

Том 83, Номер 1

ISSN 0044-4537

Январь 2009



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 83 № 1 2009 Январь

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

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

*Главный редактор*  
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,  
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,  
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин,  
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, 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. Ягодовский

Международный консультативный совет:

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

*Зав. редакцией* Н.М. Беленкина

*Адрес редакции:* 119049 Москва, Мароновский пер., 26  
тел. 238-21-88  
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва  
Научно-производственное объединение  
«Издательство «Наука»»

© Российская академия наук, 2009 г.  
© Редакция «Журнала физической химии» (составитель), 2009 г.

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 1, 2009

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Координационно-кластерная модель для анализа взаимодействий в расплавах Na–O–H  
*В. П. Красин* 7
- Теплоемкость однозарядных неорганических ионов в метилпирролидоне при 298.15 К  
*А. Н. Новиков* 13
- Кинетика роста холестерической фазы из расплава жидкокристаллического полимера с мезогенными группами в основной цепи  
*С. В. Бронников, В. В. Зуев* 17
- Термодинамические свойства 5-винилтетразола и поли-5-винилтетразола в области температур до 350 К  
*Н. Н. Смирнова, Т. Г. Кулагина, Т. А. Быкова, В. Н. Кижняев, Т. Л. Петрова* 20
- Фрагменты когерентной диаграммы состояния и кинетика роста упругонапряженных слоев твердых растворов  $Cd_xHg_{1-x}Te$   
*П. П. Москвин, Л. В. Рашковецкий, В. В. Ходаковский* 27

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Особенности кинетики окисления двухвалентного железа в процессе серноокислотного выщелачивания пирротина с участием азотистой кислоты  
*Т. И. Маркович* 33
- Кинетика полиморфного превращения  $\alpha$ -модификации 2,4,6,8,10,12-гексанитрогексаазаизовюрцитана  
*Н. В. Чуканов, В. В. Захаров, Б. Л. Корсунский, А. В. Раевский, В. В. Неделько, С. А. Возчикова, Т. С. Ларикова, Н. И. Головина, С. М. Алдошин* 37

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Термодинамические характеристики процессов образования комплексов ионов кобальта(II) с D,L-треонином в водном растворе  
*Л. А. Кочергина, Е. Л. Раткова* 43
- Константы ступенчатой диссоциации этилендиамин-N,N'-диуксусной-N,N'-дипропионовой и этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовой кислот  
*С. Н. Гридчин* 51
- Расчет энтальпии растворения неэлектролитов в смешанных растворителях в рамках теории молекулярной ассоциации  
*Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер* 56
- Равновесие жидкость–жидкость в системе *n*-гептан–*n*-перфторгексан  
*Р. А. Хайрулин, С. В. Станкус, В. А. Груздев, В. А. Битюцкий* 62
- Комплексообразование неодима(III) с 2,2'-дипиридиллом в растворителях различной полярности  
*В. П. Смагин, Н. С. Корягина, Г. А. Крившенко, О. А. Варнавальская* 68
- Растворимость смесей фуллерен C<sub>60</sub>–фуллерен C<sub>70</sub> в стироле при 25°C  
*К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, О. В. Арапов, Н. И. Алексеев, М. А. Трофимова* 72

## **СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

К теории гомогенной нуклеации: неизотермичность модели сцилларда <i>И. С. Альтман, И. Е. Аграновский, М. Чой, В. А. Загайнов</i>	76
Иерархическая модель кристаллизации в полимерных гелях и пористых телах <i>И. В. Мелихов, А. Л. Николаев, А. В. Гопин, В. Е. Божевольнов</i>	84
Равновесные структуры комплексов $Li[C_n]_1$ ( $n = 7-12$ ) и их чередование в зависимости от $n$ <i>А. М. Балашов, А. Ю. Ермилов, Н. Ф. Степанов</i>	90
Квантово-химическое исследование строения и конформационной динамики молекулы акролеина в основном электронном состоянии <i>О. С. Бокарева, В. А. Батаев, И. А. Годунов</i>	94

---

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Рентгеноэлектронное исследование нанодисперсного гидроксиапатита <i>И. В. Мелихов, Ю. А. Тетерин, В. Н. Рудин, А. Ю. Тетерин, К. И. Маслаков, А. В. Северин</i>	106
--	-----

---

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Термодинамические характеристики адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия на границе раздела фаз водный раствор–газ <i>А. А. Фёдорова, М. В. Улитин</i>	113
--	-----

---

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

Влияние плотности ионогенных групп сорбента на конкурентную сорбцию белков <i>А. Т. Меленевский, О. В. Очкур, А. А. Демин</i>	118
Трехпроводная модель и формула лихтенекера в расчетах электропроводности ионообменных колонок <i>Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Л. А. Анникова</i>	122

---

## **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Кинетика фотохимических процессов в полимерно-солевых системах <i>А. А. Остроушко, М. Ю. Сенников</i>	127
Ионно-парные состояния комплексов молекулы иода с инертными газами <i>М. Е. Акопян, С. С. Лукашов, С. А. Порецкий, А. М. Правилон</i>	132

---

## **БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Взаимодействие эритромицина с полимерными сорбентами, “настроенными” на молекулу антибиотика <i>О. А. Писарев, Н. М. Ежова, И. С. Гаркушина</i>	142
---	-----

---

## **ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Акустические свойства расплавов фторидов и бромидов щелочных металлов с ограниченной смешиваемостью <i>В. И. Минченко, В. П. Степанов</i>	147
---	-----

---

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Молекулярная и ионная сублимация трибромидов эрбия <i>М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин, В. Б. Моталов, А. С. Крючков, А. Е. Гришин, К. В. Кремер</i>	152
Теплоты взаимодействия L-глутамина и L-глутаминовой кислоты с KOH и HNO <sub>3</sub> в водных растворах <i>С. Н. Гридчин, П. А. Ромодановский, Д. Ф. Пырэу</i>	156
Авторский указатель тома 82, 2007 г.	161
Содержание к тому 82 за 2007 г.	173
К сведению читателей и авторов	200

---

Сдано в набор 17.07.2008 г.	Подписано к печати 22.10.2008 г.	Формат бумаги 60 × 88 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>		
Цифровая печать	Усл. печ. л. 25.0	Усл. кр.-отг. 6.5 тыс.	Уч.-изд. л. 25.0	Бум. л. 12.5
	Тираж 260 экз.	Зак. 835		

---

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

# Contents

---

---

## Vol. 83, No. 1, 2009

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.

---

---

### CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- Coordination-Cluster Model for Analyzing Interactions in Na–O–H Melts  
*V. P. Krasin* 7
- The Heat Capacity of Singly Charged Inorganic Ions in Methylpyrrolidone at 298.15 K  
*A. N. Novikov* 13
- The Kinetics of Cholesteric Phase Growth from a Isotropic Melt of Liquid Crystalline Polymer with Mesogenic Groups in the Main Chain  
*S. V. Bronnikov and V. V. Zuev* 17
- The Thermodynamic Properties of 5-Vinyltetrazole and Poly-5-vinyltetrazole over the Temperature Range from  $T \leq 0$  to 350 K  
*N. N. Smirnova, T. G. Kulagina, T. A. Bykova, V. N. Kizhnyaev, and T. L. Petrova* 20
- Fragments of the Coherent Phase Diagram and the Kinetics of Growth of Elastically Strained Layers of  $Cd_xHg_{1-x}Te$  Solid Solutions  
*P. P. Moskvina, L. V. Rashkovetskii, and V. V. Khodakovskii* 27
- 

### CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Special Features of the Kinetics of Oxidation of Divalent Iron during Sulfuric Acid Leaching of Pyrrhotine with the Participation of Nitrous Acid  
*T. I. Markovich* 33
- The Kinetics of the Polymorphic Transition of the  $\alpha$ -Form of 2,4,6,8,10,12-Hexanitrohexaazaisowurtzitane  
*N. V. Chukanov, V. V. Zakharov, B. L. Korsunskii, A. V. Raevskii, V. V. Nedel'ko, S. A. Vozchikova, T. S. Larikova, N. I. Golovina, and S. M. Aldoshin* 37
- 

### PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- The Thermodynamic Characteristics of Formation of Cobalt(II) Ion Complexes with D,L-Threonine in Aqueous Solution  
*L. A. Kochergina and E. L. Ratkova* 43
- The Step Dissociation Constants of Ethylenediamine- $N,N'$ -diacetic- $N,N'$ -dipropionic and Ethylenediamine- $N,N,N',N'$ -tetrapropionic Acids  
*S. N. Gridchin* 51
- Calculations of the Enthalpy of Solution of Nonelectrolytes in Mixed Solvents within the Framework of Molecular Association Theory  
*E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, and G. A. Al'per* 56
- Liquid–Liquid Equilibrium in the  $n$ -Heptane– $n$ -Perfluorohexane System  
*R. A. Khairulin, S. V. Stankus, V. A. Gruzdev, and V. A. Bityutskii* 62
- Complex Formation between Neodymium(III) and 2,2'-Dipyridyl in Solvents of Various Polarities  
*V. P. Smagin, N. S. Koryagina, G. A. Kryvshenko, and O. A. Varnavskaya* 68
- The Solubility of Fullerene  $C_{60}$ –Fullerene  $C_{70}$  Mixtures in Styrene at 25°C  
*K. N. Semenov, N. A. Charykov, O. V. Arapov, N. I. Alekseev, and M. A. Trofimova* 72
-

## STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- To the Theory of Homogeneous Nucleation: the Nonisothermality of the Szilard Model  
*I. S. Al'tman, I. E. Agranovskii, M. Choi, and V. A. Zagainov* 76
- A Hierarchical Model of Crystallization in Polymeric Gels and Porous Solids  
*I. V. Melikhov, A. L. Nikolaev, A. V. Gopin, and V. E. Bozhevol'nov* 84
- The Equilibrium Structures of the  $\text{Li}[\text{C}_n]_1$  ( $n = 7-12$ ) Complexes and Their Alternation Depending on  $n$   
*A. M. Balashov, A. Yu. Ermilov, and N. F. Stepanov* 90
- A Quantum-Chemical Study of the Structure and Conformational Dynamics of the Acrolein Molecule in the Ground Electronic State  
*O. S. Bokareva, V. A. Bataev, and I. A. Godunov* 94
- 

## PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

- An X-Ray Electron Study of Nanodisperse Hydroxyapatite  
*I. V. Melikhov, Yu. A. Teterin, V. N. Rudin, A. Yu. Teterin, K. I. Maslakov, and A. V. Severin* 106
- 

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- The Thermodynamic Characteristics of Adsorption of Hydrogen, Sodium, and Potassium Chlorides at the Aqueous Solution–Gas Interface  
*A. A. Fedorova and M. V. Ulitin* 113
- 

## PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

- The Influence of the Density of Ionogenic Groups in the Sorbent on the Competitive Sorption of Proteins  
*A. T. Melenevskii, O. V. Ochkur, and A. A. Demin* 118
- The Three-Wire Model and Lichtenecker's Equation for Calculations of the Conductivity of Ion-Exchange Columns  
*N. P. Gnusin, N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Demina, and L. A. Annikova* 122
- 

## PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

- The Kinetics of Photochemical Processes in Polymer-Salt Systems  
*A. A. Ostroushko and M. Yu. Sennikov* 127
- Ion-Pair States in the Complexes of Iodine Molecule with Rare Gases  
*M. E. Akopyan, S. S. Lukashov, S. A. Poretsky, and A. M. Pravilov* 132
- 

## BIOPHYSICAL CHEMISTRY

- The Interaction of Erythromycin with Polymeric Sorbents Adjusted to the Antibiotic Molecule  
*O. A. Pisarev, N. M. Ezhova, and I. S. Garkushina* 142
- 

## OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

- Acoustics Properties of Incompletely Miscible Alkali Fluoride and Bromide Melts  
*V. I. Minchenko and V. P. Stepanov* 147
-

## SHORT COMMUNICATIONS

Molecular and Ionic Sublimation of Erbium Tribromide

*M. F. Butman, L. S. Kudin, V. B. Motalov, A. S. Kryuchkov,  
A. E. Grishin, and K. W. Krämer*

152

The Heat of Interaction of L-Glutamine and L-Glutamic Acid  
with KOH and HNO<sub>3</sub> in Aqueous Solutions

*S. N. Gridchin, P. A. Romodanovskii, and D. F. Pyreu*

156

---

Author Index Volume 82, 2008

161

Contents, Volume 82, 2008

173

Rules to the Authors

200

---

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

### КООРДИНАЦИОННО-КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ АНАЛИЗА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСПЛАВАХ Na–O–H

© 2009 г. В. П. Красин

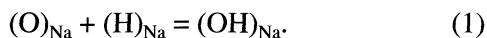
Московский государственный индустриальный университет

E-mail: krasin@mail.msiu.ru

Поступила в редакцию 17.09.2007 г.

Изложена методика расчета коэффициентов термодинамической активности кислорода и водорода в разбавленных растворах системы Na–O–H в интервале температур 300–600°C. Рассчитанные по уравнениям координационно-кластерной модели значения коэффициента термодинамической активности водорода в жидком натрии использованы для нахождения равновесного давления водорода над расплавами. Результаты расчета сравнены с известными экспериментальными значениями парциального давления водорода над системой Na(избыток)–Na<sub>2</sub>O–NaH (при  $x_O = x_H$ ). Установлено качественное соответствие между расчетными оценками и результатами эксперимента.

Фазовая диаграмма системы натрий–кислород–водород достаточно сложна [1], и с ее помощью не всегда удастся правильно прогнозировать направление важных с практической точки зрения процессов, которые происходят при взаимодействии малых количеств воды (или пара) с жидким натрием. Исследования [2–4] системы Na–O–H в области низких (<0.02 ат. %) концентраций кислорода и водорода показали, что в этой системе в интервале температур 300–500°C имеет место следующая реакция:



Установлено, что кислород и водород захватывают электроны из зоны проводимости жидкого металла и превращаются в отрицательно заряженные ионы. Это было показано измерениями электросопротивления жидких металлов, которое увеличивалось с ростом концентрации неметаллических примесей [3]. Растворение небольших количеств воды приводило к росту электросопротивления на величину, соответствующую суммарному эффекту от введения кислорода и водорода. Растворение больших количеств воды сопровождалось увеличением сопротивления меньшим чем то, которое имело бы место, если бы эффекты от введения кислорода и водорода складывались. Это объясняется тем, что часть ионов кислорода и водорода находится в связанном состоянии (реакция (1)).

Константа равновесия реакции (1) выражается соотношением

$$K = x_{OH}/x_O x_H, \quad (2)$$

где  $x_H$ ,  $x_O$  и  $x_{OH}$  – мольные доли H, O и OH в натрии. Величину константы  $K$  измеряли различными методами. По мнению большинства исследо-

вателей, наиболее достоверными признаются данные работы [2], в которой для расчета константы реакции (1) в интервале 350–500°C рекомендовано следующее уравнение:

$$\lg K = (1.53 \pm 0.21) + (1340 \pm 140)/T, \quad (3)$$

где  $T$  – абсолютная температура. Расчет по уравнениям (2) и (3) показывает, что при  $x_O = x_H = 2.3 \times 10^{-5}$  только часть растворенных атомов находится в связанном состоянии (от 5 до 15% от общего количества атомов кислорода в диапазоне температур 350–500°C).

