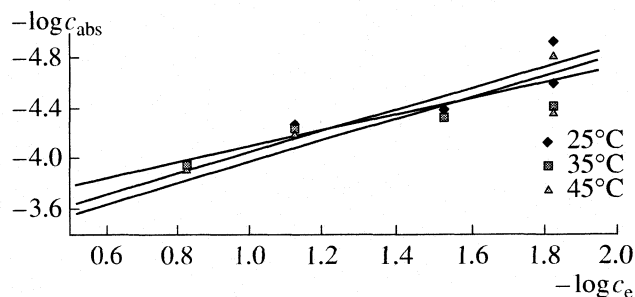


Fig. 6. Freundlich isotherm for the Hg^{2+} sorption onto SPFP.

change (ΔH), and entropy change (ΔS) were calculated using the thermodynamic expressions as follows:

$$\Delta G = -2.303 RT \lg K,$$

$$\Delta H = 2.303 R [T_1 T_2 / (T_2 - T_1)] \lg (K_2 / K_1),$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T,$$

where R is the universal gas constant and T is the temperature at which experiments were performed. The equilibrium constant K for the thermodynamic studies in this ion exchange process is calculated by using the equation

$$K = c_{\text{XBP}} [c_{\text{abs}}]^{n+} / [c_{\text{XAR}}]^{n+} c_e,$$

where

$$c_{\text{XBP}} = (c_g - c_e) / c_g,$$

c_g is the sorptivity capacity of SPFP gel, c_e is the concentration of metal ion in solution at equilibrium, mol/l; c_{abs} is the concentration of metal ion on sorbent surface, mol/g; $c_{\text{XAR}} = 1 - c_{\text{XBP}}$; $n+$ is the valence of metal ion.

These exchange processes are endothermic in nature as they show positive value of enthalpy change. Table 6 shows Gibbs energy and entropy changes for these metal ions. The knowledge of these thermodynamic parameters viz. Gibbs energy, enthalpy, and entropy provides an important information in separation chemistry of metal ions by the ion-exchange processes. Thus temperature play an important role in the determi-

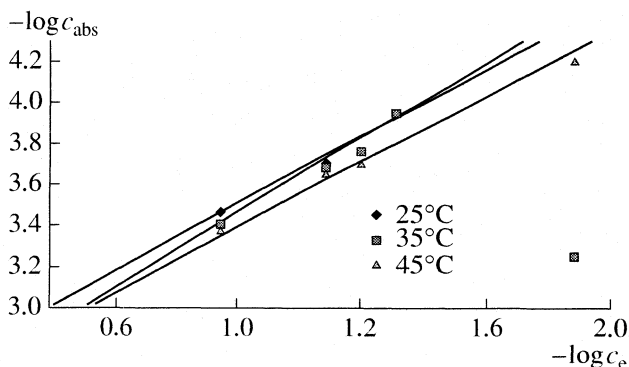


Fig. 7. Freundlich isotherm for the Pb^{2+} sorption onto SPFP.

Table 5. Freundlich constants of the Cd²⁺, Hg²⁺, and Pb²⁺ isotherms

Ion	1/n			k, mmol/kg		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Cd ²⁺	0.1944	0.2867	0.3640	67.92	81.47	91.83
Hg ²⁺	0.5272	0.5658	0.5073	997.70	1462.27	1312.20
Pb ²⁺	0.2717	0.2327	0.2327	225.42	283.14	167.93

nation of spontaneity of the reaction. A reaction may not be spontaneous at low temperature but it becomes spontaneous at higher temperature and vice-versa. The data (Table 6) indicates that the ΔG values become more and more negative with a rise in temperature which indicates spontaneity of sorption process with a temperature rise. It is well known that only those processes are spontaneous or feasible in which free energy undergoes a decrease i.e. $\Delta G < 0$. As it is evident from equation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; the term $T\Delta S$ has larger val-

ues at higher temperature due to increase in multiplying factor T as well as increase in randomness but the other term ΔH does not vary appreciably with temperature. Hence at higher temperature, the magnitude of $T\Delta S$ is quite large and is more than ΔH so that ΔG becomes negative. This means that endothermic reactions are favoured by increase in temperature.

CONCLUSIONS

The present work clearly demonstrates that sorption of Cd²⁺, Hg²⁺, and Pb²⁺ on the gel sodium potassium fluorophlogopite depends on the identity of sorbing cations, concentration, and temperature. The difference in the K_d values for the sorption of Cd²⁺, Hg²⁺, and Pb²⁺ suggests that the sorption mechanisms are different for these cations. The values of equilibrium constants and thermodynamic parameters depend on temperature. The positive values of ΔH indicate the endothermic nature of sorption process and negative values of ΔG and ΔS indicate the spontaneity of sorption process. The temperature has significant effect on the sorption of metal ions Cd²⁺, Hg²⁺, and Pb²⁺ on mica-mineral SPFP.

Table 6. Thermodynamic parameters for the sorption of Cd²⁺, Hg²⁺ and Pb²⁺

- ΔG , kJ/mol			ΔH , kJ/mol		- ΔS , kJ/(mol K)		
25°C	35°C	45°C	25-35°C	35-45°C	25°C	35°C	45°C
Cd ²⁺							
12.592	13.177	14.053	11.130	31.875	0.0796	0.0792	0.1444
8.305	8.881	9.784	20.364	43.742	0.0962	0.0950	0.1683
5.536	5.536	6.154	29.404	12.508	0.1172	0.1134	0.0587
4.805	5.217	5.722	17.152	23.776	0.0737	0.0714	0.0928
1.909	2.240	2.753	20.900	31.156	0.0765	0.0740	0.1066
Hg ²⁺							
11.229	11.774	12.716	11.525	39.642	0.0764	0.0757	0.1646
3.645	3.850	4.269	2.184	20.834	0.0195	0.0196	0.0789
0.257	0.3570	0.609	22.448	14.552	0.0762	0.0747	0.0477
0.104	0.103	0.301	6.641	6.517	0.0226	0.0219	0.0214
0.103	0.248	0.361	9.756	7.466	0.0331	0.0325	0.0246
Pb ²⁺							
9.349	9.662	10.529	-	39.241	0.0310	0.0314	0.1565
9.029	9.332	9.771	-	9.665	0.0303	0.0303	0.0611
8.098	8.370	8.602	-	1.432	0.0272	0.0272	0.0317
6.262	6.555	7.027	5.66	18.369	0.0400	0.0387	0.0798
4.842	5.438	6.353	29.806	53.636	0.1163	0.1144	0.1886

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their sincere thanks to Dr. Ajay Gupta, Director, Dr. D.M. Phase, Senior Scientist, IUC, Indore (M.P.) and Dr. S. Das, Senior Scientist, R.R.L. Bhopal (M.P.) for providing necessary laboratory facilities, spectroscopic techniques etc. We are also grateful to the Director, SAIF, Panjab University and SICART, Gujrat for their help in XRD and EDXRFS analysis.

REFERENCES

1. F. Desilva and B. Kocbel, *Water Quality Product Magazine* **8** (2000).
2. D.P. Christy, S.W. Kim, R.V. Peterson, *J. Pharm. Sci.* **68**, 1102 (1979).
3. A.B. Yaroslavtsev, *Russ. Chem. Rev.* **66**, 579 (1997).
4. J.H. Michael and I.S. Ayabaemi, *Elec. J. Biotechnol.* **8**, 3458 (2005).
5. J.C. Zhou, C.J. Banks, *Chemosphere* **27**, 607 (1993).
6. G.R. Colby and L.O. Kimberly, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 987 (1998).
7. R. Renner, *Environ. Sci. Technol.* **29**, 308 (1995).
8. A.K. Sen and M. Bhattacharyya, *Indian J. Environ Hlth.* **35**, 308 (1993).
9. Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andees and P.L. Cloirec, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2067 (2002).
10. S.J.T. Pollards, G.D. Fowler, C.J. Sallars and R. Perry, *Sci. Total Environ.* **116**, 32 (1992).
11. L. Martine, O. Rene and G. Jean, *Water Res.* **31**, 1071 (1977).
12. N. K. Mishra, *J. Indian Chem. Technol.* **80**, 1171 (2003).
13. E. Alvarez. Ayuso and A. Gracia Sanehez, *Clays and Clay Mineral* **51**, 475 (2003).
14. A. Dabrowsk, Z. Aubicki, P. Podboscielng and E. Robenes, *Chemosphere* **56**, 96 (2004).
15. M. Kara, H. Yazer, E. Sabah and M.S. Celik, *Water Res.* **37**, 224 (2003).
16. A. Saxena, R. Tomar, M.S. Murali and J. N. Mathur, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **258**, 65 (2003).
17. V.C. Former, M.J.A.R. Adams, A.R. Fraser and F. Palmieri, *Clay Miner.* **18**, 459 (1983).
18. V.C. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals*; Mineralogical Society, London, 1974.
19. V.C. Farmer, A.R. Fraser and J. M. Toit, *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1417 (1979).
20. D. Sharma, R. Tomar and A. Saxena, *India J. Chem.* **40A**, 1348 (2001).
21. R. Tomar and D. Sharma, *J. Ind. Council Chem.* **18**, 1 (2001).
22. R. Tomar and D. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.* **79**, 520 (2002).
23. S. Ahamed, A. Mannan, F. Nahid and H.I. Quresshi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **158**, 201 (1992).
24. V. Aravind and K.P. Elango, *Indian J. Chem. Technol.* **13**, 476 (2006).
25. H.S. Sherry, *Ion Exchange* **2**, 89 (1969).

УДК 541.14;543.422.25;547.35;547.254.9

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ДИ-(НАФТИЛ-1-МЕТИЛ)-РТУТИ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2008 г. В. Л. Иванов, В. А. Рознятовский, Ю. А. Устынюк, А. Л. Бучаченко

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

E-mail: ivanov@photo.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10.10.2006 г.

Установлено, что при фотолизе ди-(нафтил-1-метил)-ртути (**1**) в гептане и бензоле образуется 1,2-динафтилэтан (**2**), в изопропиловом спирте и ацетонитриле наряду с **2** образуется 1-метилнафталин. При облучении **1** в четыреххлористом углероде первичными продуктами реакции являются **2** и хлорид – $\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$, который далее фотолизуется до продукта **2**. Получены высокие квантовые выходы фотолиза **1**, практически для всех растворителей равные единице; квантовый выход фотораспада хлорида на порядок меньше (0.1).

При облучении светом ртутьорганические соединения распадаются [1, 2]. Основная реакция – диссоциация связи C–Hg с образованием радикалов и выделением металлической ртути [3]. Продукты фотохимической реакции зависят от используемого растворителя, с которым реагируют образующиеся радикалы. При фотолизе ди-(*n*-трифторметилбензил)-ртути мы обнаружили магнитный изотопный эффект на ядрах ртути [4]. В данной работе мы изучили фотохимические реакции ди-(нафтил-1-метил)-ртути в различных растворителях. Использование данного соединения ртути с целью обнаружения магнитного изотопного эффекта на ядрах ртути требует предварительного изучения фотохимии и квантовых выходов фотохимических реакций. Кроме того, как известно, ртутьорганические соединения сильно ядовиты, и потому необходимо знать их превращения, протекающие под действием света, и образующиеся химические продукты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ди-(нафтил-1-метил)-ртуть (**1**) синтезирована и очищена согласно [5]. Коэффициент экстинкции полосы поглощения **1** в бензоле в максимуме при 329.5 нм равен $17450 \pm 500 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-2101PC”, спектры ЯМР – на спектрометре AVANCE 600 фирмы Bruker с рабочей частотой 600 МГц для протонов в растворе ТГФ- d_8 фирмы Merck с содержанием дейтерия 99.9%, который использовали без дополнительной очистки. Облучение **1** при концентрациях $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ в различных растворителях проводили в кварцевых кюветах $10 \times 10 \text{ мм}$ светом ртутной лампы ДРШ-500 с фильтром для выделения ртутной линии 313 нм.

При облучении **1** в четыреххлористом углероде линией 334 нм использовали комбинацию интерференционного светофильтра SIF333 и светофильтра СЗС-23. Квантовые выходы фотохимических реакций рассчитывали из данных изменения спектров поглощения во время фотолиза и дозы поглощенного света с помощью программы “Mathcad 2001i”. Интенсивность поглощенного облучения света определяли с помощью фотоэлемента Ф4, прокалиброванного по ферриоксалатному актинометру [6]. Для определения состава реакционной смеси методом ЯМР¹H и ¹³C выполняли параллельные эксперименты по облучению растворов **1** в ТГФ- d_8 в запаянных вакуумированных ампулах при концентрации 10 мас. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При облучении **1** светом 313 нм наблюдается изменение спектра поглощения раствора в ходе фотолиза (рис. 1). Наличие изобестических точек в спектре поглощения при фотолизе свидетельствует о том, что образуется лишь один продукт. Изменения спектров поглощения при фотолизе **1** и в гептане, и в бензоле аналогичны, продуктом фотолиза **1** в обоих растворителях является 1,2-динафтилэтан (**2**). В изопропиловом спирте и ацетонитриле наряду с **2** образуется 1-метилнафталин, который детектируется по полосе поглощения при 280 нм. Следует отметить, что и в изопропиловом спирте, и в ацетонитриле при фотолизе в спектрах поглощения изобестическая точка в области 290 нм отсутствует. Это связано с тем, что в указанной области поглощают свет три вещества: исходное соединение **1** и два продукта фотореакции, причем соотношение выходов продуктов реакции (взаимодействие радикалов с растворителем и их димеризация) зависит от концентрации нафтил-

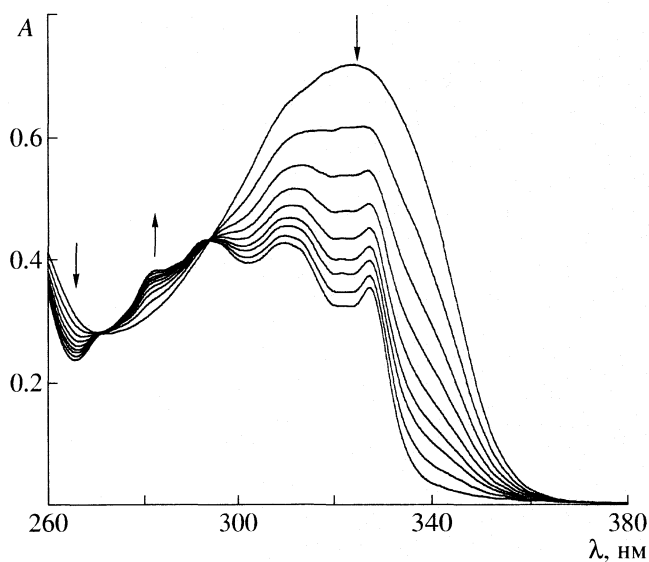


Рис. 1. Изменение спектра поглощения **1** в гептane при облучении светом ртутной лампы ДРШ-500 с фильтром для выделения ртутной линии 313 нм в течение 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 130 с соответственно.

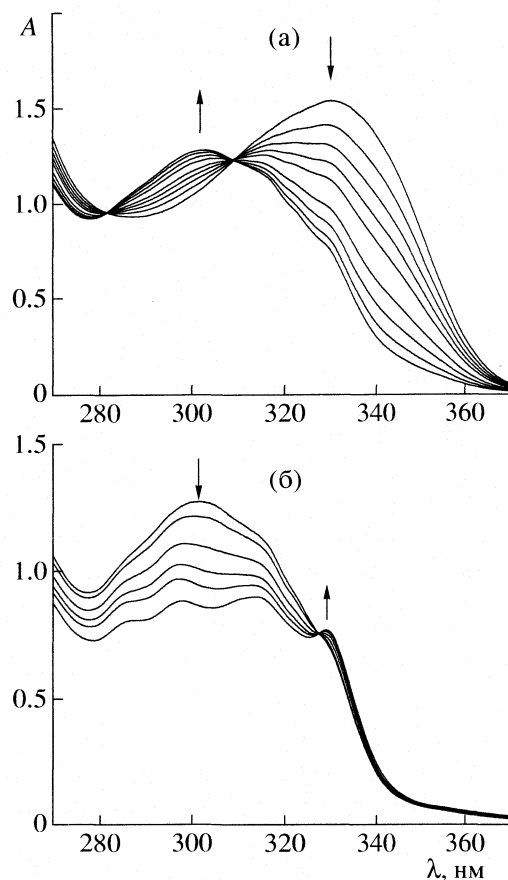


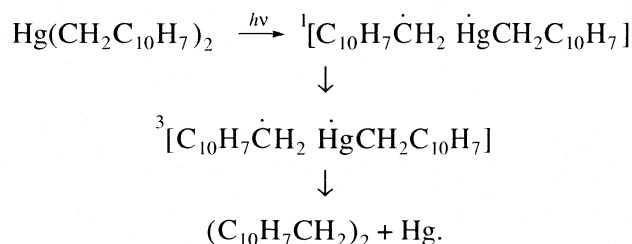
Рис. 2. Изменение спектра поглощения **1** в CCl_4 при облучении светом ртутной лампы ДРШ-500 с фильтром для выделения ртутной линии 313 нм в течение 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 с соответственно (а); изменение спектра поглощения первичных продуктов фотолитиза **1** в CCl_4 при дальнейшем облучении в течение 1, 3, 5, 7, 15 мин соответственно (б).

метиленовых радикалов, которая меняется в ходе фотолитиза.

При облучении **1** в четыреххлористом углероде вначале образуются два продукта фотохимической реакции (рис. 2а): **2** и хлорид – $\text{ClHgCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$, который далее фотолитизуется до **2**. Наличие в спектрах поглощения при фотолитизе изобестических точек в данном случае свидетельствует о том, что оба продукта образуются симбатно с постоянными квантовыми выходами. Спектр поглощения конечного продукта фотореакции (рис. 2б) аналогичен спектрам поглощения продукта реакции при фотолитизе **1** в гептane и бензоле. При этом значение квантового выхода фотолитиза хлорида равно 0.1 ± 0.01 , что на порядок меньше квантового выхода фотолитиза соединения **1**. Аналогичная картина наблюдается и при фотолитизе **1** в хлороформе. Максимумы спектров поглощения и квантовые выходы фотолитиза **1**, а также спектральные характеристики конечного продукта фотолитиза приведены в таблице.

Обсудим теперь механизм фотолитиза. При возбуждении **1** происходит диссоциация связи C–Hg. Диссоциация связи может происходить как в синглетном, так и в триплетном состоянии. Диссоциация в синглетном возбужденном состоянии в растворителе происходит с образованием синглетной радикальной пары, которая может рекомбинировать с образованием исходного продукта, либо в результате спин-орбитальной конверсии давать триплетную радикальную пару. В свою очередь триплетная радикальная пара либо в результате спин-орбитальной конверсии снова дает синглет-

ную радикальную пару, которая частично рекомбинирует в исходную молекулу, либо диссоциирует на свободные радикалы. Квантовый выход фотохимической реакции, равный единице, свидетельствует о том, что конверсия синглетной радикальной пары в триплетную протекает с вероятностью, равной 1, а время жизни триплетной радикальной пары мало. Далее радикал $\text{HgCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ распадается, отделяя атом ртути, а нафтилметиленовые радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ рекомбинируют с образованием продукта **2**:



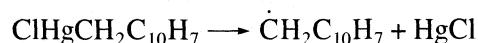
Значения максимума (λ_{\max} , нм) спектра поглощения **1**, квантовые выходы (Φ) его фотолиза и максимумы (λ_{\max}^k) спектра поглощения конечного продукта в различных растворителях

Растворитель	λ_{\max}	Φ	λ_{\max}^k
Гептан	324.4	1.0 ± 0.05	327.6, 309.4, 293.0, 282.0
Бензол	329.5	1.0 ± 0.05	327.7, 313.8, 295.7
CCl ₄	329.5	1.06 ± 0.1	328.7, 313.7, 297.6, 285.5
Изопропанол	327.6	0.8 ± 0.2	
Ацетонитрил	327.4	1.07 ± 0.1	
Хлороформ	329.5	1.1 ± 0.2	328.5, 314.5, 294.3, 283.6

Примечание. Значение $\lambda_{\text{обл}} = 313$ нм; при $\lambda_{\text{обл}} = 334$ нм для CCl₄ получено $\Phi = 1.0 \pm 0.1$.

При больших концентрациях фотолиз **1** сопровождается выпадением ртути в виде серого осадка.

При фотолизе **1** в четыреххлористом углероде и в хлороформе наряду с продуктом рекомбинации нафтилметиленовых радикалов образуется также хлорид C₁₀H₇CH₂HgCl за счет реакции отрыва атома хлора ртуть-центрированным радикалом $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ от растворителя. Поскольку в этом случае наблюдаются в ходе фотолиза изобестические точки (рис. 2а), радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ в результате рекомбинации дает продукт **2** и с растворителем не реагирует. Хлорид фотохимически также неустойчив и фотолизуется далее до динафтилэтана, по-видимому, по реакции



с последующей рекомбинацией нафтилметиленовых радикалов и образованием Hg₂Cl₂.

Таким образом, при фотолизе ди-(нафтил-1-метил)-ртути во всех растворителях конечным продуктом фотореакции является 1,2-динафтилэтан. Квантовые выходы первичной реакции фотолиза практически во всех растворителях равны единице. Это означает, что в данной реакции магнитный изотопный эффект будет пренебрежимо малым, квантовые выходы при фотолизе хлорида на порядок меньше, и в этой реакции можно ожидать фракционирование магнитных и немагнитных изотопов ртути.

Авторы признательны Н.Н. Землянскому за синтез и предоставление ди-(нафтил-1-метил)-ртути, а также А.Х. Воробьеву за помощь в приготовлении образцов для проведения фотолиза и измерений спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32368).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макарова Л.Г., Несмеянов А.Н. Методы элементо-органической химии. М.: Наука, 1965. 438 с.
2. Bass K.C. // *Organomet. Chem. Rev.* 1966. V. 1. № 3. P. 391.
3. Kunkely H., Vogler A. // *Inorg. Chem. Commun.* 2004. V. 7. P. 741.
4. Бучаченко А.Л., Иванов В.Л., Рознятовский В.А. и др. // Докл. РАН. Физическая химия. 2007. Т. 413. № 1. С. 50.
5. Пикаев А.К., Артамкина Г.А., Белецкая И.П. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 3. С. 634.
6. Hatchard C.G., Parker C.A. // *Proc. Roy. Soc.* 1956. V. A235. P. 518.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.8

ЭЛЕКТРОННО-ДИФфуЗИОННАЯ МОДЕЛЬ
ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
РАДИКАЛОВ В МНОГОПУЗЫРЬКОВОМ КАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

© 2008 г. М. А. Маргулис

Государственный научный центр Российской Федерации
“Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева”, Москва

E-mail: margulis@akin.ru

Поступила в редакцию 14.09.2006 г.

Рассмотрены условия внутри кавитационного пузырька, пульсирующего в многопузырьковом кавитационном поле, при которых может возникать электрический разряд. Описан тип возникающего электрического разряда. Показано, что при электрическом пробое кавитационного пузырька вероятность образования стримера (и, тем более, лидера), а также коронного разряда ничтожно мала. Установлено, что с наибольшей вероятностью внутри кавитационного пузырька развивается электронная лавина. Проведены оценки основных параметров элементарной электронной лавины.

Наиболее сложными процессами, связанными с кавитацией, являются возникновение высокоэнергетических эффектов: звукохимических реакций и эмиссии света из кавитационных пузырьков – сонолюминесценции (СЛ) [1–3]. В условиях многопузырьковых кавитационных полей для объяснения механизма этих явлений предложено две группы теорий: тепловые [4, 5], согласно которым, эти эффекты являются результатом сильного разогрева (до $\sim 10^4$ K) пара и газа в пузырьке при его сжатии, и электрические [6], согласно которым эти процессы являются результатом электрических разрядов в парогазовой смеси.

Из электрических теорий наиболее разработана теория локальной электризации кавитационных пузырьков [7–9]. Сравнительно недавно открыто свечение из неподвижного, сферического, одиночного кавитационного пузырька [10, 11], стабильно пульсирующего в пучности стоячей волны (“однопузырьковая” СЛ–ОСЛ). По нашему мнению, это свечение – тепловое, в отличие от “обычной” многопузырьковой СЛ (МСЛ), которая имеет электрическую природу, ОСЛ является самостоятельным эффектом [11] и в данной работе не рассматривается.

Большинство экспериментальных данных по многопузырьковой кавитации соответствует электрической природе высокоэнергетических эффектов, возникающих в кавитационных полях [12]. Согласно разработанной нами теории локальной электризации, нескомпенсированный электрический заряд образуется при деформации или расщеплении кавитационного пузырька, и он расположен либо на месте разрыва шейки между основным и осколочным пузырьком, либо непосредственно

на месте деформации пузырька. При этом исследовались процессы в кавитационном поле до момента пробоя.

В данной работе рассматриваются условия в кавитационном пузырьке при возникновении внутри него электрического разряда непосредственно в момент пробоя и сразу после него.

Условия для электрического пробоя
в кавитационном пузырьке

При ионизации газа плотность электронов и ионов достаточно равномерно распределяется по объему. Ионизированный газ обычно называют плазмой, если он стремится к электрической нейтральности, и при любом отклонении от равномерного распределения зарядов по объему возникают процессы, которые выравнивают объемные заряды частиц. Расстояние, на котором возможны значительное разделение зарядов и поляризация плазмы, определяется дебаевским радиусом экранирования d , который должен быть намного меньше других характерных размеров системы [13]. Заметим, что для бесстолкновительной плазмы при возникновении затухания Ландау основным нелинейным эффектом является деформация функции распределения частиц при их взаимодействии с волной. В рассматриваемом случае должно соблюдаться неравенство: $d \ll r$, где r – радиус кавитационного пузырька. Для слабо ионизированной плазмы, когда $T_e \gg T_+ \approx T$ (здесь T_e , T_+ , T – температуры электронов, ионов и молекул газов соответственно), дебаевский радиус экранирования описывается формулой:

$$d = [kT_+ / (4\pi e^2 n_e)]^{1/2}. \quad (1)$$

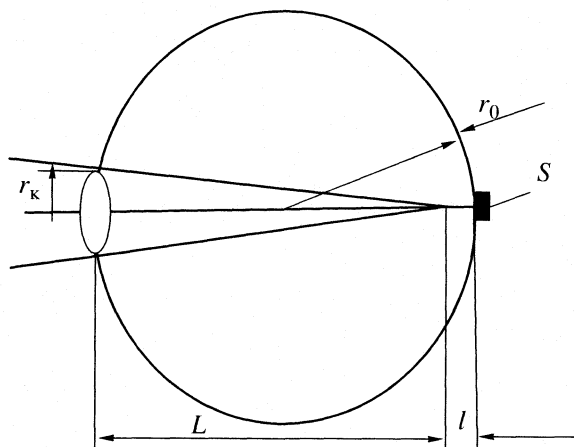


Схема обозначений при рассмотрении электронной лавины внутри кавитационного пузырька.

Например, при $T_e = 1$ эВ и $n_e \approx 10^{19} \text{ м}^{-3}$ дебаевский радиус экранирования $d \approx 1$ мкм. Поэтому в большей части кавитационного пузырька плазма электронейтральна. Частицы газа в кавитационном пузырьке в течение большей части своего движения не взаимодействуют друг с другом; они взаимодействуют лишь в момент соударения. Согласно кинетической теории газов, средняя длина свободного пробега частицы до соударения равна

$$\lambda = 1/(\sqrt{2}\pi d^2 n). \quad (2)$$

Например, при давлении 1 атм и 20°C величина $\lambda \approx 0.06$ мкм $\ll r$. Таким образом, в общем случае кавитационный пузырек и непосредственно прилегающий к нему объем жидкости является достаточно крупной системой, в которой можно “разместить” все основные компоненты разрядного процесса:

- плотную часть двойного электрического слоя,
- длину, соответствующую границе скольжения,
- толщину заряженного слоя,
- область, в которой осуществляется первоначальная лавинная ионизация молекул газа и пара (обычно длина этой области не превышает $l \approx (5 - 10)\lambda$, т.е. $l < 1$ мкм),
- дебаевский радиус экранирования $d \approx 1$ мкм.

Насколько нам известно, ранее в литературе не поднимался вопрос о типе разряда в кавитационном пузырьке, который приводит к возникновению СЛ и звукохимических реакций. Между тем, этот вопрос является исключительно важным для понимания природы этих эффектов. Единственное упоминание о коронном разряде [14] является, очевидно, неадекватным, так как обычно при рассмотрении коронного разряда подразумевают гораздо более крупную систему, в которой может

- возникать коронный разряд – самостоятельный электрический разряд, при котором ионизация газа электронами осуществляется не по всей длине зоны ионизации (более подробно это рассматривается далее).

В связи с тем, что для рассматриваемой задачи вся область разряда должна разместиться внутри достаточно малого кавитационного пузырька, имеет смысл проводить исследование вероятности возникновения в малых разрядных промежутках не короны как таковой, а так называемых лавин, стримеров и, наконец, лидеров. Лавинный (одно- и многолавинный) и стримерный каналы бывают заполнены плазмой типа плазмы столба тлеющего разряда, а лидерный канал – плазмой типа дугового разряда. Для дуговых разрядов характерны большие токи ($\sim 1-10^5$ А), намного превышающие токи в тлеющих разрядах ($10^{-5}-10^{-1}$ А). Равновесность плазмы разряда характерна только для дуги, а неравновесность свойственна как для тлеющего разряда, так и для дугового, но происходящего при сравнительно низком давлении. Таким образом, в порядке возрастания энергии, которая выделяется в области ионизации, и размера зоны ионизации электрические разряды можно расположить в виде последовательности: лавина \rightarrow стример \rightarrow лидер \rightarrow корона.

Элементарная электронная лавина

Лавиной называют компактную группу электронов, которые дрейфуют в газе и дают ионизирующие столкновения. Скорость электронов во фронте лавины становится больше, чем в задней части. Поэтому лавина оставляет за собой положительные ионы и электроны, т.е. плазменный канал. Одиночная лавина является первичным элементом электрического пробоя. При частоте ультразвуковых волн 10–1000 кГц максимальный радиус кавитационного пузырька будет в пределах 100–20 мкм. Невозможно проанализировать все мыслимые случаи возникновения электрических разрядов в пузырьке, пульсирующем в умеренном кавитационном поле. Поэтому мы будем рассматривать кавитационный пузырек с максимальным радиусом $r_{\text{max}} = 50$ мкм, на одной из стенок которого имеется небольшой участок S с нескомпенсированным электрическим зарядом (для определенности – отрицательным). При этом создается напряженность электрического поля E , и вблизи участка S возникает электронная лавина, направленная к противоположной стенке пузырька (рисунки).

Согласно [1, 2], наиболее вероятно появление соновспышек на частоте ~ 20 кГц при $r_{\text{п}} \sim 0.8$, $r_{\text{max}} \approx 40$ мкм. Существенно, что длина электронной лавины $L \approx 2r_{\text{п}}$ в момент электрического пробоя ~ 80 мкм. Согласно нашим расчетам, локальная напряженность поля при расщеплении и деформа-

ции кавитационного пузырька $\approx 10^7\text{--}10^8$ В/м [15]. Реально напряженность поля может достигать критической, которая зависит от условий внутри пузырька (давления, температуры и т.д.), однако много больше критической по понятным причинам она быть не может. Для определенности рассчитаем скорость дрейфа электрона v_e в воздухе при атмосферном давлении. Подвижность электрона, мало зависящая от условий, для воздуха равна $\mu_e = 0.059$ м² В⁻¹ с⁻¹ [13]. Скорость дрейфа электронов равна

$$v_e = \mu_e E.$$

При $E \approx 5 \times 10^7$ В/м получаем $v_e \approx 3 \times 10^6$ м/с. Поэтому время дрейфа лавины через кавитационный пузырек имеет порядок $\tau_{др} \approx 10^{-12}$ с. Процесс ионизации и нарастания числа электронов N_e на элементе длины dx лавины характеризуется ионизационным коэффициентом α :

$$dN_e/dx = \alpha N_e. \quad (3)$$

При наличии в разрядном промежутке электроотрицательных газов и других веществ, способных испытывать “прилипание” электронов, эффективная скорость ионизации может значительно уменьшаться. Если обозначить коэффициент прилипания χ , то число образовавшихся отрицательных ионов

$$dN_-/dx = \chi N_-. \quad (4)$$

С учетом эффекта прилипания число электронов возрастает по мере продвижения (дрейфа) лавины:

$$dN_e/dx = (\alpha - \chi)N_e. \quad (5)$$

Если электрическое поле однородно (E), а α и χ постоянны, интегрирование приводит к экспоненциальному закону нарастания числа электронов в сечении x лавины [13]:

$$N_e(x) = N_e(0)\exp[(\alpha - \chi)x]. \quad (6)$$

На противоположную стенку кавитационного пузырька, играющую роль анода, приходит электрический ток

$$i = eN_e(0)\exp[(\alpha - \chi)L]. \quad (7)$$

Действительное число электронов лавины может заметно отличаться от средней величины $\langle N_e \rangle$, так как степени ионизации α и прилипания χ на начальном участке лавины могут значительно варьировать, и лишь при достаточно большом числе электронов ($N_e > 100$) величины как α , так и χ , в среднем становятся постоянными. При этом вероятность $P(N_e)$ появления лавин с числом электронов, больших или равных $\langle N_e \rangle$, равна [13]

$$P(N_e) = \exp(-N_e/\langle N_e \rangle),$$

где $\langle N_e \rangle = \exp((\alpha - \chi)L)$.

Для ионизационного коэффициента α Таунсенд предложил следующую эмпирическую формулу:

$$\alpha/p = A \exp(-Bp/E), \quad (8)$$

где p – давление, а коэффициенты A и B определяются экспериментально. Возникновение и развитие лавины определяется на ранней стадии, когда число электронов и ионов очень мало, и их соударение маловероятно. Так как скорость рекомбинации пропорциональна квадрату плотности зарядов, при малых их плотностях больший вклад дают другие механизмы гибели электронов: диффузия на стенках, вынос полем на анод, прилипание к электроотрицательным молекулам и др., причем скорость этих процессов пропорциональна плотности электронов в первой степени. Исчезновение электронов обрывает цепи и ограничивает цепной процесс их размножения. По пути гибнет тем меньшая доля зарядов, чем быстрее они проходят разрядный промежуток, т.е. чем сильнее поле. Как и для других цепных процессов, скорость изменения числа электронов определяется скоростями их рождения и гибели. Скорость рождения электронов, или частота ионизации, очень сильно зависит от напряженности поля, но скорость их гибели зависит от поля гораздо слабее. В рассматриваемом случае электрическое поле должно быть настолько сильным, чтобы обеспечить возникновение достаточно большого числа начальных электронов. Переход несамостоятельного разряда в самостоятельный можно рассматривать как наступление электрического пробоя.

Чтобы возникал самостоятельный разряд, требуется хотя бы небольшое перенапряжение на катоде, которое обеспечивает расширенное “воспроизводство” электронов. Ток и ионизация в газе будут возрастать, пока этот процесс не будет остановлен действием рекомбинации или внешнего сопротивления. При этом уменьшается напряжение U на разрядном промежутке. Если напряженность поля зарядов лавины становится недостаточной для ионизации газа электронами или

$$\alpha - \chi \approx 0,$$

длина лавины становится недостаточной, и разряд оказывается незавершенным.

Отметим, что при некоторых условиях (достаточной длине разрядного промежутка, энергии поля, большом радиусе кавитационного пузырька и т.д.) головка лавины вместе с плазменным каналом в принципе может переходить в анодонаправленный стример. Число электронов в лавине N_e в воздухе при нормальных условиях, при переходе ее в стример должно быть достаточно большим $\sim 10^8$. При $N_e < 10^4\text{--}10^5$ радиус лавины r_k определяется диффузией, но при $N_e \approx 10^5\text{--}10^6$ – электростатическим “расталкиванием” электронов.

Стримером называют нетермоионизованный плазменный канал с избытком заряда в его головной части (головке). Удлинение плазменного канала происходит при ионизации газа электронами в головке и вблизи нее. Скорость удлинения стримерного канала 10^5 – 10^6 м/с. Напряженность поля, созданная зарядом головки, быстро снижается по мере увеличения расстояния до нее, поэтому обычно длина лавин не превышает долей миллиметра. Стримеры могут существовать, и разрядный процесс в них может продолжаться, когда в стримерной зоне обеспечивается средняя напряженность электрического поля не менее 5×10^5 В/м.

Скорость развития стримера порядка 10^6 м/с. При значительном увеличении напряженности поля может возрастать ток в канале стримера, и он может разогреться до температуры, достаточной для термоионизации; при этом он превращается в лидера. Так как для этого необходимо некоторое время, скорость продвижения лидера меньше $\sim 10^4$ м/с. Напряженность поля, которое создается зарядом головки, очень быстро уменьшается с увеличением расстояния до нее. Диаметр стримерного канала обычно не превышает 1 мм, но он значительно больше размера кавитационного пузырька. Поэтому *вероятность возникновения стримера, и тем более лидера, в кавитационном пузырьке очень мала*, по крайней мере, в связи с тем, что размер пузырька весьма мал. Возможно, что при очень малых частотах акустических колебаний (~ 1 кГц) размер кавитационного пузырька достаточно велик [1, 2], и вероятность образования стримеров возрастает, однако экспериментально эти процессы изучены очень мало.

Таким образом, анализ основных процессов, происходящих в кавитационном пузырьке и приводящих к возникновению СЛ и звукохимических реакций, показал, что при обычных частотах акустического поля (10–1000 кГц) *наиболее вероятно возникновение электронных лавин*.

Дрейфовая скорость электронов в электронной лавине $v_e \sim 10^6$ м/с. При лавинной ионизации самостоятельный разряд в газе развивается на отрезке $l \sim (5-10)\lambda \approx 0.6$ мкм. При критической напряженности поля 3×10^6 В/м плотность электронов в лавине $n \approx 3 \times 10^{16}$ м $^{-3}$. Этому соответствует при среднем радиусе лавины $r_k \approx 20$ мкм и ее длине $L \sim 80$ мкм (см. рисунок) число электронов в лавине $N_e \sim 2500$. Переход несамостоятельного разряда в самостоятельный осуществляется уже при числе электронов в лавине $N_e \sim 10^3$. Поэтому внутри кавитационного пузырька может развиваться устойчивый самостоятельный электрический разряд. В общем виде уравнение непрерывности для движения электронов в некотором разрядном промежутке можно представить в виде:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_i - \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_a - \operatorname{div}(n v_e - D \nabla n), \quad (9)$$

где n – плотность электронов, v_e – скорость дрейфа электронов, D – коэффициент диффузии, индексы “ i ” и “ a ” относятся соответственно к процессам возрастания числа электронов в результате ударной ионизации и прилипания электронов к молекулам. Для малых длин электронной лавины, соответствующих диаметру кавитационного пузырька и большой скорости v_e дрейфа электронов, в первом приближении вкладом диффузии можно пренебречь. Иными словами, для рассматриваемого случая диффузионные потоки малы по сравнению с дрейфовыми, объемные “источники” электронов связаны лишь с ионизацией газа, а “сток” – с прилипанием электронов к молекулам или атомам. С учетом того, что потоки являются чисто дрейфовыми и их движение в лавине осуществляется вдоль силовых линий, по оси x , уравнение непрерывности (9) для рассматриваемого случая упрощается:

$$dn/dt = n v (\alpha - \chi) - \partial(n v)/\partial x. \quad (10)$$

При движении начала координат вдоль оси x со скоростью v_e плотность электронов описывается формулой:

$$n(t) = n_0 \exp\left(\int_0^t (\alpha - \chi) v dt\right). \quad (11)$$

Оценим время прохождения электронной лавиной кавитационного пузырька – время дрейфа:

$$\tau_{др} = L/v_e \approx 2.3 \times 10^{-12} \text{ с.}$$

Экспериментально наблюдаемое время соновспышки для многопузырьковой кавитации $\tau_c < 3 \times 10^{-9}$ с [1, 2], что не противоречит приведенной оценке.

Химические превращения в кавитационном пузырьке и в растворе

Экспериментальные и теоретические работы по теории локальной электризации кавитационных пузырьков позволяют сделать некоторые предварительные выводы относительно химических превращений в кавитационном пузырьке и непосредственно прилегающем к нему слое жидкости.

1. За время дрейфа электронов $\tau_{др} \approx 10^{-11}$ – 10^{-12} с не могут осуществляться химические реакции с растворенными веществами А, которые в виде паров не могут попасть внутрь парогазового кавитационного пузырька.

2. Растворенные вещества В с высоким давлением насыщенного пара в виде паров могут попадать внутрь пузырька, и при прохождении электронной

лавины они могут подвергаться действию электронного удара и соответственно расщепляться.

3. Растворенные в жидкости газы, попадающие в кавитационный пузырек, влияют на критическую напряженность поля, при которой осуществляется электрический пробой, и, следовательно, на эффективность химического действия кавитации (химико-акустический КПД [1, 2]) и т.д.

4. При наличии в растворе веществ, например NaCl, с легко ионизирующимися ионами щелочных или щелочно-земельных металлов микроколичества их могут попадать внутрь пузырька, и при прохождении электронного удара они могут подвергаться действию электронного удара и давать возбужденные частицы и ионы (эти частицы дают соответствующие полосы в спектрах СЛ).

Для водных растворов, например, можно указать, что воздействию электронного удара подвергаются молекулы воды, растворенного в воде воздуха, азота, брома, алкилгалогенидов (если они присутствуют в растворе) и т.д. Этим химическое действие кавитации отличается от действия ионизирующих излучений на жидкости. Эта стадия звукохимической реакции, когда осуществляется взаимодействие электронного удара с растворенными в жидкости газами и веществами с высоким давлением насыщенного пара, которые могут проникать внутрь кавитационного пузырька, естественно во многом аналогична реакциям в электрическом разряде [16] и радиолизу газов [17]. Лишь после достижения границы пузырька электронами, ионами, радикалами, возбужденными частицами и другими продуктами, образующимися в плазме электронного удара, могут осуществляться рекомбинация радикалов, их реакции с растворенными веществами, адсорбированными на поверхности кавитационного пузырька, а также диффузия в раствор.

При сонолизе воды, насыщенной химически инертными газами (например, аргоном), в электронном ударе кавитационного пузырька образуются радикалы H, OH, а также, возможно, возбужденные молекулы H₂O*. После достижения радикалами стенки пузырька (рисунок) они могут частично рекомбинировать и, диффундируя, реагировать с растворенными веществами. При сонолизе воды, насыщенной азотом, в электронном ударе присутствует большее число активных частиц: H, OH, атомов N, возбужденных молекул [1, 2]. При наличии в воде растворенного воздуха (или кислорода) образуются те же первичные активные частицы и, кроме того, радикалы HO₂. Наименьшим разнообразием состав электронного удара отличается при насыщении воды водородом. В этом случае поверхности кавитационного пузырька достигают главным образом атомы H.

Особо необходимо отметить, что в электронном ударе создается сравнительно высокая кон-

центрация электронов, часть из которых может достигать границы пузырька. Поэтому существуют благоприятные условия для образования гидратированных электронов e_{aq}⁻ [1, 2]. Однако для подтверждения этой гипотезы необходимы дальнейшие эксперименты.

Так как в акустическом поле существует эффективный механизм взаимодействия кавитационных пузырьков, расположенных на расстояниях, значительно превышающих их радиусы, то весьма быстро устанавливается стационарная концентрация пузырьков. Поэтому "перекрытия" распределения радикалов, образовавшихся в различных кавитационных пузырьках, не происходит, и можно рассматривать кавитационный пузырек как "автономную" систему [1, 2].

Будем считать, что в жидкости присутствует некоторым образом распределенное стационарное число кавитационных пузырьков. При возникновении кавитации в жидкости средние параметры (плотность, а также скорость и давление звука) обычно отличаются от соответствующих параметров невозмущенной среды, однако при умеренном звуковом давлении для рассматриваемых вопросов эти эффекты второго порядка можно не учитывать. Обычно, если число электронов в лавине $N \approx 10^4 - 10^5$, радиус ее конуса r_k определяется диффузией, а при $N \approx 10^5 - 10^6$ он определяется электрическими силами расталкивания. Как показывают оценки, в умеренных звуковых полях число "активных" кавитационных пузырьков, в которых осуществляется достаточная локальная электризация и происходит электрический пробой, невелико по сравнению общим стационарным количеством пузырьков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-02-1697А, 03-02-16232, 02-02-17143 и 06-08-01429) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (проект НШ № 1176.2003.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach Sci. Publ., 1995. P. 543.
2. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. С. 287.
3. Маргулис М.А. // Успехи физ. наук. 2000. № 3. С. 263.
4. Noltingk B.E., Neppiras E.A. // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 674.
5. Suslick K.S., McNamara W.B. III, Didenko Y.T. Sonochemistry and Sonoluminescence / Ed. by L.A.Crum, T.J. Mason, K.S. Suslick. Dordrecht: Netherlands. Kluwer Pub., 1999. P. 191.
6. Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 1. С. 154.

7. Маргулис М.А. // Там же. 1997. Т. 71. № 10. С. 1885.
8. Маргулис М.А., Маргулис И.М. // Там же. 1997. Т. 71. № 10. С. 1890.
9. Маргулис М.А., Маргулис И.М. // Там же. 1998. Т. 72. № 4. С. 752.
10. Gaitan F.D., Crum L.A., Church C.C., Roy R.A. // J. Acoust. Soc. Amer. 1992. V. 91. P. 3166.
11. Barber B.P., Hiller R.A., Lofstedt R. et al. // Phys. Reports. 1997. V. 281. P. 65.
12. Маргулис М.А., Маргулис И.М. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 136.
13. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. С. 592.
14. Lepoint T., Mullie F. // Ultrasonics Sonochem. 1994. V. 1. P. 13.
15. Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 12.
16. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазменная химия. М.: Наука, 1975. 308 с.
17. Пиежецкий С.Я. Механизм радиационно-химических реакций. М.: Наука, 1972. 362 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.182'183'67

О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ
НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$

© 2008 г. М. И. Ивановская, Д. А. Котиков, Д. Р. Орлик

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск

E-mail: ivanovskaya@bsu.by

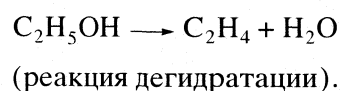
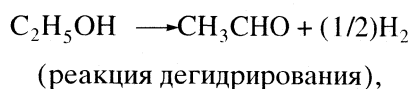
Поступила в редакцию 09.10.2006 г.

Рассмотрено влияние дисперсности и структурно-фазового состояния оксидных материалов на основе Fe_2O_3 и SnO_2 на их газочувствительные свойства при использовании в качестве чувствительных слоев химических сенсоров. Установлено, что высокодисперсные керамические слои $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ ($\text{Fe}:\text{Sn} = 9:1$) обладают высокой чувствительностью к парам этанола как в сухой, так и во влажной атмосфере при крайне низкой чувствительности к CO и CH_4 . Получено, что максимальные выходные сигналы паров этанола во влажной атмосфере достигаются при использовании слоев, имеющих структуру твердого раствора замещения–внедрения Sn^{4+} в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Наиболее актуальной проблемой исследований в области газовых сенсоров на основе полупроводниковых оксидов металлов является поиск путей регулирования чувствительности и селективности сенсоров к отдельным газам в газовых смесях [1]. Создание таких сенсоров позволит существенно расширить области их практического использования.

Известно, что газочувствительные керамические слои широко используемых оксидов олова и индия чувствительны к большинству газов, обладающих восстановительными свойствами, и не способны их различать в смешанных газообразных средах. Анализ имеющихся литературных данных [2–5] позволяет прийти к заключению, что наиболее эффективным путем достижения избирательной и высокой чувствительности к отдельным газам является использование газочувствительных слоев сложного химического состава, содержащих компоненты, существенно изменяющие электронные и/или адсорбционно-каталитические свойства оксидной системы или непосредственно участвующие в процессе детектирования. Регулированием структуры таких композиционных материалов в процессе их синтеза можно, по-видимому, достичь неодинаковой адсорбционно-каталитической активности по отношению к молекулам различных газов [6–8].

Известно, что каталитическое превращение молекул этанола на оксидных поверхностях может протекать по двум реакциям:



Однако экспериментальные данные по газочувствительным свойствам большинства сложно-оксидных систем не всегда соответствуют широко распространенным представлениям о том, что на оксидах с кислотными свойствами детектирование этанола идет преимущественно по реакции дегидратации и протекает при невысокой температуре, а на оксидах с основными свойствами – по реакции дегидрирования и требует более высоких температур [9]. Часто оксиды с сильно выраженными кислотными свойствами являются эффективными катализаторами реакции дегидрирования спиртов [10]. Анализ имеющихся литературных данных по каталитическому разложению спиртов позволяет заключить, что активность большинства используемых в сенсорах оксидов в реакции дегидрирования выше, чем в реакции дегидратации. В [11] с учетом анализа экспериментальных данных сделан вывод о том, что при детектировании паров спирта полупроводниковыми сенсорами на основе оксидов индия и олова важнейшим является процесс окислительного дегидрирования:



Высокая активность оксида индия как катализатора в реакции окисления будет означать отсутствие селективности по отношению к этанолу в присутствии других легко окисляющихся веществ, в частности, CH_4 и CO . Следует, однако, иметь в виду, что процесс детектирования этанола является многостадийным и включает как окислительно-восстановительные стадии, так и кислотно-основные [10]. Кроме того, на величину отклика

Таблица 1. Условия получения и структурные характеристики SnO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и композитов на их основе. Температура прокаливания 425°C

Образец	Особенности синтеза	Фазовый состав	d , нм
SnO_2	Осаждение, Sn^{4+}	SnO_2 (I)	4–5
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Соосаждение, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4–10
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Осаждение, Fe^{3+}	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (I)	4–6
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 9 : 1)	Смешение золь аморфного Fe_2O_3 и SnO_2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (II)	5–7
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe : Sn = 9 : 1)	Смешение золь $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и SnO_2	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (I)	7–9

Обозначения: I – слабо закристаллизованный, II – очень слабо закристаллизованный.

сенсоров при детектировании этанола могут влиять и процессы, вызванные окислительно-восстановительными реакциями на оксидной поверхности с участием промежуточных продуктов превращения этанола, в частности, этилена и ацетальдегида [7]. Активность оксидов в указанных каталитических процессах зависит не только от их химической природы, но и от структурно-фазового состава и активности поверхности [12–14].

Ранее нами было показано, что легирование SnO_2 ионами Fe^{3+} (до 10 мол. %) снижает чувствительность тонкопленочных сенсоров к CH_4 , CO , этанолу [15]. И только в том случае, когда композит $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ содержит $\text{Fe} \geq 50\%$, наблюдается увеличение чувствительности тонких пленок к этанолу, однако величина выходного сигнала при этом невелика.

Кроме того, следует отметить, что тонкопленочные сенсоры, удобные для модельных исследований природы газовой чувствительности, мало перспективны для практического использования, так как их свойства отличаются недостаточной стабильностью и в существенной степени зависят от материала подложки и толщины оксидной пленки. С учетом этого наиболее перспективными для практического использования являются планарные сенсоры, у которых газочувствительный слой представляет собой тонкий слой керамики, сформированный из высокодисперсного порошка оксидов металлов. Для получения таких сенсоров необходимо применение наноразмерных материалов, которые обеспечивают нанесение равномерного тонкого газочувствительного слоя на миниатюрные подложки.

Цель работы – оптимизация состава и структурно-фазового состояния толстопленочных слоев на основе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ для детектирования паров этанола как в сухом, так и во влажном воздухе. Детектирование паров этанола во влажном воздухе представляет интерес в связи с выяснением возможности использования сенсоров $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ для контроля содержания алкоголя в выдыхаемом человеком воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучали структурные особенности, электропроводность на воздухе и в газо-воздушных средах индивидуальных оксидов железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и оксидных композитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (Fe:Sn = 9:1). Выбрано указанное соотношение компонентов как оптимальное для газочувствительных материалов при использовании их в тонкопленочных сенсорах [16]. Синтез образцов осуществляли золь-гель-методом с использованием неорганических прекурсоров: SnCl_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и FeCl_2 . В качестве осадителя использовали водный раствор NH_3 . Полученную суспензию гидроксидов отмывали дистиллированной водой центрифугированием. Суспензию переводили в золь диспергированием с помощью ультразвукового диспергатора.

Для получения композитов золи индивидуальных гидроксидов железа и олова смешивали в необходимых соотношениях и тщательно диспергировали. Порошкообразные образцы получали высушиванием золь при 40°C с последующим прокаливанием при 400°C (1 ч).

Толстопленочные сенсоры готовили нанесением пасты, полученной диспергированием порошков в этаноле, на специальные подложки из ситалла, снабженные платиновыми электродами и нагревателем. Подложки с нанесенным слоем дополнительно прокаливали при 425°C (20 ч). Сопротивление слоев на воздухе измеряли непосредственно на сенсорных подложках. Выходной сигнал сенсоров определяли по отношению к газо-воздушным смесям $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (100 ppm), CO (10000 ppm) и CH_4 (10000 ppm) при относительной влажности (RH) 30% и к влажным (RH = 99%) воздушно-этанольным смесям с различной концентрацией этанола. Выходной сигнал (S) сенсоров определяли как $R_0/R_{\text{газ}}$, где R_0 и $R_{\text{газ}}$ – значения электрического сопротивления сенсоров на воздухе и в детектируемой газо-воздушной смеси соответственно.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре HZG-4A с использованием CoK_α -излучения и Fe-фильтра. Электронно-микроскопи-

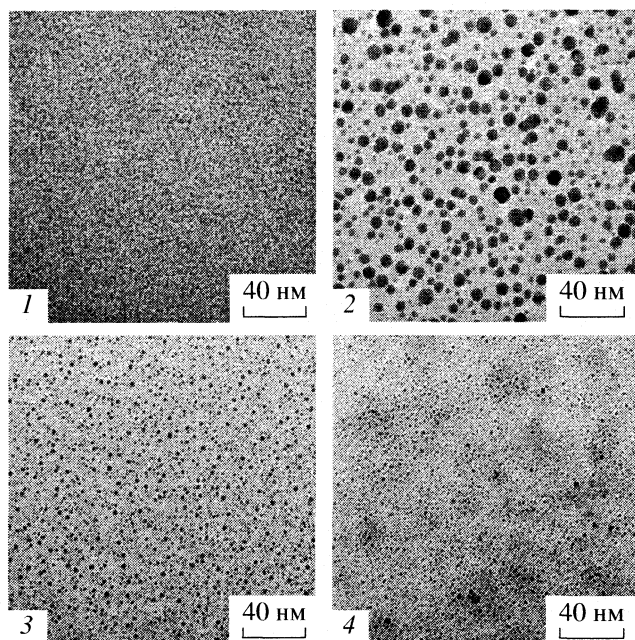


Рис. 1. ЭМ-снимки образцов: 1 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2 – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 3 – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, 4 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Температура прокаливания 425°C .

ческое исследование осуществляли на электронном микроскопе высокого разрешения LEO 906E.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав и дисперсность. Результаты РФА- и ЭМ-исследования образцов представлены в табл. 1 и на рис. 1. По данным ЭМ синтезированные образцы индивидуальных оксидов и бинарных композитов после прокаливания при 400°C являются наноразмерными. Средний размер частиц не превышает 10 нм.

Образцы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ($\text{Fe}:\text{Sn} = 9:1$), полученные смешением зольей SnO_2 и Fe_2O_3 , после прокаливания до 500°C являются однофазными и представляют собой твердые растворы SnO_2 в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответственно. Известно, что растворимость SnO_2 в Fe_2O_3 крайне мала (<1 мол. %) [17]. Повышение растворимости SnO_2 в Fe_2O_3 до 27% наблюдали при прокаливании совместно осажденных гидроксидов олова(IV) и железа(III) [18]. В наших условиях синтеза путем смешения зольей раздельно осажденных гидроксидов с последующей термообработкой также имеет место повышенная относительно равновесной растворимость SnO_2 в Fe_2O_3 . Распад твердого раствора и появление SnO_2 в виде отдельной фазы регистрируются только в образцах, прокаленных при 800°C .

Можно отметить торможение кристаллизации в двухкомпонентной системе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Это явление, а также повышенная по сравнению с равновесной взаимная растворимость оксидов при их

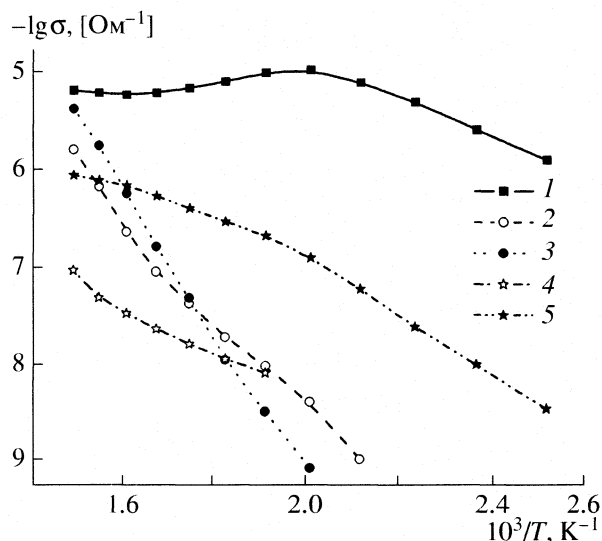


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности образцов на воздухе: 1 – SnO_2 , 2 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 3 – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 4 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, 5 – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$.

совместной кристаллизации из ксерогелей, могут быть объяснены образованием неравновесных твердых растворов и неупорядоченных метастабильных структур, которые, однако, могут оставаться кинетически стабильными.

Следует также отметить различие в термической стабильности фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в индивидуальном оксиде и композите $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ относительно фазового перехода $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Согласно данным ДТА, этот переход для образца $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается в области $480\text{--}490^\circ\text{C}$, а в системе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ – при 600°C . Повышение температурной границы существования кристаллической фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в присутствии SnO_2 может быть связано как с диффузионными затруднениями перемещения атомов в процессе структурных превращений, так и с возрастанием концентрации катионных вакансий, способствующих стабилизации шпинельной структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Электропроводность. На рис. 2 сопоставлены кривые зависимости электропроводности синтезированных образцов от температуры. Индивидуальный SnO_2 характеризуется максимальными значениями электрической проводимости среди изученных образцов. Его проводимость остается значительной вплоть до температуры 75°C , что обусловлено наличием большого числа анионных вакансий в SnO_2 при синтезе его золь-гель-методом. Собственная проводимость начинает вносить вклад в электропроводность образца SnO_2 при температуре выше 300°C .

Электропроводность оксидов железа, сформированных термической дегидратацией ксерогелей, значительно ниже, чем SnO_2 в интервале низких температур, что связано с меньшей примесной проводимостью Fe_2O_3 . Ниже 200°C сопротивление

Таблица 2. Сравнение максимальных выходных сигналов (S) сенсоров к C_2H_5OH , CO и CH_4 . $RH = 30\%$

Образец	C_2H_5OH , 100 ppm		CO , 10000 ppm		CH_4 , 10000 ppm	
	S , отн. ед.	t , °C	S , отн. ед.	t , °C	S , отн. ед.	t , °C
SnO_2	8	225	1.1	175	2.3	400
	6	350	2	230	1.2	175
$\gamma-Fe_2O_3$	6	275	-1.2	300	1.5	225
					-1.3	400
$\alpha-Fe_2O_3$	-6.5	325	-2	350	-1.8	350
$\alpha-Fe_2O_3-SnO_2$	13	300	3.2	200	1.4	350
	5.5	200	1.5	350	1.3	220
$\gamma-Fe_2O_3-SnO_2$	11	325	4	400	3	400
			3	220		

слоев превышало инструментальный предел измерения (1 ГОм). Кривые температурной зависимости электропроводности слоев $\alpha-Fe_2O_3$ и $\gamma-Fe_2O_3$ различаются незначительно. Однако на кривой образца $\alpha-Fe_2O_3$ (см. рис. 2) отчетливо виден перегиб, отвечающий смене проводимости от собственной к примесной. В случае $\gamma-Fe_2O_3$ такой перегиб отсутствует, что может быть связано с особенностями структуры этой фазы. Значения проводимости обоих образцов приближаются к проводимости слоя SnO_2 при высоких температурах (400°C).

Введение ионов Sn^{4+} в Fe_2O_3 должно приводить к увеличению концентрации свободных носителей заряда и увеличению проводимости, что и наблюдается в случае слоев $\gamma-Fe_2O_3-SnO_2$, имеющих структуру твердого раствора замещения ионов Fe^{3+} на Sn^{4+} .

Однако в случае $\alpha-Fe_2O_3-SnO_2$ электропроводность ниже, чем $\alpha-Fe_2O_3$ в области температур выше 275°C. Это можно объяснить, если предположить, что наряду с замещением ионов Fe^{3+} в узлах кристаллической решетки, имеет место и внедрение ионов Sn^{4+} в междоузлия. Известно, что в структуре $\alpha-Fe_2O_3$, образованной слоями октаэдров $[FeO_6]$, сочлененных ребрами и гранями, только две трети октаэдрических позиций заполнены ионами Fe^{3+} . Модель, описывающая формирование твердого раствора замещения-внедрения SnO_2 в $\alpha-Fe_2O_3$, предполагает образование кластеров, включающих последовательность из трех ионов Sn^{4+} , замещающих четыре иона Fe^{3+} [19]. Такое расположение ионов Sn^{4+} в кристаллической решетке $\alpha-Fe_2O_3$ приводит к снижению подвижности носителей заряда в полупроводниковом оксиде, что объясняет уменьшение электропроводности твердого раствора $\alpha-Fe_2O_3-SnO_2$ относительно индивидуального $\alpha-Fe_2O_3$. Параметры элементарной ячейки образца $\alpha-Fe_2O_3-SnO_2$, прокаленного при 500°C, увеличены ($a = 0.5084$ нм, $c = 1.3802$ нм)

относительно параметров элементарной ячейки $\alpha-Fe_2O_3$ ($a = 0.5034$ нм, $c = 1.3752$ нм) в большей степени, чем можно было ожидать при образовании твердого раствора замещения.

Газочувствительные свойства. В табл. 2 приведены величины максимальных выходных сигналов (S) сенсоров к C_2H_5OH (100 ppm), CO (10000 ppm) и CH_4 (10000 ppm) и рабочие температуры (t), при которых они достигаются. Как видно из данных табл. 2, все сенсоры характеризуются низкой чувствительностью к CO и CH_4 при детектировании высоких концентраций газов (10000 ppm). В противоположность низким выходным сигналам CO и CH_4 , выходные сигналы сенсоров при значительно меньшей концентрации (100 ppm) C_2H_5OH достаточно велики. Это важное достоинство сенсоров $Fe_2O_3-SnO_2$, так как отсутствие чувствительности к основным газам-восстановителям (CH_4 , CO) позволяет надеяться на возможность селективного детектирования паров спирта в присутствии примесных количеств сопутствующих газов.

Среди индивидуальных оксидов максимальный выходной сигнал этанола имеют сенсоры на основе SnO_2 . Следует отметить, что на кривой температурной зависимости выходного сигнала сенсора SnO_2 при детектировании C_2H_5OH , CO и CH_4 наблюдаются два максимума (рис. 3), что может быть следствием различных механизмов детектирования газов при разных температурах. Так, максимум при 225°C может быть обусловлен участием в окислении молекул газов-восстановителей поверхностных адсорбированных форм кислорода (O_2^- , O^-) [20]. При 350°C более вероятным является участие решеточного кислорода в окислении адсорбированных газов, для активации которого требуется более высокая температура. Регенерация активных участков поверхности SnO_2 осуществляется за счет молекул кислорода газовой фазы.

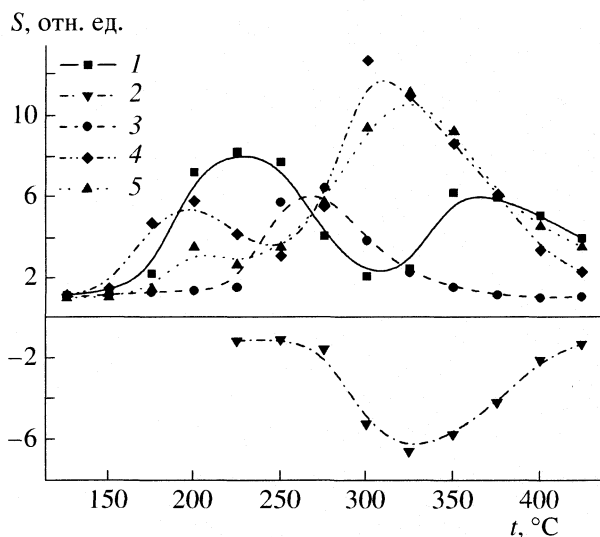


Рис. 3. Температурные зависимости выходных сигналов (S) сенсоров к C_2H_5OH (100 ppm). Обозначения см. рис. 2.