Известно, что в жидких и твердых телах при температурах, близких к температуре плавления, межатомные расстояния и координационные числа отличаются несущественно [5, 6]. Это позволяет и в случае металлических расплавов при обсуждении типов упаковки атомов в жидкости предполагать существование октаэдрических и тетраэдрических пустот в разупорядоченных (т.е. не обладающих дальним порядком) структурах. Если для твердых растворов неметаллов эти пустоты принято называть позициями внедрения, то при описании структуры жидкостей<sup>1</sup> и аморфных тел чаще применяется термин “квазимеждоузлия”.

Существует несколько теоретических моделей для описания термодинамических свойств расплавов, содержащих два и более элемента внедрения [5, 7]. Однако их использование для расчета взаимодействий в конкретных системах осложняется необходимостью предварительной оценки большого числа неизвестных параметров, что на основании имеющихся эксперименталь-

<sup>1</sup> Такой подход допустим, если не ставить целью изучение динамических свойств расплавов (диффузия и другие явления переноса).

ных данных не всегда удается сделать. Этот недостаток в меньшей степени относится к координационно-кластерной модели, основные положения которой изложены в [8, 9].

В настоящей работе сделана попытка адаптировать координационно-кластерную модель (ККМ) раствора неметалла в расплаве на основе двух металлических компонентов к термодинамическому описанию систем, содержащих два неметаллических компонента в однокомпонентном металлическом растворителе с целью воспроизвести расчетным путем экспериментально установленные для системы Na–O–H закономерности.

С учетом соотношения атомных радиусов элементов рассматриваемой системы ( $r_{\text{H}} < r_{\text{O}} < r_{\text{Na}}$ ) и на основании анализа, проведенного авторами [5, 10], будем полагать, что атомы кислорода занимают в квазирешетке натрия октаэдрические пустоты с координационным числом  $z_1 = 6$ , а для атомов водорода характерно расположение в тетраэдрических квазимеждоузлиях с координационным числом  $z_2 = 4$ . Разбавленный раствор кислорода и водорода в жидком натрии для удобства математического описания будем рассматривать как раствор одного неметаллического компонента (кислорода) в двухкомпонентном металлическом растворителе, состоящем из атомов натрия и некоторого второго компонента В. Под В в дальнейшем будем понимать атом натрия, имеющий в своей первой координационной сфере (в соседней тетраэдрической пустоте) один атом водорода.

Предполагается, что атомы кислорода в расплаве двух металлов Na и В занимают позиции внедрения с координационным числом  $z_1$ . Тогда каждый атом кислорода в расплаве в качестве ближайших соседей должен иметь  $j$  атомов Na и  $(z_1 - j)$  атомов В. Расплав содержит  $(z + 1)$  вид таких конфигураций, которые называются кластерами и обозначаются  $O(\text{Na}_j\text{B}_{z_1-j})$ . Термодинамические свойства кислорода и водорода в расплаве связаны с относительной концентрацией кластеров различного состава и зависят также от термодинамических параметров растворителя.

ККМ позволяет рассчитать долю атомов кислорода  $c_j$ , находящихся в кластерах вида  $O(\text{Na}_j\text{B}_{z_1-j})$

$$c_j = \frac{z_1!}{j!(z_1-j)!} \left[ \frac{x_{\text{Na}}}{\gamma_{\text{O(Na)}}^{1/z_1}} \right]^j \left[ \frac{x_{\text{H}} \gamma'_{\text{H(Na)}}}{\gamma_{\text{O(B)}}^{1/z_1}} \right]^{(z_1-j)} \times \exp \left[ -\frac{j(z_1-j)h}{2RT} \right] \gamma_{\text{O(Na-O-H)}}, \quad (4)$$

где  $\gamma_{\text{H(Na)}}$ ,  $\gamma_{\text{O(Na)}}$ ,  $\gamma_{\text{O(B)}}$ ,  $\gamma_{\text{O(Na-O-H)}}$  – коэффициенты термодинамической активности компонентов в бинарных Na–O, Na–H и тройной системе Na–O–H;  $x_{\text{Na}}$  и  $x_{\text{H}}$  – мольные доли натрия и водорода в трех-

компонентной системе;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $t$  – параметр, который характеризует относительное ослабление связей типа металл–металл для металлических атомов, находящихся в первой координационной сфере вокруг атома неметалла (кислорода);  $h$  – энергетический параметр.

Очевидно, должно выполняться следующее соотношение:

$$\sum_{j=0}^{z_1} c_j = 1.$$

Для нахождения  $\gamma_{\text{O(Na-O-H)}}$  можно воспользоваться уравнением ККМ [9]

$$\gamma_{\text{O(Na-O-H)}}^{-1} = \sum_{j=0}^{z_1} \frac{z_1!}{j!(z_1-j)!} \left[ \frac{x_{\text{Na}}}{\gamma_{\text{O(Na)}}^{1/z_1}} \right]^j \left[ \frac{x_{\text{H}} \gamma'_{\text{H(Na)}}}{\gamma_{\text{O(B)}}^{1/z_1}} \right]^{(z_1-j)} \times \exp \left[ -\frac{j(z_1-j)h}{2RT} \right]. \quad (5)$$

В (4) и (5) учтено, что в случае разбавленных растворов ( $x_{\text{H}} < 10^{-3}$ ,  $x_{\text{O}} < 10^{-3}$ ) концентрация компонента В совпадает с концентрацией атомов водорода в расплаве, что позволяет в первом приближении заменить  $\gamma_{\text{B(Na)}}$  на  $\gamma_{\text{H(Na)}}$ .

Коэффициент термодинамической активности  $\gamma_{\text{O(B)}}$  в предлагаемой модели следует рассматривать в случае разбавленных растворов как некоторую функцию температуры, и его значения могут быть получены на основе экспериментальных данных для трехкомпонентной системы Na–O–H. Это можно сделать следующим образом. Предположим, что для разбавленных растворов зависимость  $\gamma_{\text{O(B)}}$  от температуры описывается обычным в таких случаях уравнением

$$\ln \gamma_{\text{O(B)}} = P + Q/T, \quad (6)$$

где  $P$  и  $Q$  – постоянные коэффициенты.

Если рассмотреть разбавленный раствор с одинаковым содержанием кислорода и водорода в жидком натрии ( $x_{\text{O}} = x_{\text{H}}$ ) при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ , то константу реакции (1) можно выразить через концентрации кластеров различного состава следующим образом

$$\begin{cases} K(T_1) = \sum_{j=1}^{z_1} [(z_1-j)c_j(T_1, x_{\text{H}})]/x_{\text{O}}, \\ K(T_2) = \sum_{j=1}^{z_1} [(z_1-j)c_j(T_2, x_{\text{H}})]/x_{\text{O}}, \end{cases} \quad (7)$$

где  $c_j(T_1, x_{\text{H}})$  и  $c_j(T_2, x_{\text{H}})$  – относительные концентрации кластеров  $O(\text{Na}_j\text{B}_{z_1-j})$  в расплаве, содер-

жащем  $x_H$  мольных долей водорода при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

Подставив (4) и (6) в (7) и заменив  $K(T_1)$  и  $K(T_2)$  на их численные значения, полученные из уравнения (3), приходим к системе из двух уравнений с двумя неизвестными, которую можно решить относительно  $P$  и  $Q$ . Расчеты проводились при значениях  $z_1 = 6$  и  $t = 0.33$ , при которых, как отмечалось ранее [9, 11], наблюдалось наилучшее согласие с экспериментом для растворов кислорода в металлических расплавах. Исходные данные для расчетов приведены в табл. 1–3.

О хорошем соответствии результатов расчета с экспериментальными данными (уравнение (3)) свидетельствует чрезвычайно слабая зависимость константы реакции (1) от концентрации О и Н в натрии (рис. 1). Дополнительная информация о характере межатомных взаимодействий в зависимости от температуры расплава может быть получена из распределения атомов кислорода по кластерам  $O(Na_jV_{z_1-j})$  различного состава (рис. 2). Вероятность образования кластеров, содержащих атом водорода в первой координационной сфере вокруг атома кислорода, возрастает с понижением температуры расплава. Доля кластеров, в которых центральный атом кислорода в своей первой координационной сфере имеет более одного атома водорода пренебрежимо мала ( $c_1 : c_2 : c_3 \approx 1 : 0.03 : 0.0006$ ), что и следовало ожидать для низких концентраций неметаллических компонентов в расплаве.

Параметр взаимодействия  $\epsilon_O^H = (\partial \ln \gamma_{O(Na-O-H)} / \partial x_H)_{x_H \rightarrow 0}$  принимает большие по модулю отрицательные значения, характер его температурной зависимости (рис. 2) также указывает на увеличение в расплаве доли межатомных связей типа кислород–водород с понижением температуры.

ККМ, являющаяся одним из вариантов модели “центрального атома” [5], позволяет в качестве центрального атома кластера выбрать атом водорода, занимающий тетраэдрическую пустоту с координационным числом  $z_2 = 4$ . Уравнения, необходимые для описания термодинамических характеристик раствора, в этом случае будут отличаться от системы уравнений (4)–(7) только перестановкой входящих в них коэффициентов термодинамической активности компонентов и заменой  $z_1$  на  $z_2$ . В частности, величина коэффициента активности водорода в разбавленном рас-

**Таблица 1.** Параметры температурной зависимости растворимости  $\lg x = A + B/T$  неметаллов в жидком натрии [3]

Элемент	Система	A	-B	T, К
О	Na–O	0.415	2445	387–828
Н	Na–H	1.428	2880	400–673

**Таблица 2.** Изменение величины  $\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль, и  $\Delta S_{298}^\circ$ , Дж/(моль К), для реакции образования соединений из компонентов в стандартных состояниях

Соединение	$\Delta H_{298}^\circ$	$\Delta S_{298}^\circ$	Источник
Na <sub>2</sub> O	415.6	145.0	[12]
NaH	57.1	82.5	[13]

**Таблица 3.** Параметры температурной зависимости  $\gamma = \exp(C + D/T)$  коэффициентов термодинамической активности элементов в разбавленных двойных расплавах в интервале температур 523–823 К (рассчитаны на основании данных табл. 1 и 2)

Элемент	Система	C	-D × 10 <sup>-3</sup>
Н	Na–H	6.645	0.241
О	Na–O	14.54	43.16

творе системы Na–O–H может быть рассчитана по уравнению

$$\gamma_{H(Na-O-H)}^{-1} = \sum_{j=0}^{z_2} \frac{z_2!}{j!(z_2-j)!} \left[ \frac{x_{Na}}{\gamma_{H(Na)}^{1/z_2}} \right]^j \left[ \frac{x_O \gamma_{O(Na)}^{1/z_2}}{\gamma_{H(O)}} \right]^{(z_2-j)} \times \exp \left[ -\frac{j(z_2-j)h_2}{2RT} \right]. \quad (8)$$

Влияние растворенного кислорода на термодинамическую активность водорода в расплаве удобно оценивать с помощью удельного параметра взаимодействия  $\sigma_H^O$ , который является функцией температуры и содержания кислорода и определяется следующим образом:

$$\sigma_H^O = \sigma_H^O(T, x_O) = [\partial \ln \gamma_{H(Na-O-H)} / \partial x_O].$$

Уменьшение (по абсолютной величине) удельного параметра взаимодействия  $\sigma_H^O$  при увеличении содержания кислорода в натрии обусловлено изменением кластерного состава расплава (рис. 3). Как следует из рис. 3, при 300°C усиливается тенденция к образованию кластеров, в которых атомы водорода и кислорода связаны друг с другом, по сравнению с тем распределением, которое

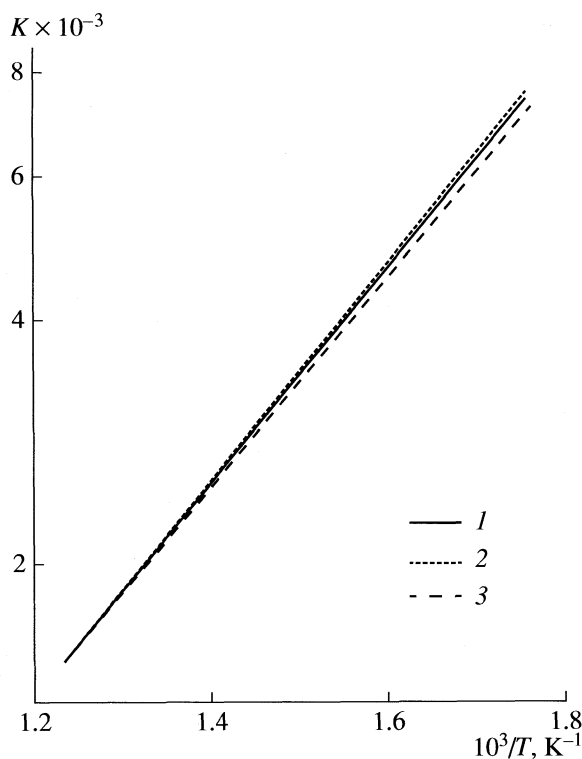


Рис. 1. Температурная зависимость константы равновесия реакции (1); 1 – данные [2], 2 и 3 – расчет по уравнениям ККМ для  $x_O = x_H = 2.3 \times 10^{-6}$  и  $4.6 \times 10^{-5}$  соответственно.

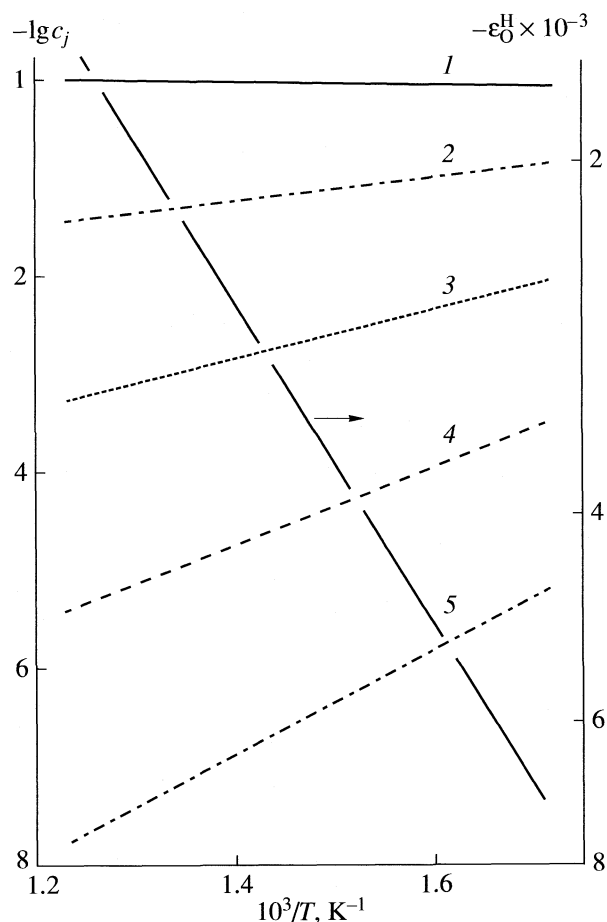


Рис. 2. Зависимости параметра взаимодействия  $\epsilon_O^H = (\partial \ln \gamma_{O(Na-O-H)} / \partial x_H)_{x_H \rightarrow 0}$  и доли атомов кислорода  $c_j$ , находящихся в конфигурации  $O(Na_j B_{z_1-j})$ , от температуры для расплава Na–O–H с содержанием неметаллических компонентов  $x_O = x_H = 2.3 \times 10^{-5}$ ; 1 –  $O(Na_6)$ , 2 –  $O(Na_5 B_1)$ , 3 –  $O(Na_4 B_2)$ , 4 –  $O(Na_3 B_3)$ , 5 –  $O(Na_2 B_4)$ .

имело место при  $500^\circ\text{C}$ . Эти изменения отражаются на величине  $\gamma_{H(Na-O-H)}$ .

Рассчитанные по уравнению ККМ значения коэффициента термодинамической активности водорода в расплавах системы Na–O–H использовались для нахождения равновесного давления водорода в системе. Результаты расчета сравнивались с известными экспериментальными значениями парциального давления водорода над системой Na(избыток)– $Na_2O$ –NaH (при  $x_O = x_H$ ) в состоянии термодинамического равновесия [4].

В состоянии равновесия между разбавленным раствором водорода и газовой фазой выполняется закон Сивертса

$$p_{H_2}^{1/2} = K_S x_H, \quad (9)$$

где  $K_S$  – постоянная для данной температуры величина, называемая постоянной Сивертса, измеряется в  $(\text{Па})^{1/2}/(\text{мол. доли})$ . В случае разбавленных растворов (при  $x_H \rightarrow 0$ ) справедливо следующее соотношение [10, 14]:

$$\gamma_{O(Na-H)}^* = K_S(\text{II}) / f_H^\circ, \quad (10)$$

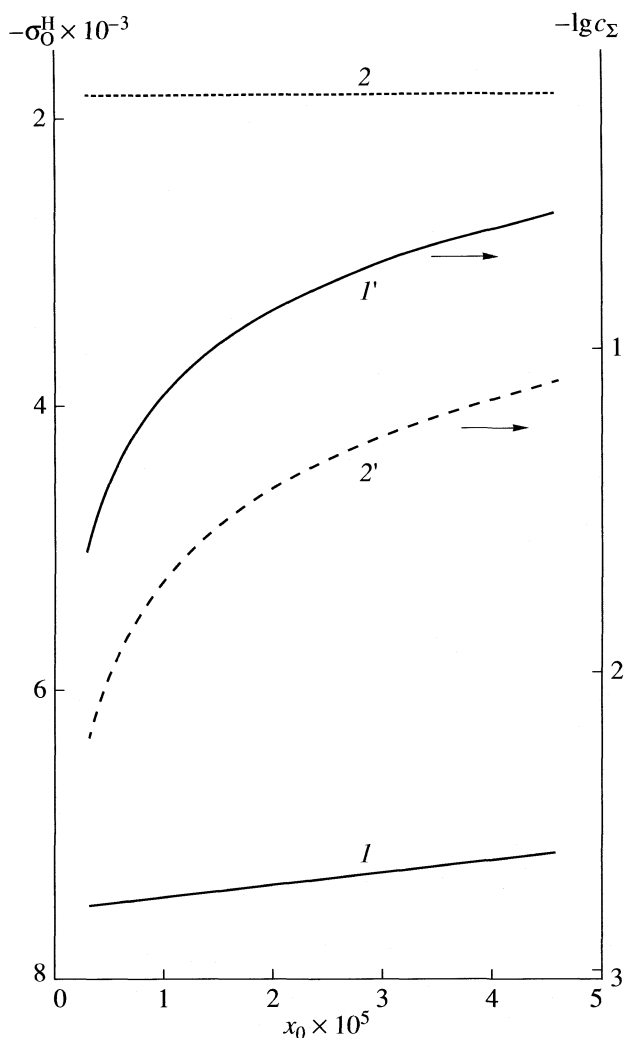
где  $\gamma_{O(Na-H)}^* = \lim_{x_H \rightarrow 0} \gamma_{Na(Na-H)}$ ;  $K_S(\text{II})$  – постоянная Сивертса для бинарной системы Na–H;  $f_H^\circ$  – фугитивность чистого жидкого водорода при данной температуре.

От (9) и (10) нетрудно перейти к следующему уравнению:

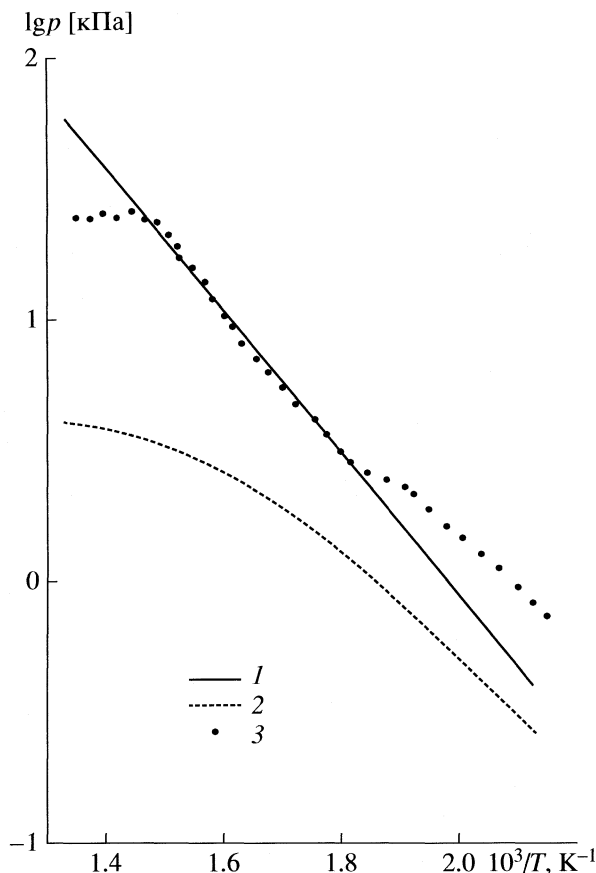
$$\gamma_{H(Na-H)}^* = [p_H(\text{II})]^{1/2} / f_H^\circ x_H, \quad (11)$$

где  $p_H(\text{II})$  – равновесное давление водорода над расплавом Na–H при данной температуре и содержании водорода  $x_H$ .

Повторив вышеприведенные преобразования для растворов тройной системы Na(избыток)–



**Рис. 3.** Зависимости удельного параметра взаимодействия  $\sigma_{\text{H}}^{\text{O}}$  (1, 2) и суммарной доли  $c_{\Sigma}$  (1', 2') всех атомов кислорода, находящихся в кластерах всех типов с атомами водорода, от содержания кислорода в расплаве при 573 (1, 1') и 773 К (2, 2').



**Рис. 4.** Влияние температуры на равновесное давление водорода над расплавами в системах Na(избыток)-NaH (1) и Na(избыток)-Na<sub>2</sub>O-NaH (при  $x_{\text{O}} = x_{\text{H}}$ ) (2, 3), определенное экспериментально (1, 3) и рассчитанное (2) по уравнению (13).

Na<sub>2</sub>O-NaH (при  $x_{\text{O}} = x_{\text{H}}$ ), получим для давления водорода  $p_{\text{H}}$ (III) над расплавом

$$\gamma_{\text{H(Na-O-H)}}^* = [p_{\text{H}}(\text{III})]^{1/2} / f_{\text{H}}^{\text{O}} x_{\text{H}} \quad (12)$$

Из уравнений (11) и (12) следует, что равновесное давление водорода над расплавом тройной системы Na(избыток)-Na<sub>2</sub>O-NaH (при  $x_{\text{O}} = x_{\text{H}}$ ) может быть рассчитано с помощью следующего уравнения

$$p_{\text{H}}(\text{III}) = p_{\text{H}}(\text{II}) [\gamma_{\text{H(Na-O-H)}} / \gamma_{\text{H(Na-H)}}]^2 \quad (13)$$

Коэффициент термодинамической активности водорода  $\gamma_{\text{H(Na-O-H)}}$  зависит от температуры и состава расплава. Расчет  $\gamma_{\text{H(Na-O-H)}}$  при каждой температуре проводили по уравнению (8) при  $x_{\text{O}} = x_{\text{O}}^{(s)}(T)$ ,

где  $x_{\text{O}}^{(s)}(T)$  – растворимость кислорода в системе Na-Na<sub>2</sub>O при температуре  $T$  (табл. 2).

Сравнение результатов расчета по уравнению (13) с экспериментально полученной в работе [4] температурной зависимостью равновесного давления водорода (рис. 4) свидетельствует о качественном соответствии между результатами расчета по уравнениям координационно-кластерной модели и экспериментальными данными.

Следует отметить, что из-за сложности измерения физико-химических характеристик металлических расплавов предложенные выше модельные представления могут быть рекомендованы при критическом анализе экспериментальных результатов (особенно это касается характера температурной или концентрационной зависимости таких термодинамических параметров, как активности, растворимости, парциальные давления компонентов, параметры взаимодействия) для систем, содержащих два неметаллических компонента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oberlin C., Saint-Paul P.* // *Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems* / Ed. H.U. Borgstedt. N. Y.: Plenum Press, 1982. P. 275–285.
2. *Smith C.A., Whittingham A.C.* // *Ibid.* P. 365–374.
3. *Ullman H.* // *Ibid.* P. 375–386.
4. *Knights C.F., Whittingham A.C.* // *Ibid.* P. 287–296.
5. *Люнус К.* Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989. 503 с.
6. *Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф.* Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988. 304 с.
7. *Ohtani H., Nishizava T.* // *Trans. ISIJ.* 1986. V. 26. P. 655.
8. *Saboungi M.-L., Caveny D., Bloom I., Blander M.* // *Metall. Trans. A.* 1987. V. 18A. P. 1779.
9. *Saboungi M.-L., Cerisier P., Blander M.* // *Metall. Trans. B.* 1982. V. 13. P. 429.
10. *Chan Y.C., Veleckis E.* // *J. Nucl. Mater.* 1984. V. 122–123. P. 935.
11. *Krasin V.P.* // *Liquid Metal Systems – Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems 2* / Ed. by H.U. Borgstedt and G. Frees. N. Y.: Plenum Press, 1995. P. 305–309.
12. *Кубашевский О., Олкокк К.Б.* Металлургическая термодинамика / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 393 с.
13. *Rumbaut N., Casteels F., Brabers M.* // *Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems* / Ed. H.U. Borgstedt. N. Y.: Plenum Press, 1982. P. 437.
14. *Пригожин И., Конденуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 461 с.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8:536.7:536.6

### ТЕПЛОЕМКОСТЬ ОДНОЗАРЯДНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ В МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298.15 К

© 2009 г. А. Н. Новиков

Новомосковский институт Российской химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

E-mail: uroboros@newmsk.tula.net

Поступила в редакцию 24.09.2007 г.

Приведены значения стандартных парциальных мольных теплоемкостей однозарядных ионов в метилпирролидоне (МП) при 298.15 К. На основе величин изменения теплоемкости при сольватации ионов в МП и в воде проведен анализ влияния различных эффектов на взаимодействие ион–растворитель.

Явление сольватации – сложный процесс, который включает в себя разнообразные типы химического взаимодействия. В термодинамике растворов под сольватацией понимают процесс перехода растворенного вещества из стандартного газообразного состояния в стандартное состояние раствора. При этом наблюдаемые изменения связаны как с переходом ионов из газа в раствор, так и с различными видами взаимодействий в растворах: ион – растворитель, растворитель – растворитель, ион – ион. Наиболее существенным из них является взаимодействие ионов с молекулами растворителя [1]. Однако экспериментальное исследование термодинамических свойств позволяет определить только суммарную характеристику этих эффектов в растворе для стехиометрической смеси ионов, причем каждый тип взаимодействия не в одинаковой степени отражается на свойствах.

Изучение вкладов отдельных типов взаимодействий, определяющих структуру раствора, является актуальной задачей физической химии растворов. Величины термодинамических функций, характеризующих сольватацию иона, условно разделяют на несколько составляющих: электростатическое взаимодействие иона с молекулами растворителя, образование в среде растворителя полости для размещения иона, изменение структуры растворителя, специфическое взаимодействие ионов с молекулами растворителя [1–4]. Предложено несколько теоретических методов приближенной оценки только первых двух вкладов [4–8]. Однако их использование затруднено как ограниченностью исходных данных о свойствах растворителя, так и их недостаточной точностью. Поэтому для развития теории сольватации остается актуальным экспериментальное определение термодинамических характеристик сольватации ионов в различных растворителях.

Теплоемкости растворов  $C_p$  и определяемые на их основе стандартные парциальные мольные теплоемкости электролитов  $\overline{C}_{p_2}^{\circ}$  и ионов  $\overline{C}_{p_i}^{\circ}$ , соответствующие бесконечному разбавлению растворов являются одними из наиболее информативных термодинамических свойств, чувствительных к взаимодействиям ион–растворитель.

Полученные нами [9–13] значения  $\overline{C}_{p_2}^{\circ}$  и  $\overline{C}_{p_i}^{\circ}$  для растворов в апротонном диполярном растворителе метилпирролидоне (МП) уже составляют определенную базу данных, поэтому представляется интересным провести анализ влияния размера и природы иона на эти величины.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные данные по удельной теплоемкости растворов электролитов в МП при 298.15 К, описание калориметрических установок, методик проведения эксперимента, очистки и анализа реактивов опубликованы ранее [9–13]. На основании полученных данных о  $C_p$  проведен расчет кажущихся мольных теплоемкостей  $\Phi_C$  и экстраполяцией концентрационных зависимостей  $\Phi_C$  к состоянию бесконечного разбавления определены стандартные парциальные мольные теплоемкости  $\overline{C}_{p_2}^{\circ} = \Phi_C^{\circ}$  исследованных электролитов в МП.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важной задачей теории растворов является нахождение стандартных термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов в различных растворителях. Несмотря на значительный прогресс в развитии экспериментальной техники определить эти величины прямыми ме-

Стандартные парциальные молярные теплоемкости ионов  $\overline{C}_{pi}^{\circ}$  в МП и в воде при 298.15 К, изменения теплоемкости в процессе сольватации ионов  $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ}$  в МП и в воде (Дж/(моль К))

Ион	$\overline{C}_{pi}^{\circ}$		$\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ}$	
	МП	H <sub>2</sub> O [16]	МП	H <sub>2</sub> O
Li <sup>+</sup>	6	-10.5	-14.8	-31.3
Na <sup>+</sup>	18	-29.3	-2.8	-50.1
K <sup>+</sup>	29	-56.5	8.2	-77.3
Rb <sup>+</sup>	38	-71.1	17.2	-91.9
Cs <sup>+</sup>	54	-85.8	33.2	-106.6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	58	4.2	-16.0	-69.8
Cl <sup>-</sup>	37	-60.7	16.2	-81.5
Br <sup>-</sup>	43	-71.1	22.2	-91.9
I <sup>-</sup>	44	-73.2	23.2	-94.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	89	-8.4	27.7	-69.7

тодами к настоящему времени не удалось [4]. Поэтому основным методом остается разделение полученных экспериментально стандартных значений свойств электролитов на ионные составляющие, основанное на различных допущениях [1, 4, 14–16]. Для определения значений  $\overline{C}_{pi}^{\circ}$  в МП использован метод, предложенный нами ранее [17] и опирающийся на соотношение:

$$\overline{C}_{p_{2(i)}}^{\circ} (\text{МП}) = -0.602 \overline{C}_{p_{2(i)}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}), \quad (1)$$

где  $\overline{C}_{p_{2(i)}}^{\circ}$  – стандартные парциальные молярные теплоемкости электролитов и отдельных ионов в МП и в воде.

Уравнение (1) представляет собой метод сравнительного расчета физико-химических свойств [18] и позволяет распространить систему стандартных значений теплоемкостей ионов в водном растворе [16], в основе которой лежит равенство  $\overline{C}_{p_{\text{Rb}^+}}^{\circ} = \overline{C}_{p_{\text{Br}^-}}^{\circ}$ , на растворы в МП. Вместе с тем нами установлены [12, 13] отклонения от зависимости (1), связанные с различным характером сольватации ионов в воде и МП.

Результаты расчета  $\overline{C}_{pi}^{\circ}$  в МП приведены в таблице. Как следует из этих данных, в отличие от воды, ионы в МП, как и во многих других апротонных растворителях [4, 19–21], имеют положительные значения  $\overline{C}_{pi}^{\circ}$ .