Значения выходных сигналов слоев $\alpha-Fe_2O_3$ и $\gamma-Fe_2O_3$ к C_2H_5OH близки по величине, но достигают максимальных значений при разных температурах; в случае $\gamma-Fe_2O_3$ (см. рис. 3, кривая 3) максимум чувствительности наблюдается при более низкой температуре ($275^\circ C$), чем в случае $\alpha-Fe_2O_3$ ($325^\circ C$, см. рис. 3, кривая 4). Данное явление, по-видимому, может быть связано с меньшей энергией активации кислорода в менее стабильной кристаллической решетке $\gamma-Fe_2O_3$ по сравнению с $\alpha-Fe_2O_3$.

Можно отметить аномальное поведение детектируемых газов с донорными свойствами в случае сенсоров на основе $\alpha-Fe_2O_3$. Наблюдается уменьшение проводимости слоя $\alpha-Fe_2O_3$, которое характерно для полупроводниковых материалов с p -типом проводимости. Такое поведение может быть связано с особенностями поверхности данного образца.

Известно, что для $\alpha-Fe_2O_3$ возможны два типа проводимости [21]. Согласно [22], при синтезе из гидроксидов $\alpha-Fe_2O_3$ с тенденцией иметь кислороддефицитную структуру обычно является полупроводником n -типа. Синтез же $\alpha-Fe_2O_3$ с дырочным типом проводимости представляет некоторые сложности. Поэтому наблюдаемый на $\alpha-Fe_2O_3$ -сенсорах эффект роста сопротивления при детектировании газов с выраженными восстановительными свойствами может быть связан с особенностями состояния поверхностного слоя $\alpha-Fe_2O_3$, определяющего электропроводящие свойства материала. При измерениях электропроводности на постоянном токе в случае поликристаллических образцов имеют дело преимущественно с поверхностной проводимостью. Равновесное значение электропроводности реального оксидного полупроводника, находящегося в кон-

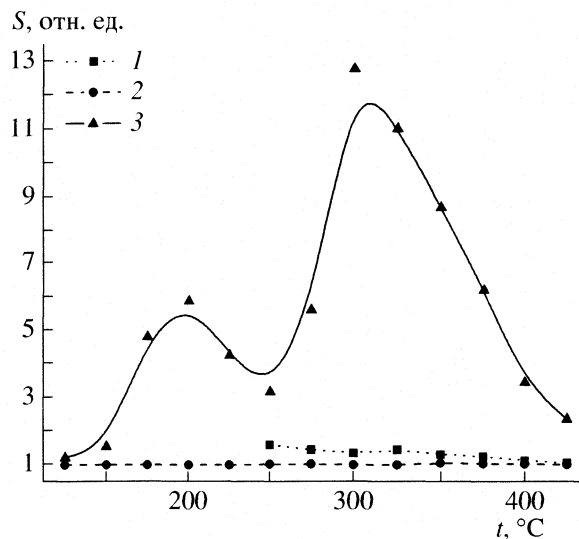


Рис. 4. Сравнение температурной зависимости выходных сигналов (S) сенсоров $\alpha-Fe_2O_3-SnO_2$ ($RH = 30\%$): 1 – CO (10000 ppm), 2 – CH_4 (10000 ppm), 3 – C_2H_5OH (100 ppm).

такте с воздухом, зависит от поверхностной концентрации заряженных форм адсорбированного кислорода, определяющих энергетические характеристики потенциальных барьеров на межзеренных границах. Кислород, хемисорбированный на поверхности оксида n -типа, действует как акцепторная примесь и приводит к обеднению зарядами приповерхностной области. Молекулы воды и ОН-группы действуют как донорные примеси, уменьшая эффективный положительный заряд поверхности полупроводника.

Высокодисперсная фаза $\alpha-Fe_2O_3$, формируемая термообработкой аморфного гидроксида железа, сохраняет в своем составе ОН-группы и молекулы воды, присутствие которых в приповерхностном слое может оказывать влияние на характер процессов, определяющих изменение электропроводности при детектировании рассматриваемых газов.

Знак заряжения поверхности оксидов при адсорбции одних и тех же молекул газов существенно зависит от степени гидратации поверхности оксида. Участие молекул воды или ОН-групп как донорных примесей в процессе детектирования газов, а не хемисорбированного кислорода, может приводить в конечном итоге к снижению электропроводности.

Такой же эффект снижения электропроводности наблюдается в отдельных случаях при детектировании CO и CH_4 в области невысоких температур на таких полупроводниковых оксидах n -типа, как SnO_2 , In_2O_3 [20]. Как известно, при низких температурах на свойства поверхности оксидов оказывают влияние адсорбированные формы воды. Имеются данные и о том, что на частично восстановленной поверхности SnO_2 адсорбирован-

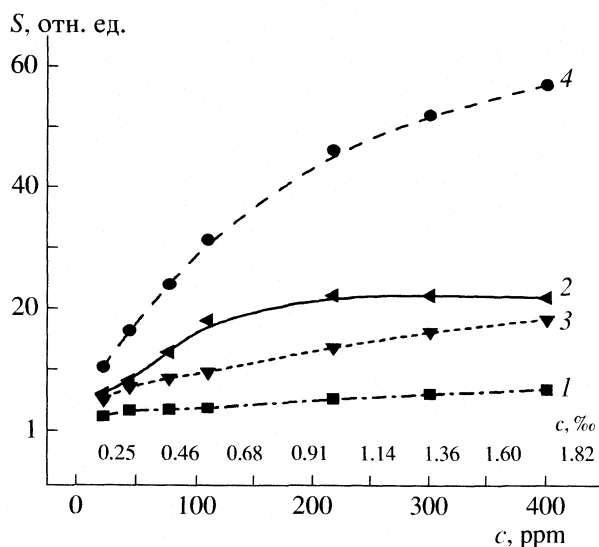


Рис. 5. Концентрационные зависимости выходных сигналов сенсоров при детектировании паров C_2H_5OH ($RH = 99\%$): 1 – α - Fe_2O_3 , 2 – SnO_2 , 3 – γ - Fe_2O_3 – SnO_2 , 4 – α - Fe_2O_3 – SnO_2 .

ный CO заряжается отрицательно, а на хорошо окисленной – положительно [6].

Сенсоры Fe_2O_3 – SnO_2 характеризуются высокими выходными сигналами паров C_2H_5OH в воздухе с $RH = 30\%$ при рабочих температурах 300 – $325^\circ C$, при этом они практически нечувствительны к CO и CH_4 в концентрациях, значительно (в 100 раз) превышающих концентрацию C_2H_5OH (рис. 4).

Величина выходного сигнала сенсора α - Fe_2O_3 – SnO_2 при этом несколько выше, чем γ - Fe_2O_3 – SnO_2 . При детектировании паров спирта во влажной атмосфере ($RH = 99\%$) различие в величинах выходных сигналов становится значительным (рис. 5). Как следует из полученных данных, толстопленочные сенсоры на основе композита α - Fe_2O_3 – SnO_2 могут быть применены для детектирования паров этанола во влажной атмосфере в интервале концентраций, соответствующих содержанию 0.1 – 1.85% алкоголя в крови человека. Именно такой интервал концентраций алкоголя необходимо анализировать для оценки степени алкогольного опьянения.

Более высокая чувствительность системы α - Fe_2O_3 – SnO_2 к этанолу по сравнению с γ - Fe_2O_3 – SnO_2 может быть объяснена гетерогенной структурой твердого раствора SnO_2 в α - Fe_2O_3 на уровне кластеров, обеспечивающей оптимальное сочетание свойств для активации молекул спирта и полного превращения как исходных молекул, так и промежуточных продуктов, что приводит к значительному изменению электропроводности оксидной системы. Твердый раствор SnO_2 в α - Fe_2O_3 может рассматриваться как ансамбль кластеров SnO_2 в Fe_2O_3 с развитой поверхностью между зер-

нами высокодисперсной ($d < 10$ нм) фазы твердого раствора Fe_2O_3 – SnO_2 .

Таким образом, эффективной адсорбции молекул спирта и его полноценному превращению на поверхности α - Fe_2O_3 – SnO_2 благоприятствуют: 1) наличие развитой поверхности контакта; 2) наличие центров адсорбции двух типов с различающимися, но близкими свойствами; 3) гетерогенное распределение Sn^{4+} в α - Fe_2O_3 .

Адсорбция молекул спирта на гетерогенной структуре может происходить двухточечно на электроположительных и электроотрицательных атомах поверхности. Увеличенные расстояния M–O в оксидах благоприятствуют дегидрированию этанола. Присутствие Fe_2O_3 с повышенной по сравнению с SnO_2 основностью, но близкими свойствами, способствует эффективному доокислению промежуточных продуктов превращения этанола и реокислению оксидной поверхности.

Представленные данные указывают на существенное влияние структурных особенностей сложнооксидных систем Fe_2O_3 – SnO_2 на их газочувствительные свойства при использовании в качестве сенсоров горючих газов. Ранее влияние структуры образцов на основе Fe_2O_3 на чувствительность тонкопленочных сенсоров к O_3 , NO_2 , парам C_2H_5OH , CH_4 было показано в случае композитов Fe_2O_3 – In_2O_3 [23]. Таким образом, за счет регулирования структуры сложнооксидных систем могут быть получены сенсоры с существенно различающейся чувствительностью к отдельным газам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлик Д.Р., Ивановская М.И., Коль К.Д. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 11. С. 1173.
2. Kohl D. // Sens. Actuators B. 1989. V. 18. P. 71.
3. Sensors. A Comprehensive Survey. V. 2 / Ed. by W. Gopel, J. Hesse, J.N. Zemel. Weinheim: VCH, 1991. 716 p.
4. Morrison S.R. Proc. 2nd Int. Meet. on Chemical Sensors. Bordeaux, France. 1986. P. 39.
5. Kohl D. // Sens. Actuators B. 1990. V. 1. P. 158.
6. Gentry S.J., Jones T.A. // Ibid. 1986. V. 10. P. 141.
7. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G. et al. // Ibid. 2001. V. 70. P. 268.
8. Gurlo A., Barsan N., Ivanovskaya M. et al. // Ibid. 1998. V. 47. P. 92.
9. Yamazoe N. // Ibid. 1991. V. 5. P. 7.
10. Голодец Г.И. // Механизм катализа. Ч. 1. Природа каталитического действия. Новосибирск: Наука, 1984. С. 142.
11. Ivanovskaya M., Kotsikau D., Faglia G., Nelli P. // Sens. Actuators B. 2003. V. 96. P. 498.
12. Ready C.V., Cao W., Tan O.K., Zhu W. // Ibid. 2002. V. 81. P. 170.
13. Zheng J., Shengyue W., Lifeng B., Jinhui L. // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. № 5. P. 741.
14. Chung W.-Y., Lee D.-D. // Thin Solid Films. 1991. V. 200. P. 329.

15. *Ивановская М.И., Котиков Д.А., Орлик Д.Р., Фалиа Г.* // Перспективные материалы. 2004. Т. 1. С. 67.
16. *Kotsikau D., Ivanovskaya M., Orlik D.* // Sens. Actuators B. 2004. V. 101. P. 199.
17. *Berry F.J., Helgason O., Bohorquez A. et al.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1643.
18. *Takano M., Bando Y., Nakanishi N. et al.* // J. Solid State Chem. 1987. V. 68. P. 153.
19. *Berry F.J., Greaves C., Helgason O. et al.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 223.
20. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberveglioni G.* // Sens. Actuators B. 2000. V. 68. P. 344.
21. *Anderman M., Kennedy J.H.* Iron Oxide / Ed. by H.O. Finklea. Amsterdam: Wheily, 1988. Ch. 3. P. 147.
22. *Третьяков Ю.Д.* Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974. 363 с.
23. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Faglia G. et al.* // Sens. Actuators B. 2003. V. 93. P. 422.

УДК 544.636.2

К ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

© 2008 г. М. А. Кобелев, Н. К. Ткачев

Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург

E-mail: M.Kobelev@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 20.10.2006 г.

Развита теория функционала плотности, учитывающая влияние градиента плотности заряда на поверхностное натяжение асимметричных ионных расплавов. Сопоставлены предсказания теории и экспериментальные данные для поверхностного натяжения большинства солей галогенидов щелочных металлов.

Теория функционала плотности для межфазной границы классических ионных систем была сформулирована в работах [1, 2]. В [3] было предположено существование “скейлингового” закона, который может быть записан в виде:

$$\varepsilon a^3 \sigma / e^2 = \text{const}, \quad (1)$$

где σ – измеряемая величина поверхностного натяжения расплавленной соли, e – величина элементарного заряда, ε – относительная диэлектрическая постоянная (далее всюду полагается равной единице), a – ближайшее катион-анионное расстояние.

Однако, даже для солей ряда галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) анализ экспериментальных данных по поверхностному натяжению показал [4], что эта зависимость требует определенной “электрокапиллярной” поправки:

$$\tilde{\sigma} \equiv \sigma \varepsilon a^3 / e^2 = \tilde{\sigma}_0 + \tilde{\sigma}_{el} = A - B \delta^2, \quad (2)$$

где параметр, характеризующий размерную асимметрию, равен $\delta = (a_+ - a_-) / a_-$; A и B – постоянные для некоторого класса ионных жидкостей, например ГЩМ. Квадратичное слагаемое описывает понижение приведенного поверхностного натяжения за счет возникающего двойного слоя для асимметричных солей, в которых диаметры или валентности катиона и аниона соли различаются.

В работах [5, 6] предложена модель для микроскопического расчета поверхностного натяжения расплавленных солей вблизи температуры плавления, которая учитывает и конечную толщину переходного слоя на границе жидкость–пар, и двойной слой, возникающий в результате валентных или размерных отличий между катионом и анионом соли.

Учет слагаемых, содержащих градиенты плотности заряда, должен приводить к некоторому увеличению поверхностного натяжения несимметричных ионных жидкостей [5]. Однако характер

распределения плотности заряда при таком учете и влияние этих эффектов на поверхностное натяжение оставались неисследованными.

Цель данной работы – представить модель поверхности ионной жидкости, которая учитывает возникающий градиент плотности заряда на поверхности расплавов ГЩМ.

Рассмотрим функционал энергии Гельмгольца пространственно-неоднородной несимметричной ионной жидкости, состоящей из N частиц. Стандартно такой функционал записывается в приближении квадрата градиента плотности и заряда. Тогда, энергия Гельмгольца может быть представлена в виде [2]:

$$\tilde{F} \equiv F a^4 / V e^2 \sum_i v_i Z_i^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[f(\rho, q) + \frac{\alpha}{2} \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{dq}{dz} \right)^2 + \gamma \left(\frac{d\rho}{dz} \right) \left(\frac{dq}{dz} \right) + \frac{1}{2} \Phi q \right]. \quad (3)$$

Здесь $f(\rho, q)$ – локальная безразмерная плотность энергии Гельмгольца однородной системы, отнесенная к характерному масштабу кулоновской энергии; V – объем системы; $\rho(z)$ – приведенная плотность, $q(z)$ – безразмерная плотность заряда, которые связаны с парциальными плотностями катиона и аниона соли следующими соотношениями:

$$\rho(z) = \sum_i \rho_i(z) a_i^3, \quad q(z) \equiv \frac{Q(z)}{e} a^3 = \sum_i Z_i \rho_i(z) a_i^3,$$

$$\rho_+(z) = N_+ / V, \quad \rho_-(z) = N_- / V, \quad N = N_+ + N_-,$$

Z_i – валентность i -го иона, v_i – численная доля i -го иона, $\Phi(z)$ – безразмерная величина электрического потенциала:

$$\Phi(z) \equiv \frac{\Psi(z)}{e} a = \int \frac{q(z')}{|z - z'|} dz'.$$

Интегрирование ведется по оси z , направленной вдоль нормали к поверхности. Коэффициенты при градиентных слагаемых α, β, γ выражаются через вторые моменты парных корреляторов, которые связаны с прямыми корреляционными функциями однородной системы в малоугловом пределе (см., например, [7]).

Минимизация функционала (3) приводит к системе дифференциальных уравнений Эйлера-Лагранжа:

$$\begin{cases} \alpha \rho'' + \gamma q'' = \frac{\partial f(\rho, q)}{\partial \rho}, \\ \beta q'' + \gamma \rho'' = \frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q} + \varphi, \\ \varphi'' = -\frac{4\pi}{\epsilon} q, \end{cases} \quad (4)$$

$$z \rightarrow +\infty \begin{cases} \rho(z) = \rho_v, \\ q(z) = 0, \\ \varphi(z) = 0, \end{cases} \quad z \rightarrow -\infty \begin{cases} \rho(z) = \rho_L, \\ q(z) = 0, \\ \varphi(z) = \varphi_0. \end{cases}$$

Здесь штрих обозначает производную по координате. В общем случае система (4) описывает взаимное влияние распределения плотности, заряда и потенциала, а последнее уравнение – есть уравнение Пуассона.

Рассматривая задачу о поверхности простых галогенидов вблизи температуры плавления, можно пренебречь влиянием двойного слоя на профиль плотности и рассматривать последний в виде стандартной аппроксимации [8]:

$$\rho(z) = \frac{\rho_L}{2} \left[1 - \operatorname{th} \left(\frac{za}{\xi} \right) \right]. \quad (5)$$

Таким образом, основным уравнением системы (4) становится второе уравнение, которое с учетом уравнения Пуассона может быть переписано относительно потенциала:

$$\varphi^{(4)} + \frac{4\pi}{\epsilon\beta} \varphi = -\frac{4\pi}{\epsilon\beta} \left(\frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q} - \gamma \rho'' \right). \quad (6)$$

Его решение может быть представлено в следующем виде:

$$\varphi(z) = -4\lambda^4 \int_{-\infty}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q} \right) - \gamma \rho^{(2)} \right] G[\lambda(t-z)] dt, \quad (7)$$

где

$$G(z, t) = g(-\lambda(z-t))\theta(t-z) + g(\lambda(z-t))(1-\theta(t-z)),$$

$$g(x) = \frac{1}{(2\lambda)^3} e^{-x} [\cos x + \sin x],$$

$g(x)$ – функция Грина, $\theta(x)$ – функция Хэвисайда.

Рассмотрим пространственно-неоднородный несимметричный электролит с общей формулой M^+X^- , который представляет собой систему заряженных твердых сфер различающихся диаметров. Диаметры катиона и аниона составляют соответственно $a_+ = a(1 + \delta)$, $a_- = a$.

Локальную плотность энергии Гельмгольца $f(\rho, q)$ при малых размерных отличиях можно разложить в ряд по плотности заряда, ограничившись линейным приближением:

$$f(\rho, q) = f(\rho, q=0) + \left. \frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q} \right|_{q=0} q + \dots \quad (8)$$

Величина производной может быть вычислена, например, в приближении MSA [9], в рамках которого при продолжении энергии Гельмгольца в область ненулевых значений плотности заряда имеем

$$\left. \frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q} \right|_{q=0} = f_q^{\text{HS}}(\rho) + f_q^{\text{coul}}(\rho). \quad (9)$$

Здесь $f_q^{\text{HS}}(\rho)$ – твердосферное слагаемое, $f_q^{\text{coul}}(\rho)$ описывает кулоновское взаимодействие. Выражения для описываемых вкладов приведены в работе [5].

Поверхностное натяжение соли может быть представлено следующим образом:

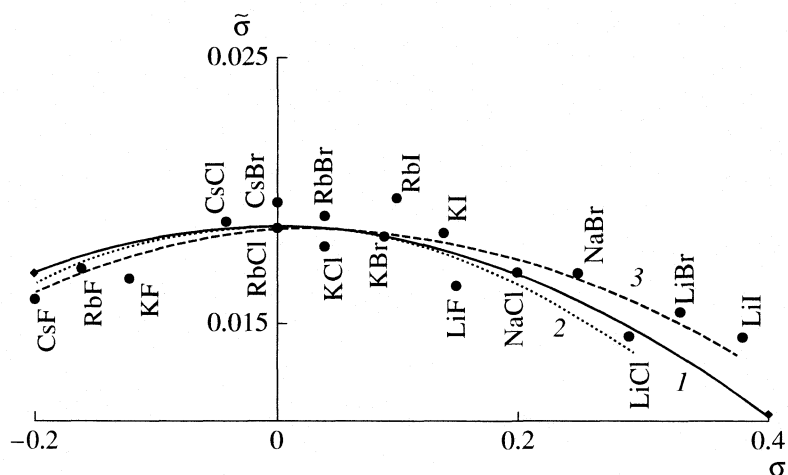
$$\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_0 + \tilde{\sigma}_{\text{el}}. \quad (10)$$

Первое слагаемое связано с анизотропией полной плотности и определяет поверхностное натяжение симметричной соли, в которой диаметры катиона и аниона совпадают, и, как следствие, вклад двойного слоя отсутствует; $\tilde{\sigma}_{\text{el}}$ – вклад двойного слоя, появляющийся в несимметричных электролитах. Величина $\tilde{\sigma}_0$ рассчитывалась в работе [3] при использовании обобщенного средне-сферического приближения. Это значение естественно использовать и при обобщении теории на случай несимметричных электролитов с небольшой степенью асимметрии. Вклад двойного слоя в поверхностное натяжение соли можно найти стандартно:

$$\tilde{\sigma}_{\text{el}} = \int \left[\beta(q')^2 + 2\gamma q' \rho' - \frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 \right] dz. \quad (11)$$

Численное интегрирование осуществлялось методом адаптивных квадратур [10] с погрешностью 10^{-5} .

На рисунке представлены результаты расчетов поверхностного натяжения для большинства расплавов ГЩМ в сопоставлении с экспериментальными данными. Для сравнения там же приведены данные расчетов поверхностного натяжения без учета



Зависимости приведенного поверхностного натяжения для двух вариантов теории: 1 – с учетом вклада градиента плотности заряда, 2 – без учета данного эффекта; точки – экспериментальные данные, экстраполяция которых представлена кривой 3.

градиентов плотности заряда. Экспериментальные значения поверхностного натяжения определены согласно (2), при этом для каждой соли значение поверхностного натяжения приводилось к одной температуре (1100 К), для оценки ближайшего катион-анионного расстояния использовались значения молярного объема соответствующей соли [11]. Видно, что для рассмотренных солей учет градиентов плотности заряда приводит к некоторому укреплению поверхности. Однако различие в предсказаниях вариантов теории, учитывающих и не учитывающих градиенты плотности заряда, в случае ГЩМ оказывается небольшим. Учет эффектов градиента плотности заряда должен быть ярче выражен для классических ионных жидкостей с большей степенью асимметрии, таких как нитраты, карбонаты, соли с большими органическими ионами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32439).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evans R. // *Adv. Phys.* 1979. V. 28. P. 143.
2. Telo da Gama M.M., Evans R., Sluckin T.J. // *Mol. Phys.* 1980. V. 41. P. 1355.
3. Evans R., Sluckin T.J. // *Ibid.* 1980. V. 40. P. 413.
4. Ткачев Н.К., Кобелев М.А., Степанов В.П. // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 643.
5. Ткачев Н.К., Кобелев М.А. // Там же. 2004. Т. 40. С. 809.
6. Ткачев Н.К., Кобелев М.А. // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78. С. 1524.
7. Fleming P.D., Yang A.J.M., Gibbs J.H. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. P. 7.
8. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 376 с.
9. Blum L. // *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives* / Ed. by H. Eyring, D. Henderson. N.Y.: Acad. Press, 1980. V. 5. P. 1.
10. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. М.: Наука, 1989. 432 с.
11. Степанов В.П. Межфазные явления в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: Наука, 1993. 316 с.

УДК 536.7

СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОБЕНЗОЛА В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

© 2008 г. О. В. Дорофеева, Н. Ф. Моисеева

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

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

Поступила в редакцию 12.01.2007 г.

Стандартная энтальпия образования газообразного нитробензола рассчитана с использованием неэмпирического квантово-механического метода G3X. Получено значение 56 кДж/моль, заметно меньшее экспериментальной величины, что ставит под сомнение точность определения последней. Термодинамические функции (C_p° , S° , $-[G^\circ - H^\circ(0)]/T$, $H^\circ - H^\circ(0)$, $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$) нитробензола в состоянии идеального газа вычислены методом статистической термодинамики в области температур 150–1500 К (необходимые для расчета молекулярные постоянные – структурные параметры, частоты колебаний и потенциал внутреннего вращения – взяты из литературных данных или оценены с помощью квантово-механических расчетов).

Нитробензол – ключевое соединение при оценке термодинамических свойств ароматических нитросоединений, и поэтому для него особенно необходима надежная информация о термохимических свойствах. Энтальпия образования нитробензола определена из калориметрического исследования [1], и значение, основанное на этих данных (67.5 ± 0.5 кДж/моль), рекомендовано в известном справочнике Педли [2]. Эта величина энтальпии образования используется в термохимических расчетах и при разработке методов групповой аддитивности для нитросоединений [3].

В настоящей работе энтальпия образования нитробензола вычислена из энергии атомизации, полученной неэмпирическим квантово-механическим методом Gaussian-3X (G3X) [4], разработанным специально для расчетов термохимических величин. Все расчеты проводились по программе Gaussian 03 [5]. Вычисленное значение энтальпии образования приведено в табл. 1, где для сравнения также даны значения для ряда других ароматических и азотсодержащих соединений. Приведенные данные вместе с полученными нами ранее результатами использования метода G3X для расчета энтальпий образования органических соединений [6, 7] позволяют сделать вывод, что метод G3X, как правило, дает согласие с экспериментом в пределах 5 кДж/моль, а большие расхождения могут указывать на неточность экспериментальных величин. Таким образом, в настоящей работе предположено, что экспериментальная величина энтальпии образования нитробензола [1, 2] может быть завышена на 5–11 кДж/моль. Далее при расчете таблицы термодинамических функций мы использовали

рассчитанное значение $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{г}) = 56 \pm 5$ кДж/моль.

Термодинамические функции (C_p° , S° , $-[G^\circ - H^\circ(0)]/T$, $H^\circ - H^\circ(0)$, $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$) нитробензола в газовой фазе (табл. 2) рассчитаны по известным формулам статистической термодинамики с использованием структурных параметров и частот колебаний, определенных при исследовании микроволновых и колебательных спектров [8–10]. В молекуле нитробензола имеется одна низкая частота

Таблица 1. Сравнение экспериментальных значений энтальпий образования нитробензола и ряда других соединений с рассчитанными методом G3X (кДж/моль)

Молекула	Опыт [2]	Расчет
C_6H_6	82.6 ± 0.7	84.9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	52.0 ± 1.3	51.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	-67.9 ± 0.8	-69.3
CH_3CN	74.0 ± 0.3	71.1
CH_3NH_2	-23.4 ± 1.0	-19.4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	-47.5 ± 0.6	-47.4
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-18.8 ± 1.5	-15.5
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-23.6 ± 1.3	-25.2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	-92.7 ± 0.6	-97.3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	87.1 ± 1.1	88.7
CH_3NO_2	-74.3 ± 0.6	-78.3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	-102.3 ± 0.6	-108.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	67.5 ± 0.5	56.1
	65.8 ± 0.4 [1]	

Таблица 2. Термодинамические свойства нитробензола в состоянии идеального газа при стандартном давлении $p^\circ = 0.1$ МПа

T, К	C_p°	S°	$-[G^\circ - H^\circ(0)]/T$	$H^\circ - H^\circ(0)$	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$
	Дж/(К моль)			кДж/моль		
0	0	0	∞	0	96.98	96.98
150	65.03	285.05	237.77	7.09	86.66	126.62
200	81.32	305.93	252.23	10.74	81.71	141.27
250	99.46	326.00	264.98	15.25	75.85	155.29
298.15	117.52	345.06	276.38	20.48	56.00	158.34
300	118.21	345.79	276.81	20.70	54.17	157.54
350	136.47	365.40	288.06	27.07	50.84	173.47
400	153.52	384.75	298.94	34.32	47.86	189.68
450	169.01	403.74	309.54	42.39	45.20	206.08
500	182.86	422.28	319.89	51.20	42.81	222.62
600	206.04	457.75	339.94	70.69	40.55	257.33
700	224.31	490.94	359.17	92.24	39.05	292.20
800	238.91	521.88	377.60	115.43	38.17	327.11
900	250.79	550.73	395.25	139.93	37.80	361.98
1000	260.58	577.67	412.16	165.52	37.83	396.79
1100	268.75	602.90	428.36	191.99	38.20	431.51
1200	275.63	626.59	443.91	219.22	38.84	466.11
1300	281.47	648.89	458.83	247.09	39.68	500.62
1400	286.46	669.94	473.16	275.49	40.67	534.99
1500	290.74	689.85	486.95	304.35	41.78	569.26

торсионного колебания (51 см^{-1}), соответствующая вращению группы NO_2 вокруг связи C-N . Вклад этой частоты при расчете термодинамических функций заменялся вкладом внутреннего вращения, вычисленным непосредственным суммированием по уровням энергии потенциала

$$V(\varphi) = \frac{1}{2}V_2(1 - \cos 2\varphi) + \frac{1}{2}V_4(1 - \cos 4\varphi), \quad (1)$$

где φ – торсионный угол. Уравнением (1) с коэффициентами $V_2 = 19.82$, $V_4 = -2.57$ кДж/моль описывается потенциальная функция (полученная в результате расчета по методу G3X) изменения энергии в зависимости от торсионного угла. Другими параметрами внутреннего вращения являются приведенный момент инерции волчка NO_2 ($I_{\text{пр}} = 4.3689 \times 10^{-39} \text{ г см}^2$) и число симметрии волчка ($\sigma_m = 2$). Остальные использовавшиеся при расчетах молекулярные постоянные взяты из экспериментальных работ [8–10]: симметрия молекулы C_{2v} , число симметрии $\sigma = 2$; произведение моментов инерции $I_A I_B I_C = 118989 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$; частоты колебаний (см^{-1}): 3107, 3107, 3082, 3076, 3049, 1620, 1588, 1549, 1479, 1455, 1356, 1316, 1308, 1174, 1162, 1108, 1070, 1021, 1004, 1004, 990, 975, 852, 840, 793,

701, 681, 676, 611, 532, 436, 417, 392, 255, 182. С учетом высокой точности экспериментальных значений вращательных постоянных и частот колебаний, а также достаточной надежности потенциала внутреннего вращения, оцененного из квантово-химического расчета, приведенные в табл. 2 термодинамические функции имеют небольшие погрешности, которые оцениваются в 1–2 Дж/(К моль) для значений $C_p^\circ(T)$ и в 1–3 Дж/(К моль) для $S^\circ(T)$. Ранее термодинамические функции нитробензола рассчитывались без учета внутреннего вращения и с несколькими иными частотами колебаний [11], что является причиной их завышенных значений ($S^\circ(T)$ – на 3.7–5.9 Дж/(К моль) и $C_p^\circ(T)$ – на 1.1–2.9 Дж/(К моль)) по сравнению с приведенными в табл. 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедева Н.Д., Катин Ю.А., Ахмедова Г.Я. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 2103.

2. *Pedley J.B.* Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Center: College Station, TX, 1994. V. I.
3. *Verevkin S.P.* // *Thermochim. Acta.* 1997. V. 307. P. 17.
4. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. P. 108.
5. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
6. *Dorofeeva O.V., Vishnevskiy Yu.V., Moiseeva N.F.* // *Struct. Chem.* 2006. V. 17. P. 383.
7. *Dorofeeva O.V., Moiseeva N.F.* // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 8925.
8. *Hog J.H., Nygaard L., Sorensen G.O.* // *J. Mol. Struct.* 1970. V. 7. P. 111.
9. *Clarkson J., Smith W.E.* // *Ibid.* 2003. V. 655. P. 413.
10. *Urbanowicz P., Kupka T., Wrzalik R., Pasterny K.* // *Ibid.* 1999. V. 482–483. P. 409.
11. *Burcat A.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1999. V. 28. P. 63.

УДК 536.7

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ПОЛИНГИТА

© 2008 г. Л. П. Огородова, Л. В. Мельчакова, И. А. Киселева

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

E-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 17.01.2007 г.