Стандартная парциальная молярная теплоемкость иона  $\overline{C}_{pi}^{\circ}$  отражает все перечисленные выше эффекты сольватации и может быть представлена выражением:

$$\overline{C}_{pi}^{\circ} = C_{p,i(\text{собств.})}^{\circ} + \Delta C_{p,i(\text{сольват.})}^{\circ} + \Delta C_{p,i(\text{деструкт.})}^{\circ} + \Delta C_{p,i(\text{структ.})}^{\circ}, \quad (2)$$

где  $C_{p,i(\text{собств.})}^{\circ}$  – собственная теплоемкость иона в растворе,  $\Delta C_{p,i(\text{сольват.})}^{\circ}$ ,  $\Delta C_{p,i(\text{деструкт.})}^{\circ}$ ,  $\Delta C_{p,i(\text{структ.})}^{\circ}$  – изменения теплоемкости растворителя, вызванные соответственно образованием сольватов, разрушением первичной структуры растворителя, возникновением новых структурных образований в растворе. Последний вклад характерен для ионов сильных поляризаторов, способных к формированию нескольких сольватных оболочек.

Собственную теплоемкость одноатомных ионов, имеющих только поступательную степень свободы, принимают равной теплоемкости ионов в состоянии идеального газа  $C_{p,i(\text{собств.})}^{\circ} = C_{p,i(\text{г})}^{\circ} = (5/2)R = 20.79$  Дж/(моль К) [1, 4], несмотря на то, что в растворе объем свободного перемещения иона сильно ограничен молекулами растворителя, поэтому поступательная составляющая теплоемкости, а также  $C_{p,i(\text{собств.})}^{\circ}$  в определенной степени зависят от относительной ионной массы и несколько отличаются от  $C_{p,i(\text{г})}^{\circ}$  [20].

Для многоатомных ионов величину  $C_{p,i(\text{г})}^{\circ}$  рассчитывают методами статистической термодинамики с учетом поступательной, вращательной, колебательной и электронной составляющих [1], а для крупных органических ионов принимают равной теплоемкости соответствующего изоэлектронного аналога углеводорода [4], которую в свою очередь вычисляют аддитивно-групповым методом [22]. Однако для многоатомных ионов  $C_{p,i(\text{собств.})}^{\circ} \neq C_{p,i(\text{г})}^{\circ}$ , вследствие значительного изменения колебательной и вращательной составляющих теплоемкости сложных ионов, происходящего в результате их взаимодействия с молекулами растворителя. При этом, чем больше частиц в многоатомном ионе, тем сильнее  $C_{p,i(\text{собств.})}^{\circ}$  и  $C_{p,i(\text{г})}^{\circ}$  различаются между собой [23]. Поэтому представляется целесообразным обсуждать теплоемкостные характеристики ионов с позиций величин изменения теплоемкости в процессе сольватации ( $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ}$ ):

$$\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ} = \overline{C}_{pi}^{\circ} - C_{p,i(\text{собств.})}^{\circ}, \quad (3)$$

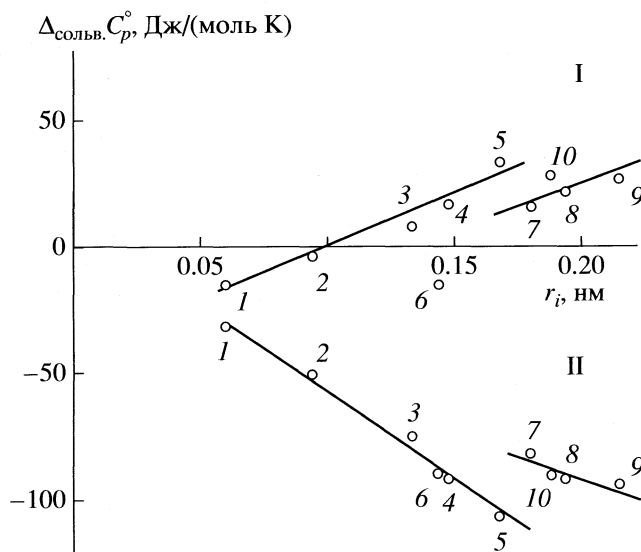
которые в основном отражают относительные вклады в  $\overline{C_{p,i}^{\circ}}$  взаимодействий ион–растворитель и позволяют исключить вклад собственной теплоемкости ионов. Рассчитанные значения  $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ}$  для ионов в воде и в МП приведены в таблице. Для оценки значений  $C_{p,i(\text{собств.})}^{\circ}$  ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  был использован метод, предложенный автором [23], значения  $C_{p,i(\text{г})}^{\circ}$  для ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  взяты из [1, 24].

Величины  $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ}$  во многом зависят от ионного потенциала  $Z/r_i$ , где  $Z$  – заряд иона,  $r_i$  – радиус иона, а для многоатомных ионов еще и от особенностей их химического строения. Поскольку все рассматриваемые нами ионы однозарядны, представляет интерес зависимость  $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ}$  от радиусов ионов (рисунок).

Для водных растворов наблюдается уменьшение значений  $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ}$  с ростом радиуса иона, как в ряду катионов, так и в ряду анионов. Такой ход зависимости обусловлен преобладанием отрицательных вкладов в величину  $\overline{C_{p,i}^{\circ}}$  за счет изменения теплоемкости растворителя вызванного соответственно образованием сольватов и разрушением первичной структуры воды [14, 25].

В растворе МП наблюдается обратная зависимость: за исключением иона аммония, с увеличением радиуса иона возрастают величины  $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ}$ . На наш взгляд, это объясняется следующими причинами. Молекулы МП, как апротонного растворителя, не способны к самоассоциации по типу водородной связи, а энергия универсальных взаимодействий между ними значительно меньше энергии Н-связей, поэтому вклад в  $\overline{C_{p,i}^{\circ}}$  от изменения теплоемкости растворителя за счет разрушения ионом его исходной структуры пренебрежимо мал. Образование сольватных оболочек ионов приводит к стабилизации структуры и дает, в отличие от водных растворов, положительный вклад в величину  $\overline{C_{p,i}^{\circ}}$ . Значение этого вклада увеличивается с числом молекул МП в составе сольвата, т.е. с ростом координационного числа иона.

Относительно большое значение ионного потенциала и меньшее по сравнению с другими ионами координационное число приводит к отрицательной величине  $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ}$  иона лития в МП. Аномальное значение  $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ}$  для  $\text{NH}_4^+$  также, на наш взгляд, является следствием малого коорди-



Зависимости изменения теплоемкости при сольватации ионов в МП (I) и в воде (II) от радиуса ионов: Li<sup>+</sup> (1), Na<sup>+</sup> (2), K<sup>+</sup> (3), Rb<sup>+</sup> (4), Cs<sup>+</sup> (5), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (6), Cl<sup>-</sup> (7), Br<sup>-</sup> (8), I<sup>-</sup> (9), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (10);  $r_i$  – радиус иона по Полингу [1].

национного числа иона аммония в МП, которое по нашей оценке [13] равно 3. Подобные отклонения ионов Li<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> от зависимости  $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ} = f(r_i)$  установлены и в растворе ДМФА [26]. Отрицательные значения  $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,i}^{\circ}$  иона аммония в ДМФА [26], галогенид-ионов в спиртах [27] по мнению авторов [26–28], могут быть следствием образования водородных связей между ионом и молекулами растворителя. Молекулы МП, имеющие два протоноакцепторных центра, также способны образовывать водородные связи с ионом аммония, что может приводить к уменьшению значения  $\Delta_{\text{сольв.}} C_{p,\text{NH}_4^+}^{\circ}$  и его несоответствию зависимости (I) на рисунке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
2. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
3. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. 256 с.
4. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1998. 247 с.
5. Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3193.

6. *Кинчин А.Н., Сафонова Л.П., Колкер А.М.* // Там же. 1994. Т. 68. № 7. С. 1196.
7. *Kolker A.M., Safonova L.P., Kinchin A.N.* // *J. Solut. Chem.* 1992. V. 21. № 6. P. 533.
8. *Kinchin A.N., Safonova L.P., Kolker A.M.* // *Ibid.* 1994. V. 23. № 3. P. 379.
9. *Василев В.А., Новиков А.Н.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 7. С. 1387.
10. *Новиков А.Н.* // *Изв. ТулГУ. Сер. хим.* 2005. Вып. 5. С. 30.
11. *Новиков А.Н., Василев В.А.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 4. С. 598.
12. *Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А.* // *Изв. ТулГУ. Сер. хим.* 2006. Вып. 6. С. 26.
13. *Новиков А.Н., Василев В.А., Ленина О.Ф.* // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 11. С. 598.
14. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
15. *Капустинский А.Ф., Якушевский Б.М., Дракин С.И.* // *Журн. физ. химии.* 1953. Т. 27. № 6. С. 793.
16. *Василев В.А.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1979. Т. 22. № 10. С. 1219.
17. *Василев В.А., Новиков А.Н.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 7. С. 1391.
18. *Каранетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
19. *Marcus Y.* *Ion Solvation.* Chichester etc.: Wiley, 1985. 306 p.
20. *Marcus Y., Hefter G.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 757.
21. *Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М.* // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 12. С. 2154.
22. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. Под ред. Б.И. Соколова. 3-е изд. Л.: Химия, 1982. 592 с.
23. *Василев В.А.* // *Журн. физ. химии.* 1981. Т. 55. № 4. С. 968.
24. *Каранетьянц М.Х., Каранетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 471 с.
25. *Василев В.А.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1979. Т. 22. № 12. С. 1458.
26. *Лебедева Е.Ю.* Термодинамика ионной сольватации в разбавленных и концентрированных растворах 1–1 электролитов в диметилформамиде: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Институт химии растворов РАН, 1998. 15 с.
27. *Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М.* // *Журн. физ. химии.* 1990. Т. 64. № 12. С. 3193.
28. Проблемы химии растворов. Ионная сольватация / Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. М.: Наука, 1987. 320 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:547.462.8:532.783

КИНЕТИКА РОСТА ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ИЗ РАСПЛАВА  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА С МЕЗОГЕННЫМИ  
ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

© 2009 г. С. В. Бронников, В. В. Зуев

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

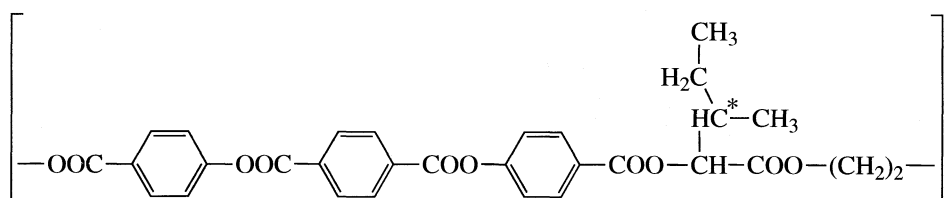
E-mail: zuev@hq.macro.ru

Поступила в редакцию 27.09.2007 г.

Методом поляризационной оптической микроскопии исследована кинетика роста размеров капель холестерической фазы в процессе фазового перехода изотропного расплава жидкокристаллического полимера, содержащего мезогенные группы в основной цепи, при охлаждении. Статистическое распределение размеров капель описано в рамках равновесной термодинамики необратимых процессов. Анализ временных зависимостей среднего диаметра капель позволил обнаружить две установившиеся стадии кинетики роста холестерической фазы и количественно описать их универсальным законом роста кластеров.

Изучение кинетики формирования упорядоченного состояния при фазовом переходе жидкокристаллических (ЖК) полимеров представляет большой научный и практический интерес, предопределяя, в частности, получение волокон и пленок на основе ЖК-полимеров с уникальными эксплуатационными характеристиками [1]. В отличие от низкомолекулярных жидких кристаллов ЖК-полимеры характеризуются полидисперсностью, что приводит к размыванию фазовых переходов и появлению широкой полифазной переходной области, а высокая вязкость полимерного состояния накладывает специфические особен-

ности на кинетику фазовых переходов. Для низкомолекулярных ЖК-соединений кинетика фазовых переходов из изотропного расплава уже достаточно подробно изучена [2–4]. С целью распространения полученных результатов на полимерные системы нами была изучена кинетика формирования ЖК-состояния в полимере с мезогенными группами в основной цепи, проявляющего ЖК-фазу холестерического типа. Мономерное звено полимера с развязкой на основе эфира L-изолейцина и этиленгликоля и с терефталойл-бис-4-оксибензоатом в качестве мезогенного фрагмента имеет вид [5]:



Ранее методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были определены температуры плавления (175°C) и изотропизации (275°C) данного ЖК-полимера [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец полимера помещали в измерительную ячейку с плоско-параллельными гранями (зазор – 10 мкм), нагревали со скоростью 10 К/мин до изотропного расплавленного состояния, выдерживали 10 мин, а затем охлаждали со скоростью 1.3 К/мин. Процесс фазового разделения

при охлаждении изотропного расплава ЖК-полимера изучали с использованием цифрового фотоаппарата, подсоединенного к окуляру поляризационного оптического микроскопа Voetius (ГДР). Статистический анализ размеров элементов упорядоченной фазы производили с помощью компьютерной программы ImageTool 3.0 (Health Science Center, University of Texas, США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 выборочно приведены микрофотографии ЖК-полимера в процессе фазового раз-

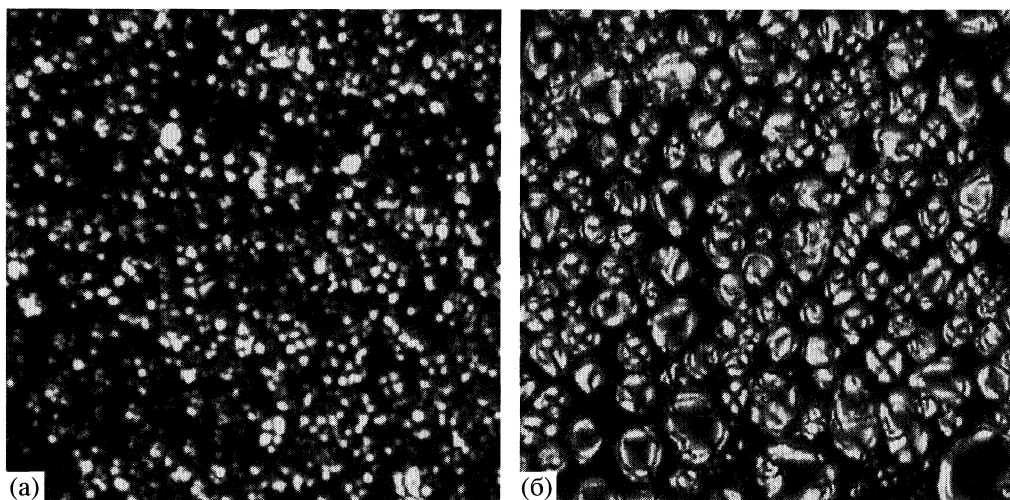


Рис. 1. Фрагменты микрофотографий ( $250 \times 250$  мкм) ЖК-полимера в процессе фазового разделения расплава через 195 (а) и 1860 с (б) с момента начала охлаждения.

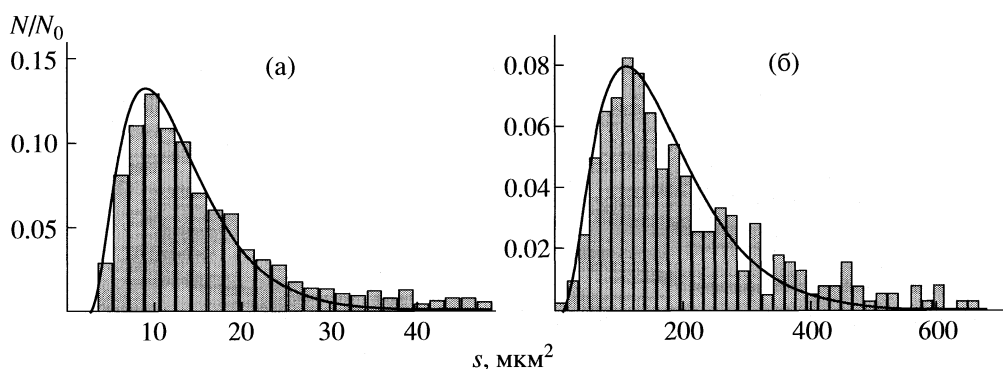


Рис. 2. Статистическое распределение площади холестерических капель, представленных на рис. 1, и их аналитическое описание уравнением (1).

ления. Светлые области, имеющие форму круга, представляют упорядоченную фазу, темные – изотропную. Результаты статистической обработки микрофотографий представлены на рис. 2 в виде гистограмм, описанных аналитически с использованием модели обратимой агрегации [6, 7], хорошо зарекомендовавшей себя при описании статистических распределений структурных элементов в материалах различной природы [6–9]. Стационарное распределение  $h(s)$  характеристического размера  $s$  агрегатов описывается уравнением, имеющим вид  $\Gamma$ -функции [6, 7]

$$h(s) = as^2 \exp(-s\Delta u_0/kT), \quad (1)$$

где  $a$  – нормирующий множитель,  $\Delta u_0$  – удельная энергия агрегации,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Выбрав в качестве характеристического размера  $s$  площадь капель упорядоченной фазы, статистическое распределение можно характеризовать нормализованным

математическим ожиданием, являющимся средней площадью  $\langle s \rangle$  капель:

$$\langle s \rangle = \int_0^{\infty} sh(s)ds / \int_0^{\infty} h(s)ds = \frac{3kT}{\Delta u_0}. \quad (2)$$

Соотношение между линейным средним размером (диаметром  $\langle d \rangle$ ) и средней площадью  $\langle s \rangle$  капли определяется геометрически:

$$\langle d \rangle = 2(\langle s \rangle/\pi)^{1/2}. \quad (3)$$

Средний диаметр холестерических капель, вычисленный с использованием уравнений (2) и (3), в зависимости от времени  $t$  с момента начала охлаждения приведен на рис. 3. На зависимости можно выделить две основные стадии кинетики роста диаметра капель. На первой стадии ( $300 < t < 600$  с) происходят образование и быстрый рост размеров капель, а на второй ( $1100 < t < 1800$  с), как следует из микроскопических измерений, увеличе-

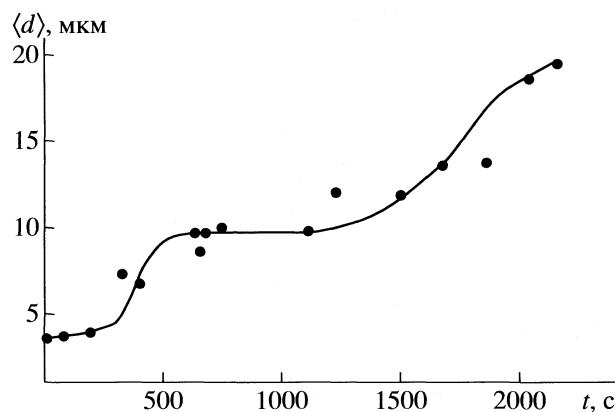


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра холестериче-ских капель от времени с момента начала охлаждения расплава ЖК-полимера.

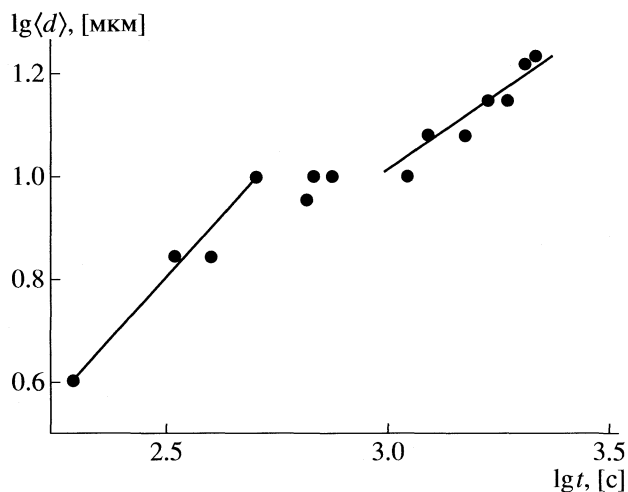


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра холестериче-ских капель от времени в логарифмических координатах.

ние размера капель происходит за счет их слияния (коалесценции). Область времен от 600 до 1100 с, проявляющаяся в виде плато, является переходной между двумя стадиями, а область  $t < 300$  с характеризуется неустановившейся кинетикой роста.

Для аналитического описания установившихся стадий кинетики роста холестерической фазы использовали универсальный закон роста кластеров в виде [10, 11]

$$\langle d \rangle = ct^n. \quad (4)$$

Для определения показателя степени  $n$  зависимость, приведенную на рис. 3, строили в логарифмических координатах (см. рис. 4). Значения  $n$ , полученные путем линейной интерполяции, позволили установить, что первая стадия кинетики роста размеров упорядоченной фазы описывается линейной зависимостью от времени ( $n = 0.84 \pm 0.22$ ), а вторая – зависимостью, пропорциональной  $t^{1/2}$  ( $n = 0.60 \pm 0.15$ ).

Полученные результаты согласуются с литературными данными. Две установившиеся стадии кинетики роста упорядоченной фазы были обнаружены также при экспериментальном исследовании низкомолекулярных ЖК-соединений [3, 4]. Однако время начала и продолжительность обеих стадий были существенно меньше, чем для исследованного нами ЖК-полимера. Это свидетельствует как о значительно меньшей подвижности макромолекул по сравнению с молекулами низкомолекулярных веществ в процессе фазового перехода, так и обусловленной склонностью полимера (вследствие полидисперсности) сохранять бифазную область в процессе фазового превращения [12]. Согласно теоретическим данным [10, 11], зависимость  $\langle d \rangle \sim t^n$ , где  $n$  лежит в пределах от 1/2 до 1, характеризует диффузионный механизм роста кластеров.

Таким образом, кинетика роста холестерической фазы из расплава ЖК-полимера подчиняется общим закономерностям, характерным для низкомолекулярных ЖК-соединений, однако высокая вязкость полимерного расплава и, вследствие этого, низкая подвижность макромолекул в сочетании с полидисперсной природой полимера приводят к значительно большим временам фазового превращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-08-00195).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang X.-J., Zhou Q.-F. Liquid Crystalline Polymers. L.: Imperial College Press, 2004.
2. Diekmann K., Schumacher M., Stegemeyer H. // Liq. Cryst. 1998. V. 25. № 3. P. 349.
3. Dierking I. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 45. P. 10 642.
4. Насонов А.Г., Бронников С.В., Диркинг И. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 427.
5. Зуев В.В., Денисов И.Г., Скороходов С.С. // Высокомолекуляр. соединения. 1992. Т. 34Б. № 3. С. 47.
6. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 20. P. 8697.
7. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 49. P. 13 575.
8. Бронников С.В., Зайцев Б.А., Суханова Т.Е. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 4. С. 617.
9. Бронников С.В., Демьянцева Е.Ю. // Там же. 2005. Т. 78. № 3. С. 498.
10. Kandel D. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 21. P. 4238.
11. Madras G., McCoy B.J. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 17. P. 8042.
12. Blumstein R.B., Stickles E.M., Blumstein A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1982. V. 82. P. 205.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.3:[547.718:678.746]

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА  
И ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР ДО 350 К**

© 2009 г. Н. Н. Смирнова\*, Т. Г. Кулагина\*, Т. А. Быкова\*, В. Н. Кижняев\*\*, Т. Л. Петрова\*\*

\*Научно-исследовательский институт химии ГОУ ВПО

“Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского”

E-mail: smirnova@ichem.unn.ru

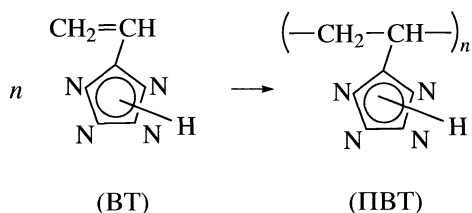
\*\*Иркутский государственный университет

E-mail: kizhnyayev@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 19.10.2007 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкости 5-винилтетразола и поли-5-винилтетразола в области 6–(350–370) К с погрешностью ~ 0.2%. По полученным данным рассчитаны их термодинамические функции  $C_p^\circ$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  для области от  $T \rightarrow 0$  до 350–370 К. В калориметре с изотермической оболочкой и статической бомбой измерена энергия сгорания 5-винилтетразола и поли-5-винилтетразола. Вычислены стандартные значения энтальпии сгорания  $\Delta_c H^\circ$  и термодинамические характеристики образования  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$  при 298.15 К и  $p = 0.1$  МПа. Результаты использованы для расчета термодинамических характеристик полимеризации 5-винилтетразола в области от  $T \rightarrow 0$  до 350 К.

Одна из причин интереса к винилтетразолам – возможность получения путем их полимеризации перспективных полимерных материалов. Поливинилтетразолы обладают высокой энергоемкостью и привлекают внимание как композиты реактивных топлив, порохов и взрывчатых композиций [1, 2]. К настоящему времени опубликован ряд научных статей обзорного характера, посвященных синтезу и свойствам винилтетразолов, включая их полимеризационную активность [3–6]. Многообразие структурных вариаций винильных производных тетразола (например, 2-метил-5-винилтетразола) дает возможность проанализировать влияние строения и числа атомов азота в цикле (винилимидазол) на полимеризационную активность виниловых тетразолов (ВТ). В данной работе исследованы термодинамические свойства таких соединений, их полимеров и характеристики процесса полимеризации, которые до настоящего времени не изучались.



Цель работы – калориметрическое изучение термодинамических свойств ВТ и ПВТ (температурной зависимости теплоемкости в области 6–350 К, энергии сгорания), расчет по полученным данным стандартных термодинамических функ-

ций ВТ и ПВТ для области 0–350 К и стандартных термодинамических характеристик их образования при 298.15 К; вычисление термодинамических характеристик полимеризации ВТ в массе для области 0–350 К.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В работе использовали коммерческий мономер ВТ производства СКТБ “Технолог” (Санкт-Петербург), очищенный двукратной перекристаллизацией из хлороформа и высушенный в вакууме до постоянной массы. Элементный и спектральный анализы ВТ соответствовали справочным данным для индивидуального соединения [7]:  $T_{пл}^\circ = 400$  К; найдено (мас. %): С 37.21, Н 4.50, N 58.29; вычислено для  $C_3H_4N_4$ : С 37.30, Н 4.40, N 58.30. ПВТ ( $M_w = 4.5 \times 10^5$ ) получали радикальной полимеризацией ВТ в ацетонитриле под действием инициатора – динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) – при 333 К ампульным методом в среде инертного газа.

Спектры ЯМР ВТ и ПВТ регистрировали на спектрометре Varian VXR-500S с рабочей частотой 500 МГц для ядер  $^1H$  и 126 МГц для ядер  $^{13}C$  в ацетоне- $d_6$  и ДМСО- $d_6$ . Элементный анализ проводили на СНН-анализаторе FLASH EA 1112 Series. Молекулярную массу ПВТ определяли методом малоуглового рассеяния света на лазерном фотометре ФСР (Россия).

Для изучения теплоемкости ( $C_p^\circ$ ) ВТ и ПВТ в области 6–350 К использовали полностью автоматизированный вакуумный калориметр марки БКТ-3. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [8, 9]. Здесь отметим лишь, что калориметр позволяет получать значения  $C_p^\circ$  веществ в твердом и жидком состояниях с погрешностью 1.5–2% при гелиевых температурах, 0.5% в интервале 10–40 К и 0.2% в области 40–350 К.

Энергию сгорания ВТ и ПВТ измеряли в калориметре марки В-08 со статической бомбой и изотермической оболочкой, усовершенствованном в НИИ химии Нижегородского государственного университета. Усовершенствования, приведшие к значительному повышению точности измерений, описаны в работе [10]. Давление кислорода в калориметрической бомбе составляло  $\sim 3 \times 10^3$  кПа. Используемый в опытах кислород, по данным хроматографического анализа, содержал в качестве примесей (мол. %): азот (0.8), монооксид и диоксид углерода (0.002) и углеводороды (0.001). Газообразные продукты сгорания анализировали на содержание  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Погрешность определения  $\text{CO}_2$  – 0.04 мас. %, монооксид углерода не обнаружен ни в одном из опытов (чувствительность анализа на  $\text{CO}$  составляет 6 мг). Энергетический эквивалент калориметра  $W = 75998 \pm 54$  Дж/Ом (средний результат 10 опытов с удвоенной среднеквадратичной ошибкой) получен по данным опытов по сжиганию бензойной кислоты марки К-1 ( $\Delta_c U = -26454.4$  Дж/г). Определение  $W$  проводили перед началом сжигания каждого образца. Отметим также, что при проверке калориметра по сжиганию эталонной янтарной кислоты в кристаллическом состоянии, приготовленной в НИИМетрологии им. Д.И. Менделеева (Санкт-Петербург), получили значение стандартной энтальпии сгорания ( $\Delta_c H^\circ = -1492.1 \pm 0.3$  кДж/моль), совпадающее с паспортным с погрешностью 0.017%. В опытах по сжиганию ВТ и ПВТ использовали полиэтилен.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Теплоемкости образцов ВТ и ПВТ изучали в интервале от 6 до 350–370 К. Массы образцов ВТ и ПВТ, помещенных в калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра, составили  $4.325 \times 10^{-4}$  и  $3.309 \times 10^{-4}$  кг соответственно. В восьми сериях измерений получено 170 экспериментальных значений  $C_p^\circ$  для ВТ, для ПВТ в пяти сериях получено 150 точек  $C_p^\circ$ . Сглаживание точек  $C_p^\circ$  проводили методом наименьших квадратов с помощью степенных и полулогарифмических полиномов. Среднеквадратичное отклоне-

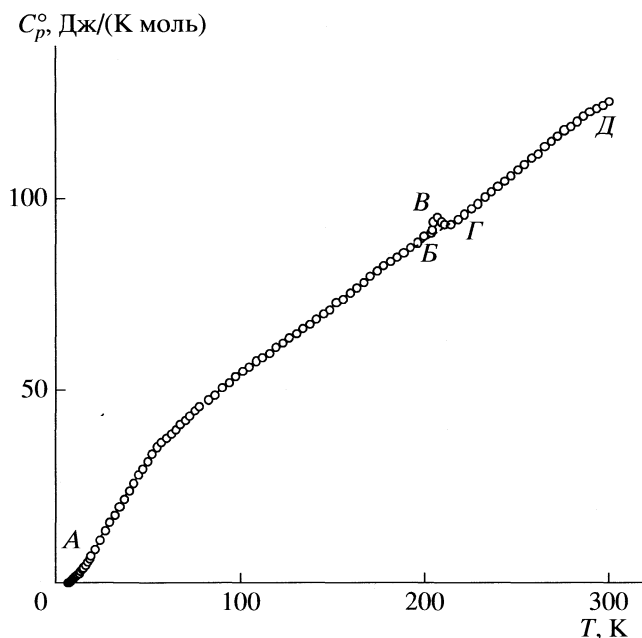


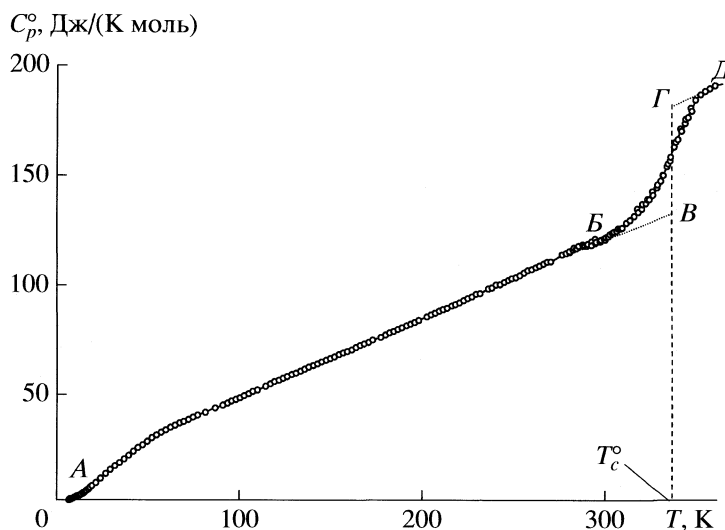
Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического 5-винилтетразола.