Проведено калориметрическое изучение природного цеолита – полингита состава $(K_{4.48}Na_{0.56}Ca_{2.95}Ba_{0.87}Mg_{0.06})[Al_{11.04}Fe_{0.04}^{3+}Si_{30.49}O_{84}] \cdot 35.25H_2O$ (Винариска Гора, Чехия) на высокотемпературном микрокалориметре Тиана–Кальве. Методом расплавной калориметрии растворения определены энтальпии образования изученного минерала из оксидов (-1969 ± 128 кДж/моль) и элементов (-52393 ± 132 кДж/моль). На основании полученных экспериментальных и литературных данных рассчитано значение энергии Гиббса образования из элементов.

Согласно номенклатуре цеолитов [1], общая формула полингита имеет вид: $(K, Na, Ca_{0.5}Ba_{0.5}) \times [Al_{10}Si_{32}O_{84}] \cdot (27-44)H_2O$. В природе полингит встречается в пустотах базальтов в ассоциации с другими цеолитами: филлипситом, шабазитом, гейландитом, гармотомом, а также с кальцитом и пиритом. По составу преобладающих внекаркасных катионов выделяются натриевые, калиевые и кальциевые разновидности полингитов. По данным [2, 3], высоким содержанием натрия (3.3–3.6% Na_2O) отличаются полингиты из Сев. Ирландии, калия (5.5–7.2% K_2O) – полингиты из Британской Колумбии (Канада) и США (штаты Вашингтон и Айдахо), а высоким содержанием кальция (4.4–6.9% CaO) – из Чехии (Винариска Гора) и США (штат Орегон). Барий также присутствует в различных количествах во всех образцах полингита, причем самое значительное содержание BaO (до 6.5%) характерно для образцов из Винариска Гора [4].

Структура полингита изучена в [4–6]. Полингит кристаллизуется в кубической сингонии, пространственная группа $Im\bar{3}m$, параметр a меняется от 35.03 до 35.24 Å [3]. Термическая устойчивость полингитов исследована в [3, 4, 7]; уменьшение размеров элементарной ячейки (до 33.6 Å) в процессе дегидратации *in situ* было изучено в интервале 293–523 К [8]. Данные по термодинамическим свойствам полингита в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец природного полингита (Винариска Гора, Чехия) был любезно предоставлен И.А. Белицким. Результаты химического анализа исследованного образца, выполненного рентгеноспектральным методом с помощью микроанализатора “Camebax SX 50” на кафедре минералогии

геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, (мас. %): 51.41 SiO_2 , 15.79 Al_2O_3 , 0.10 Fe_2O_3 , 4.65 CaO , 3.76 BaO , 0.01 SrO , 0.07 MgO , 0.49 Na_2O , 5.92 K_2O ; содержание воды (17.82%) определено прокаливанием при 800°C. Содержание основных составляющих оксидов в изученном в настоящей работе образце укладывается в разброс значений, приведенных в [3, 4] для образцов полингита из этого месторождения: Al_2O_3 (15.7–17.3%), CaO (4.2–4.5%), BaO (1.4–6.3%), Na_2O (0.4–0.9%); содержание SiO_2 по данным [3, 4] несколько выше (53–54%), а K_2O – ниже (2.0–4.6%), чем в изученном нами цеолите.

Рассчитанная на 84 атома кислорода кристаллохимическая формула имеет вид: $(K_{4.48}Na_{0.56}Ca_{2.95}Ba_{0.87}Mg_{0.06})[Al_{11.04}Fe_{0.04}^{3+}Si_{30.49}O_{84}] \cdot 35.25H_2O$. Все полученные в работе термодинамические константы рассчитаны на приведенную выше формулу ($M = 3562.640$ г/моль). Величина параметра a кубической элементарной ячейки изученного полингита, равная 35.108(4) Å, определена Ю.К. Кабаловым (кафедра кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова); объем элементарной ячейки $V = 43274.4(75)$ Å³, погрешности выражены 95%-ным доверительным интервалом; по данным [4], для полингита из Винариска Гора $a = 35.1231(5)$ Å. Поведение полингита при нагревании было изучено в интервале 25–1000°C на дегидрографе Q-1500 D (Венгрия) со скоростью нагрева 20 К/мин, масса образца составляла 50 мг. Удаление основной массы воды, сопровождаемое эндотермическим эффектом, происходило до 400°C, полная дегидратация заканчивалась к 750°C. Сум-

марная потеря воды составила 18%, что вполне согласуется с данными по прокаливанию образца.

Энтальпию образования полингита определяли методом расплавной калориметрии растворения на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Кальве ("Setaram", Франция) [9]. Растворение проводили методом "сброса", позволяющим измерять совместно приращение энтальпии образца и энтальпию его растворения $[H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})] = \Delta H$.

С этой целью термостатированный при комнатной температуре образец массой 2–7 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг сбрасывали в расплав-растворитель состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, находящийся в калориметре при 973 К. Калибровку прибора осуществляли тем же методом "сброса" эталонного вещества (платины), необходимые термодинамические данные для которого заимствовали из [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Среднее значение из результатов шести определений величины ΔH для изученного цеолита составило $1292.4 \pm 26.0 \text{ Дж/г} = 4604.4 \pm 92.5 \text{ кДж/моль}$ (погрешность выражена 95%-ным доверительным интервалом). Расчет энтальпий образования из оксидов и элементов проводили с использованием полученных в данной работе калориметрических данных для полингита и необходимых термодинамических величин для составляющих оксидов (таблица) по уравнениям

$$\Delta_f H_{\text{ок}}^\circ(\text{полингит}, 298.15 \text{ K}) = \sum v_i \Delta H(\text{оксид}_i) - \Delta H(\text{полингит}), \quad (1)$$

$$\Delta_f H_{\text{эл}}^\circ(\text{полингит}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H_{\text{ок}}^\circ(\text{полингит}, 298.15 \text{ K}) + \sum v_i \Delta_f H_{\text{эл}}^\circ(\text{оксид}_i, 298.15 \text{ K}), \quad (2)$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении образования полингита из составляющих его оксидов. При этом получены следующие величины: $\Delta_f H_{\text{ок}}^\circ(298.15 \text{ K}) = -1969 \pm 128 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_f H_{\text{эл}}^\circ(298.15 \text{ K}) = -52393 \pm 132 \text{ кДж/моль}$.

Чтобы рассчитать значение энергии Гиббса образования изученного цеолита из элементов, была проведена оценка отсутствующей в литературе его стандартной энтропии по принципу аддитивности с использованием обменной реакции полингита с близким по структуре филлипситом, значение стандартной энтропии которого определено из экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости [17]. Необходимые для расчета данные по энтропиям оксидов заимствованы из [10], по энтропийному вкладу "цеолитной" воды – из [18] ($54.1 \pm 0.3 \text{ Дж/(K моль)}$). Используя оцененное значение стандартной энтропии ($S^\circ(298.15 \text{ K}) =$

Калориметрические данные для составляющих полингит оксидов, используемые в расчете его энтальпии образования (кДж/моль)

Вещество	ΔH	$-\Delta_f H_{\text{эл}}^\circ(298.15 \text{ K})$ [10]
$\text{Na}_2\text{O}(\kappa)$	-111.8 ± 0.9 [11]	414.8 ± 0.3
$\text{K}_2\text{O}(\kappa)$	-193.7 ± 1.1 [11]	363.2 ± 2.1
$\text{CaO}(\kappa)$	-21.78 ± 0.84	635.1 ± 0.9
$\text{MgO}(\kappa)$	36.38 ± 0.59	601.6 ± 0.3
$\text{BaO}(\kappa)$	90.54 ± 0.84 [12]	548.1 ± 2.1
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\kappa)$	107.38 ± 0.59	1675.7 ± 1.3
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa)$	171.59 ± 1.88	826.2 ± 1.3
$\text{SiO}_2(\text{кварц})$	39.43 ± 0.21	910.7 ± 1.0
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	40.9 ± 2.5 [13]	285.8 ± 0.1

Примечание. Значение $\Delta H = [H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})]$ для $\text{CaO}(\kappa)$, $\text{MgO}(\kappa)$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\kappa)$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\kappa)$ и $\text{SiO}_2(\text{кварц})$ рассчитано с использованием справочных данных по $[H^\circ(973 \text{ K}) - H^\circ(298.15 \text{ K})]$ [10], экспериментальных данных по $\Delta_{\text{раств}} H^\circ(973 \text{ K})$ из [9], [14], [15], [16] и [9] соответственно.

$= 4214 \pm 13 \text{ Дж/(K моль)}$) и справочные данные [10] по энтропиям соответствующих элементов, мы получили значение $\Delta_f G_{\text{эл}}^\circ(298.15 \text{ K})$ для изученного полингита, равное $-48217 \pm 132 \text{ кДж/моль}$.

Полученные в работе термодинамические данные для изученного полингита могут быть рекомендованы для термодинамического моделирования природного минералообразования, синтеза цеолитов и процессов ионного обмена.

Авторы выражают благодарность Ю.К. Кабалову за проведение рентгенографических исследований и И.А. Белицкому за предоставленный образец полингита и интерес к выполненным исследованиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coombs D.C., Alberti A., Armbruster T. et al. // *Canad. Mineral.* 1997. V. 35. P. 1570.
2. Tschernich R.W., Wise W.S. // *Amer. Mineral.* 1982. V. 67. P. 799.
3. Passaglia E., Gualtieri A.F., Marchi E. // *Eur. J. Mineral.* 2001. V. 13. P. 113.
4. Lengauer C.L., Giester G., Tillmanns E. // *Mineral. Magazine.* 1997. V. 61. № 4. P. 591.
5. Gordon E.K., Samson S., Kamb W.B. // *Science.* 1966. V. 154. № 3752. P. 1004.
6. Bieniok A., Joswig W., Baur W.H. // *N. Jb. Miner. Stuttgart* 1996. Abh. 171. P. 119.
7. Gottardi G., Galli E. *Natural Zeolites.* Berlin: Springer, 1985. 409 p.

8. *Bieniok A.* // N. Jb. Miner. Stuttgart 1997. Abh. 172. P. 498.
9. *Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д. и др.* // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811.
10. *Robie R.A., Hemingway B.S.* // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 462 p.
11. *Kiseleva I., Navrotsky A., Belitsky I., Fursenko B.* // Am. Mineralogist. 2001. V. 86. P. 448.
12. *Лапина И.В., Семенов Ю.В., Ходаковский И.Л.* // Геохимия. 1989. № 7. С. 1033.
13. *Киселева И.А., Огородова Л.П.* // Там же. 1983. № 12. С. 1745.
14. *Navrotsky A., Coons W.J.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. P. 1281.
15. *Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A. et al.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 403. P. 251.
16. *Киселева И.А.* // Геохимия. 1976. № 6. С. 845.
17. *Hemingway B.S., Robie R.A.* // Amer. Mineral. 1984. V. 69. P. 692.
18. *Johnson G.K., Flotow H.E., O'Hare P.A.G.* // Ibid. 1982. V. 67. P. 736.

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ МЕДЬ–УГЛЕРОД, ОБРАЗОВАННОЙ ПРИ ВЗРЫВНОМ РАЗЛОЖЕНИИ АЦЕТИЛЕНИДА МЕДИ

© 2008 г. Ю. Н. Житнев, Е. А. Тверитинова, В. В. Лунин

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

E-mail: zhitnev@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 29.01.2007 г.

Импульсным микрокаталитическим методом исследованы каталитические свойства системы медь–углерод, образованной при взрывном разложении ацетиленида меди в модельной реакции дегидрирования и дегидратирования пропанола-2 в области температур 60–350°C (степень конверсии спирта достигала 85%). Установлено влияние способа разложения ацетиленида (подрыв на воздухе или в вакууме) на соотношение каналов каталитического превращения пропанола-2.

Традиционно металлсодержащие катализаторы готовятся из растворов солей соответствующих металлов с последующим их разложением на подложке и восстановлением образующихся при этом оксидов в атмосфере водорода при нагревании. Присутствие воды и последовательность процессов термического воздействия на исходные реагенты различным образом влияют на состояние и размеры частиц металла в таких катализаторах, что неизбежно приводит к блокировке части активных каталитических центров.

В настоящей работе исследован способ “сухого” одностадийного приготовления медьсодержащего катализатора путем инициирования взрывного разложения ацетиленида меди. Медьсодержащие катализаторы весьма актуальны, так как недороги и активны в целом ряде химических процессов. Они широко используются как в промышленности, так и в тонком химическом синтезе. Синтез [1] и окисление [2] метанола, удаление NO [3], дегидрогенизация спиртов [4–7], гидрогенизация альдегидов [8] – далеко не полный перечень процессов, где в качестве каталитически активного компонента используется медь. Однако применение медьсодержащих катализаторов зачастую сдерживается их быстрой дезактивацией в высокотемпературных реакциях, вызванной агломерацией частиц меди вследствие достаточно низкой температуры плавления. Важной проблемой при приготовлении катализаторов является выбор носителя. Весьма перспективны носители на основе углерода. В отличие от традиционно применяемых оксидов кремния и алюминия углеродные носители устойчивы как в кислых, так и в щелочных средах, что весьма существенно для проведения многих химических процессов.

Существуют различные способы нанесения меди на углеродную поверхность. В [8] медь наносилась на поверхность активированного угля, алмаза и графита методом влажной пропитки их раствором нитрата меди с последующим высушиванием, отжигом и восстановлением в токе водорода. В [9] импрегнация (пропитка) осуществлялась аммиачным раствором гидрокарбоната меди с последующим разложением в вакууме при 503 К. Авторы работы [10] предложили метод осаждения меди из раствора ее соли. Как видно, перечисленные методы используют водные растворы и часто многоступенчатую схему термического сопровождения восстановительных реакций, что неизбежно ведет к частичной блокировке активных каталитических центров.

Известны также способы приготовления адсорбционных медных катализаторов методом “сухого” осаждения металла на носитель при термическом разложении металлоорганических соединений в потоке газа-носителя [11]. В этой работе пары ацетилацетоната меди переносились потоком азота в колонку с активированным углем и подвергались длительному нагреванию при температуре выше 300°C, что приводило к осаждению металлической меди на уголь. Способ требует применения достаточно сложной аппаратуры и включает длительную термическую обработку, что снижает “неравновесность” процесса создания катализатора и также ведет к потере части активных центров.

Условия одностадийного синтеза катализатора с высокой скоростью образования продуктов, обеспечивающие высокую степень “неравновесности” процесса, напротив, должны способствовать сохранению активных центров.

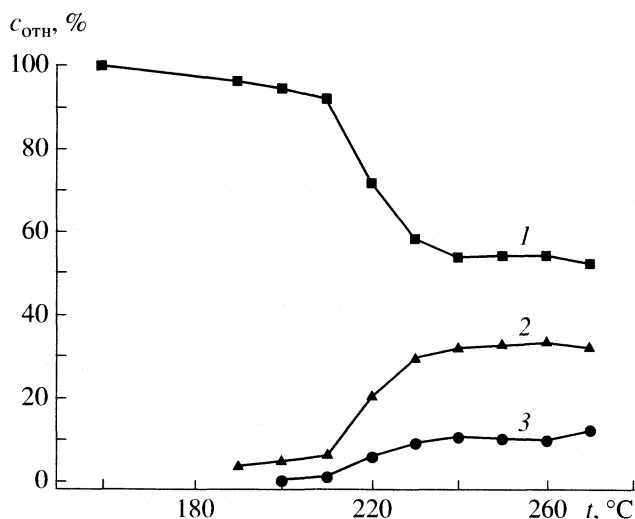


Рис. 1. Зависимости состава реакционной смеси (1 – спирт, 2 – ацетон, 3 – пропилен) от температуры в реакции пропанола-2 на катализаторе А (продукт подрыва ацетиленида меди нагреванием на воздухе).

Ацетиленид меди – экзотермическое соединение, вполне устойчивое во влажном состоянии. В сухом виде C_2Cu_2 является слабым взрывчатым веществом. Взрывное разложение ацетиленида меди может быть инициировано нагревом выше $\sim 120^\circ C$, ударом, электрической искрой. Отсутствие газообразных продуктов разложения определяет слабую взрывную силу ацетиленида меди. При соблюдении необходимых предосторожностей C_2Cu_2 является вполне доступным химическим реагентом. Высокая скорость образования продуктов разложения может быть гарантией сохранения в них зон дефектов и неравновесных фазовых состояний, что существенно для проявления каталитических свойств. Образование при разложении ацетиленида мелкодисперсного углерода также может влиять на каталитическую активность меди, поскольку углерод служит эффективной подложкой.

Несомненный интерес представляет влияние условий взрывного разложения ацетиленида меди на состояние и размер частиц продуктов разложения и в связи с этим на их каталитическую активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетиленид меди получали пропусканием ацетилена через раствор аммиачного комплекса одновалентной меди, приготовленный растворением хлорида меди(I) в концентрированном водном растворе аммиака. Хлорид меди(I) готовили по методике [12]. Инициирование взрывного разложения высушенного при комнатной температуре ацетиленида меди проводили двумя способами: 1) нагреванием образца в фарфоровом тигле на возду-

хе, 2) искровым подрывом образца, откачанного до 5 Па. Разложение ацетиленида на воздухе сопровождалось резким звуком и небольшим разбросом образующихся частиц, вакуумированные образцы распались практически бесшумно. Продукты разложения представляли собой порошкообразную массу черного цвета.

Рентгенофазовый анализ продуктов разложения ацетиленида меди (система Cu + C) проводили на дифрактометре ДРОН-3М с пошаговым сканированием (шаг сканирования 0.05–0.1 град, время сканирования 3–10 с). Электронно-микроскопическое исследование системы Cu + C проводили на сканирующем микроскопе марки Cam Scan Series 2. Удельную поверхность системы Cu + C определяли хроматографически по низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на газометре ГХ-1.

Каталитическую активность продуктов термического разложения ацетиленида меди исследовали с использованием импульсного микрокаталитического метода [13]. В реактор, представляющий собой кварцевую трубку длиной 15 см и диаметром 0.5 см, между двух слоев стекловолокон помещали навеску катализатора (~ 50 мг). Реактор помещали в металлический кожух с отверстиями для ввода инертного газа и исследуемого субстрата (пропанола-2). Кожух с реактором навинчивали на вход в хроматографическую колонку. С внешней стороны кожух обогревался печкой, температуру которой регулировали измерителем-регулятором температуры ТРМ-10 и поддерживали с точностью до 1 К. Исследованная область температур каталитического реактора 60–350°C.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе Chrom-5 с пламенно-ионизационным детектором. Площади пиков измеряли интегратором С 1-100. Реагент (5 мл паров пропанола-2) с помощью шприца вводили в реактор с катализатором. Скорость газа-носителя азота при комнатной температуре составляла 30 мл/мин. Использовали стеклянную колонку длиной 1.3 м и диаметром 0.5 см, заполненную фторированным углеродом [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показана зависимость состава реакционной смеси от температуры в реакции пропанола-2 на катализаторе А (продукт подрыва ацетиленида меди нагревом в фарфоровой чашке на воздухе). Заметное превращение спирта начинается при $\sim 180^\circ C$, а при $\sim 230^\circ C$ конверсия спирта уже достигает 40%. Реакция дегидрирования с образованием ацетона и реакция дегидратирования с образованием этилена протекают одновременно с небольшой разностью в скоростях.

На рентгенограмме катализатора А (рис. 2) видны характерные пики меди, очень малые пики

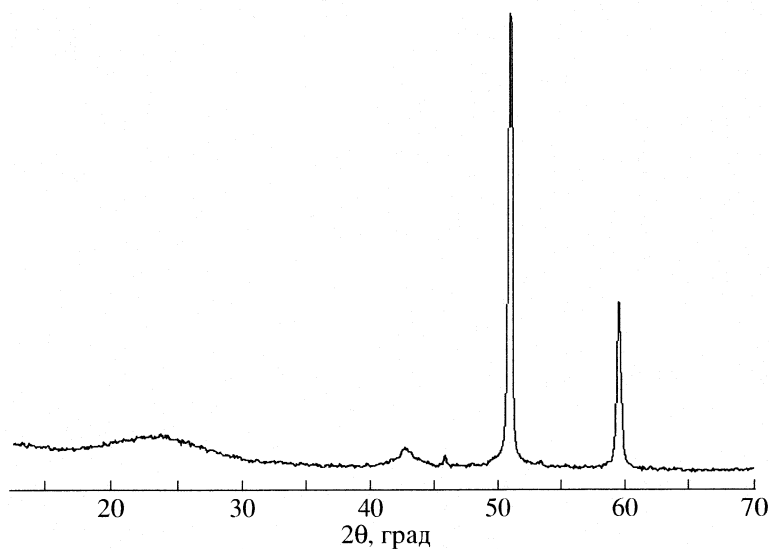


Рис. 2. Рентгенограмма катализатора А.

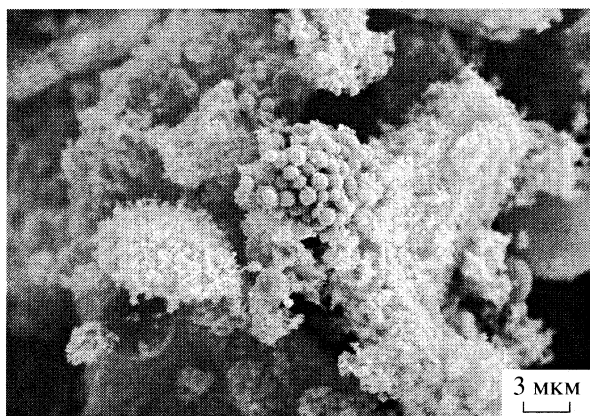


Рис. 3. Электронная микрофотография катализатора А.

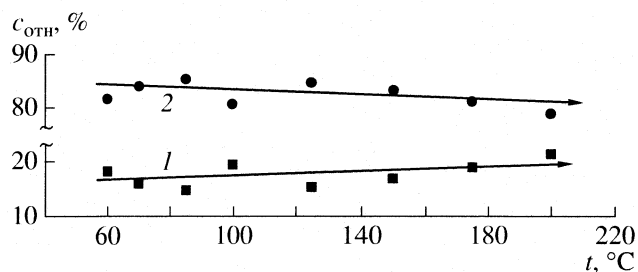


Рис. 4. Зависимости состава реакционной смеси (1 – спирт, 2 – ацетон) от температуры в реакции пропанола-2 на катализаторе В (продукт искрового подрыва ацетиленида меди, откачанного до 5 Па).

оксидов меди(I) и меди(II) и размытая область, характеризующая аморфную фазу – углерод. На электронной микрофотографии катализатора А (рис. 3) хорошо видны сферические частицы меди. Частицы углерода имеют четко выраженную пористую структуру. Удельная поверхность катализатора А составляет ~ 50 м²/г.

На рис. 4 представлена зависимость состава реакционной смеси от температуры в реакции превращения пропанола-2 на катализаторе В (продукт искрового подрыва ацетиленида меди, откачанного до 5 Па). Видны существенные отличия от реакции с катализатором А: 1) низкий температурный “порог” реакции ($\sim 50^\circ\text{C}$); 2) высокая активность катализатора ($\sim 85\%$ конверсии спирта); 3) высокая селективность (второй канал дегидратирова-

ния спирта в области температур 60–210°C отсутствует).

На электронной микрофотографии катализатора В (рис. 5) сферические частицы меди не обнаружены, но хорошо видна мелкоструктурная пористая масса образовавшихся при разложении ацетиленида меди компонентов.

Рентгенограмма катализатора В практически не отличается от рентгенограммы катализатора А. Удельная поверхность катализатора В составляла ~ 130 м²/г.

Таким образом, медьсодержащий продукт $\text{Cu} + \text{C}$, полученный при “сухом” одностадийном синтезе путем взрывного разложения искрой в вакууме ацетиленида меди, обнаружил высокую каталитическую активность уже при температурах ниже

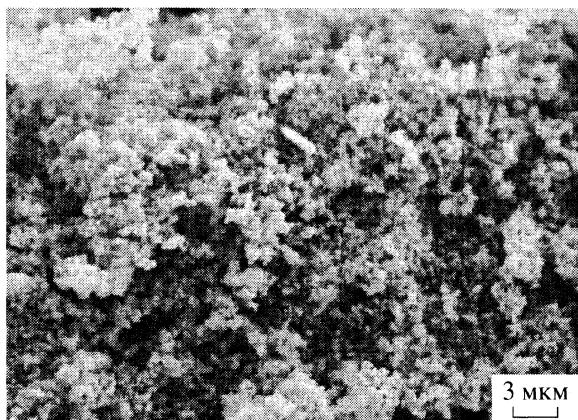


Рис. 5. Электронная микрофотография катализатора В.

60°C и обеспечил высокую селективность превращения пропанола-2 в ацетон в области температур от 60 до 200°C.

Авторы выражают благодарность Ф.М. Спиридонову, С.Н. Торбину, Ю.Д. Ивакину и Е.П. Чиненниковой за помощь в проведении измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой научно-технической программы (грант 2005-РП-112.0/001/056) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32933).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalvery E.M., Smith K.J. // *J. Catal.* 1991. V. 130. P. 616.
2. Navarro R.M., Pena M.A., Merino C., Ferro J.L.G. // *Topics in Catalysis.* 2004. V. 30/31. P. 481.
3. Margues-Alvarez C., Rodriguez-Ramos J., Guerrero-Ruiz A. // *Carbon.* 1996. V. 34. № 3. P. 339.
4. Feg-Wen Chang, Wen-Yao Kuo, Kuen-Chan Lee // *Appl. Catal.* 2003. V. 246. P. 353.
5. Zhenlu Wang, Hongchao Ma, Wanchun Zhu, Guojia Wang // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2002. V. 76. № 2. P. 271.
6. Minyukova T.P., Simentsova I.I., Khasin A.V. et al. // *Appl. Catal. A.* 2002. V. 237. P. 171.
7. Yuwang Han, Jianyi Shen, Gi Chen // *Ibid.* 2001. V. 205. P. 79.
8. Rao R. S., Baher T.K., Vannice M.A. // *Catal. Lett.* 1999. V. 60. P. 51.
9. Tsoncheva T., Vankova S., Mehandjiev D. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2003. V. 80. № 2. P. 383.
10. Soo-Jin Park, Jun-Shin // *J. Porous Materials.* 2004. V. 11. P. 15.
11. Frank L.Y., Lam Hijun Hu // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. P. 687.
12. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. // Чистые химические реактивы. М.: Госхимиздат, 1955. С. 355.
13. Bassett D.W., Habgood H.W. // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64. № 6. P. 769.
14. Рощина Т.М., Казьмина А.А., Коханов О.В. и др. // Сб. матер. Всерос. конф. "Химический анализ веществ и материалов". Москва, апрель 2000 г. С. 218.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 81, 2007 г.

- Абильдаева А.Ж. 1410–1413 (1242–1244)
Абрамович А.И. 239–244 (187–192)
Авраменко Н.В. 7–10 (1–4)
Агеева Т.А. 96–100 (91–95)
Адамов В.С. 1147–1148 (1005–1006)
Адекенов С.М. 1410–1413 (1242–1244)
Азимов Ш.Ш. 1398–1401 (1230–1233)
Александрийский В.В. 2000–2005 (1794–1798)
Александров В.Д. 2100–2103 (1884–1887)
Алексеев Н.И. 1257–1266 (1104–1112)
Алешина В.Э. 377–379 (312–314)
Алёшкин И.А. 869–876 (752–758)
Алчагиров Б.Б. 695–698, 1453–1457 (598–601, 1281–1284)
Альпер Г.А. 34–35, 1221–1226, 1239–1243, 1524–1526, 1820–1823 (28–29, 1071–1075, 1088–1091, 1346–1348, 1623–1626)
Альтшулер Г.Н. 1159–1164 (1011–1015)
Альтшулер О.Г. 1159–1164 (1011–1015)
Амелин А.Н. 1887–1890 (1688–1691)
Андреев Ю.Я. 1106–1112 (967–973)
Аникеев В.И. 825–831, 2245–2251 (711–716, 2024–2029)
Аникин В.Ю. 532–535 (451–454)
Антипова М.Л. 1989–1994, 2237–2244 (1783–1788, 2016–2023)
Антонов А.В. 2186–2193 (1968–1975)
Арефьев И.М. 1085–1088, 1876–1879 (949–951, 1677–1680)
Аристова Н.В. 746–749, 801–805 (644–647, 688–692)
Аркатова Л.А. 1917–1920 (1718–1721)
Арутюнов Ю.И. 107–112 (102–107)
Астапов А.В. 848–851 (731–734)
Атаев Г.М. 2300–2301 (2094–2095)
Атякшева Л.Ф. 930–935, 1130–1135, 1313–1317 (808–812, 990–994, 1156–1159)
Афанасьев В.Н. 1039–1043 (906–909)
Афанасьев Д.В. 1257–1266 (1104–1112)
Афоница Т.Ю. 432–437 (360–365)
Ахунджанов К.А. 426–428 (354–356)
Бабин Ю.В. 2017–2027 (1810–1819)
Баделин В.Г. 843–847, 1414–1418, 1908–1910 (727–730, 1245–1249, 1709–1711)
Бадичка О.Н. 2067–2072 (1855–1859)
Бажиров Т.Т. 1165–1174 (1016–1024)
Базилевский М.В. 122–135, 354–359 (116–128, 291–296)
Баковец В.В. 1781–1786 (1586–1590)
Балакирев В.Ф. 148–151, 1144–1146 (139–142, 1002–1004)
Баранов Д.А. 775–791 (665–679)
Баранов С.А. 725–731 (626–631)
Барбов А.В. 334–339 (272–276)
Барвинченко В.Н. 88–95 (83–90)
Бардина И.А. 563–567, 1712–1718 (479–482, 1525–1531)
Бардышев И.И. 265–271, 690–694 (210–215, 593–597)
Бартов А.С. 545–551 (463–468)
Басаргин Н.Н. 532–535 (451–454)
Баскин И.И. 15–18 (9–12)
Батаев В.А. 52–62 (47–57)
Батов Д.В. 967–970 (837–840)
Батурин В.В. 477–481 (400–404)
Бацанов С.С. 750–753 (648–650)
Бегларян А.А. 1379–1384 (1212–1216)
Безверхий П.П. 978–984 (847–853)
Безгомонова Е.И. 2150–2153 (1926–1929)
Белоусов В.В. 521–531 (441–450)
Белоусов В.П. 1847–1855 (1650–1657)
Белоусов О.В. 1479–1482 (1303–1306)
Белоусова И.М. 1847–1855 (1650–1657)
Беляев Д.С. 438–441 (366–369)
Белякова Л.А. 1724–1728 (1537–1541)
Бенько Е.М. 815–819 (701–705)
Берегалов А.Е. 930–935 (808–812)
Березин Д.Б. 2205–2211 (1986–1991)
Березин М.Б. 1980–1982 (1774–1776)
Березкин В.Г. 2073–2076 (1860–1862)
Берендяев В.И. 2085–2092 (1870–1876)
Бесараб Л.Н. 1724–1728 (1537–1541)
Беседин Д.В. 869–876 (752–758)
Бешнова Д.А. 2104–2106 (1888–1890)
Бичуева З.И. 1342–1344, 1938–1941 (1181–1183, 1734–1737)
Боголицын К.Г. 1227–1232 (1076–1081)
Божевольнов В.Е. 300–304, 1483–1489, 1842–1846 (241–245, 1307–1313, 1645–1649)
Бойков Е.В. 993–997 (861–865)
Бойцов В.Н. 540–544, 1496–1501 (458–462, 1320–1325)
Бойченко А.П. 2093–2095 (1877–1879)
Болдырев В.В. 732–738 (632–637)
Болдырева О.Ю. 1006–1009 (874–877)
Болотников М.Ф. 1364–1369 (1198–1202)
Болотов В.В. 1708–1711 (1521–1524)
Болховитинов Л.Г. 750–753 (648–650)