ние экспериментальных значений  $C_p^\circ$  от соответствующих усредняющих кривых  $C_p^\circ = f(T)$  не превышало 0.4% в интервале 6–80 К, 0.25% – в области 80–250 К, 0.05% – в области 250–350 К.

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости теплоемкости ВТ и ПВТ: экспериментальные точки  $C_p^\circ$  и сглаженные кривые  $C_p^\circ = f(T)$  для области от  $T \rightarrow 0$  до (350–370) К. В табл. 1 и 2 приведены типичные данные опытов по сжиганию ВТ и ПВТ. Во всех опытах сгорание основного и вспомогательных веществ было полным. При расчете  $\Delta_c U$  вносили обычные термохимические поправки: на сгорание полиэтилена (энергия сгорания полиэтилена определена ранее в 10 опытах и среднее значение составило  $\Delta_c U = -46320 \pm 2$  Дж/г), хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, образование раствора  $\text{HNO}_3$ . Средние значения  $\Delta_c U$  и  $\Delta_c H^\circ$  указаны с удвоенной среднеквадратичной ошибкой, вычисленной по формуле  $\delta = 2(\sum x^2/n(n-1))^{1/2}$ . Здесь  $x$  – отклонение каждого значения от среднего, а  $n$  – число опытов. По среднему значению  $\Delta_c U$  вычислили  $\Delta_c H^\circ$  с использованием поправки Уошборна [10] для исследуемых веществ при стандартном давлении.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Теплоемкость.* В изученной области температуры ВТ существует в кристаллическом состоянии (кривая АБВГД, рис. 1). Видно, что теплоемкость кристаллического ВТ в начале плавно уве-



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости поли-5-винилтетразола: *АВ* – стеклообразного, *ГД* – высокоэластического, *ВГ* – увеличение теплоемкости при расстекловании,  $T_c^\circ$  – температура стеклования.

личивается с ростом температуры (участок кривой *АВ*), а далее в интервале 195–215 К наблюдается аномальное изменение теплоемкости (участок кривой *ВВГ*), возможно, связанное с изменением внутримолекулярных взаимодействий в винилтетразолах [5]. За температуру аномалии приняли  $T_{tr}^\circ = 207 \pm 1$  К, соответствующую максимальному значению теплоемкости при этой температуре  $C_p^\circ = 95.74$  Дж/(К моль). Энтальпию  $\Delta_{tr}H^\circ = 20$  Дж/моль и энтропию  $\Delta_{tr}S^\circ = 0.1$  Дж/(К

моль) вычислили графически по зависимостям  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  соответственно.

В изученной области температуры ПВТ существует в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Увеличение  $C_p^\circ$  ПВТ в интервале 310–360 К (участок кривой *БД*, рис. 2) связано с расстеклованием ПВТ. Температура стеклования ( $T_c^\circ$ ) определена по методу Алфорда и Дола [11]. Погрешность определения  $T_c^\circ = 345$  К этим мето-

**Таблица 1.** Данные опытов № 1–№ 6 по определению энергии сгорания 5-винилтетразола  $C_3H_4N_4$  ( $M = 96.09$  г/моль, 298.15 К)

Величина	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
$m_{в-ва}$ , Г	0.1439	0.1487	0.1571	0.1122	0.0913	0.1725
$m_{п.э.}$ , Г	0.3176	0.3253	0.2594	0.3237	0.2842	0.2950
$m_{х.н.}$ , Г	0.0026	0.0027	0.0025	0.0023	0.0028	0.0027
$\Delta R + \Delta(\Delta R)$ , Ом	0.238843	0.244955	0.204088	0.233047	0.202702	0.233440
$-\Delta_c U'$ , Дж	18151.6	18616.1	15510.3	17711.1	15404.9	17741.0
$-\Delta_c U_{п.э.}$ , Дж	14848.2	15205.9	12125.2	15131.0	17711.1	17741.0
$-\Delta_c U_{х.н.}$ , Дж	43.51	46.02	42.68	38.49	47.70	45.19
$-\Delta_f U(HNO_3)$ , Дж	34.06	31.17	40.58	28.87	25.52	39.33
$(m_{CO_2}^a / m_{CO_2}^b) \times 100\%$	99.99	–	100.7	–	–	100.3
$-\Delta_c U$ , Дж/г	22417.2	22414.2	22430.8	22435.2	22421.3	22416.2

Обозначения:  $m$ ,  $m_{п.э.}$ ,  $m_{х.н.}$  – массы навесок ВТ, полиэтилена, хлопчатобумажной нити;  $\Delta R + \Delta(\Delta R)$  – подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен;  $\Delta_c U'$  – общее количество энергии, выделяющееся при сжигании вещества в калориметрической бомбе;  $-\Delta_c U_{п.э.}$ ,  $-\Delta_c U_{х.н.}$ ,  $-\Delta_f U(HNO_3)$  – количество энергии, выделившейся в опытах при сгорании полиэтилена и хлопчатобумажной нити, используемой при поджигании вещества, и образовании раствора азотной кислоты,  $(m_{CO_2}^a / m_{CO_2}^b)$  – отношение массы  $CO_2$ , найденной в опыте, к теоретическому значению.

**Таблица 2.** Данные опытов по определению энергии сгорания поли-5-винилтетразола  $[-C_3H_4N_4-]_n$ ; ( $M$  повторяющегося звена 96.09 г/моль, 298.15 К)

Величина	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
$m_{в-ва}$ , Г	0.5970	0.3134	0.3106	0.4653	0.3908
$m_{п.э.}$ , Г	0.1801	0.1422	0.1645	0.1444	0.1455
$m_{х.н.}$ , Г	0.0027	0.0028	0.0027	0.0027	0.0026
$\Delta R + \Delta(\Delta R)$ , Ом	0.284625	0.190128	0.192036	0.224394	0.203402
$-\Delta_c U'$ , Дж	21630.9	13597.6	14594.2	17053.6	15481.2
$-\Delta_c U_{п.э.}$ , Дж	8360.5	6601.5	7636.1	6703.2	6754.2
$-\Delta_c U_{х.н.}$ , Дж	45.19	46.86	45.19	45.19	43.51
$-\Delta_f U(HNO_3)$ , Дж	93.72	48.95	45.19	45.19	64.01
$(m_{CO_2}^a / m_{CO_2}^b) \times 100\%$	99.35	–	99.30	–	99.40
$-\Delta_c U$ , Дж/г	21995.8	22018.8	22040.8	22015.3	22056.0

Обозначения см. табл. 1.

дом обычно не превышает  $\pm 1.0$  К. Увеличение теплоемкости  $\Delta C_p^\circ$  при расстекловании ПВТ найдено графически (рис. 2). Расчет конфигурационной энтропии  $S_{conf}^\circ = 11.4$  Дж/(К моль) стеклообразного ПВТ выполнен по формуле [11]:

$$S_{conf}^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln(T_c^\circ/T_2^\circ), \quad (1)$$

где  $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ) = 44.8$  Дж/(К моль) (пунктир ВГ, рис. 2), соотношение  $T_c^\circ/T_2^\circ = 1.29 \pm 0.14$  [12]. Конфигурационную энтропию  $S_{conf}^\circ$  стеклообразного ПВТ приняли равной нулевой энтропии полимера  $S^\circ(0)$  [13, 14]. Это дает возможность вычислить абсолютное значение энтропии аморфного полимера и использовать ее в расчете термодинамических функций. В остальном температурные зависимости  $C_p^\circ$  изученных ВТ и ПВТ не имеют каких-либо особенностей: их теплоемкости плавно увеличиваются с ростом температуры.

Представлялось интересным получить значения фрактальной размерности  $D$  [15] для изученных ВТ и ПВТ. Значение  $D$  позволяет судить о характере гетеродинамичности твердых тел. Согласно [16], величину  $D$  можно получить из графика зависимости  $\ln C_V$  от  $\ln T$  и уравнения

$$\ln C_V = \ln A + D \ln(T/\Theta_{max}). \quad (2)$$

Для конкретного твердого тела  $A = 3D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1)$  – постоянная величина. Можно без заметной погрешности допустить, что для ВТ и ПВТ при  $T < 30$  К значение  $C_p^\circ = C_V$  [17], и тогда, используя соответствующие экспериментальные данные о теплоемкости, мы получили в интервале 25–50 К для ВТ и ПВТ соответственно

$D = 1.5$  и  $1.4$ . Известно [18], что для цепной, слоистой и пространственной структур  $D = 1, 2$  и  $3$ . Таким образом, можно предположить, что структура ВТ и ПВТ слоисто-цепная.

*Термодинамические функции.* Для расчета термодинамических функций (табл. 3 и 4) температурные зависимости  $C_p^\circ$  экстраполировали от  $T = 6$  до  $T \rightarrow 0$  К по функции теплоемкости Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \quad (3)$$

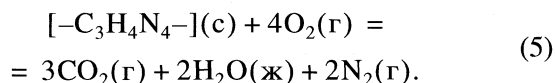
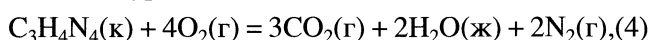
где  $D$  – символ функции теплоемкости Дебая,  $n = 6$ ,  $\Theta_D = 124.8$  К для ВТ;  $n = 1$  и  $\Theta_D = 63.76$  К – для ПВТ – специально подобранные параметры. Уравнение (3) описывает экспериментальные значения  $C_p^\circ$  в интервале 6–11 К с погрешностью  $\sim 1.2\%$ . Принимали, что при  $T < 6$  К уравнение (3) воспроизводит значения  $C_p^\circ$  приблизительно с той же погрешностью. Энтальпию и энтропию вычисляли численным интегрированием по кривым  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$ , функцию Гиббса – по энтальпии и энтропии при соответствующих температурах. Методика расчета функций описана, например, в [19]. Полагаем, что погрешность вычисленных значений функций составляет от 2 до 1% при  $T < 30$  К, 0.5% – в интервале 30–80 К, 0.3% в интервале 80–350 К.

*Энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования.* По средним значениям  $\Delta_c U$  для ВТ и ПВТ ( $-2154.6 \pm 1.2$  и  $-2115.4 \pm 2.0$  кДж/моль соответственно) вычислили  $\Delta_c U^\circ$  ( $-2152.7 \pm 1.2$  для ВТ и  $-2115.4 \pm 2.0$  кДж/моль для ПВТ) и  $\Delta_c H^\circ$  (табл. 5) при стандартном давлении. Методики расчета  $\Delta_c U$  и  $\Delta_c U^\circ$  аналогичны опубли-

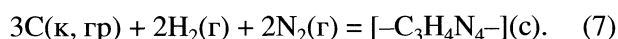
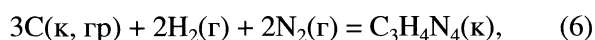
Таблица 3. Термодинамические функции 5-винилтетразола ( $p = 0.1$  МПа)

$T, K$	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
5	0.250	0.0003	0.0834	0.00010
10	1.836	0.0049	0.6569	0.00167
15	4.205	0.0198	1.828	0.00766
20	7.973	0.0497	3.526	0.02081
25	12.18	0.1001	5.755	0.04377
30	16.16	0.1711	8.332	0.07889
40	23.92	0.3714	14.04	0.1904
50	31.25	0.6481	20.19	0.3613
60	37.03	0.9911	26.43	0.5945
80	45.87	1.821	38.30	1.243
100	55.56	2.832	49.55	2.122
150	72.25	6.019	75.16	5.254
200	90.81	10.09	98.47	9.601
250	107.4	15.02	120.4	15.08
298.15	124.9	20.64	140.9	21.37
300	125.3	20.87	141.7	21.63
350	143.8	23.76	163.0	33.29

ликованным в [10]. Сгорание ВТ и ПВТ соответствовало уравнениям:



В круглых скобках приведены физические состояния реагентов: к – кристаллический, с – стеклообразный, г – газообразный, ж – жидкий. В табл. 5 приведены также энтальпия, энтропия и функция Гиббса образования ВТ и ПВТ. При расчете  $\Delta_f H^\circ$  использовали стандартные энтальпии образования жидкой воды, газообразного диоксида углерода, приведенные в работе [20]. Энтропию образования рассчитали по данным об энтропии ВТ и ПВТ (табл. 3 и 4) и данным [21] об энтропиях газообразных водорода и азота, кристаллического углерода в форме графита. Функцию Гиббса образования вычислили по значениям  $\Delta_f H^\circ$  и  $\Delta_f S^\circ$ . Значения всех величин относятся к процессам:



*Термодинамические параметры полимеризации.* В табл. 6 приведены термодинамические параметры полимеризации ВТ. Энтальпии полимеризации  $\Delta_{\text{пол}} H^\circ$  вычислили по энтальпиям образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) ВТ и ПВТ (табл. 5) при  $T = 298.15$  К и стандартном давлении, для ряда других температур – по формуле Кирхгоффа [13]. Энтропии

полимеризации ( $\Delta_{\text{пол}} S^\circ$ ) рассчитали по абсолютным энтропиям ВТ (табл. 3) и ПВТ (табл. 4); функцию Гиббса полимеризации – по значениям  $\Delta_{\text{пол}} H^\circ$  и  $\Delta_{\text{пол}} S^\circ$  при соответствующих температурах. Погрешности приведенных в табл. 6 значений составляют 1–2,  $\leq 1\%$  и  $\sim 2\%$  для  $\Delta_{\text{пол}} H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{пол}} S^\circ$  и  $\Delta_{\text{пол}} G^\circ$ . Энтальпия полимеризации отрицательна, энтропия полимеризации принимает как положительные, так и отрицательные значения. Анализ полученных результатов показывает, что равновесие процесса полимеризации ВТ  $\rightarrow$  ПВТ в массе практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера во всей исследованной области температур:  $\Delta_{\text{пол}} G^\circ < 0$ , и образующийся полимер термодинамически стабилен в отношении деполимеризации в исходный мономер [13, 22].

Представлялось интересным сравнить термодинамические характеристики полимеризации ВТ и стирола, являющихся виниловыми мономерами соответственно тетразольным и бензольным циклами, которые полимеризуются с раскрытием двойной связи винилового радикала. Различие энтальпий их полимеризации в основном должно быть обусловлено различием энергий сопряжения винильного радикала с тетразольным и бензольным циклами мономеров, тогда как сопряжение в полимерах отсутствует. При  $T = 100$  К оба мономера находятся в одинаковых физических состояниях. Сравнивая энтальпии полимеризации стирола в атактический полистирол ( $\Delta_{\text{пол}} H^\circ = -51$  кДж/моль [23]) и ВТ в ПВТ, отметим, что  $\Delta_{\text{пол}} H^\circ$  ВТ на 16 кДж/моль (см. табл. 6) больше, т.е. энергия сопря-

**Таблица 4.** Термодинамические функции поли-5-винилтетразола ( $p = 0.1$  МПа)

$T, K$	$C_p^\circ, Дж/(K \text{ моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), кДж/моль$	$S^\circ(T), Дж/(K \text{ моль})$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], кДж/моль$
Стеклообразное состояние				
0	0	0	11.4	0
5	0.311	0.0004	11.5	0.057
10	1.979	0.0056	12.2	0.116
15	4.058	0.0203	13.3	0.179
20	7.533	0.0488	14.9	0.250
25	11.09	0.1048	17.1	0.335
30	14.65	0.1609	19.4	0.421
40	21.26	0.3403	24.5	0.640
50	27.44	0.5848	29.9	0.912
60	32.61	0.8851	35.4	1.24
80	40.03	1.616	45.9	2.05
100	46.95	2.485	55.4	3.07
150	64.98	5.286	78.0	6.41
200	82.66	8.973	99.1	10.8
250	101.6	13.58	119.0	16.3
298.15	119.6	18.91	139.2	22.5
345	137.8	24.92	158.0	29.5
Высокоэластичное состояние				
345	182.6	24.92	158.0	29.5
350	186.2	25.84	160.1	30.3
370	192.9	29.6	171.1	33.6

**Таблица 5.** Энтальпия сгорания ( $\Delta_c H^\circ$ ) и термодинамические параметры образования ( $\Delta_f H^\circ$  и  $\Delta_f G^\circ$  – в кДж/моль,  $\Delta_f S^\circ$  – в Дж/(К моль)) кристаллического 5-винилтетразола и стеклообразного поли-5-винилтетразола

Вещество	$-\Delta_c H^\circ$	$\Delta_f H^\circ$	$-\Delta_f S^\circ$	$\Delta_f G^\circ$
5-Винилтетразол	$2149.7 \pm 1.2$	$397.5 \pm 1.2$	$520.2 \pm 0.6$	$552.6 \pm 1.4$
Поли-5-винилтетразол	$2112.5 \pm 2.1$	$360.3 \pm 2.1$	$522.3 \pm 0.6$	$516.0 \pm 2.3$

жения тетразольного кольца с виниловым радикалом больше, чем бензольного. Различие энтропий полимеризации стирола ( $\Delta_{\text{пол}} S^\circ = -12$  Дж/(К моль) [23]) и ВТ (табл. 6) при  $T = 100$  К составляет 17 Дж/(К моль). Эти отличия могут быть обусловлены различной химической природой содержащегося в их молекулах цикла – бензольного и тетразольного. Однако вклад энтропийной составляющей в функцию Гиббса полимеризации незначителен, и различие между  $\Delta_{\text{пол}} G^\circ$  для ВТ и стирола обусловлено в основном различием их энтальпий полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-323630), Национального проекта “Образование” инновационной обра-

**Таблица 6.** Термодинамические характеристики полимеризации 5-винилтетразола ( $p = 0.1$  МПа)

$T, K$	$-\Delta_{\text{пол}} H^\circ, кДж/моль$	$\Delta_{\text{пол}} S^\circ, Дж/(K \text{ моль})$	$-\Delta_{\text{пол}} G^\circ, кДж/моль$
0	35	11	35
100	35	5	35
200	36	-1	36
298.15	37	-2	36
350*	37	9	40

\* Кристаллическое и высокоэластичное состояния, при других температурах – кристаллическое и стеклообразное.

зательной программы ННГУ и Программы федерального агентства по науке и инновациям РФ (гос. контракт № 02.513.11.3012).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finnegan W.G., Henry R.A.* Pat. 3004959 USA. 1961.
2. *Островский В.А., Колдобский Г.И.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. С. 84.
3. *Колдобский Г.И., Островский В.А.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 847.
4. *Ostrovskii V.A., Pevzner M.S., Kofman T.P. et al.* // Targets Heterocycl. Syst. Chem. Prop. 1999. V. 3. P. 467.
5. *Кижняев В.Н., Верещагин Л.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 159.
6. *Кижняев В.Н., Ратовский Г.В., Баженов Д.Н., Покатилов Ф.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 2005. Т. 47А. С. 1802.
7. *Кижняев В.Н., Верещагин Л.И.* Винилтетразолы. Иркутск: Изд. Иркутского ун-та, 2003. 104 с.
8. *Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
9. *Косов В.И., Мальшев В.М., Мильнер Г.А. и др.* // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 56.
10. *Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
11. *Alford S., Dole M.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4774.
12. *Adam G., Gibbs J.U.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 43. P. 139.
13. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н.* Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Н. Новгород: Изд. Нижегородского ун-та, 1999. 274 с.
14. *Лебедев Б.В., Рабинович И.Б.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 641.
15. *Якубов Т.С.* // Там же. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
16. *Изотов А.Д., Шебершинева О.В., Гавричев К.С.* Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
17. *Lebedev B.V., Kulagina T.G.* // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. С. 595.
18. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
19. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
20. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1972. Т. 2.
21. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1. Ч. 1.
22. *Савада Х.* Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979. 312 с.
23. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43Б. № 12. С. 2190.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 548.52.541.123.537.311.33

ФРАГМЕНТЫ КОГЕРЕНТНОЙ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ  
И КИНЕТИКА РОСТА УПРУГОНАПРЯЖЕННЫХ СЛОЕВ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $Cd_xHg_{1-x}Te$

© 2009 г. П. П. Москвин\*, Л. В. Рашковецкий\*\*, В. В. Ходаковский\*

\*Житомирский государственный технологический университет, Украина

E-mail: moskvin@us.ztu.edu.ua

\*\*Национальная академия наук Украины, Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева, Киев

Поступила в редакцию 01.11.2007 г.

Путем сопоставления результатов расчетов зависимости параметров слоев от условий роста, выполненных как с учетом механических напряжений в ростовой системе, так и без него, проанализировано влияние упругой компоненты энергии Гиббса смешения на процесс фазообразования в системе Cd–Hg–Te. Показано, что появление упругих напряжений между слоем и подложкой из исходных бинарных соединений отражается на незначительном уменьшении скорости роста и практически не влияет на состав растущего слоя. Установлено, что приближение когерентного сопряжения фаз с наличием в системе упругих деформаций, как и допущение о присутствии на межфазной границе фазового химического равновесия дают близкие результаты для процесса кристаллизации материала, и оба подхода вполне удовлетворительно описывают экспериментальные данные по осаждению слоев в различных температурно-временных условиях.

Слои твердых растворов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  толщиной в несколько микрометров широко используются в качестве активных сред приемников инфракрасного излучения. Эти материалы получают осаждением из собственного расплава на подложку из исходного двухкомпонентного соединения (чаще всего, теллурида кадмия). В работах [1, 2] нами получена термодинамическая информация, позволяющая с высокой достоверностью теоретически анализировать диаграмму состояния системы, а в [3, 4] в рамках модели диффузионно-ограниченной кристаллизации рассмотрено влияние кинетики протекания процесса роста на состав осаждаемых слоев. В соответствии с представлениями модели диффузионно-ограниченной кристаллизации, реализованной в [3, 4], на границе раздела фаз предполагалось наличие термодинамического равновесия. Это означало, что концентрации компонентов на растущей поверхности при формулировке краевой задачи диффузионного массопереноса починались уравнениями фазовых равновесий [1, 2]. В то же время для системы  $Cd_xHg_{1-x}Te$  характерно наличие, хотя и незначительного, различия в периодах кристаллических решеток исходных смешиваемых компонентов, т.е. CdTe и HgTe. Этот фактор при кристаллизации твердого раствора на подложку из исходного двухкомпонентного соединения ответствен за появление в системе полей упругих напряжений. Именно эта составляющая энергии Гиббса системы отвечает за образование дислокаций несоответствия в области границы подлож-

ка–слой, и, возможно, именно она управляет сложными диффузионными явлениями в твердой фазе, определяя резкость гетерограницы.

Таким образом, можно утверждать, что эпитаксиальная пленка осаждается упруго напряженной, и для описания такого кристаллизационного процесса необходимо учитывать присутствие в системе упругой составляющей энергии Гиббса смешения. Это означает, что при описании кинетики кристаллизации материала концентрации компонентов на межфазной границе напряженная твердая фаза – собственный расплав должны быть связаны уравнениями когерентной диаграммы состояния [5, 6], а не уравнениями, учитывающими только химические фазовые равновесия. Поэтому цель настоящей работы – анализ влияния смещения фазовых равновесий из-за отсутствия или неполной релаксации упругих напряжений на кинетику гетероэпитаксии твердых растворов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  на подложки из образующих двухкомпонентных соединений. Важным практическим применением поставленной задачи следует признать теоретическую оценку возможности управления состоянием напряженной гетерограницы за счет изменения распределения состава по толщине слоя при получении слоев в неизотермических условиях.

Уравнения фазовых равновесий между упруго напряженной твердой фазой и собственным расплавом для трехкомпонентных систем получены в работах [5, 6]. При их выводе полагалось, что термодинамические функции, описывающие со-

Упругие постоянные (ГПа) соединений CdTe и HgTe при различных температурах [7]

Соединение	$T, K$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$
CdTe	298	53.8	37.4	20.18
	77	56.2	39.4	20.61
HgTe	300	53.6	33.6	22.30
	77	58.7	40.5	21.10

стояние жидкой фазы, остаются такими же, как и при описании традиционных фазовых равновесий, тогда как расчет активностей компонентов в твердом состоянии производится с учетом наличия полей упругих напряжений, возникающих в тонком слое твердого раствора, когерентно сопряженном с массивной подложкой. Применительно к системе Cd–Hg–Te эти уравнения принимают вид:

$$\begin{aligned}
 & \Delta S_{CdTe}^F (T_{CdTe}^F - T) / RT + \\
 & + \Delta C_{Cd-Te}^F \left[ (T - T_{CdTe}^F) - T \ln \frac{T}{T_{CdTe}^F} \right] / RT + \\
 & + \ln \left( \frac{x_{Cd} x_{Te}}{x_{Cd}^S x_{Te}^S} \right) = \\
 & = \ln \gamma_{CdTe} x_{CdTe} + B [(1 - x_S)^2 - (1 - x)^2] / RT, \\
 & \Delta S_{HgTe}^F (T_{HgTe}^F - T) / RT + \\
 & + \Delta C_{Hg-Te}^F \left[ (T - T_{HgTe}^F) - T \ln \frac{T}{T_{HgTe}^F} \right] / RT + \\
 & + \ln \left( \frac{x_{Hg} x_{Te}}{x_{Hg}^S x_{Te}^S} \right) = \\
 & = \ln \gamma_{HgTe} x_{HgTe} + B [x_S^2 - x^2] / RT, \\
 & \Delta C_{A-Te}^F = C_A^L + C_{Te}^L - C_{ATe}, \\
 & RT \ln \gamma_j = \alpha^S (1 - x_j^S)^2, \quad x_{HgTe}^S + x_{CdTe}^S = 1, \\
 & A = Cd, Hg, \quad j = CdTe, HgTe,
 \end{aligned} \quad (1)$$

где  $T^F$  и  $\Delta S^F$  – температура и энтропия плавления соединения CdTe, HgTe. Индекс “St” относится к жидкой фазе стехиометрического состава,  $C_i$  – мольные теплоемкости исходных элементов в жидкой фазе и соединений ATe;  $\gamma_j$ ,  $\alpha^S$  – коэффициент активности компонента  $j$  и параметр взаимодействия в твердой фазе;  $x_j$  и  $x_S$  – состав твердого раствора и состав подложки;  $B$  – функция модулей упругости твердого раствора, зависящая от кристаллографической ориентации растущего слоя.

Известно [5, 6], что величина параметра  $B$  для кристаллографической ориентации слоя (111) несколько больше, чем для слоя, деформированного в плоскости (100). Учитывая, что на практике чаще осаждают слои, ориентированные в плоскости (111), и принимая во внимание, что вклад упругой энергии в общий энергетический баланс твердой фазы ожидается не очень значительным, представляется целесообразным последующие расчеты выполнять для рассматриваемой ориентации слоя. Тогда согласно данным [5, 6] для ориентации слоя в плоскости (111) кристалла, обладающего кубической симметрией, этот параметр является следующей комбинацией упругих констант:

$$B = \frac{N_A (da/dx)^2}{4} a \frac{6(c_{11} + 2c_{12})c_{44}}{(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})},$$

где  $a$  и  $c_{km}$  – период кристаллической решетки не напряженного твердого раствора и его модули упругости,  $N_A$  – число Авогадро.

Упругие константы, как и ПКР для текущего состава твердого раствора рассчитывали методом линейной интерполяции, используя в качестве входной информации данные о соответствующих свойствах исходных бинарных соединений. Необходимые для расчетов указанных параметров данные заимствованы из работы [7] и представлены в таблице.

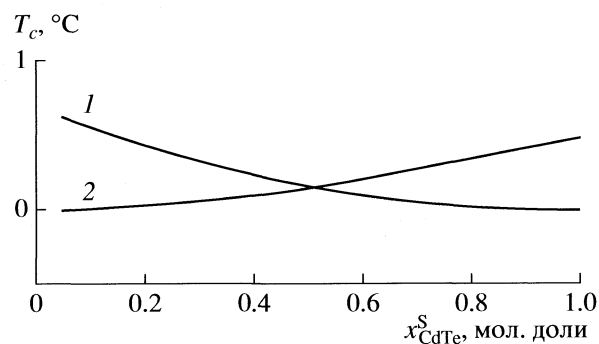
Как следует из таблицы, упругие постоянные соединений являются функцией температуры. Для учета этого фактора при отсутствии прямых экспериментальных данных об указанных параметрах при температурах фазообразования в системе их величины были скорректированы в сторону уменьшения на 10% относительно соответствующих величин при комнатной температуре. Такая коррекция соответствовала их температурному уменьшению до типичных температур проведения кристаллизационного процесса в системе. Термодинамические функции для расчетов параметров жидкой фазы в рамках модели полиассоциированных растворов заимствованы из наших работ [1, 2].

Смещение фазовых равновесий из-за наличия в многокомпонентной системе полей упругих напряжений принято характеризовать величиной контактного переохлаждения, которое определяется как разность между температурой ликвидуса и температурой фазового равновесия между напряженной твердой фазой и расплавом того же состава [5, 6]. Результаты расчета контактного переохлаждения при осаждении твердого раствора на подложках CdTe и HgTe с кристаллографической ориентацией (111), полученные при решении уравнений (1), иллюстрируются данными рис. 1. Как следует из рис. 1, величина контактного переохлаждения для типичных температур роста не

превышает 1 К. Такой результат не является неожиданным, учитывая отмеченные ранее свойства рассматриваемых твердых растворов. Действительно, прямые подсчеты упругой составляющей в уравнениях (1) показывают, что вклад внешних упругих напряжений в общую энергию твердой фазы составляет не более 10% по отношению к избыточной приведенной энергии смещения твердой фазы (параметр  $\alpha^S$ ). Последние данные относятся к росту слоя с ориентацией (111). Для кристаллизации твердого раствора на подложке с ориентацией (100) расчетная величина контактного переохлаждения оказывается еще меньше.