- Бондарева Л.П. 1887–1890 (1688–1691)
 Боровикова Л.Н. 1329–1333 (1170–1173)
 Боровков А.В. 1989–1994 (1783–1788)
 Боровков В.Ю. 1282–1290 (1128–1135)
 Бородин О.О. 600–605 (510–514)
 Борщевский А.Я. 377–379 (312–314)
 Бочкарева С.С. 406–409 (335–338)
 Бродская Е.Н. 1458–1465 (1285–1291)
 Брюхова Е.В. 36–39 (30–33)
 Букалов С.С. 418–420 (346–348)
 Бурбело В.М. 952–953 (829–830)
 Бурмистров В.А. 2000–2005 (1794–1798)
 Бурова М.В. 216–221 (164–169)
 Бутырская Е.В. 482–487 (405–409)
 Бучаченко А.А. 63–73 (58–68)
 Бучаченко А.Л. 960 (836)
 Буяновская А.Г. 211–215, 1753–1757 (159–163, 1560–1564)
 Быкова Т.А. 1351–1357 (1185–1191)
 Бычкова С.А. 806–809 (693–695)
 Бяков В.М. 739–745 (638–643)
- Вакштейн М.С. 704–709 (607–611)
 Валеева Ф.Г. 29–33 (23–27)
 Валуева С.В. 1329–1333 (1170–1173)
 Вальковская Т.М. 2107–2109 (1891–1893)
 Ванин А.А. 1425–1431 (1256–1262)
 Ванников А.В. 1122–1129 (982–989)
 Варламов В.Т. 2186–2193 (1968–1975)
 Вартапетян Р.Ш. 690–694 (593–597)
 Варущенко Р.М. 2296–2299 (2090–2093)
 Василёв В.А. 1947–1952 (1743–1747)
- Васильев В.П. 234–238, 832–835, 1044–1050 (182–186, 717–720, 910–916)
 Васина М.В. 1719–1723 (1532–1536)
 Веде О.В. 1989–1994, 2237–2244 (1783–1788, 2016–2023)
 Величкина Л.М. 1814–1819 (1618–1622)
 Венедиктов Е.А. 1375–1378 (1208–1211)
 Вервекин Ю.Г. 573–576 (488–491)
 Веркаутерен Д.П. 583–599, 2224–2236 (493–509, 2003–2015)
 Викторова Е.Н. 507–511, 568–572 (428–432, 483–487)
 Вилков Л.В. 1836–1841 (1639–1644)
 Вирюс Э.Д. 493–498 (415–420)
 Вишневская Г.П. 2263–2270 (2040–2046)
 Вишневский Ю.В. 152–154 (143–145)
 Вишнецкая М.В. 993–997 (861–865)
 Власова Н.Н. 1136–1139 (995–998)
 Водянкина О.В. 909–914, 1809–1813 (788–793, 1613–1617)
 Войлов Д.Н. 2252–2257 (2030–2034)
 Войт А.В. 1856–1859 (1658–1661)
- Волков А.В. 775–791, 1175–1179 (665–679, 1025–1029)
 Волкова Н.Л. 1307–1312 (1151–1155)
 Володарский М.В. 1034–1038 (901–905)
 Волощук А.М. 690–694 (593–597)
 Вольхин В.В. 315–319 (255–258)
 Воробьев Д.Е. 199–210 (147–158)
 Воробьев П.Н. 2302–2304 (2096–2098)
 Воробьева В.П. 7–10 (1–4)
 Воронцов А.В. 877–886 (759–767)
 Воскресенский В.Ю. 2110–2112 (1894–1895)
 Восмерилов А.В. 1814–1819 (1618–1622)
 Вульфсон А.Н. 600–605, 893–899 (510–514, 773–778)
 Вылков А.И. 78–82 (73–77)
 Высоких Т.А. 1010–1014, 2046–2050 (878–882, 1836–1839)
 Вьюгин А.И. 1980–1982 (1774–1776)
 Вязьмин А.В. 775–791 (665–679)
 Bolović M. 1587–1591 (1402–1406)
 Vurčić Ž. 1583–1586 (1398–1401)
- Гавлина О.Т. 1776–1780, 1927–1931 (1582–1585, 1723–1727)
 Гавриков А.В. 1244–1252 (1092–1099)
 Гаврилкин С.М. 750–753 (648–650)
 Гаврилов Ю.В. 1686–1691 (1502–1506)
 Гаджиева Н.Н. 915–918 (794–797)
 Гайдей Т.П. 1028–1033 (895–900)
 Галактионова Л.В. 1917–1920 (1718–1721)
 Галашев А.Е. 2033–2037 (1825–1828)
 Галимов Э.М. 954–959 (831–835)
 Гарибов А.А. 915–918 (794–797)
 Герчик Б. 1804–1808 (1608–1612)
 Гетманский И.В. 1253–1256 (1100–1103)
 Гиззатулина Д.Х. 2096–2099 (1880–1883)
 Гиричев Г.В. 615–619, 672–679 (524–527, 577–584)
 Гиричева Н.И. 615–619, 672–679 (524–527, 577–584)
 Глазкова С.В. 340–346 (277–283)
 Глазунова И.В. 1118–1121 (978–981)
 Говорек Я. 399–405 (328–334)
 Годунов И.А. 52–62 (47–57)
 Голиков Ю.В. 148–151, 1144–1146 (139–142, 1002–1004)
 Голобоков Н.Н. 1917–1920 (1718–1721)
 Головова Л.П. 1136–1139 (995–998)
 Голубина Е.В. 998–1005 (866–873)
 Голубь А.С. 2085–2092 (1870–1876)
 Гольдт И.В. 1753–1757 (1560–1564)
 Гона Е.И. 399–405 (328–334)
 Горбач В.А. 1897–1901 (1698–1702)
 Горбова Н.С. 1227–1232 (1076–1081)
 Горболетова Г.Г. 643–650, 1233–1238, 1829–1835, 2165–2168 (549–555, 1082–1087, 1632–1638, 1941–1944)
 Горбунов А.М. 690–694 (593–597)

- Горбунова Ю.Г. 1122–1129 (982–989)
 Горелик Е.В. 2284–2289 (2064–2069)
 Горина Е.А. 985–992 (854–860)
 Горцевич С.Л. 228–230 (176–178)
 Горчакова Е.С. 2006–2010 (1799–1803)
 Горшенев В.Н. 364–371 (301–307)
 Горшков В.И. 1490–1495, 1776–1780, 1927–1931 (1314–1319, 1582–1585, 1723–1727)
 Горюнков А.А. 1753–1757 (1560–1564)
 Грибанова Е.В. 462–465 (387–389)
 Григорян Г.Л. 1379–1384 (1212–1216)
 Григорян Г.С. 1379–1384 (1212–1216)
 Гридчин С.Н. 2165–2168, 2302–2304 (1941–1944, 2096–2098)
 Грикина О.Е. 152–154 (143–145)
 Гришин А.Е. 199–210 (147–158)
 Гришин Д.А. 1686–1691 (1502–1506)
 Гришина А.Д. 1122–1129 (982–989)
 Грузинская Н.И. 377–379 (312–314)
 Грунин Л.Ю. 1324–1328 (1165–1169)
 Грунин Ю.Б. 1324–1328 (1165–1169)
 Грушова Е.И. 2194–2197 (1976–1979)
 Гукасян П.С. 1379–1384 (1212–1216)
 Гусаков Л.В. 1227–1232 (1076–1081)
 Гусева Г.Б. 1980–1982 (1774–1776)
 Гусева Л.Н. 715–724, 2119–2136 (617–625, 1897–1913)
 Гут И.Н. 1006–1009 (874–877)
- Дабровский А. 410–417 (339–345)
 Даванков В.А. 502–506 (424–427)
 Давыдов Е.Я. 2119–2136 (1897–1913)
 Дадашев Р.Х. 1342–1344, 1938–1941 (1181–1183, 1734–1737)
 Дейнека В.И. 473–476 (396–399)
 Демьянов П.И. 7–10 (1–4)
 Денисов С.В. 334–339 (272–276)
 Дёмина А.Н. 1787–1790 (1591–1594)
 Джабиев Т.С. 347–353 (284–290)
 Джиан Х. 1686–1691 (1502–1506)
 Дзоценидзе З.Г. 373–376 (309–311)
 Дигуров Н.Г. 1686–1691 (1502–1506)
 Дмитриева Н.Г. 2302–2304 (2096–2098)
 Дмитриевский А.Н. 893–899 (773–778)
 Доброхотова Ж.В. 2107–2109 (1891–1893)
 Добрянская Г.И. 410–417, 1070–1075 (339–345, 935–940)
 Домарева Н.В. 113–116 (108–111)
 Домрачев Г.А. 985–992 (854–860)
 Дорофеева Н.В. 909–914 (788–793)
 Дорохова Л.И. 1479–1482 (1303–1306)
 Дроздов В.А. 418–420 (346–348)
 Дружинина А.И. 2296–2299 (2090–2093)
 Дуда Т.А. 1113–1117 (974–977)
 Дударев В.И. 432–437 (360–365)
 Дуров В.А. 249–257 (196–203)
 Дутов А.А. 499–501 (421–423)
- Дьяконов Г.С. 2169–2173 (1945–1949)
 Дэвис Д.Б. 923–929 (802–807)
 Дядюн В.С. 429–431 (357–359)
- Евстигнеев М.П. 923–929, 2104–2106 (802–807, 1888–1890)
 Егоров Г.И. 620–626, 1770–1775 (528–534, 1576–1581)
 Егоров Е.Н. 2258–2262 (2035–2039)
 Емельянов А.В. 1829–1835 (1632–1638)
 Емельянов А.Н. 993–997 (861–865)
 Енакиева Ю.Ю. 1122–1129 (982–989)
 Ерина Н.А. 96–100 (91–95)
 Ерина О.В. 2181–2185 (1964–1967)
 Ермаков А.В. 1847–1855 (1650–1657)
 Ермакова А. 825–831, 2245–2251 (711–716, 2024–2029)
 Ершов Ю.А. 715–724, 2119–2136 (617–625, 1897–1913)
 Ершова А.В. 796–800 (683–687)
 Еськова Л.А. 406–409 (335–338)
 Ефименко А.П. 488–492 (410–414)
 Ефимова А.А. 2296–2299 (2090–2093)
 Ефимова Н.А. 1864–1867 (1665–1668)
- Жандарев В.В. 651–654 (556–559)
 Жарков С.М. 1479–1482 (1303–1306)
 Жигалина О.М. 429–431 (357–359)
 Жихарева П.А. 360–363 (297–300)
 Жохова Н.И. 15–18 (9–12)
 Жукова О.С. 563–567, 1712–1718 (479–482, 1525–1531)
 Журавлев В.И. 943–951 (820–828)
 Журавлева Т.С. 2085–2092 (1870–1876)
- Задорожная А.Н. 1302–1306 (1147–1150)
 Зайцев А.А. 1039–1043 (906–909)
 Зайцева И.Г. 615–619 (524–527)
 Зарембо В.И. 1339–1341, 1914–1916 (1178–1180, 1715–1717)
 Зарембо Я.В. 1339–1341, 1914–1916 (1178–1180, 1715–1717)
 Заур Е.А. 900–901 (779–780)
 Захарова Л.Я. 29–33 (23–27)
 Зверев В.Г. 1836–1841 (1639–1644)
 Зекель Л.А. 893–899 (773–778)
 Земскова Л.А. 1856–1859 (1658–1661)
 Земцов А.Е. 101–106, 757–761 (96–101, 654–658)
 Зефилов А.Н. 15–18 (9–12)
 Зефилов Н.С. 15–18 (9–12)
 Зимняков Д.А. 725–731 (626–631)
 Зиневич Т.Н. 1758–1764 (1565–1570)
 [Зоркий П.М.] 739–745 (638–643)
 Зосимова П.А. 1797–1803 (1601–1607)
 Зуб Ю.Л. 399–405, 410–417, 1070–1075 (328–334, 339–345, 935–940)
 Зубарева Н.А. 340–346 (277–283)
 Зуев А.Ю. 78–82 (73–77)
 Зюсс-Финк Г. 1389–1397 (1221–1229)

- Зябко И.О. 615–619 (524–527)
- Ибрагимова А.Р. 29–33 (23–27)
- Иванов А.В. 704–709 (607–611)
- Иванов В.А. 1776–1780, 1927–1931 (1582–1585, 1723–1727)
- Иванов В.В. 117–121 (112–115)
- Иванов Е.В. 655–659 (560–564)
- Иванов Л.Н. 300–304 (241–245)
- Иванова И.И. 1797–1803 (1601–1607)
- Иванова Ю.Б. 1419–1424, 2205–2211 (1250–1255, 1986–1991)
- Ивановский А.Л. 1370–1374 (1203–1207)
- Игнатъева Н.Ю. 725–731 (626–631)
- Икорский В.Н. 2284–2289 (2064–2069)
- Икрянникова Л.Н. 1271–1277 (1117–1123)
- Ильин В.Г. 429–431 (357–359)
- Ильин М.М. 502–506 (424–427)
- Илюхина Е.А. 1776–1780, 1927–1931 (1582–1585, 1723–1727)
- Иоффе И.Н. 1753–1757 (1560–1564)
- Исаев А.Н. 1058–1063 (924–928)
- Исаева Н.Ю. 810–814 (696–700)
- Исляйкин М.К. 2000–2005 (1794–1798)
- Исхакова Л.Д. 1432–1436 (1263–1266)
- Ищенко Е.В. 1006–1009 (874–877)
- Кабаева Н.М. 1753–1757 (1560–1564)
- Кабулов Б.Д. 426–428 (354–356)
- Казенин Д.А. 775–791 (665–679)
- Калакутская Л.В. 985–992 (854–860)
- Калиничев А.И. 320–326 (259–264)
- Калиновская И.В. 1302–1306, 1911–1913 (1147–1150, 1712–1714)
- Камалян О.А. 1692–1696 (1507–1510)
- Канатъева А.Ю. 507–511, 568–572 (428–432, 483–487)
- Карасев В.Е. 360–363, 1911–1913, 2096–2099 (297–300, 1712–1714, 1880–1883)
- Карасев Е.В. 1302–1306 (1147–1150)
- Карасев Н.М. 1836–1841 (1639–1644)
- Карлов С.П. 775–791 (665–679)
- Карманова Ю.В. 1318–1323 (1160–1164)
- Касацкий Н.Г. 1917–1920 (1718–1721)
- Касенов Б.К. 1410–1413 (1242–1244)
- Касенова Ш.Б. 1410–1413 (1242–1244)
- Кауппинен, Е.И. 1686–1691 (1502–1506)
- Качевский С.А. 998–1005 (866–873)
- Кашпура В.Н. 1897–1901 (1698–1702)
- Каюмова Д.Б. 2107–2109 (1891–1893)
- Кедрина Н.Ф. 2077–2084 (1863–1869)
- Кетков С.Ю. 985–992 (854–860)
- Кизин А.Н. 382–384 (317–319)
- Киппер А.И. 1329–1333 (1170–1173)
- Кировская И.А. 101–106, 627–636, 757–761, 1385–1388, 1719–1723 (96–101, 535–543, 654–658, 1217–1220, 1532–1536)
- Киселев В.М. 1847–1855 (1650–1657)
- Киселев Е.А. 2174–2180 (1950–1955)
- Киселев М.Г. 2006–2010 (1799–1803)
- Киселев М.Р. 265–271 (210–215)
- Киселева И.А. 380–381, 1953–1955 (315–316, 1748–1750)
- Клименко И.В. 2085–2092 (1870–1876)
- Клинов А.В. 2169–2173 (1945–1949)
- Князев А.В. 796–800 (683–687)
- Князев А.С. 909–914 (788–793)
- Ковалева Н.В. 563–567, 1712–1718 (479–482, 1525–1531)
- Ковалевский В.В. 1089–1096 (952–958)
- Коваленко В.В. 1804–1808 (1608–1612)
- Коваленко В.И. 864–868 (747–751)
- Коваль Л.М. 1708–1711 (1521–1524)
- Коварский А.Л. 364–371 (301–307)
- Кожевников И.В. 825–831 (711–716)
- Кожевникова Н.С. 887–892 (768–772)
- Кожина Е.А. 1511–1517 (1335–1340)
- Козин А.В. 512–520, 552–557 (433–440, 469–474)
- Козлов Ю.Н. 1389–1397 (1221–1229)
- Козловская Э.Д. 1842–1846 (1645–1649)
- Козырь Л.А. 1511–1517 (1335–1340)
- Койфман О.И. 2160–2164 (1936–1940)
- Кокорин А.И. 1028–1033 (895–900)
- Кокочашвили Т.В. 373–376 (309–311)
- Колесников А.А. 1339–1341, 1914–1916 (1178–1180, 1715–1717)
- Колесов В.П. 7–10 (1–4)
- Коливердов В.Ф. 1140–1143 (999–1001)
- Колкер А.М. 620–626, 1770–1775 (528–534, 1576–1581)
- Колтовая Н.А. 1891–1896 (1692–1697)
- Колышкин А.С. 315–319 (255–258)
- Комолкин А.В. 2011–2016 (1804–1809)
- Конев Д.В. 320–326 (259–264)
- Коннов Ф.Ю. 1122–1129 (982–989)
- Константинов В.Н. 2263–2270 (2040–2046)
- Копейкин В.В. 1329–1333 (1170–1173)
- Копылова В.Д. 848–851 (731–734)
- Коренева В.В. 1329–1333 (1170–1173)
- Коркин А.Л. 477–481 (400–404)
- Коробицына Л.Л. 1814–1819 (1618–1622)
- Королев А.А. 507–511, 512–520, 552–557, 568–572, 1291–1295 (428–432, 433–440, 469–474, 483–487, 1136–1140)
- Королев В.В. 655–659, 1085–1088, 1876–1879 (560–564, 949–951, 1677–1680)

- Королев В.П. 245–248 (193–195)
 Королев Д.В. 1518–1523 (1341–1345)
 Королева Л.А. 40–42 (34–37)
 Коростелев А.С. 477–481 (400–404)
 Коростелева П.О. 334–339 (272–276)
 Коротких О.П. 1209–1211 (1059–1061)
 Косолапова Н.И. 532–535 (451–454)
 Костиков С.Ю. 502–506 (424–427)
 Косяков Д.С. 1227–1232 (1076–1081)
 Котельникова Т.А. 452–457 (378–382)
 Котова Д.Л. 113–116 (108–111)
 Котова Н.В. 1758–1764 (1565–1570)
 Кочергина Л.А. 234–238, 643–650, 832–835, 1044–1050, 1233–1238, 1829–1835 (182–186, 549–555, 717–720, 910–916, 1082–1087, 1632–1638)
 Кочурова Н.Н. 1209–1211 (1059–1061)
 Кравченко Т.А. 320–326 (259–264)
 Краснов А.В. 615–619 (524–527)
 Краснощеков С.В. 40–42, 680–689 (34–37, 585–592)
 Краузе А.С. 1437–1441 (1267–1270)
 Кретов Д.А. 1891–1896 (1692–1697)
 Кривенко Т.В. 1122–1129 (982–989)
 Кривых Е.С. 96–100 (91–95)
 Крутов Д.В. 234–238, 832–835, 1044–1050 (182–186, 717–720, 910–916)
 Крутова О.Н. 234–238, 832–835, 1044–1050, 1829–1835 (182–186, 717–720, 910–916, 1632–1638)
 Крылова И.В. 19–23, 300–304 (13–17, 241–245)
 Крысанов В.А. 320–326 (259–264)
 Крысанова Т.А. 113–116 (108–111)
 Кряжев Ю.Г. 418–420 (346–348)
 Ксенофонтова М.М. 820–824 (706–710)
 Кубасов А.А. 1549–1555 (1365–1370)
 Кудин Л.С. 199–210 (147–158)
 Кудрик Е.В. 1034–1038 (901–905)
 Кудрявцева Л.А. 29–33 (23–27)
 Кудряшов С.Ю. 107–112 (102–107)
 Кудряшова З.А. 1432–1436 (1263–1266)
 Кузнецов Б.В. 452–457, 902–908, 1267–1270 (378–382, 781–787, 1113–1116)
 Кузнецов В.В. 1836–1841 (1639–1644)
 Кузнецов С.И. 36–39 (30–33)
 Кузнецова А.П. 1905–1907 (1706–1708)
 Кузнецова Е.М. 1402–1409 (1234–1241)
 Кузнецова Л.В. 725–731 (626–631)
 Кузнецова Т.С. 1942–1946 (1738–1742)
 Кузьменко Н.Е. 1015–1027 (883–894)
 Кузьмина И.А. 1902–1904 (1703–1705)
 Кузьмина Н.П. 615–619, 672–679 (524–527, 577–584)
 Куклин Р.Н. 2038–2045 (1829–1835)
 Куксин А.Ю. 1165–1174 (1016–1024)
 Кулигина А.В. 856–858 (739–741)
 Кулик Т.В. 88–95 (83–90)
 Кумеев Р.С. 1221–1226 (1071–1075)
 Курамшина Г.М. 1051–1057 (917–923)
 Курганов А.А. 507–511, 512–520, 552–557, 568–572, 1291–1295 (428–432, 433–440, 469–474, 483–487, 1136–1140)
 Курина Л.Н. 1917–1920 (1718–1721)
 Куршев О.И. 695–698, 1453–1457 (598–601, 1281–1284)
 Курявый В.Г. 1302–1306, 1911–1913 (1147–1150, 1712–1714)
 Кустов А.В. 245–248 (193–195)
 Кустов Л.М. 1282–1290 (1128–1135)
 Кутуев Р.А. 1938–1941 (1734–1737)
 Кутуля Л.А. 2011–2016 (1804–1809)
 Кучек А.Э. 462–465 (387–389)
 Кучин И.В. 421–425 (349–353)
 Кушнир Т.В. 327–333, 2051–2056 (265–271, 1840–1844)
 Кюнцель И.А. 1064–1069 (929–934)
 Кягова А.А. 1511–1517 (1335–1340)
 Лавренова Н.А. 442–446, 447–451 (370–373, 374–377)
 Лагутова М.С. 1282–1290 (1128–1135)
 Лакаев А. 1398–1401 (1230–1233)
 Ланин С.Н. 563–567, 902–908, 1712–1718 (479–482, 781–787, 1525–1531)
 Ланшина Л.В. 239–244, 739–745 (187–192, 638–643)
 Ларин А.В. 583–599, 2224–2236 (493–509, 2003–2015)
 Лебедева О.В. 406–409 (335–338)
 Ленинко Н.Д. 2085–2092 (1870–1876)
 Ленина О.Ф. 1947–1952 (1743–1747)
 Лесняк В.В. 1006–1009 (874–877)
 Лифанова Н.В. 943–951 (820–828)
 Лихолобов В.А. 418–420 (346–348)
 Локтева Е.С. 998–1005 (866–873)
 Лопаткин А.А. 1267–1270 (1113–1116)
 Лошкарев В.Н. 1351–1357 (1185–1191)
 Лукьянова В.А. 7–10, 211–215, 1753–1757 (1–4, 159–163, 1560–1564)
 Лунин В.В. 216–221, 725–731, 815–819, 820–824, 869–876, 998–1005, 1010–1014, 1271–1277, 2046–2050 (164–169, 626–631, 701–705, 706–710, 752–758, 866–873, 878–882, 1117–1123, 1836–1839)
 Лурье С.Л. 52–62 (47–57)
 Лысенко В.А. 1358–1363 (1192–1197)
 Лысов В.И. 1765–1769 (1571–1575)
 Лыткин А.И. 1175–1179 (1025–1029)
 Лямина Г.В. 1809–1813 (1613–1617)
 Магаева А.А. 1809–1813 (1613–1617)
 Магерль А. 887–892 (768–772)
 Магомедбеков Э.П. 2217–2223 (1997–2002)
 Мазаев В.В. 442–446, 447–451 (370–373, 374–377)

- Макаров Д.М. 620–626, 1770–1775 (528–534, 1576–1581)
 Макаров С.В. 1034–1038 (901–905)
 Макогон Ю.Ф. 1483–1489, 1842–1846 (1307–1313, 1645–1649)
 Маломуж Н.П. 1983–1988 (1777–1782)
 Малыгин А.В. 2169–2173 (1945–1949)
 Мамардашвили Н.Ж. 2160–2164 (1936–1940)
 Мамлеева Н.А. 820–824 (706–710)
 Мамченко А.В. 327–333, 2051–2056 (265–271, 1840–1844)
 Манин А.Н. 1212–1220 (1062–1070)
 Манин Н.Г. 1212–1220 (1062–1070)
 Мантров С.Н. 24–28 (18–22)
 Маргулис И.М. 136–147, 2290–2295 (129–138, 2078–2083)
 Маргулис М.А. 136–147, 1334–1338, 2290–2295 (129–138, 1174–1177, 2078–2083)
 Маркин А.В. 985–992, 1351–1357, 1932–1937 (854–860, 1185–1191, 1728–1733)
 Марочкина М.Н. 796–800 (683–687)
 Мартирян А.И. 1379–1384 (1212–1216)
 Мартынец В.Г. 978–984 (847–853)
 Матвеев В.К. 40–42 (34–37)
 Матизен Э.В. 978–984 (847–853)
 Матовников А.В. 762–765 (659–661)
 Махова Н.Н. 1836–1841 (1639–1644)
 Межевой И.Н. 843–847, 1414–1418 (727–730, 1245–1249)
 Мелихов И.В. 1483–1489, 1842–1846 (1307–1313, 1645–1649)
 Мельник И.В. 410–417, 1070–1075 (339–345, 935–940)
 Мельчакова Л.В. 380–381, 1953–1955 (315–316, 1748–1750)
 Мерзляк М.Г. 936–942 (813–819)
 Мерзляк Т.Т. 936–942 (813–819)
 Микенин П.Е. 825–831 (711–716)
 Минаев Ю.А. 792–795 (680–682)
 Миняев Р.М. 1253–1256 (1100–1103)
 Миргород Ю.А. 1864–1867 (1665–1668)
 Миронова Е.В. 1385–1388 (1217–1220)
 Миронова Л.Н. 1856–1859 (1658–1661)
 Мирочник А.Г. 360–363, 2096–2099 (297–300, 1880–1883)
 Мисуркин И.А. 74–77, 258–264 (69–72, 204–209)
 Митрофанова А.Н. 820–824 (706–710)
 Михеев Ю.А. 715–724, 2119–2136 (617–625, 1897–1913)
 Моисеев Г.К. 372, 1370–1374 (308, 1203–1207)
 Моисеев Д.Н. 347–353 (284–290)
 Мокеева В.А. 1064–1069 (929–934)
 Мокшина Н.Я. 2063–2066, 2181–2185 (1851–1854, 1964–1967)
 Морева А.А. 1267–1270 (1113–1116)
 Москвин П.П. 2057–2062 (1845–1850)
 Муковня А.В. 815–819 (701–705)
 Мухамедзянова Д.Ф. 2046–2050 (1836–1839)
 Мухаметзянов Т.А. 1318–1323 (1160–1164)
 Мухутдинов А.А. 864–868 (747–751)
 Мухутдинов Э.А. 864–868 (747–751)
 Мчедлов-Петросян Н.О. 117–121 (112–115)
 Мышастый А.Ю. 429–431 (357–359)
 Мягкова Т.О. 971–977 (841–846)
 Назаркина Я.И. 1329–1333 (1170–1173)
 Найбороденко Ю.С. 1917–1920 (1718–1721)
 Насибулин А.Г. 1686–1691 (1502–1506)
 Науменко И.И. 488–492 (410–414)
 Негматов С.С. 426–428 (354–356)
 Непомнящий А.Б. 558–562 (475–478)
 Неручев Ю.А. 1364–1369 (1198–1202)
 Нестеренко С.Н. 1797–1803 (1601–1607)
 Нехорошев Г.А. 2073–2076 (1860–1862)
 Никитин Д.А. 499–501 (421–423)
 Никифоров М.Ю. 34–35, 1239–1243, 1524–1526, 1820–1823 (28–29, 1088–1091, 1346–1348, 1623–1626)
 Никольская Е.А. 1324–1328 (1165–1169)
 Никольский В.М. 1175–1179 (1025–1029)
 Никонова В.Ю. 1442–1446, 1447–1452 (1271–1275, 1276–1280)
 Нифталиев С.И. 2063–2066 (1851–1854)
 Ничепуренко В.И. 856–858 (739–741)
 Новаковская Ю.В. 272–281, 282–292, 877–886, 1076–1084 (216–224, 225–234, 759–767, 941–948)
 Новгородцева Л.В. 1719–1723 (1532–1536)
 Новиков А.Н. 1947–1952 (1743–1747)
 Новиков В.В. 762–765 (659–661)
 Новиков Г.Ф. 2252–2257 (2030–2034)
 Новиков Ю.Н. 2085–2092 (1870–1876)
 Новоселов Н.П. 1905–1907 (1706–1708)
 Новрузова О.А. 2033–2037 (1825–1828)
 Ноговицын Е.А. 2006–2010 (1799–1803)
 Норман Г.Э. 1165–1174 (1016–1024)
 Носикова Л.А. 1432–1436 (1263–1266)
 Объедков А.М. 985–992 (854–860)
 Овсянникова Д.В. 1887–1890 (1688–1691)
 Овчаренко В.И. 2284–2289 (2064–2069)
 Огородова Л.П. 380–381, 1953–1955 (315–316, 1748–1750)
 Ознобихин Л.М. 432–437 (360–365)
 Онучак Л.А. 107–112 (102–107)
 Оракова С.М. 2150–2153 (1926–1929)
 Орлов Ю.Д. 382–384 (317–319)
 Орлова А.А. 24–28 (18–22)
 Орлова Т.Д. 806–809 (693–695)
 Осипова М.А. 2252–2257 (2030–2034)

- Остапова Е.В. 1159–1164 (1011–1015)
 Островерхова А.А. 2217–2223 (1997–2002)
 Офицеров Е.Н. 746–749, 801–805 (644–647, 688–692)
 Пак В.Н. 558–562, 710–714 (475–478, 612–616)
 Палюлин В.А. 15–18 (9–12)
 Паляница Б.Б. 88–95 (83–90)
 Папина Т.С. 7–10, 211–215, 1753–1757 (1–4, 159–163, 1560–1564)
 Парфенюк В.И. 852–855 (735–738)
 Парфенюк Е.В. 1307–1312 (1151–1155)
 Патрушев Ю.В. 573–576 (488–491)
 Пахомова О.А. 2063–2066, 2181–2185 (1851–1854, 1964–1967)
 Пащенко Л.Л. 1942–1946 (1738–1742)
 Пентин Ю.А. 40–42, 1051–1057 (34–37, 917–923)
 Перегудов Ю.С. 848–851 (731–734)
 Перешивко Л.Я. 1122–1129 (982–989)
 Перлович Г.Л. 1212–1220 (1062–1070)
 Петренко В.Е. 1905–1907, 1989–1994, 2237–2244 (1706–1708, 1783–1788, 2016–2023)
 Петров А.Н. 78–82, 1787–1790 (73–77, 1591–1594)
 Петухов А.Г. 1527–1529, 1860–1863 (1349–1351, 1662–1664)
 Петухова Г.А. 690–694, 1118–1121 (593–597, 978–981)
 Петушков А.А. 710–714 (612–616)
 Петьков В.И. 1351–1357, 1932–1937 (1185–1191, 1728–1733)
 Печенюк С.И. 1473–1478 (1298–1302)
 Пивненко Н.С. 2011–2016 (1804–1809)
 Пилипенко О.С. 930–935, 1130–1135, 1313–1317 (808–812, 990–994, 1156–1159)
 Пиллет Н. 1028–1033 (895–900)
 Пиотровская Е.М. 1425–1431, 1458–1465 (1256–1262, 1285–1291)
 Писарев А.Д. 1180–1185 (1030–1034)
 Пичугина Д.А. 1015–1027 (883–894)
 Погорелый В.К. 88–95 (83–90)
 Поддубный В.В. 1708–1711 (1521–1524)
 Подолина Е.А. 438–441, 2278–2283 (366–369, 2053–2058)
 Пожидаев Ю.Н. 406–409 (335–338)
 Полторак О.М. 930–935, 1130–1135, 1313–1317 (808–812, 990–994, 1156–1159)
 Поляков Н.С. 690–694 (593–597)
 Полянин Д.А. 775–791 (665–679)
 Попов Ю.А. 1502–1510 (1326–1334)
 Попова Т.П. 512–520, 552–557, 1291–1295 (433–440, 469–474, 1136–1140)
 Потапенко А.Я. 1511–1517 (1335–1340)
 Потапов В.В. 1897–1901 (1698–1702)
 Поташников Ю.М. 228–230 (176–178)
 Прибылов А.А. 893–899 (773–778)
 Прокопенко А.В. 2093–2095 (1877–1879)
 Проскурина Н.А. 502–506 (424–427)
 Проскурнина Н.В. 2174–2180 (1950–1955)
 Пузык М.В. 710–714 (612–616)
 Путинцев Д.Н. 660–666, 667–671 (565–571, 572–576)
 Путинцев Н.М. 660–666, 667–671 (565–571, 572–576)
 Пучков Л.В. 1914–1916 (1715–1717)
 Пырэу Д.Ф. 2165–2168 (1941–1944)
 Рабчук Л.В. 1437–1441 (1267–1270)
 Радишевская Н.И. 909–914 (788–793)
 Радомская В.И. 1814–1819 (1618–1622)
 Раевский А.М. 36–39, 952–953 (30–33, 829–830)
 Рамазанова А.Г. 655–659, 1085–1088, 1876–1879 (560–564, 949–951, 1677–1680)
 Раменская Л.М. 651–654 (556–559)
 Раткова Е.Л. 643–650 (549–555)
 Рахманова О.Р. 2033–2037 (1825–1828)
 Рахманова Т.А. 902–908 (781–787)
 Редько А.Н. 1804–1808 (1608–1612)
 Резников А.А. 231–233 (179–181)
 Ремпель А.А. 887–892 (768–772)
 Римиханова А.Н. 915–918 (794–797)
 Ринчинов З.Ц. 499–501 (421–423)
 Рогачев А.Ю. 672–679 (577–584)
 Родин И.А. 466–472 (390–395)
 Родникова М.Н. 2107–2109 (1891–1893)
 Родченков Г.М. 493–498 (415–420)
 Рожков С.П. 1089–1096 (952–958)
 Рожков С.С. 2077–2084 (1863–1869)
 Рожкова А.Г. 482–487 (405–409)
 Рожкова М.В. 482–487 (405–409)
 Рожкова Н.Н. 1089–1096 (952–958)
 Розовский Ю.Г. 532–535 (451–454)
 Романенко Г.В. 2284–2289 (2064–2069)
 Романова Л.А. 1758–1764 (1565–1570)
 Ромах В.Б. 1389–1397 (1221–1229)
 Ромодановский П.А. 2302–2304 (2096–2098)
 Рощина Т.М. 340–346, 1282–1290 (277–283, 1128–1135)
 Рудаков О.Б. 438–441, 2278–2283 (366–369, 2053–2058)
 Рудько Т.Л. 1385–1388 (1217–1220)
 Румянцев Б.М. 2085–2092 (1870–1876)
 Руфов Ю.Н. 993–997, 1697–1701 (861–865, 1511–1514)
 Рученин В.А. 985–992 (854–860)
 Рыбакова К.А. 923–929 (802–807)
 Рыбаченко В.И. 1804–1808 (1608–1612)
 Рывкина Н.Г. 2077–2084 (1863–1869)
 Рыков А.Н. 1836–1841 (1639–1644)

- Рябцева А.А. 1180–1185, 1186–1191 (1030–1034, 1035–1040)
- Ряшенцева М.А. 810–814 (696–700)
- Савельев В.В. 1122–1129 (982–989)
- Савилов С.В. 1010–1014, 2046–2050 (878–882, 1836–1839)
- Савушкин Р.В. 2181–2185 (1964–1967)
- Сагдеев Р.З. 2284–2289 (2064–2069)
- Саенко Г.А. 1765–1769 (1571–1575)
- Саенко Е.В. 315–319 (255–258)
- Сазонов А.Б. 2217–2223 (1997–2002)
- Сакиев С.Н. 1398–1401 (1230–1233)
- Саланов А.Н. 909–914 (788–793)
- Самадани-Лангеруди Н. 563–567 (479–482)
- Самонин В.В. 1442–1446, 1447–1452 (1271–1275, 1276–1280)
- Сапожникова Л.А. 1159–1164 (1011–1015)
- Сашина Е.С. 1905–1907 (1706–1708)
- Свешникова Л.Л. 1113–1117 (974–977)
- Свиридов А.П. 725–731 (626–631)
- Северин А.В. 300–304 (241–245)
- Севериновская О.В. 1136–1139 (995–998)
- Седакова Т.В. 360–363 (297–300)
- Селеменев В.Ф. 1887–1890, 2067–2072 (1688–1691, 1855–1859)
- Семейкин А.С. 1980–1982 (1774–1776)
- Семенюк Р.А. 583–599 (493–509)
- Семин Г.К. 36–39, 43–51, 952–953 (30–33, 38–46, 829–830)
- Семушина Ю.П. 1473–1478 (1298–1302)
- Сергеев Е.Е. 1204–1208 (1054–1058)
- Сергеев Н.М. 1244–1252 (1092–1099)
- Сердан А.А. 1897–1901 (1698–1702)
- Серов С.А. 354–359 (291–296)
- Сидельников В.Н. 573–576 (488–491)
- Сидоренко Ю.И. 458–461 (383–386)
- Сидоров Л.Н. 211–215, 377–379, 1753–1757 (159–163, 312–314, 1560–1564)
- Сизов В.В. 1458–1465 (1285–1291)
- Силакова А.Е. 1518–1523 (1341–1345)
- Симонов Е.Ф. 1483–1489 (1307–1313)
- Синько С.В. 1051–1057 (917–923)
- Сироткин В.А. 1318–1323, 1518–1523 (1160–1164, 1341–1345)
- Скибицкая Н.А. 893–899 (773–778)
- Слинчак Е.Л. 1983–1988 (1777–1782)
- Смирнов А.В. 545–551, 1797–1803, 1980–1982 (463–468, 1601–1607, 1774–1776)
- Смирнов В.В. 902–908 (781–787)
- Смирнов В.И. 843–847, 1414–1418 (727–730, 1245–1249)
- Смирнова Н.А. 1425–1431 (1256–1262)
- Смирнова Н.Н. 796–800, 985–992, 1351–1357, 1932–1937 (683–687, 854–860, 1185–1191, 1728–1733)
- Смирнова Н.Ю. 704–709 (607–611)
- Смирнова О.В. 88–95 (83–90)
- Смирнова О.Д. 545–551 (463–468)
- Смоленков А.Д. 466–472 (390–395)
- Соболева В.К. 488–492 (410–414)
- Соболь О.В. 2100–2103 (1884–1887)
- Соколова Н.П. 690–694 (593–597)
- Соловьев Л.А. 1479–1482 (1303–1306)
- Соловьева А.Б. 96–100, 2077–2084 (91–95, 1863–1869)
- Сольяшинова О.А. 864–868 (747–751)
- Сорокина О.Н. 364–371 (301–307)
- Соснов Е.Н. 1847–1855 (1650–1657)
- Спиридонова Е.А. 1442–1446, 1447–1452 (1271–1275, 1276–1280)
- Стариков А.Г. 1253–1256 (1100–1103)
- Стась Д.В. 2284–2289 (2064–2069)
- Стахеев А.Ю. 1271–1277 (1117–1123)
- Стегайлов В.В. 1165–1174 (1016–1024)
- Степанов Г.В. 2150–2153 (1926–1929)
- Степанов Н.Ф. 680–689, 1076–1084, 1549–1555 (585–592, 941–948, 1365–1370)
- Степанов С.В. 739–745 (638–643)
- Степанова О.П. 739–745 (638–643)
- Степников И.В. 382–384 (317–319)
- Стерхов Н.В. 536–539 (455–457)
- Столярчук Н.В. 1070–1075 (935–940)
- Стромова Е.С. 558–562 (475–478)
- Струкова М.Е. 1028–1033 (895–900)
- Судавцова В.С. 1758–1764 (1565–1570)
- Судакова Н.Н. 909–914, 1809–1813 (788–793, 1613–1617)
- Сулейманов Ю.В. 63–73, 869–876 (58–68, 752–758)
- Султангареев Р.Г. 406–409 (335–338)
- Суров О.В. 2160–2164 (1936–1940)
- Суханов М.В. 1351–1357, 1932–1937 (1185–1191, 1728–1733)
- Сухушина И.С. 1791–1796 (1595–1600)
- Сырых Ю.С. 432–437 (360–365)
- Сычев К.С. 502–506 (424–427)
- Талипов М.Р. 293–299 (235–240)
- Таова Т.М. 695–698, 1453–1457 (598–601, 1281–1284)
- Тарасова Д.В. 902–908 (781–787)
- Твердова Н.В. 672–679 (577–584)
- Тверитинова Е.А. 216–221 (164–169)
- Терехова И.В. 1221–1226 (1071–1075)
- Терешков П.П. 499–501 (421–423)
- Тимофеева В.А. 96–100, 2077–2084 (91–95, 1863–1869)
- Тимошкин А.Ю. 606–614 (515–523)
- Титов В.А. 96–100 (91–95)

- Титов С.В. 74–77, 258–264 (69–72, 204–209)
 Титова С.Н. 985–992 (854–860)
 Тихий Я.В. 1549–1555 (1365–1370)
 Тихомиров А.М. 1511–1517 (1335–1340)
 Тихомиров В.А. 122–135, 354–359 (116–128, 291–296)
 Тихонов А.П. 364–371 (301–307)
 Тихонов Н.А. 1466–1472 (1292–1297)
 Тищенко Ю.В. 1118–1121 (978–981)
 Товбин Ю.К. 1527–1529, 1860–1863 (1349–1351, 1662–1664)
 Толмачев А.М. 2258–2262 (2035–2039)
 Томский И.С. 993–997 (861–865)
 Томчук Н.Н. 442–446, 447–451 (370–373, 374–377)
 Тотчасов Е.Д. 34–35, 1239–1243, 1524–1526, 1820–1823 (28–29, 1088–1091, 1346–1348, 1623–1626)
 Третьяков Е.В. 2284–2289 (2064–2069)
 Третьяков Н.Ю. 477–481 (400–404)
 Трофимова А.А. 810–814 (696–700)
 Троянов С.И. 211–215, 377–379 (159–163, 312–314)
 Трубников Д.Н. 583–599, 2224–2236 (493–509, 2003–2015)
 Тулеуов Б.И. 1410–1413 (1242–1244)
 Туликова Е.Ю. 1375–1378 (1208–1211)
 Турков О.В. 1765–1769 (1571–1575)
 Туровцев В.В. 382–384 (317–319)
 Тухметова Ж.К. 1410–1413 (1242–1244)
 Тюлин В.И. 40–42 (34–37)
 Тюнина Е.Ю. 1908–1910 (1709–1711)
- Угрозов В.В. 458–461 (383–386)
 Удалова О.В. 1697–1701 (1511–1514)
 Улитин М.В. 334–339, 1278–1281 (272–276, 1124–1127)
 Урьев Н.Б. 391–398, 421–425 (321–327, 349–353)
 Урядов В.Г. 746–749, 801–805 (644–647, 688–692)
 Усачева Т.М. 943–951 (820–828)
 Устинов Е.А. 305–314 (246–254)
 Устынюк Л.Ю. 869–876 (752–758)
 Устынюк Ю.А. 869–876, 1244–1252, 2017–2027 (752–758, 1092–1099, 1810–1819)
- Фабинский П.В. 1204–1208 (1054–1058)
 Фадеев А.Ю. 1282–1290 (1128–1135)
 Фахрутдинов А.Р. 2263–2270 (2040–2046)
 Федоренко Е.В. 2096–2099 (1880–1883)
 Федоров В.А. 1204–1208 (1054–1058)
 Федорова А.А. 1278–1281 (1124–1127)
 Федорова О.М. 148–151, 1144–1146 (139–142, 1002–1004)
 Федотов А.Н. 7–10 (1–4)
 Федотова А.А. 499–501 (421–423)
 Федотова М.В. 836–842 (721–726)
 Феррапонтов Н.Б. 1490–1495 (1314–1319)
 Филиппов А.Н. 458–461 (383–386)
 Филоненко Ю.Я. 1118–1121 (978–981)
 Филонова Е.А. 1787–1790 (1591–1594)
 Фини А. 1212–1220 (1062–1070)
- Фионов А.В. 216–221 (164–169)
 Фирсов Д.А. 2258–2262 (2035–2039)
 Фридман А.Я. 690–694 (593–597)
 Фролкова А.К. 971–977 (841–846)
 Фролов В.В. 2258–2262 (2035–2039)
 Фролова Е.Н. 2263–2270 (2040–2046)
- Хабдолда Г. 1410–1413 (1242–1244)
 Хайкин Л.С. 152–154 (143–145)
 Халдояниди К.А. 2154–2159 (1930–1935)
 Харитоновна Л.А. 2278–2283 (2053–2058)
 Харламова Т.С. 1917–1920 (1718–1721)
 Харланов А.Н. 216–221, 1271–1277 (164–169, 1117–1123)
 Хатмуллина М.Т. 1437–1441 (1267–1270)
 Хаула Е.В. 1697–1701 (1511–1514)
 Хаустова Э.С. 1028–1033 (895–900)
 Хегерт Ф. 887–892 (768–772)
 Хлесткин В.К. 1113–1117 (974–977)
 Ходаковский В.В. 2057–2062 (1845–1850)
 Хоконов Х.Б. 695–698, 1342–1344 (598–601, 1181–1183)
 Холмуродов Х.Т. 1891–1896 (1692–1697)
 Хорохордина Е.А. 438–441, 2278–2283 (366–369, 2053–2058)
 Хорошилов А.В. 2107–2109 (1891–1893)
 Хохлова О.Н. 2067–2072 (1855–1859)
 Хрычева А.Д. 340–346 (277–283)
 Хурсан С.Л. 293–299 (235–240)
- Цареградская Т.Л. 1765–1769 (1571–1575)
 Цветков Д.С. 78–82 (73–77)
 Цивадзе А.Ю. 690–694, 1122–1129, 1432–1436 (593–597, 982–989, 1263–1266)
 Цодиков М.В. 902–908 (781–787)
 Цыдендамбаев П.Б. 499–501 (421–423)
- Чанкина Т.И. 852–855 (735–738)
 Чарыков Н.А. 1257–1266 (1104–1112)
 Человская Н.В. 7–10, 211–215, 2296–2299 (1–4, 159–163, 2090–2093)
 Челюскина Т.В. 971–977 (841–846)
 Червоная Н.А. 1735–1752, 1956–1973, 2137–2149 (1543–1559, 1751–1767, 1914–1925)
 Червоный А.Д. 1735–1752, 1956–1973, 2137–2149 (1543–1559, 1751–1767, 1914–1925)
 Черенкова Ю.А. 113–116 (108–111)
 Черепанов В.А. 2174–2180 (1950–1955)
 Чернов И.А. 2252–2257 (2030–2034)
 Черноуков Н.Г. 796–800 (683–687)
 Чернявская Н.В. 1175–1179 (1025–1029)
 Чибиряев А.М. 825–831 (711–716)
 Чижик С.А. 732–738 (632–637)
 Чижков В.П. 536–539, 540–544, 1496–1501 (455–457, 458–462, 1320–1325)
 Чистяков А.Д. 11–14, 754–756 (5–8, 651–653)
 Чмутин И.А. 2077–2084 (1863–1869)

- Чориев Ф. 1398–1401 (1230–1233)
 Чотий К.Ю. 1804–1808 (1608–1612)
 Чуйко А.А. 88–95 (83–90)
 Чурсанов Ю.В. 228–230 (176–178)
 Чухрай Е.С. 930–935, 1130–1135, 1313–1317 (808–812, 990–994, 1156–1159)
- Шавлов А.В. 1180–1185, 1186–1191 (1030–1034, 1035–1040)
 Шаглаева Н.С. 406–409 (335–338)
 Шайхлисламов Д.С. 293–299 (235–240)
 Шапиро Ю.М. 856–858 (739–741)
 Шапошник В.А. 231–233, 482–487 (179–181, 405–409)
 Шапошников Г.П. 2160–2164 (1936–1940)
 Шарнин В.А. 1902–1904 (1703–1705)
 Шахбанов К.А. 2150–2153 (1926–1929)
 Шахтшнейдер Т.П. 732–738 (632–637)
 Швец А.В. 429–431 (357–359)
 Шевелева И.В. 1856–1859 (1658–1661)
 Шевкунов С.В. 2271–2277 (2047–2052)
 Шейнин В.Б. 1419–1424, 2205–2211 (1250–1255, 1986–1991)
 Шека Е.Ф. 1097–1105 (959–966)
 Шестаков А.Ф. 1015–1027 (883–894)
 Шилов И.Ю. 249–257 (196–203)
 Шилов С.М. 710–714 (612–616)
 Шиляева Л.П. 909–914, 1809–1813 (788–793, 1613–1617)
 Ширяева В.Е. 512–520, 552–557, 1291–1295 (433–440, 469–474, 1136–1140)
 Шишкин В.Н. 1034–1038 (901–905)
 Шлёнский О.Ф. 1192–1196 (1041–1045)
 Шлыков С.А. 615–619, 672–679 (524–527, 577–584)
 Шмурак Г.Г. 1028–1033 (895–900)
 Шония Н.К. 1282–1290 (1128–1135)
 Шорманов В.А. 1902–1904 (1703–1705)
 Шпак А.В. 466–472 (390–395)
 Шпигун О.А. 426–428, 466–472 (354–356, 390–395)
 Шредер Г. 1804–1808 (1608–1612)
 Шуваева О.В. 919–922 (798–801)
 Шульпин Г.Б. 1389–1397 (1221–1229)
- Щелоков И.А. 1932–1937 (1728–1733)
 Щербаков Н.В. 993–997 (861–865)
 Щербуль Т.В. 63–73 (58–68)
- Элимханов Д.З. 1342–1344, 1938–1941 (1181–1183, 1734–1737)
 Эльтеков Ю.А. 83–87, 699–703 (78–82, 602–606)
 Эльтекова Н.А. 83–87, 699–703 (78–82, 602–606)
 Эльц Е.Э. 2011–2016 (1804–1809)
 Эюбова С.М. 637–642 (544–548)
- Юнусов Ф.У. 426–428 (354–356)
 Юсевич А.И. 2194–2197 (1976–1979)
 Ющенко В.В. 1797–1803 (1601–1607)
- Ягодковская Т.В. 810–814, 1010–1014, 2046–2050 (696–700, 878–882, 1836–1839)
 Ягодковский В.Д. 222–227, 637–642, 810–814 (170–175, 544–548, 696–700)
 Яковенко Н.А. 2093–2095 (1877–1879)
 Яковлев Н.Н. 52–62 (47–57)
 Янкин А.М. 148–151 (139–142)
 Ярошенко Н.А. 399–405 (328–334)
 Ярошенко Н.Т. 1028–1033 (895–900)
 Ярьш В.В. 1765–1769 (1571–1575)
 Яткин В.А. 1147–1148 (1005–1006)
 Яцмирский А.В. 1006–1009 (874–877)
- А.Khakoo M. 1622–1626 (1438–1442)
 Алонсо Б. 1070–1075 (935–940)
 Adnadjević B. 1559–1564 (1374–1379)
 Adžić M. 1646–1649 (1463–1466)
 Anić S. 1583–1586 (1398–1401)
 Anjian Xie 1296–1301 (1141–1146)
 Antić B. 1598–1602 (1413–1417)
 Antić-Jovanović A. 1622–1626 (1438–1442)
 Arsenijević Z. 1573–1576 (1388–1391)
- Bakeš D. 1592–1597 (1407–1412)
 Baluja Sh. 859–863 (742–746)
 Banković P. 1583–1586 (1398–1401)
 Baron R. 1627–1630 (1443–1447)
 Basavaraj T. 1197–1203 (1046–1053)
 Batani D. 1544–1548 (1360–1364)
 Begović Ne. 1577–1582 (1392–1397)
 Benuzzi A. 1544–1548 (1360–1364)
 Bijelić G. 1556–1558 (1371–1373)
 Blanuša J. 1598–1602 (1413–1417)
 Bojović V. 1622–1626 (1438–1442)
- Cakić M. 1618–1621 (1433–1437)
 Canova F. 1544–1548 (1360–1364)
 Cekić I. 1641–1645 (1458–1462)
 Chalyavi N. 2028–2032 (1820–1824)
 Chao Yan 2198–2204 (1980–1985)
 Cherkezova-Zheleva Z.P. 1654–1659 (1471–1476)
 Chimatadar S.A. 1197–1203 (1046–1053)
 Chmielewski A.G. 1672–1676 (1488–1492)
 Chunyan Zhang 1296–1301 (1141–1146)
 Compton R.G. 1627–1630 (1443–1447)
 Crossley A. 1627–1630 (1443–1447)
 Cuttone G. 1650–1653 (1467–1470)
 Ćirić-Marjanović G. 1603–1609 (1418–1424)
- Dimitrijević R. 1598–1602 (1413–1417)
 Djikanović D. 1610–1613 (1425–1428)
 Djordjević D.S. 1631–1634 (1448–1451)
 Dondur V. 1598–1602 (1413–1417)
 Dragović S. 1660–1664 (1477–1481)

- Endo M. 1681–1685 (1497–1501)
- Filipovic A.J. 1665–1671 (1482–1487)
- Góralski J. 1702–1707 (1515–1520)
- Gaković B.M. 1614–1617 (1429–1432)
- Goralski J. 2212–2216 (1992–1996)
- Grams J. 1702–1707, 2212–2216 (1515–1520, 1992–1996)
- Grbavčić Ž. 1573–1576 (1388–1391)
- Grbić B. 1573–1576 (1388–1391)
- Halli M.B. 1880–1886 (1681–1687)
- Hauser M.J.B. 1592–1597 (1407–1412)
- Holler P. 1603–1609 (1418–1424)
- Ignjatović Lj. 1677–1680 (1493–1496)
- Ilić L. 1618–1621 (1433–1437)
- Janošević A. 1603–1609 (1418–1424)
- Jeremić M. 1610–1613 (1425–1428)
- Jinmiao Zhu 1296–1301 (1141–1146)
- Joksić J.D. 1631–1634 (1448–1451)
- Jovanović D.M. 1654–1659 (1471–1476)
- Jovanović J. 1559–1564 (1374–1379)
- Jovanović V. 1641–1645 (1458–1462)
- Jovanović V.Ž. 1665–1671 (1482–1487)
- Kachhadia N. 859–863 (742–746)
- Kadinov G.B. 1654–1659 (1471–1476)
- Kalauzi A. 1610–1613 (1425–1428)
- Kamila S. 1995–1999 (1789–1793)
- Kamilla S.K. 1995–1999 (1789–1793)
- Kandić A.B. 1631–1634 (1448–1451)
- Karthikeyan P. 1974–1979 (1768–1773)
- Koenig M. 1544–1548 (1360–1364)
- Kojić D. 1587–1591 (1402–1406)
- Kolar-Anić Lj. 1565–1572 (1380–1387)
- Kolar-Anić L. 1556–1558 (1371–1373)
- Korićanac L. 1650–1653 (1467–1470)
- Kostić A. 1559–1564 (1374–1379)
- Kralikova B. 1544–1548 (1360–1364)
- Kremenović A. 1598–1602 (1413–1417)
- Krinulović K. 1587–1591 (1402–1406)
- Krstić I. 1635–1640 (1452–1457)
- Krstić J. 1583–1586 (1398–1401)
- Krstić J.B. 1654–1659 (1471–1476)
- Kuzmanović M. 1622–1626 (1438–1442)
- Lapierre C. 1610–1613 (1425–1428)
- Linguang Qiu 1296–1301 (1141–1146)
- Lokhande R.S. 1974–1979 (1768–1773, 2059–2063)
- Lončarević D. 1583–1586 (1398–1401)
- Maniukiewicz W. 2212–2216 (1992–1996)
- Manojlović Ne. 1577–1582 (1392–1397)
- Marjanović B. 1603–1609 (1418–1424)
- Marković D.M. 1677–1680 (1493–1496)
- Marković R. 1641–1645 (1458–1462)
- Marković S. 1577–1582 (1392–1397)
- Marković Z. 1577–1582 (1392–1397)
- Mentus S. 1635–1640 (1452–1457)
- Minić D.M. 1641–1645 (1458–1462)
- Mitić Ž. 1618–1621 (1433–1437)
- Mitov I.G. 1654–1659 (1471–1476)
- Mocek T. 1544–1548 (1360–1364)
- Mohammadi B. 1824–1828 (1627–1631)
- Mohammadi J. 1824–1828 (1627–1631)
- Mojović Z. 1635–1640 (1452–1457)
- Nandibewoor S.T. 1197–1203 (1046–1053, 2070–2077)
- Nedić B. 1598–1602 (1413–1417)
- Ničiforović A. 1646–1649 (1463–1466)
- Nikolić G. 1618–1621 (1433–1437)
- Nikolić R. 1618–1621 (1433–1437)
- Nikoorazm M. 2028–2032 (1820–1824)
- Ninghai Su 2198–2204 (1980–1985)
- Nishimura H. 1544–1548 (1360–1364)
- Novović I. 1677–1680 (1493–1496)
- Ochi Y. 1544–1548 (1360–1364)
- Onjia A. 1660–1664 (1477–1481)
- Paryjczak T. 2212–2216 (1992–1996)
- Pastor F.T. 1641–1645 (1458–1462)
- Petrović I. 1650–1653 (1467–1470)
- Pfeifer M. 1544–1548 (1360–1364)
- Pfendt P.A. 1665–1671 (1482–1487)
- Popović A. 1559–1564 (1374–1379)
- Popović-Bijelić A. 1556–1558 (1371–1373)
- Präg A. 1544–1548 (1360–1364)
- Privitera G. 1650–1653 (1467–1470)
- Radak B.B. 1614–1617 (1429–1432)
- Radenković M.B. 1631–1634 (1448–1451)
- Radić N. 1573–1576 (1388–1391)
- Radojčić M.B. 1646–1649 (1463–1466)
- Radotić K. 1610–1613 (1425–1428)
- Ranković D. 1573–1576 (1388–1391)
- Rezaei A. 2028–2032 (1820–1824)
- Ristić-Fira A. 1650–1653 (1467–1470)
- Salter C. 1627–1630 (1443–1447)
- Schmitz G. 1565–1572 (1380–1387)
- Schreiber I. 1592–1597 (1407–1412)
- Schreiberová L. 1592–1597 (1407–1412)
- Shashidhar S. 1880–1886 (1681–1687)
- Shi Wu 2198–2204 (1980–1985)
- Shivakumar K. 1880–1886 (1681–1687)
- Shopska M.G. 1654–1659 (1471–1476)
- Singare P.U. 1974–1979 (1768–1773, 2059–2063)
- Singh S.K. 1995–1999 (1789–1793)

- Siyun Liu 1296–1301 (1141–1146)
Skala J. 1544–1548 (1360–1364)
Solanki A. 859–863 (742–746)
Song Y. 1868–1875 (1669–1676)
Song Y.Z. 1868–1875 (1669–1676)
Stabile H. 1544–1548 (1360–1364)
Stejskal J. 1603–1609 (1418–1424)
Stojić D. 1587–1591 (1402–1406)
Stojiljković M. 1598–1602 (1413–1417)
Swain B.B. 1995–1999 (1789–1793)
Szczepaniak B. 1702–1707, 2212–2216 (1515–1520, 1992–1996)

Trchová M. 1603–1609 (1418–1424)
Trtica M.S. 1614–1617 (1429–1432)

Ullschmied J. 1544–1548 (1360–1364)

Vasić V. 1587–1591 (1402–1406)
Vasiljević-Radović D. 1598–1602 (1413–1417)
Vessally E. 2028–2032 (1820–1824)
Vilotić D. 1677–1680 (1493–1496)

Vujačić A. 1587–1591 (1402–1406)
Vukanać I.S. 1631–1634 (1448–1451)
Vukojević V. 1556–1558 (1371–1373)

Xie J.M. 1868–1875 (1669–1676)

Ye Y. 1868–1875 (1669–1676)
Yuhua Shen 1296–1301 (1141–1146)

Zarić B. 1646–1649 (1463–1466)

Šjukić B. 1627–1630 (1443–1447)

Авторский указатель тома 80, 2006 г. 155–165
К 100-летию со дня рождения А.В. Фроста 766–770
Анатолий Павлович Пурмаль (1927–2006) 1149 (1007)
Михаил Михайлович Шульц (1919–2006) 1151 (1008)
К 100-летию со дня рождения А.Ф. Капустинского 1530 (1352)
К 100-летию со дня рождения И.В. Петрянова-Соколова 1533 (1355)
К сведению читателей и авторов 1536 (1358)
Предисловие 1543 (1359)

СОДЕРЖАНИЕ к ТОМУ 81 за 2007 г.

Номер 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Стандартная энтальпия образования 1,2,3,4-тетрахлордibenзо-*n*-диоксина
*В. А. Лукьянова, Т. С. Папина, В. П. Колесов, Н. В. Человская,
А. Н. Федотов, П. И. Демьянов, Н. В. Авраменко, В. П. Воробьева* 7
- Диэлектрическая проницаемость воды и водяного пара в состояниях насыщения
А. Д. Чистяков 11
- Фрагментные дескрипторы в методе QSPR: применение для расчета энтальпии испарения органических соединений
Н. И. Жохова, В. А. Палюлин, И. И. Баскин, А. Н. Зефирков, Н. С. Зефирков 15
-

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Электронно-возбужденные состояния кислорода в экзоэмиссии и гетерогенно-каталитических реакциях окисления
И. В. Крылова 19
- Влияние среды на скорость взаимодействия N,N'-диоктилмочевинны с *n*-октанолом
А. А. Орлова, С. Н. Мантров 24
- Влияние природы поверхностно-активного вещества и дисперсионной среды на каталитический эффект обращенных мицеллярных систем
Л. Я. Захарова, А. Р. Ибрагимова, Ф. Г. Валеева, Л. А. Кудрявцева 29
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Расчет вязкости растворов метанол + *n*-гептан в области малых концентраций *n*-гептана
Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер 34
-

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Способ учета "эффекта кристалла" в ЯКР на примере $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$
Г. К. Семин, А. М. Раевский, С. И. Кузнецов, Е. В. Брюхова 36
- Потенциальные функции внутреннего вращения молекулы акрилоилхлорида в основном (S_0) и возбужденном (S_1) электронных состояниях
Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, С. В. Краснощеков, Ю. А. Пентин 40
- О решении секулярных уравнений для полужелочисленных спинов ($I = 5/2, 7/2, 9/2$) в спектроскопии ЯКР
Г. К. Семин 43
- Электронно-колебательные $S_1 \leftarrow S_0$ спектры и строение молекул 2-метилпропаналь- h_1 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$) и - d_1 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCDO}$)
И. А. Годунов, С. Л. Лурье, Н. Н. Яковлев, В. А. Батаев 52
- Динамика неадиабатических переходов при столкновениях молекулы $\text{I}_2(E)$ с молекулой $\text{I}_2(X)$
Ю. В. Сулейманов, Т. В. Шербуль, А. А. Бучаченко 63
- Метод получения сольватированных электронов в полярных растворителях
И. А. Мисуркин, С. В. Титов 74

Кислородная нестехиометрия и дефектная структура незамещенного кобальтита $\text{LaCoO}_{3-\delta}$

А. Ю. Зув, А. Н. Петров, А. И. Вылков, Д. С. Цветков

78

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция ароматических соединений из растворов в *n*-гептане модифицированными нанопористыми кремнеземами

Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

83

Исследование взаимодействия коричной кислоты с поверхностью кремнезема методом десорбционной масс-спектрометрии

Т. В. Кулик, В. Н. Барвинченко, Б. Б. Паляница, О. В. Смирнова, В. К. Погорельий, А. А. Чуйко

88

Особенности формирования привитых виниловых и акриловых полимеров на поверхности пленки полипропилена по данным атомно-силовой микроскопии

Е. С. Кривых, В. А. Тимофеева, Н. А. Ерина, Т. А. Агеева, А. Б. Соловьева, В. А. Титов

96

Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности компонентов системы GaAs–CdS

И. А. Кировская, А. Е. Земцов

101

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Новые способы определения объемной скорости газа-носителя в колонке и времени удерживания несорбирующегося вещества в газовой хроматографии

С. Ю. Кудряшов, Ю. И. Арутюнов, Л. А. Онучак

107

Равновесие обмена в системе Н-сульфокатионообменник КУ-2 × 8–фенилаланин–гистидин

Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Н. В. Домарева, Ю. А. Черенкова

113

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние растворителя на спектры поглощения и протонирование анионов флуоресцеиновых красителей

Н. О. Мчедлов-Петросян, В. В. Иванов

117

Расчет кинетики фотохимической реакции переноса атома водорода в молекулярном кристалле

М. В. Базилевский, В. А. Тихомиров

122

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Современное состояние теории локальной электризации кавитационных пузырьков

М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

136

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термическая диссоциация SmMn_2O_5

А. М. Янкин, О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев, Ю. В. Голиков

148

Квантово-химическое изучение нитрогуанидина и тетраметилнитрогуанидина: стабильные структуры, силовые поля и интерпретация колебательного спектра

Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, Ю. В. Вишневецкий

152

Авторский указатель тома 80, 2006 г.

155

Содержание к тому 80 за 2006 г.

166

Номер 2**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**Термохимия отрицательных ионов LnCl_4^- и Ln_2Cl_7^- *Л. С. Кудин, Д. Е. Воробьев, А. Е. Гришин*

199

Стандартная энтальпия образования хлорида фуллерена $\text{C}_{60}\text{Cl}_{30}$ *Т. С. Папина, В. А. Лукьянова, С. И. Троянов, Н. В. Человская,
А. Г. Буяновская, Л. Н. Сидоров*

211

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Электроноакцепторные и каталитические свойства диоксида циркония, модифицированного оксидами алюминия и галлия

М. В. Бурова, А. В. Фионов, Е. А. Тверитинова, А. Н. Харланов, В. В. Лунин

216

Химическое, плазмохимическое и термическое модифицирование металлических катализаторов

В. Д. Ягодковский

222

Кинетика окисления серебра кислородом в растворах, содержащих смеси тиоцианат-тиомочевина и тиоцианат-тиосульфат

Ю. В. Чурсанов, Ю. М. Поташиников, С. Л. Горцевич

228

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Ассоциация ионов в растворах хлоридов лития и натрия

А. А. Резников, В. А. Шапошник

231

Термохимическое исследование реакций кислотного-основного взаимодействия в водном растворе лимонной кислоты

Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова

234

Микрогетерогенность в бензольных растворах циклогексана, 1,4-диоксана и морфолина

Л. В. Ланишина, А. И. Абрамович

239

Термодинамические параметры растворения L-фенилаланина в воде

А. В. Кустов, В. П. Королев

245

Энергия межмолекулярных взаимодействий в ассоциированных жидкостях

В. А. Дуров, И. Ю. Шилов

249

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Вычисление энергий резонансов в атомах и ионах с двумя и тремя электронами методом стабилизации

И. А. Мисуркин, С. В. Титов

258

Структурная организация жидких низкомолекулярных эпоксидных олигомеров

М. Р. Киселев, И. И. Бардышев

265

Динамика структурной реорганизации кластеров воды после вертикальной ионизации. Квантово-химическое изучение

Ю. В. Новаковская

272

Адиабатическая ионизация кластеров воды. Неэмпирическая динамическая модель

Ю. В. Новаковская

282

Квантово-химический и аддитивно-групповой расчет энтальпий образования гидроксиламинов и оксимов

Д. С. Шайхлисламов, М. Р. Талипов, С. Л. Хурсан

293

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Процессы самоорганизации и структурные фазовые переходы
в нанокристаллическом гидроксипатите по данным экзэмиссии

И. В. Крылова, Л. Н. Иванов, В. Е. Божевольнов, А. В. Северин

300

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Анализ равновесной адсорбции азота, кислорода и их смесей на цеолите NaX
при температурах от -20 до $+30^{\circ}\text{C}$

Е. А. Устинов

305

Динамика трехкомпонентного обмена на катионите
со структурой литий-марганцевой шпинели

Е. В. Саенко, А. С. Кольшкн, В. В. Вольхин

315

Математическое описание редокс-сорбции молекулярного кислорода
с учетом дисперсности металла в электроноионообменнике

Д. В. Конев, Т. А. Кравченко, А. И. Калинин, В. А. Крысанов

320

Равновесная сорбция серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами

А. В. Мамченко, Т. В. Кушнир

327

Теплоты адсорбции водорода на скелетном никеле
из водно-органических растворителей с добавками кислот и оснований

А. В. Барбов, С. В. Денисов, М. В. Улитин, П. О. Коростелева

334

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Газохроматографическое исследование адсорбции паров кислородсодержащих
соединений на фторированном углероде

Т. М. Рощина, С. В. Глазкова, Н. А. Зубарева, А. Д. Хрычева

340

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Многоэлектронное окисление воды в функциональной химической модели
марганцевого кофактора оксидазы фотосистемы II природного фотосинтеза

Т. С. Джабиев, Д. Н. Моисеев

347

Фононный спектр молекулярного кристалла флуорена

С. А. Серов, М. В. Базилевский, В. А. Тихомиров

354

Фотохимическое поведение люминесцирующих композиций на основе комплексных
соединений сурьмы (III) и европия (III) в полиэтилене высокого давления

А. Г. Мирочник, П. А. Жихарева, Т. В. Седакова, В. Е. Карасев

360

Исследование магнитных жидкостей с помощью парамагнитного индикатора

А. Л. Коварский, О. Н. Сорокина, В. Н. Горшенев, А. П. Тихонов

364

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические свойства и функции конденсированного Vi_8O_{11}

Г. К. Моисеев

372

О гетерогенных стадиях в подпредельных реакциях окисления водорода
и оксида углерода

Т. В. Кокочавили, З. Г. Дзоценидзе

373

Энтальпия сублимации и давление пара изомера S_6 соединения $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$

Н. И. Грузинская, В. Э. Алешина, А. Я. Борщевский, С. И. Троянов, Л. Н. Сидоров

377

Калориметрическое определение энтальпии образования кальциевого цеолита – партеита

Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова

380

Квантово-химическое исследование термодинамических свойств изомеров CNOH_3

В. В. Туровцев, И. В. Степников, А. Н. Кизин, Ю. Д. Орлов

382

Номер 3**МАТЕРИАЛЫ X МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
“ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ,
АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ”****СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

Физико-химическая динамика дисперсных систем в процессах
получения структурированных сорбентов и катализаторов

Н. Б. Урьев

391

Темплатный синтез мезопористых кремнезёмов
с тиомочевинной функциональной группой

Е. И. Гона, Ю. Л. Зуб, Н. А. Ярошенко, Я. Говорек

399

Органо-неорганические композиты на основе тетраэтоксисилана
и азотистых полиоснований

*Н. С. Шаглаева, О. В. Лебедева, Ю. Н. Пожидаев, Р. Г. Султангареев,
С. С. Бочкарева, Л. А. Еськова*

406

Пористые ксерогели с бифункциональным поверхностным слоем
состава $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$

Г. И. Добрянская, И. В. Мельник, Ю. Л. Зуб, А. Дабровский

410

Структура пористого углерода, образующегося в результате химического
дегидрогалогенирования и последующей термообработки галогенполимеров

Ю. Г. Кряжев, С. С. Букалов, В. А. Дроздов, В. А. Лихолобов

418

Моделирование процессов структурообразования в дисперсных системах

И. В. Кучин, Н. Б. Урьев

421

Фрактальная структура нанокпозиционных полимеркремнезёмных
сорбентов для хроматографии

Б. Д. Кабулов, К. А. Ахунджанов, Ф. У. Юнусов, О. А. Шпигун, С. С. Негматов

426

Особенности формирования нанотрубок и мезопористых
материалов на основе оксидов ванадия

А. Ю. Мышастый, А. В. Швец, В. С. Дядюн, О. М. Жигалина, В. Г. Ильин

429

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Применение углеродных адсорбентов для извлечения ионов серебра
из растворов и пульпы

Т. Ю. Афонина, В. И. Дударев, Л. М. Ознобихин, Ю. С. Сырых

432

Поверхностное натяжение бинарных подвижных фаз
для жидкостной хроматографии

О. Б. Рудаков, Д. С. Беляев, Е. А. Хорохордина, Е. А. Подолina

438

Коэффициенты распределения в системе вода–додекан
и теплоты адсорбции спиртов C_1 – C_8 на кремнеземе

В. В. Мазаев, Н. Н. Томчук, Н. А. Лавренова

442

Коэффициенты распределения в системе вода–додекан
и теплоты адсорбции на гидрофильном и гидрофобном носителях
моноалкиловых эфиров этиленгликоля

В. В. Мазаев, Н. А. Лавренова, Н. Н. Томчук

447

Изотермы сорбции этанола на хитозане

Т. А. Котельникова, Б. В. Кузнецов

452

О математическом описании изотермы сорбции паров воды
в зернах различных злаковых культур

В. В. Угрозов, А. Н. Филиппов, Ю. И. Сидоренко

458

Кислотно-основные характеристики поверхности α - Al_2O_3 .
Методы потенциометрии и смачивания

А. Э. Кучек, Е. В. Грибанова

462

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

Ионохроматографическое определение констант ионного обмена
алифатических гидразинов и аминов на сульфокатионообменниках
на основе силикагеля

И. А. Родин, А. Д. Смоленков, А. В. Шпак, О. А. Шпигун

466

Оценка влияния остаточных силанольных групп
на суммарное удерживание в обращенно-фазовой хроматографии

В. И. Дейнека

473

Хроматографические методы определения нейтральных липидов в желчных камнях

Н. Ю. Третьяков, А. С. Коростелев, В. В. Батулин, А. Л. Коркин

477

Перенос гликолей через ионообменную мембрану МА-41
из водных и водно-солевых растворов

М. В. Рожкова, А. Г. Рожкова, Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник

482

Эффективность поликапиллярных колонок

А. П. Ефименко, И. И. Науменко, В. К. Соболева

488

Высококчувствительное и специфичное определение
17 α -метил-5 β -андростан-3 α ,17 β -диола методом газовой
хроматографии/тройной масс-спектрометрии

Э. Д. Вирюс, Г. М. Родченков

493

ВЭЖХ-определение неоптерина в биологических жидкостях
для клинического использования

*А. А. Дутов, Д. А. Никитин, З. Ц. Ринчинов, П. П. Терешков,
П. Б. Цыдендамбаев, А. А. Федотова*

499

Сочетание твердофазной экстракции на сверхсшитом полистироле
с ВЭЖХ-определением фурановых производных в трансформаторных маслах

Н. А. Проскурина, М. М. Ильин, В. А. Даванков, К. С. Сычев, С. Ю. Костиков

502

Монолитные капиллярные колонки на основе дивинилбензола
в капиллярной жидкостной хроматографии

Е. Н. Викторова, А. Ю. Канатьева, А. А. Королев, А. А. Курганов

507

Влияние давления подвижной фазы на динамические и разделяющие свойства
монолитных капиллярных колонок на основе дивинилбензола
в газовой хроматографии

А. В. Козин, А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов

512

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Ионный транспорт в материалах с развитой поверхностью

В. В. Белоусов

521

Физико-химические свойства сорбентов на основе аминополистирола
и 4-амино-N-азобензолсульфамида

Н. Н. Басаргин, Н. И. Косолапова, В. Ю. Аникин, Ю. Г. Розовский

532

Работа разделения и изменение энтропии смеси

В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

536

Термодинамическая интерпретация однократного акта разделения компонентов идеального раствора дистилляцией	
<i>В. П. Чижков, В. Н. Бойцов</i>	540
Вероятностный подход в оценке коэффициента разделения нанофильтрационных мембран по отдельным ионам в многокомпонентных смесях	
<i>А. В. Смирнов, А. С. Бартов, О. Д. Смирнова</i>	545
Нагрузочные характеристики монолитных капиллярных колонок в газовой хроматографии	
<i>А. А. Королев, Т. П. Попова, В. Е. Ширяева, А. В. Козин, А. А. Курганов</i>	552
Диффузионный транспорт водных растворов хлоридов щелочных металлов в мембранах из пористого стекла	
<i>В. Н. Пак, А. Б. Непомнящий, Е. С. Стрмова</i>	558
Адсорбционные свойства γ - Al_2O_3 , измеренные методом газовой хроматографии	
<i>И. А. Бардина, О. С. Жукова, Н. В. Ковалева, Н. Самадани-Лангеруди, С. Н. Ланин</i>	563
Монолитные капиллярные колонки на основе этиленгликольдиметакрилата в капиллярной жидкостной хроматографии	
<i>А. Ю. Канатьева, А. А. Королев, Е. Н. Викторова, А. А. Курганов</i>	568
Поликапиллярная газохроматографическая колонка с золь-гель-сорбентом на основе оксида алюминия	
<i>Ю. В. Патрушев, Ю. Г. Вервекин, В. Н. Сидельников</i>	573

Номер 4

Аппроксимация электростатического потенциала и поля в катионозамещенных формах алюмосиликатов	
<i>А. В. Ларин, Р. А. Семенюк, Д. Н. Трубников, Д. П. Веркаутерен</i>	583

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамический анализ растворимости газа в воде при высоких давлениях и сверхкритических температурах	
<i>А. Н. Вульфсон, О. О. Бородин</i>	600
Квантово-химические расчеты энтальпий и энтропий газофазных реакций, возможных при химическом парофазном осаждении бинарных соединений III–V групп	
<i>А. Ю. Тимошкин</i>	606
Характеристики процесса парообразования гексафторацетилацетоната эрбия по данным масс-спектрометрии	
<i>Г. В. Гиричев, С. А. Шлыков, Н. И. Гиричева, А. В. Краснов, И. О. Зябко, Н. П. Кузьмина, И. Г. Зайцева</i>	615
Сжимаемость и парциальные мольные объемы в системе вода–N,N-диметилформамид при 278–323 К и давлениях до 100 МПа	
<i>Г. И. Егоров, Д. М. Макаров, А. М. Колкер</i>	620

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Новые катализаторы и адсорбенты на основе полупроводниковой системы InSb–CdTe	
<i>И. А. Кировская</i>	627
Окисление монооксида углерода на Mg-ферритсодержащем катализаторе шпинельной структуры	
<i>С. М. Эюбова, В. Д. Ягодовский</i>	637

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамические характеристики комплексообразования
в системе ион цинка(II)–D,L-треонин в водном растворе

Л. А. Кочергина, Е. Л. Раткова, Г. Г. Горболетова 643

Константы кислотно-основного равновесия 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолина
в водном растворе

Л. М. Раменская, В. В. Жандарев 651

Предельные парциальные молярные объемы растворов олеиновой,
линолевой и линоленовой кислот в циклогексане и бензоле

А. Г. Рамазанова, В. В. Королев, Е. В. Иванов 655

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Деформационная поляризация вещества

Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев 660

Диэлектрическая проницаемость полярных диэлектриков

Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев 667

Состав насыщенных и перегретых паров и строение молекулы $\text{Lu}(\text{C}_5\text{O}_2\text{HF}_6)_3$

*Г. В. Гиричев, Н. В. Твердова, Н. И. Гиричева, С. А. Шлыков,
Н. П. Кузьмина, А. Ю. Розгачев* 672

Масштабирующие множители как эффективные параметры
для коррекции неэмпирического силового поля

С. В. Краснощечков, Н. Ф. Степанов 680

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Синтез и адсорбционные свойства нанопленок поливинилхлорида с лигандными группами

*А. Я. Фридман, А. Ю. Цивадзе, Н. П. Соколова, Н. С. Поляков, Р. Ш. Вартапетян,
А. М. Волощук, Г. А. Петухова, И. И. Бардышев, А. М. Горбунов* 690

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поверхностное натяжение системы индий–свинец в жидком и твердом состояниях

Т. М. Таова, Б. Б. Алчагиров, О. И. Куршев, Х. Б. Хоконов 695

Кинетика адсорбции макромолекул полистиролов из разбавленных растворов
в метилэтилкетоне техническим углеродом

Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков 699

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Разделение ионов металлов на карбоксильных сорбентах
с применением техники хроматофокусирования

А. В. Иванов, Н. Ю. Смирнова, М. С. Вакуштейн 704

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Люминесценция β -дикетонатных комплексов европия(III) в мембране Nafion

А. А. Петушков, С. М. Шилов, М. В. Пузык, В. Н. Пак 710

Электронно-колебательные спектры растворов и зольей фталоцианина меди

Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Еришов 715

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Анализ кинетики термической модификации биотканей
методом спекл-коррелометрии

*Д. А. Зимняков, А. П. Свиридов, Л. В. Кузнецова,
С. А. Баранов, Н. Ю. Игнатъева, В. В. Лунин*

725

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диффузионно-кинетическая модель совместного растворения
взаимодействующих труднорастворимых веществ

С. А. Чижик, В. В. Болдырев, Т. П. Шахтинейдер

732

Микрогетерогенность в смесях бензола со спиртами и углеводородами.
Аннигиляция позитронов и молекулярное светорассеяние

В. М. Бяков, С. В. Степанов, П. М. Зоркий, Л. В. Ланишина, О. П. Степанова

739

Взаимосвязь динамической вязкости углеводов с топологическим индексом Винера

В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров

746

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Особенности термического превращения вюртцитной формы нитрида бора

С. М. Гаврилкин, Л. Г. Болховитинов, С. С. Бацанов

750

Коэффициенты фугитивности водяного пара

А. Д. Чистяков

754

Адсорбционные свойства системы GaAs–CdS

И. А. Кировская, А. Е. Земцов

757

Теплоемкость, энтальпия, энтропия и энергия гиббса диборида тербия
по калориметрическим данным в области 5–300 К

В. В. Новиков, А. В. Матовников

762

ХРОНИКА

К 100-летию со дня рождения А.В. Фроста

766

Номер 5

Межфазные эффекты и макрокинетика хемосорбционных процессов
при поглощении CO₂ водными растворами щелочей и аминов

*С. П. Карлов, Д. А. Казенин, Д. А. Баранов, А. В. Волков,
Д. А. Полянин, А. В. Вязьмин*

775

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Фазовые переходы в поверхностных слоях поликристаллических твердых тел

Ю. А. Минаев

792

Термодинамические свойства уранобората магния

Н. Г. Черноуков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, А. В. Еришова

796

Взаимосвязь чисел термодинамического подобия и топологической
характеристики структуры органических молекул

В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров

801

Тепловые эффекты диссоциации малеиновой и фумаровой кислот

Т. Д. Орлова, С. А. Бычкова

806

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Влияние плазмохимических обработок никелевого и никель-рениевых катализаторов, нанесенных на сибунит, на их дегидрирующую активность
А. А. Трофимова, М. А. Ряшенцева, Н. Ю. Исаева, Т. В. Ягодковская, В. Д. Ягодковский 810
- Каталитическое озонирование модельных соединений лигнина в присутствии ионов Fe(III)
Е. М. Бенько, А. В. Муковня, В. В. Лунин 815
- Озонирование лигносульфоната натрия в присутствии пероксида водорода
М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, Н. А. Мамлеева, В. В. Лунин 820
- Термическая изомеризация терпеновых соединений в сверхкритических спиртах
В. И. Аникеев, А. Ермакова, А. М. Чибиряев, И. В. Кожевников, П. Е. Микенин 825

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Диссоциация этилендиотдиуксусной кислоты в водном растворе
Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова 832
- Влияние давлений в интервале 0.1–1000 МПа на структуру водных растворов NaCl по данным метода интегральных уравнений
М. В. Федотова 836
- Термохимия растворения DL- α -аланилглицина и DL- α -аланил-DL- α -аланина в смесях вода–спирты при 298.15 К
В. И. Смирнов, И. Н. Межевой, В. Г. Баделин 843
- Энтальпии взаимодействия гидроксида поливинилбензилтриметиламмония с аминокислотами в водных растворах
В. Д. Копылова, Ю. С. Перегудов, А. В. Астапов 848
- Стандартные термодинамические характеристики пересольватации ионов K^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} и Bg^- в водно-ацетоновых смесях
Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк 852
- Трехфазная жидкостная система на основе солей ортокарбоновых кислот
Ю. М. Шапиро, В. И. Ничепуренко, А. В. Кулигина 856
- An Ultrasonic Study of Some Drugs in Solutions
Sh. Baluja, A. Solanki, N. Kachhadia 859

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Квантово-химический прогноз образования водородных связей между молекулами N-фенил, N'-изопропил-*n*-фенилендиамин и N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин
Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов, В. И. Коваленко, О. А. Сольяшинова 864
- Активация C–H-связей алканов C_1 – C_3 гидридами циркония и титана ((IV) и (III)), иммобилизованными на поверхности SiO_2 . Исследование методом функционала плотности
Л. Ю. Устынюк, И. А. Алёшкин, Ю. В. Сулейманов, Д. В. Беседин, Ю. А. Устынюк, В. В. Лунин 869
- Ионизация натрия в кластерах воды
А. В. Воронцов, Ю. В. Новаковская 877

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Исследование нанокристаллических пленок сульфида кадмия методом скользящего рентгеновского пучка
Н. С. Кожевникова, А. А. Ремпель, Ф. Хегерт, А. Магерль 887

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция метана и этана в высокомолекулярных смолах при сверхкритических температурах в области закона Генри

*А. Н. Дмитриевский, Н. А. Скибицкая, А. Н. Вульфсон,
Л. А. Зекель, А. А. Прибылов*

893

Микрокалориметрическое исследование сорбции ртути(II) на сульфокатионите КУ-2-8

Е. А. Зауэр

900

Адсорбционные свойства слоистого кремнезема

*Б. В. Кузнецов, С. Н. Ланин, Т. А. Рахманова, В. В. Смирнов,
М. В. Цодиков, Д. В. Тарасова*

902

Особенности десорбции кислорода с поверхности серебра, промотированного фосфатами

*Н. В. Дорофеева, А. С. Князев, Н. И. Радишевская,
А. Н. Саланов, Л. П. Шляева, Н. Н. Судакова, О. В. Водянкина*

909

Особенности радиационно-стимулированной адсорбции *n*-гексана на поверхности алюминия

Н. Н. Гаджиева, А. Н. Римиханова, А. А. Гарибов

915

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Расчет молекулярной анизотропии поляризуемости жидких *n*-алканов и *n*-спиртов

О. В. Шуваева

919

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Комплексообразование антимикробного препарата норфлоксацина с антиопухолевыми антибиотиками антрациклиновой серии

М. П. Евстигнеев, К. А. Рыбакова, Д. Б. Дэвис

923

Сравнительные исследования структуры и свойств β -галактозидаз

*О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, О. С. Пилипенко,
Л. Ф. Атякшева, А. Е. Берегалов*

930

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Расчет коэффициента диффузии в жидкости на основе ковариационной функции силы

М. Г. Мерзляк, Т. Т. Мерзляк

936

Равновесные и релаксационные диэлектрические свойства 1,2-этандиола

Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев

943

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изменения спектров ЯКР ^{79}Br примесных молекул EBr_4 ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) в кристаллической решетке TiBr_4 при фазовом переходе матричного кристалла

А. М. Раевский, В. М. Бурбело, Г. К. Семин

952

ДИСКУССИИ

Об ошибочном “опыте” изотопного фракционирования в ферментативной реакции

Э. М. Галимов

954

Об изотопном фракционировании в ферментативной реакции

А. Л. Бучаченко

960

Номер 6**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Энтальпии растворения воды, <i>o</i> -ксилола и тритона X-100 в изопропанол	
<i>Д. В. Батов</i>	967
Особенности фазового поведения многокомпонентных биазеотропных систем	
<i>Т. О. Мягкова, Т. В. Челюскина, А. К. Фролкива</i>	971
Непараметрическое масштабное уравнение состояния для жидкостей	
<i>П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен</i>	978
Термодинамические свойства фуллеренового комплекса [(Me ₃ Si) ₇ C ₆₀] ₂	
<i>Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, В. А. Рученин, С. Н. Титова, Е. А. Горина, Л. В. Калакутская, Г. А. Домрачев, А. М. Объяедков, С. Ю. Кетков</i>	985

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Синглетный кислород в гетерогенно-каталитических реакциях окисления бензола	
<i>Е. В. Бойков, М. В. Вишнецкая, А. Н. Емельянов, Ю. Н. Руфов, Н. В. Щербаков, И. С. Томский</i>	993
Палладий на ультрадисперсном алмазе и активированном угле: связь структуры и активности в гидродехлорировании	
<i>С. А. Качевский, Е. В. Голубина, Е. С. Локтева, В. В. Лунин</i>	998
Кинетические закономерности реакции окисления СО на оксиде WO ₃ , промотированном Pt или Pd	
<i>В. В. Лесняк, Е. В. Иценко, И. Н. Гут, А. В. Яцимирский, О. Ю. Болдырева</i>	1006
Взаимодействие озона с хлорбензолом	
<i>Т. А. Высоких, Т. В. Ягодковская, С. В. Савилов, В. В. Лунин</i>	1010
Теоретическое исследование активации метана гомолептическими комплексами золота(III)	
<i>Д. А. Пичугина, А. Ф. Шестаков, Н. Е. Кузьменко</i>	1015
Каталитическая активность металлических и нанесенных оксидных катализаторов в реакции разложения закиси азота	
<i>Т. П. Гайдей, А. И. Кокорин, Н. Пиллет, М. Е. Струкова, Э. С. Хаустова, Г. Г. Шмурак, Н. Т. Ярошенко</i>	1028
Взаимодействие октасульфобензилтетрапиразинопорфирина железа с гидроксил-ионом и цистеином	
<i>Е. В. Кудрик, В. Н. Шишкин, С. В. Макаров, М. В. Володарский</i>	1034

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Использование концентрационной зависимости чисел гидратации для расчета энергии Гиббса и активности сильных электролитов	
<i>А. А. Зайцев, В. Н. Афанасьев</i>	1039
Влияние температуры на тепловые эффекты кислотно-основного взаимодействия в водных растворах янтарной и винной кислот	
<i>Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова</i>	1044

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-механические расчеты строения и колебательных спектров замещенных метилсиланов вида CH _{3-n} Cl _n SiF ₃ (n = 0–3)	
<i>С. В. Синько, Г. М. Кураמיшина, Ю. А. Пентин</i>	1051

Волновая природа механизма протонной проводимости в активном центре карбоангидразы <i>А. Н. Исаев</i>	1058
Оценка энергии активации реориентационного движения группы CCl_3 в кристаллах по данным ЯКР-спектроскопии <i>И. А. Кюнцель, В. А. Мокеева</i>	1064
Изучение ксерогелей, функционализированных 3-меркаптопропильными группами, с помощью ^1H ВМУ ЯМР-спектроскопии <i>Н. В. Столярчук, И. В. Мельник, Г. И. Добрянская, Ю. Л. Зуб, Б. Алонсо</i>	1070
Неэмпирическая оценка условий ионизации воды и аморфного льда <i>Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов</i>	1076

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Магнетокалорический эффект и теплоемкость ферромагнитных наносистем: высокодисперсный магнетит <i>В. В. Королев, И. М. Арефьев, А. Г. Рамазанова</i>	1085
Фуллеренсодержащие фазы, получаемые из водных дисперсий наночастиц углерода <i>С. П. Рожков, В. В. Ковалевский, Н. Н. Рожкова</i>	1089
Комплексы фуллерен–кремнезем для медицинской химии <i>Е. Ф. Шека</i>	1097

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбционное равновесие на межфазовой границе металл/оксидный слой в реакциях окисления Ni, Cr и их сплавов <i>Ю. Я. Андреев</i>	1106
Пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе амфифильного нитронилнитроксильного радикала <i>Т. А. Дуда, В. К. Хлесткин, Л. Л. Свешникова</i>	1113
Количественные характеристики поверхностных активных центров сорбентов, полученных модифицированием каолинита хлорсиланами <i>Ю. В. Тищенко, И. В. Глазунова, Ю. Я. Филоненко, Г. А. Петухова</i>	1118

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фоторефрактивные композиты ИК-диапазона на основе поливинилкарбазола и тетра-15-краун-5-фталоцианинатов рутения(II) <i>А. Д. Гришина, Ф. Ю. Коннов, Ю. Г. Горбунова, Ю. Ю. Енакиева, Л. Я. Перешивко, Т. В. Кривенко, В. В. Савельев, А. В. Ванников, А. Ю. Цивадзе</i>	1122
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Диссоциация и каталитическая активность олигомерных форм β -галактозидаз <i>О. С. Пилипенко, Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай</i>	1130
Межмолекулярные взаимодействия в системе билирубин–соли желчных кислот–кремнезем <i>Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, О. В. Севериновская</i>	1136

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Корреляция температурного коэффициента поверхностного натяжения и парциальной энтропии <i>В. Ф. Коливердов</i>	1140
Области гомогенности манганитов неодима, самария и европия на воздухе <i>О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев, Ю. В. Голиков</i>	1144

Очистка криптоноксеноновой смеси от фторсодержащих газов

В. С. Адамов, В. А. Яткин

1147

ХРОНИКА

Анатолий Павлович Пурмаль (1927–2006)

1149

Михаил Михайлович Шульц (1919–2006)

1151

Номер 7

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамика ионного обмена в сульфированном полимере на основе *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена

Г. Н. Альтигулер, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова, О. Г. Альтигулер

1159

О термодинамическом подобии границ устойчивости метастабильных состояний металлов

Т. Т. Бажиров, А. Ю. Куксин, Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов

1165

Стандартные энтальпии образования кристаллической N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты и ее водных растворов

А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, А. В. Волков, В. М. Никольский

1175

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Коррозия пленок металлов во льду. Динамика электропроводности пленок

А. В. Шавлов, А. Д. Писарев, А. А. Рябцева

1180

Механизм ускорения коррозии металлов во льду при структурных превращениях и кристаллизации воды

А. В. Шавлов, А. А. Рябцева

1186

Достижимый перегрев бутадиенового каучука

О. Ф. Шлёнский

1192

Kinetics and Mechanism of Oxidation of L-Tryptophan by Diperiodatonickelate(IV) in Aqueous Alkaline Medium

S. A. Chimatadar, T. Basavaraj, and S. T. Nandibewoor

1197

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Температурные зависимости растворимости ацетоацетил- и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена в смешанных водно-метанольных растворах

Е. Е. Сергеев, П. В. Фабинский, В. А. Федоров

1204

Влияние температуры на агрегацию хлорида децилпиридиния в водных растворах

О. П. Коротких, Н. Н. Кочурова

1209

Термохимическое исследование водных растворов диклофенака натрия при 293.15–318.15 К

Н. Г. Манин, Г. Л. Перлович, А. Н. Манин, А. Фини

1212

Взаимодействие кофеина с замещенными циклодекстринами в воде

И. В. Терехова, Р. С. Кумеев, Г. А. Альпер

1221

Сольватохромия и преимущественная сольватация *пара*-производных гваякола в смесях воды с N,N-диметилформамидом

Д. С. Косяков, Н. С. Горбова, К. Г. Боголицын, Л. В. Гусаков

1227

Термодинамические характеристики комплексообразования ионов Ni²⁺ с D,L-треонином в водном растворе

Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина

1233

Метод расчета предельных коэффициентов активности неэлектролитов в смешанных растворителях на основе теории молекулярной ассоциации

Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

1239

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое исследование возможности синтеза ядерных спиновых изомеров воды гомогенным каталитическим гидрированием соединений с семиполярными связями $X \rightarrow O$ ($X = N, P, S$)

Ю. А. Устынюк, А. В. Гавриков, Н. М. Сергеев

1244

Водородная связь в димерах $FH...FM$ ($M = Li, Na, K$): неэмпирические расчеты

Р. М. Миняев, И. В. Гетманский, А. Г. Стариков

1253

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Аналитическая модель образования углеродных нанотрубок по механизму пар–жидкость–капля и возможность оптимизации катализаторов роста нанотрубок на ее основе

Н. И. Алексеев, Д. В. Афанасьев, Н. А. Чарыков

1257

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Теплоемкость и энтропия адсорбции бензола на угле ФАС

А. А. Лопаткин, А. А. Морева, Б. В. Кузнецов

1267

Физико-химические свойства поверхности сложных оксидных систем ($Y, La_{0.1}$) $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ ($x = 0.1-0.7$) и $Y_{0.1}Pr_{0.3}Zr_{0.6}O_{2-\delta}$

А. Н. Харланов, Л. Н. Икрянникова, В. В. Лунин, А. Ю. Стахеев

1271

Поверхностное натяжение и адсорбция электролитов на границе раздела фаз водный раствор–газ

А. А. Федорова, М. В. Улитин

✓ 1278

Свойства поверхности кремнеземов, модифицированных би- и трифункциональными перфторгексилсиланами. Адсорбция бензола

Т. М. Рощина, Н. К. Шония, М. С. Лагутова, В. Ю. Боровков, Л. М. Кустов, А. Ю. Фадеев

1282

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Термодинамические параметры сорбции легких углеводородов на монолитных капиллярных колонках в газовой хроматографии

А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов

1291

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Effect of Initial Reactant Molar Ratio and Doping With Fe^{3+} on the Formation of Calcium Bilirubinate in W/O Microemulsions

Siyun Liu, Jintiao Zhu, Yuhua Shen, Anjian Xie, Chunyan Zhang, Lingguang Qiu

1296

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохимические свойства разнолигандных карбоксилатов европия

И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, В. Г. Курявый, Е. В. Карасев

1302

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Параметры образования молекулярных комплексов в тройных растворах D-глюкоза (или D-галактоза)–15-краун-5-эфир–вода

Н. Л. Волкова, Е. В. Парфенюк

1307

Влияние катионов магния на активность и стабильность β -галактозидаз <i>Л. Ф. Атякишева, О. С. Пилипенко, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай</i>	1313
Влияние диоксана на связывание конкурентного ингибитора профлафина и каталитическую активность бычьего панкреатического α -химотрипсина <i>В. А. Сироткин, Т. А. Мухаметзянов, Ю. В. Карманова</i>	1318
Импульсный метод ЯМР для определения термодинамических характеристик адсорбционных процессов в биополимерах <i>Ю. Б. Грунин, Л. Ю. Грунин, Е. А. Никольская</i>	1324
Структурно-морфологические и биологические свойства наночастиц селена, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином <i>С. В. Валуева, Л. Н. Боровикова, В. В. Коренева, Я. И. Назаркина, А. И. Киппер, В. В. Копейкин</i>	1329

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Электрические явления в многопузырьковых кавитационных полях <i>М. А. Маргулис</i>	1334
---------------------------------------------------------------------------------------	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Разряд медно-магниевого гальванического элемента в слабом электромагнитном поле <i>А. А. Колесников, Я. В. Зарембо, В. И. Зарембо</i>	1339
Концентрационная зависимость поверхностного натяжения тройных систем <i>Р. Х. Дадашев, Х. Б. Хоконов, Д. З. Элимханов, З. И. Бичуева</i>	1342

Номер 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства кристаллического фосфата $\text{Sr}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ в области от $T \rightarrow 0$ до 665 К <i>В. И. Петков, А. В. Маркин, Т. А. Быкова, В. Н. Лошкарев, М. В. Суханов, Н. Н. Смирнова</i>	1351
Термодинамический расчет фазовых равновесий в системе неодим–барий–медь–кислород. Модель фазы $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ <i>В. А. Лысенко</i>	1358
Температуры плавления и кипения соединений в гомологических рядах моногалоген- n -алканов <i>М. Ф. Болотников, Ю. А. Неручев</i>	1364
Субсолидусная область и температура эвтектики в некоторых бинарных системах <i>Г. К. Мусеев, А. Л. Ивановский</i>	1370

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Зависимость скорости окисления тетрацена синглетным кислородом в смешанных растворителях 1,4-диоксан–вода и пиридин–вода от концентрации воды <i>Е. А. Венедиктов, Е. Ю. Туликова</i>	1375
О природе промежуточного соединения в реакции $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}_2$ <i>Г. Л. Григорян, П. С. Гукасян, А. И. Мартирян, А. А. Бегларян, Г. С. Григорян</i>	1379

Каталитические свойства системы InSb–CdTe в гидрировании оксида углерода <i>И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Т. Л. Рудько</i>	1385
Кинетика и механизм окисления изопропанола в системе пероксид водорода–ванадат-ион–пиразин-2-карбоновая кислота <i>В. Б. Ромах, Ю. Н. Козлов, Г. Зюсс-Финк, Г. Б. Шульпин</i>	1389
Акустическая эмиссия при реакциях разложения твердое тело–жидкость <i>С. Н. Сакиев, Ш. Ш. Азимов, А. Лакаев, Ф. Чориев</i>	1398

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Новый способ описания концентрационной зависимости коэффициентов диффузии сильных электролитов в водных растворах при 298.15 К <i>Е. М. Кузнецова</i>	1402
Энтальпия растворения сапонины тигогенина в диоксане и температурная зависимость его теплоемкости <i>Ш. Б. Касенова, Ж. К. Тухметова, А. Ж. Абильдаева, Г. Хабдолда, Б. К. Касенов, Б. И. Тулеуов, С. М. Адекенов</i>	1410
Термохимия растворения DL- α -аланилглицина и DL- α -аланил-DL- α -аланина в смесях вода–органический растворитель при 298.15 К <i>В. И. Смирнов, И. Н. Межевой, В. Г. Баделин</i>	1414
Кислотные свойства бензодиамилоксильных и тиадиазольных производных порфиразина в системе H ₂ L–(K[2.2.2])OH–DMCO <i>В. Б. Шейнин, Ю. Б. Иванова</i>	1419
Молекулярно-динамическое моделирование мицеллярных агрегатов в водных растворах хлорида гексадецилтриметиламмония с добавками низкомолекулярных веществ <i>А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Н. А. Смирнова</i>	1425
Твердофазный полиморфизм в <i>n</i> - <i>n</i> -гексилокси- и <i>n</i> - <i>n</i> -гептилоксибензойных кислотах <i>Л. А. Носикова, З. А. Кудряшова, Л. Д. Исхакова, А. Ю. Цивадзе</i>	1432
Ассоциация молекул в смеси диметилсульфоксид–нитрометан по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света и квантово-химических расчетов <i>А. С. Краузе, М. Т. Хатмуллина, Л. В. Рабчук</i>	1437

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Влияние предварительной адсорбции воды на адсорбцию паров органических растворителей на фуллереновых материалах <i>В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, Е. А. Спиридонова</i>	1442
Влияние оптического облучения на сорбционные свойства фуллереновых материалов <i>В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, Е. А. Спиридонова</i>	1447

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поверхностное натяжение олова и его сплавов со свинцом <i>Б. Б. Алчагиров, О. И. Куршев, Т. М. Таова</i>	1453
Адсорбция бинарных систем газ–вода в углеродных микропорах. Компьютерное моделирование <i>В. В. Сизов, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская</i>	1458
Колебания концентрации и размеров зерен ионита, возникающие при сорбции аминокислот <i>Н. А. Тихонов</i>	1466

Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe(III), Zr(IV) и Cr(III) из водных растворов электролитов

С. И. Печенюк, Ю. П. Семушина

1473

Изменение размеров частиц высокодисперсной палладиевой черни в солянокислых растворах при повышенных температурах

О. В. Белоусов, Л. И. Дорохова, Л. А. Соловьев, С. М. Жарков

1479

Движение агломератов на поверхности воды при образовании кристаллогидратов метана

И. В. Мелихов, Ю. Ф. Макогон, Е. Ф. Симонов, В. Е. Божевольнов

1483

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Разделение смесей сильных электролитов сорбцией на ионитах и определение коэффициента однократного разделения

В. И. Горшков, Н. Б. Ферапонтов

1490

Термодинамическая оценка минимальной энергии и полезной работы разделения при концентрировании примесей и глубокой очистке веществ в идеальном каскаде

В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

1496

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Анализ принципов теории растворения металлов в электролитах в анодной области

Ю. А. Попов

1502

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Исследование агрегации и фотовыцветания мероцианина-540 методом резонансного светорассеяния

*Е. А. Кожина, А. М. Тихомиров, Л. А. Козырь,
А. А. Кягова, А. Я. Потапенко*

1511

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гидратация–дегидратация сывороточного альбумина человека по данным изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии

В. А. Сироткин, Д. В. Королев, А. Е. Силакова

1518

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Расчет теплоемкости системы декан-1-ол-*n*-декан по вязкости

Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

1524

Учет влияния размерного фактора в расчетах объемного заполнения узких цилиндрических пор МСМ-41

Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов

1527

ХРОНИКА

К 100-летию со дня рождения А.Ф. Капустинского

1530

К 100-летию со дня рождения И.В. Петрянова-Соколова

1533

К сведению читателей и авторов

1536

Номер 9

**8th INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUNDAMENTAL
AND APPLIED ASPECTS OF PHYSICAL CHEMISTRY:
PHYSICAL CHEMISTRY 2006
(Belgrade, September. 26–29. 2006)**

Предисловие

1543

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

High Pressure Behaviour of Carbon by Laser-generated Shocks

*D. Batani, H. Stabile, F. Canova, M. Koenig, A. Benuzzi, H. Nishimura,
Y. Ochi, J. Ullschmied, J. Skala, B. Kralikova, M. Pfeifer, T. Mocek, A. Präg*

1544

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS
Простые молекулы на акцепторном центре цеолита:
квантово-химический подход

И. Ф. Степанов, А. А. Кубасов, Я. В. Тухуй

1549

Temperature Dependence of Oxygen Evolution Through Catalase-like
Activity of Horseradish Peroxidase

A. Popović-Bijelić, G. Bijelić, L. Kolar-Anić, V. Vukojević

1556

Kinetics of Cu²⁺ Binding to the Poly(Acrylic Acid) Hydrogel

A. Kostić, J. Jovanović, B. Adnadjević, A. Popović

1559

The State Space of a Model for the Oscillating Bray-liebhafsky Reaction

G. Schmitz, Lj. Kolar-Anić

1565

Removal of Volatile Organic Compounds from Activated Carbon
by Thermal Desorption and Catalytic Combustion

D. Ranković, Z. Arsenijević, N. Radić, B. Grbić, Ž. Grbavčić

1573

Mechanism of the Kolbe–Schmitt Reaction with Lithium and Sodium Phenoxides

S. Marković, Z. Marković, Ne. Begović, Ne. Manojlović

1577

Temperature Dependence of Catalytic Cyclohexane Partial Oxidation
in Polytetrafluoroethylene Reactor

D. Lončarević, J. Krstić, P. Banković, S. Anić, Ž. Čupić

1583

Time Dependent Inhibition of Na⁺/K⁺-ATPase Induced by Single
and Simultaneous Exposure to Lead and Cadmium Ions

V. Vasić, D. Kojić, K. Krinulović, M. Čolović, A. Vujačić, D. Stojić

1587

Analysis of Complex Oscillatory Dynamics of a pH Oscillator

D. Bakeš, L. Schreiberová, I. Schreiber, M. J. B. Hauser

1592

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY
Yb³⁺ Doped Dyphyllosilicates Prepared by Thermally Induced Phase
Transformation of Zeolites

*B. Nedić, V. Dondur, A. Kremenović, R. Dimitrijević, B. Antić, J. Blanuša,
D. Vasiljević-Radović, M. Stojiljković*

1598

Chemical Oxidative Polymerization of Dianilinium 5-sulfosalicylate

G. Ćirić-Marjanović, A. Janošević, B. Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, P. Holler

1603

Deconvolution of Lignin Fluorescence Spectra: a Contribution
to the Comparative Structural Studies of Lignins

D. Djikanović, A. Kalauzi, K. Radotić, C. Lapierre, M. Jeremić

1610

Surface Modifications of TiN Coatings by a Pulsed TEA CO₂ Laser:
Coating Thickness Effects

M. S. Trtica, B. M. Gaković, B. B. Radak 1614

Synthesis and Spectroscopic Characterization of Copper(II) Dextran Complexes

Ž. Mitić, G. Nikolić, M. Cakić, R. Nikolić, L. Ilić 1618

Franck–Condon Factors and *r*-Centroids for the $E^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$ System of Ag₂

M. Kuzmanović, M. A. Khakoo, V. Bojović, A. Antić-Jovanović 1622

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

Electrochemical Detection of Arsenic at a Gold Nanoparticle Array

R. Baron, B. Šljukić, C. Salter, A. Crossley, R. G. Compton 1627

**PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES,
CHROMATOGRAPHY**

Chemical and Radiochemical Characterization of Depleted Uranium in Contaminated Soils

M. B. Radenković, A. B. Kandić, I. S. Vukanac, J. D. Joksić, D. S. Djordjević 1631

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Thin Layer of Ni-modified 13 X Zeolite on Glassy Carbon Support
as an Electrode Material in Aqueous Solutions

Z. Mojović, S. Mentus, I. Krstić 1635

Electrochemical Behaviour of 5-substituted 2-alkylidene-4-oxothiazolidine
Derivatives Studied by Cyclic Voltammetry

D. M. Minić, I. Cekić, F. T. Pastor, V. Jovanović, R. Marković 1641

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Adjuvant Antiproliferative and Cytotoxic Effect of Aloin in Irradiated HELAS3 Cells

A. Nićforović, M. Adžić, B. Zarić, M. B. Radojčić 1646

HTB140 Melanoma Cells under Proton Irradiation and/or Alkylating Agents

L. Korićanac, I. Petrović, G. Privitera, G. Cuttone, A. Ristić-Fira 1650

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Study of the Dispersity of Iron Oxide and Iron Oxide-noble Metal
(Me = Pd, Pt) Supported Systems

*Z. P. Cherkezova-Zheleva, M. G. Shopska, J. B. Krstić,
D. M. Jovanović, I. G. Mitov, G. B. Kadinov* 1654

Neural Networks Data Analysis for Classification of Soils Based
on Their Radionuclide Content

S. Dragović, A. Onjia 1660

Characteristics of Wintertime Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
Assemblage in Aerosol of Southern Adriatic

V. Ž. Jovanović, P. A. Pfendt, A. J. Filipovic 1665

Practical Applications of Radiation Chemistry

A. G. Chmielewski 1672

Determination of Fe, Hg, Mn and Pb in Tree-rings of Poplar (*Populus alba* L.)
by U-Shaped DC ARC

D. M. Marković, I. Novović, D. Vilotić, Lj. Ignjatović 1677

**METHODS AND TECHNIQUES
OF PHYSICOCHEMICAL INVESTIGATIONS**

Chemical Oxygen-iodine Laser: Recent Advances as a Chemical Device

M. Endo

1681

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Синтез углеродных нанотрубок с малым числом слоев каталитическим пиролизом метана и кинетика их накопления

Ю. В. Гаврилов, Д. А. Гришин, Х. Джиан, Н. Г. Дигуров, А. Г. Насибулин, Е. И. Кауппинен,

1686

Разложение газообразных продуктов химической транспортной реакции H_2O_2/ZnO на поверхности силикагеля*О. А. Камалян*

1692

Гетерогенно-каталитическое окисление пропилена при наличии синглетного кислорода в реакционной смеси

О. В. Удалова, Е. В. Хаула, Ю. Н. Руфов

1697

Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry as a New Technique for the Investigations of Deactivation Process of Hydrodechlorination Catalysts

J. Grams, J. Góralski, B. Szczepaniak

1702

Оптимизация получения алкенов на цеолите HZSM-5 в процессе совместной конверсии метанола и низших алканов

В. В. Болотов, В. В. Поддубный, Л. М. Коваль

1708

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙАдсорбция H_2O и D_2O пористыми полистирольными адсорбентами*И. А. Бардина, О. С. Жукова, Н. В. Ковалева, С. Н. Ланин*

1712

Адсорбция газов на поверхности твердых растворов и бинарных соединений системы GaSb–ZnTe

И. А. Кировская, Л. В. Новгородцева, М. В. Васина

1719

Влияние строения поверхности гидрофильно-гидрофобных кремнеземов на адсорбцию холевой кислоты

Л. А. Белякова, Л. Н. Бесараб

1724

Номер 10**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Термодинамические свойства трифторидов 4f-элементов

А. Д. Червонный, Н. А. Червонная

1735

Энтальпия образования фторида фуллерена $C_{60}F_{18}$ и энергия связи C–F*Т. С. Папина, В. А. Лукьянова, А. А. Горюнков, И. Н. Иоффе, И. В. Гольдт, А. Г. Буяновская, Н. М. Кабаева, Л. Н. Сидоров*

1753

Термодинамические характеристики образования сплавов в тройных системах Ge–Ga–Mn и Si–Ni–Al

В. С. Судаццова, Л. А. Романова, Н. В. Котова, Т. Н. Зиневич

1758

Фазовое расслоение в неупорядоченных металлических системах

В. И. Лысов, Т. Л. Цареградская, О. В. Турков, Г. А. Саенко, В. В. Ярыш

1765

Коэффициенты объемного расширения системы вода–ацетон при температурах 278–323.15 К и давлениях до 1000 бар

Г. И. Егоров, Д. М. Макаров, А. М. Колкер

1770

Дифференциальная энтальпия обмена ионов на селективных ионитах <i>В. А. Иванов, В. И. Гориков, О. Т. Гавлина, Е. А. Илюхина</i>	1776
Термодинамический анализ механизма образования гомологов семейства кукурбит[<i>n</i>]урилов <i>В. В. Баковец</i>	1781
Области устойчивости перовскитных фаз переменного состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($M = \text{Ti}, \text{Ni}$) <i>Е. А. Филонова, А. Н. Дёмина, А. Н. Петров</i>	1787
Фазовые превращения гидрида ZrNiH_x <i>И. С. Сухушина</i>	1791

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Физико-химические и каталитические свойства системы $\text{Pt}-\text{CeO}_x$ <i>П. А. Зосимова, А. В. Смирнов, В. В. Ющенко, С. Н. Нестеренко, И. И. Иванова</i>	1797
Идентичные реакции ацильного переноса между N-оксидами пиридинов и их N-ацилониевыми солями <i>В. И. Рыбаченко, Г. Шредер, К. Ю. Чотий, В. В. Коваленко, А. Н. Редько, Б. Герчик</i>	1804
Превращения спиртов C_2-C_4 на поверхности медного катализатора <i>А. А. Магаева, Г. В. Лямина, Н. Н. Судакова, Л. П. Шиляева, О. В. Водянкина</i>	1809
Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов <i>Л. М. Величкина, Л. Л. Коробицына, А. В. Восмерилов, В. И. Радомская</i>	1814

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Расчет растворимости газов в смешанных неводных растворителях в рамках теории молекулярной ассоциации <i>Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер</i>	1820
Study of Solvent Effects on Complex Formation of Tungsten (VI) with Ethylenediaminediacetic Acid in Aqueous Solutions of Propanol <i>В. Mohammadi, J. Mohammadi</i>	1824
Термодинамические параметры ступенчатой диссоциации L-фенилаланила в водном растворе <i>Л. А. Кочергина, А. В. Емельянов, О. Н. Крутова, Г. Г. Горболетова</i>	1829

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Определение конформационного состава 1,3,5-триметил-1,3,5-триазадициклогексана методом газовой электронографии <i>В. Г. Зверев, В. В. Кузнецов, А. Н. Рыков, Н. М. Карасев, Н. Н. Махова, Л. В. Вилков</i>	1836
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Вторичная нуклеация при образовании кристаллогидрата метана <i>Ю. Ф. Макогон, И. В. Мелихов, Э. Д. Козловская, В. Е. Божевольнов</i>	1842
Адсорбция кислорода фуллеренами и углеродными наноструктурами <i>В. П. Белоусов, И. М. Белоусова, А. В. Ермаков, В. М. Киселев, Е. Н. Соснов</i>	1847
Сорбционные свойства хитозан-углеродных волокнистых материалов <i>Л. А. Земскова, А. В. Войт, И. В. Шевелева, Л. Н. Миронова</i>	1856

Влияние неоднородности стенок цилиндрических пор
на оценку величины удельной поверхности адсорбентов МСМ-41

Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов

1860

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Контактное и разделенное водой гидрофобное взаимодействие
в мицеллярных растворах ПАВ

Ю. А. Миргород, Н. А. Ефимова

1864

Theoretical and Experimental Studies of the Electrochemistry
of *p*-Aminophenol on a Golden Electrode

Y. Z. Song, J. M. Xie, Y. Song, Y. Ye

1868

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Магнетокалорический эффект и теплоемкость ферромагнитных
наносистем в магнитной жидкости

В. В. Королев, И. М. Арефьев, А. Г. Рамазанова

1876

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

A Potentiometric Investigation of Complex Formation between Some Metal Ions
and Biologically Active Quinazolin-4-3(H)-one Schiff's Base

K. Shivakumar, S. Shashidhar, M. B. Halli

1880

Энтальпии сорбции глицина из водных растворов карбоксильными катионитами

Д. В. Овсянникова, В. Ф. Селеменев, Л. П. Бондарева, А. Н. Амелин

1887

Анализ связывания АТФ с каталитической субъединицей киназы
методом МД-моделирования кристаллической решетки активной киназы CDK2

Д. А. Кретов, Х. Т. Холмуродов, Н. А. Колтовая

1891

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кинетика поликонденсации ортокремниевой кислоты
в гидротермальном растворе

В. В. Потапов, А. А. Сердан, В. Н. Кашипура, В. А. Горбач

1897

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние состава растворителя ацетонитрил–диметилсульфоксид
на термодинамику комплексообразования серебра(I) с пиперидином

И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов

1902

Сравнительный анализ эффективных зарядов атомов
в молекуле N-метилморфолин-N-оксида

Н. П. Новоселов, Е. С. Сашина, А. П. Кузнецова, В. Е. Петренко

1905

Энтальпийные характеристики сублимации линейных
и разветвленных аминокислот

Е. Ю. Тюнина, В. Г. Баделин

1908

Морфология поверхности и дисперсность разнолигандных
соединений европия при механической активации

И. В. Калиновская, В. Г. Курявый, В. Е. Карасев

1911

Электрохимическое восстановление цинка на стальном катоде
в слабом электромагнитном поле

А. А. Колесников, Я. В. Зарембо, Л. В. Пучков, В. И. Зарембо

1914

Образование продуктов уплотнения в процессе углекислотной
конверсии метана на Ni-содержащем катализаторе

*Л. В. Галактионова, Л. А. Аркатова, Т. С. Харламова,
Л. Н. Курина, Ю. С. Наибороденко, Н. Г. Касацкий, Н. Н. Голобоков*

1917

Номер 11

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Температурная зависимость энтальпии обмена ионов кальция и натрия на полиметакриловых и полиакриловых катионитах
В. А. Иванов, О. Т. Гавлина, Е. А. Илюхина, В. И. Гориков 1927
- Теплоемкость и стандартные термодинамические функции кристаллического фосфата $Ni_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ в интервале от $T \rightarrow 0$ до 664 К
В. И. Петьков, А. В. Маркин, И. А. Шелоков, М. В. Суханов, Н. Н. Смирнова 1932
- Поверхностное натяжение в расплавах индий–олово–галлий
Р. Х. Дадашев, Р. А. Кутуев, Д. З. Элимханов, З. И. Бичуева 1938
- Энтальпии испарения ряда углеводородов с трехчленными циклами
Л. Л. Пащенко, Т. С. Кузнецова 1942
- Термодинамические свойства и сольватация бромиды, иодида и нитрата аммония в метилпирролидоне при 298.15 К
А. Н. Новиков, В. А. Васильев, О. Ф. Ленина 1947
- Исследование природного цеолита морденитовой группы – дакиардита методом высокотемпературной калориметрии
Л. П. Огородова, Л. В. Мельчакова, И. А. Киселева 1953
- Термодинамические функции трихлоридов 4f-элементов в конденсированном состоянии
А. Д. Червонный, Н. А. Червонная 1956
-

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Kinetics and Mechanism of Bromide Ion-Isotopic Exchange Reaction in Strongly Basic Anion Exchange Resin Duolite A-162 by Application of Radioactive Tracer Technique
R. S. Lokhande, P. U. Singare, P. Karthikeyan 1974
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Влияние изомерии на энтальпии растворения дипирролилметанов
М. Б. Березин, Г. Б. Гусева, А. С. Семейкин, А. И. Вьюгин, А. В. Смирнов 1980
- Кластерная структура разбавленных водно-спиртовых растворов и особенности молекулярного рассеяния света в них
Н. П. Маломуж, Е. Л. Слинчак 1983
- Топологические и динамические характеристики сеток водородных связей в воде по результатам компьютерного моделирования
В. Е. Петренко, А. В. Боровков, М. Л. Антипова, О. В. Ведь 1989
- Physico-Chemical Studies on Binary Mixtures of Commercial Solvent Extractant, Alamine 308 with Benzene at 303.15 К
S. Kamila, S. K. Kamilla, S. K. Singh, B. B. Swain 1995
-

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Влияние природы электронодонорного растворителя на сольватационное состояние трет-бутилзамещенного дибензолдиизоиндолмакроцикла по данным ЯМР
В. В. Александрійский, М. К. Исляйкин, В. А. Бурмистров 2000
- Метод гауссова эквивалентного представления в термодинамической теории самосогласованного поля
Е. А. Ноговицын, Е. С. Горчакова, М. Г. Киселев 2006

Взаимное влияние жидкокристаллической среды и растворенных в ней хиральных добавок 2-арилденпроизводных 1R,4R-*n*-ментан-3-она

Е. Э. Эльц, А. В. Комолкин, Л. А. Кутуля, Н. С. Пивненко

2011

Исследование строения и таутомерии гидрофосфорильных соединений методом функционала плотности

Ю. В. Бабин, Ю. А. Устынюк

2017

Singlet-Triplet Energy Separations in Divalent Seven-Membered Cyclic Conjugated Compounds C_6H_6C , C_6H_6Si , C_6H_6Ge , C_6H_6Sn and C_6H_6Pb

E. Vessally, N. Chalyavi, A. Rezaei, M. Nikoorazm

2028

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Устойчивость и структура кластеров $(N_2)_j(H_2O)_i$ и $(Ar)_i(H_2O)_j$

О. А. Новрузова, О. Р. Рахманова, А. Е. Галашев

2033

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Уравнение состояния межфазной границы при адсорбции органических веществ на электроде

Р. Н. Куклин

2038

Взаимодействие CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ и CCl_4 с озоном на поверхности льда в стратосферных условиях

Т. А. Высоких, Д. Ф. Мухамедзянова, Т. В. Ягодовская, С. В. Савилов, В. В. Лунин

2046

Равновесная сорбция серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами, синтезированными на основе полиаминов

А. В. Мамченко, Т. В. Кушнир

2051

Диффузионная кинетика изотермической эпитаксии твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ из неограниченного объема жидкой фазы

П. П. Москвин, В. В. Ходаковский

2057

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Закономерности экстракции ароматических аминокислот двойными и тройными смесями гидрофильных растворителей

Н. Я. Мокишина, О. А. Пахомова, С. И. Нифталиев

2063

Необменное поглощение гистидина низкоосновными анионообменниками

О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменов, О. Н. Бадичка

2067

Вариант круговой тонкослойной хроматографии с принудительным потоком подвижной фазы, создаваемым электроосмотическим насосом

В. Г. Березкин, Г. А. Нехорошев

2073

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрические свойства шунгитосодержащих композиций на основе полипропилена и полиэтилена высокой плотности

С. С. Рожков, Н. Ф. Кедрина, В. А. Тимофеева, И. А. Чмутин, Н. Г. Рывкина, А. Б. Соловьева

2077

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Роль межфазной границы в фотопроцессах в гетерофазных фотопроводящих композитах на основе монослоевых дисперсий дисульфида молибдена

Б. М. Румянцев, В. И. Берендяев, А. С. Голубь, Н. Д. Лененко, Ю. Н. Новиков, И. В. Клименко, Т. С. Журавлева

2085

Электр люминесценция полимерных ионообменных мембран
в набухшем состоянии

А. П. Бойченко, А. В. Прокопенко, Н. А. Яковенко 2093

Фотоиндуцированное разгорание люминесценции дибензоилметаната
дифторида бора в полиметилметакрилате

А. Г. Мирочник, Е. В. Федоренко, Д. Х. Гиззатулина, В. Е. Карасев 2096

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Сопоставление перегрева кристаллов при плавлении
и переохлаждения расплавов при кристаллизации

В. Д. Александров, О. В. Соболев 2100

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Оценка среднего числа молекул в ассоциатах ароматических соединений

Д. А. Бешнова, М. П. Евстигнеев 2104

Фрагменты фазовых диаграмм этиленгликолевых систем
в области малых концентраций второго компонента

*М. Н. Родникова, Д. Б. Каюмова, Ж. В. Доброхотова,
А. В. Хорошилов, Т. М. Вальковская* 2107

ДИСКУССИИ

О некоторых следствиях принципа транзитивности теплового равновесия

В. Ю. Воскресенский 2110

Номер 12

Закономерности гидратации гидрофобных соединений

Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Е. Я. Давыдов, Ю. А. Ершов 2119

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Стандартные термодинамические свойства трихлоридов 4f-элементов

А. Д. Червонный, Н. А. Червонная 2137

Определение линии азеотропа из калорических данных
бинарных расслаивающихся систем

Е. И. Безгомонова, С. М. Оракова, Г. В. Степанов, К. А. Шахбанов 2150

Модельные диаграммы плавкости тройных систем с нижней
критической точкой расслоения жидкости

К. А. Халдояниди 2154

Стехиометрические комплексы каликс[4]аренов с молекулами растворителей

О. В. Суров, Н. Ж. Мамардашвили, Г. П. Шапошников, О. И. Койфман 2160

Тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия
в водных растворах D,L- α -аланил-глицина

С. Н. Гридчин, Г. Г. Горболетова, Д. Ф. Пырэу 2165

Определение термодинамических характеристик леннард-джонсовых
флюидов в изобарных условиях методом молекулярных функций

А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов, А. В. Малыгин 2169

Кислородная нестехиометрия, дефектная структура
и термодинамические характеристики разупорядочения никель-
и железозамещенных кобальтитов лантана

Е. А. Киселев, Н. В. Проскурнина, В. А. Черепанов 2174

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Синергизм при экстракции аскорбиновой и никотиновой кислот бинарными смесями растворителей

Н. Я. Мокшина, О. В. Ерина, О. А. Пахомова, Р. В. Савушкин

2181

Кинетика цепной обратимой реакции 2,5-дихлорхинона с 4-гидроксицифениламином

А. В. Антонов, В. Т. Варламов

2186

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Структурно-термодинамические характеристики разбавленных растворов спиртов в апротонных растворителях

Е. И. Грушова, А. И. Юсевич

2194

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Structure and Spectra of the Hydrogen Bonding Complexes Formed by 2-Pyridone

Chao Yan, Ninghai Su, Shi Wu

2198

Кислотные свойства додеказамещенных порфиринов с химически активной NH-связью

Д. Б. Березин, Ю. Б. Иванова, В. Б. Шейнин

2205

Influence of ZrO_2 on the Physicochemical Properties of ZrO_2 - TiO_2 Binary Systems

B. Szczepaniak, J. Goralski, J. Grams, W. Maniukiewicz, T. Paryjczak

2212

Квантово-химическое изучение взаимодействия иона HeT^+ с циклоалканами и продуктами их окисления

А. Б. Сазонов, А. А. Островерхова, Э. П. Магомедбеков

2217

Метод кумулятивной координаты для описания электростатического потенциала и поля в полиморфных формах кремниевых цеолитов

А. В. Ларин, Д. Н. Трубников, Д. П. Веркаутерен

2224

Молекулярно-динамическое моделирование суб- и сверхкритической воды с новым потенциалом взаимодействия

В. Е. Петренко, М. Л. Антипова, О. В. Ведь

2237

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Термодинамика формирования наночастиц из сверхкритического растворителя

В. И. Аникеев, А. Ермакова

2245

Импеданс растворов мицелл аоТ/вода в гексане

Г. Ф. Новиков, Д. Н. Войлов, М. А. Осипова, И. А. Чернов

2252

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Расчет свойств этанола и метанола, адсорбированных в поре активированного угля, методом функционала плотности

Д. А. Фирсов, А. М. Толмачев, В. В. Фролов, Е. Н. Егоров

2258

Состояние ионов Gd^{3+} в сульфо- и сульфифенолсодержащих ионообменных полимерах по данным ЭПР

Г. П. Вишневецкая, Е. Н. Фролова, В. Н. Константинов, А. Р. Фахрутдинов

2263

Супрамолекулярные механизмы высокой активности аэрозольных стимуляторов нуклеации атмосферной влаги

С. В. Шевкунов

2271

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Влияние состава бинарных растворителей на экстракцию фенолов из водных сред

О. Б. Рудаков, Е. А. Подолина, Е. А. Хорохордина, Л. А. Харитонова

2278

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Структура и магнитные свойства пиразолилзамещенного бензоимидазол-1-оксила

*Е. В. Третьяков, Г. В. Романенко, В. Н. Икорский, Е. В. Горелик,
Д. В. Стась, В. И. Овчаренко, Р. З. Сагдеев*

2284

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Динамика ансамбля пузырьков в кавитационном поле

М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

2290

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические параметры фазовых переходов перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина

А. И. Дружинина, А. А. Ефимова, Р. М. Варущенко, Н. В. Человская

2296

Аномальная температурная зависимость межфазного натяжения в водно-углеводородных смесях

Г. М. Атаев

2300

Энтальпия растворения VOCl_3 в разбавленных растворах гидроксиданатрия и стандартная энтальпия образования иона HVO_4^{2-} *П. А. Ромодановский, П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин*

2302

Сдано в набор 17.07.2007 г.

Подписано к печати 30.10.2007 г.

Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 8.4 тыс.

Уч.-изд. л. 26.0

Бум. л. 12.5

Тираж 330 экз.

Зак. 836

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099, Москва, Шубинский пер., 6