Появление упругой составляющей энергии смещения в системе приводит не только к изменению температуры фазовых равновесий, но и отражается в изменении состава растущей напряженной твердой фазы [6]. Последней эффект известен как эффект стабилизации состава твердого раствора. Расчеты по уравнениям когерентной диаграммы состояния (1) этого эффекта показали, что составы напряженной и равновесной твердой фазы отличаются лишь в третьем знаке после запятой, т.е. указанный эффект представляется также весьма незначительным. Таким образом, полученные расчетные данные позволяют утверждать, что механические напряжения в растущем твердом растворе должны влиять на небольшое уменьшение скорости роста слоев вследствие появления контактного переохлаждения при незначительном изменении состава растущего материала по отношению к составу, предсказываемому равновесной диаграммой. Такого рода различия в положении характеристических линий равновесия когерентной диаграммы состояния системы Cd–Hg–Te и равновесной должны быть учтены при анализе кинетики кристаллизации материала.

Для описания кинетики кристаллизации напряженного слоя трехкомпонентного твердого раствора необходимо решать систему дифференциальных уравнений диффузии. В качестве граничных условий для них вместо допущения о существовании на границе раздела фаз химического равновесия необходимо предположить наличие когерентного сопряжения растущего слоя и подложки. В такой ситуации концентрации компонентов на межфазной границе подчиняются уравнениям когерентной диаграммы состояния (1), тогда как уравнения сохранения вещества при кристаллизации остаются неизменными [5, 6, 8]. Таким образом, процесс роста когерентно сопряженного с массивной подложкой эпитаксиально-



**Рис. 1.** Контактное переохлаждение, инициированное упругими напряжениями при эпитаксии гетероструктур  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}-\text{CdTe}$  (1) и  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}-\text{HgTe}$  (2). Кристаллографическая ориентация подложек (111).

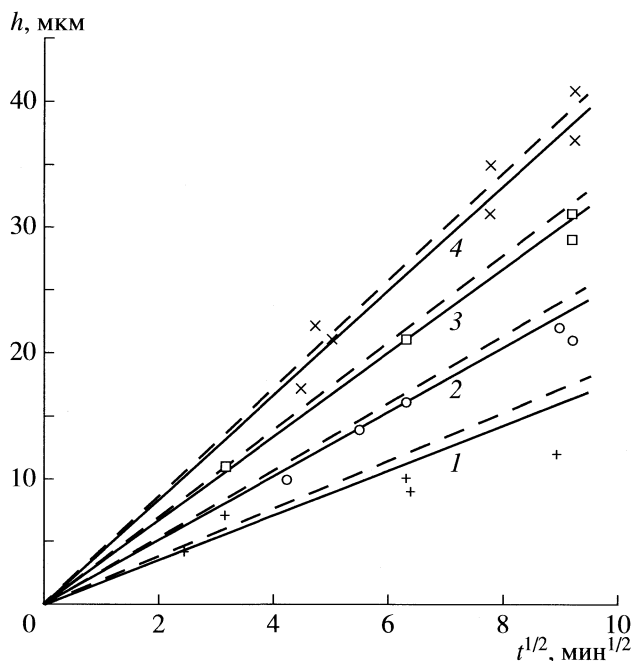
го слоя твердого раствора описывается следующими уравнениями:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} + \frac{c_S}{c} v \frac{\partial x_i}{\partial z}, \quad (2)$$

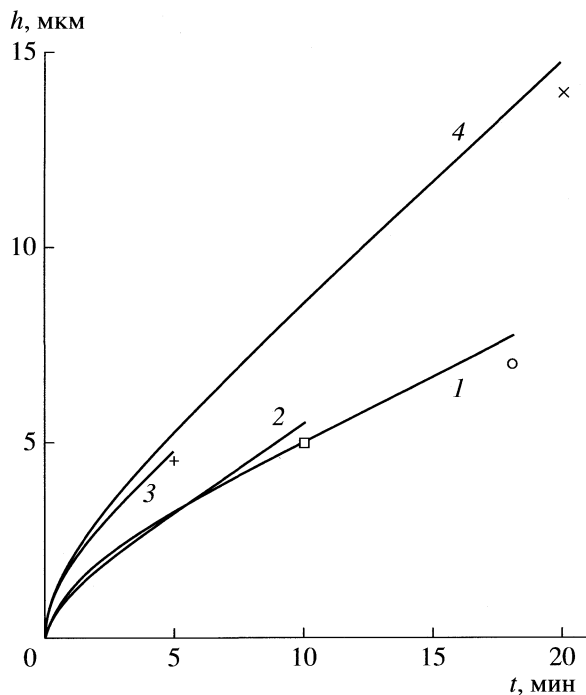
$$\frac{c_S}{c} v (x_{S,i}^0 - x_i^0) = D_i \frac{\partial x_i(0, t)}{\partial z},$$

где  $x_{S,i}^0$  и  $x_i^0$  — концентрации компонентов на межфазной границе со стороны твердой и жидкой фазы, соответствующие когерентной диаграмме состояния (1),  $D_i \partial x_i / \partial z$  — потоки компонентов в окрестности границы раздела к фронту кристаллизации,  $v(t)$  — скорость роста,  $c_S/c$  — отношение молярных плотностей твердой и жидкой фаз;  $i = \text{Cd}, \text{Hg}$  — при кристаллизации твердого раствора из жидкой фазы, обогащенной теллуром,  $z$  — координата, направленная в глубину расплава.

Сформулированная указанным образом краевая задача решалась численными методами как для изотермических условий роста, так и для осаждения слоев методом равномерного охлаждения насыщенного расплава и равномерного охлаждения заранее пересыщенного расплава (суперохлаждение). На рис. 2 представлены расчетные и экспериментальные результаты [9] по зависимости толщины слоя твердого раствора, осаждаемого на подложке CdTe(111), от времени изотермического роста для разных переохлаждений системы с учетом и без учета механических напряжений в растущем слое. Необходимые для расчетов парциальные коэффициенты диффузии полагались независимыми от температуры в рассматриваемом интервале и равными:  $D_{\text{Hg}} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D_{\text{Cd}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  [9]. Как следует из расчетов, упругие напряжения в системе и связанное с ними контактное переохлаждение уменьшают общее переохлаждение жидкой фазы и замедляют скорость кристаллизации материала, что отражается



**Рис. 2.** Зависимости толщины осажденного слоя от квадратного корня из времени изотермической кристаллизации твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  с  $x \approx 0.2$  без учета в системе механических напряжений (пунктир) и с их учетом (сплошные линии). Температура роста: 1 – 501, 2 – 503, 3 – 505, 4 – 507°C. Температура ликвидуса исходного раствора 513°C. Экспериментальные данные [9].



**Рис. 3.** Зависимости толщины слоев твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  с  $x \approx 0.8$  от времени роста. Температура ликвидуса расплава 462°C; начальная температура роста 455 (1), 456 (2), 452 (3) и 450°C (4);  $\Delta T = 7$  (1), 8 (2), 10 (3) и 12 К (4);  $v = 0.25$  (1), 0.54 (2), 0.56 (3) и 0.53 К/мин (4). Экспериментальные данные [10].

на уменьшении толщины выращенного слоя. Однако в целом влияние контактного переохлаждения на кристаллизационный процесс невелико, т.е. кинетические расчеты, выполненные с использованием в качестве граничных условий уравнений равновесной диаграммы состояния и когерентной, дают близкие результаты, и оба этих подхода вполне удовлетворительно описывают изотермическую кристаллизацию в системе.

Влияние механических напряжений должно наиболее явно проявляться при осаждении слоев переменного состава. Сегрегационные изменения состава слоя в такой ситуации связываются, в первую очередь, с понижением температуры в системе. Для количественного описания роста слоя при понижении температуры в системе диффузионная задача решалась при условии, когда на каждом итерационном шаге интегрирования температура процесса понижалась по линейному закону с заданной скоростью. В качестве выходной информации при таком моделировании служила скорость роста слоя, его состав и толщина в каждый момент времени процесса. Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов [10] по толщине слоев, осажденных методом суперохлаждения при различных переохлаждениях и скоростях понижения температуры представлены на рис. 3. Наблюдается вполне удовлетворительное соответствие расчетов эксперименту даже при таком достаточно сложном законе изменения температуры в системе. Полученный результат доказывает эффективность примененной модели диффузионно-ограниченного роста к описанию процесса кристаллизации твердого раствора, когда в качестве ее основы использованы предположения о возможности описания фазовых равновесий в системе моделью полиассоциативных растворов.

На рис. 4 совместно с экспериментальными данными представлены результаты моделирования толщины слоя твердого раствора, осажденного равномерным охлаждением переохлажденного на величину  $\Delta t$  расплава. Результаты представлены в зависимости от величины интервала охлаждения системы за весь кристаллизационный процесс [11]. При этом координатная ось интервала охлаждения может быть легко преобразована в координату времени эпитаксиальной кристаллизации с использованием данных о скорости охлаждения системы ( $t = \Delta T/v_{\text{охл}}$ ). Следовательно, анализируемые зависимости должны соответствовать теоретическим, вытекающим из модели диффузионно-ограниченной кристаллизации. Известно, что для роста слоя из охлаждаемого с постоянной скоростью переохлажденного раствора толщина слоя является функцией времени роста [12]:

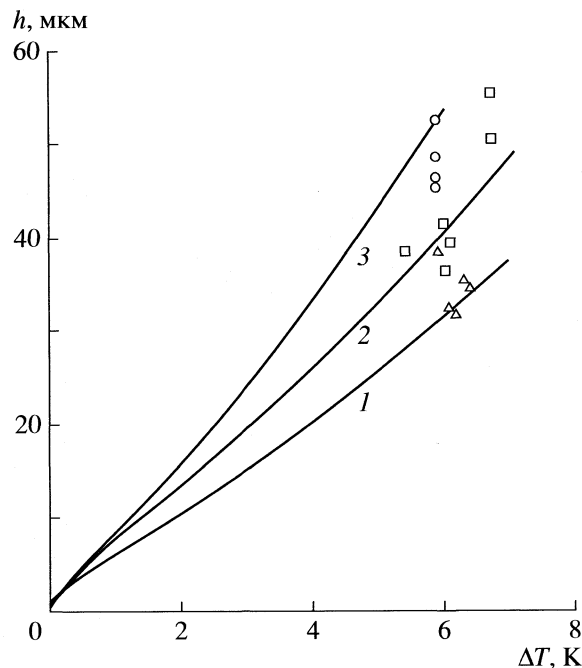
$$h(t) = K_1 t^{1/2} + K_2 t^{3/2},$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – постоянные, зависящие от наклонов линии ликвидуса, коэффициентов диффузии компонентов и величины начального переохлаждения системы.

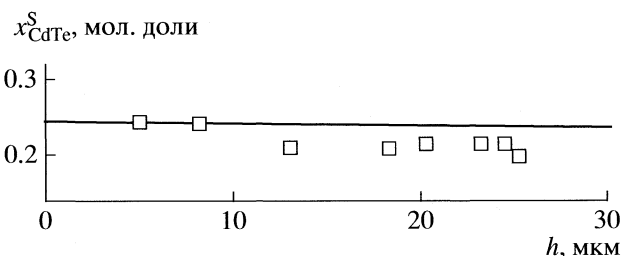
Теоретический анализ показал, что при малых временах роста толщина выращенного слоя увеличивается пропорционально квадратному корню из времени роста, тогда как по мере возрастания времени кристаллизации преобладающий вклад в толщину слоя начинает вносить вторая компонента представленной зависимости. Последнее означает, что при значительных временах роста толщина слоя оказывается пропорциональной времени в степени  $3/2$ . Именно такая тенденция в поведении расчетных зависимостей настоящей работы наблюдается на рис. 4. Действительно, при интервале охлаждения менее 0.5 К анализируемая зависимость, полученная численным интегрированием, близка к пропорциональной квадратному корню из времени, тогда как с возрастанием времени процесса она спрямляется, переходя в зависимость, пропорциональную времени с степени  $3/2$ . Принимая во внимание достаточно значительный разброс экспериментальных данных [11], соответствие расчетов эксперименту можно признать удовлетворительным. Отметим, что представленные на рис. 4 данные служат весомым доказательством наличия диффузионного ограничения на процесс роста слоя. Действительно, если бы такого ограничения не существовало, то за фиксированный интервал охлаждения при любой скорости охлаждения кристаллизовалось бы одно и то же количество вещества. Иными словами наличие зависимости толщины выросшего слоя от скорости охлаждения подтверждает диффузионный характер эпитаксиального процесса в системе.

На рис. 5 представлено распределение состава слоя по его толщине для твердого раствора выращенного при начальном переохлаждении 3 К и скорости охлаждения 0.25 К/мин. Наблюдается вполне удовлетворительное соответствие расчетов эксперименту [11] по величине градиента состава по толщине пленки.

Необходимо отметить, что для типичных условий роста эпитаксиальной пленки в рассматриваемой системе экспериментальные результаты как по зависимости толщины слоев от времени, так и по распределению состава по его толщине близки к линейным. Это означает, что в указанных температурных интервалах наклоны ликвидуса и солидуса системы могут быть с высокой степенью точности представлены прямыми линиями. Следовательно, и для этой системы полупроводниковых твердых растворов может быть применена линейная модель диффузионной кристаллизации, ранее разработанная для описания подобного процесса в системах твердых раство-



**Рис. 4.** Зависимости толщины слоя твердого раствора от общего понижения температуры системы при различных скоростях охлаждения: 1 – 0.25, 2 – 0.13, 3 – 0.05 К/мин. Начальная температура роста 552°C. Температура ликвидуса 554°C. Состав осаждаемого твердого раствора  $x_{\text{CdTe}}^S \approx 0.23$  мол. доли. Экспериментальные данные [11].



**Рис. 5.** Распределение состава твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  по толщине слоя, осажденного при начальной температуре роста 552°C, температура ликвидуса исходного раствора 555°C, скорость охлаждения  $v = 0.25$  К/мин. Экспериментальные данные [11].

ров  $\text{A}^3\text{B}^5$  [5, 6]. В то же время следует отметить, что количественное применение модели диффузионно-ограниченной кристаллизации с линейризованными ликвидусами и солидусами диаграммы состояния неизбежно приведет к математическим трудностям в расчетах характерных констант модели (например, парциальных наклонов ликвидуса  $\partial x_i / \partial T$ ). Предложенное в работе математическое обеспечение модели лишено подобных недостатков.

Таким образом, достигнутое хорошее соответствие расчетов кинетики роста твердых растворов  $Cd_xHg_{1-x}Te$  в различных температурно-временных режимах эксперименту подтверждает применимость модели диффузионно-ограниченной кристаллизации для описания процесса роста слоев. Решение кинетической задачи о кристаллизации твердого раствора с учетом механических напряжений в системе показывает, что упругая энергия в системе уменьшает в среднем на 10% скорость осаждения материала. При этом смещение состава упруго напряженного слоя относительно предсказываемого равновесной диаграммой состояния, незначительно и не превышает единиц относительных процентов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвин П.П., Рашковецкий Л.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1568.
2. Москвин П.П., Ходаковский В.В. // Матер. конф. "Фагран-2006". Воронеж. 2006. Т. 1. С. 380–383.
3. Москвин П.П., Ходаковский В.В. // Матер. 2-й Межд. науч.-техн. конф. "Сенсорна електроніка та мікросистемні технолог. (СЕМСТ-2)". Одесса, 2006. С. 122.
4. Москвин П.П., Ходаковский В.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 11. С. 2057.
5. Kuznetsov V.V., Moskvin P.P., Sorokin V.S. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 88. P. 241.
6. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991. 174 с.
7. Greenough R.D., Palmer S.B. // J. Phys. D6. 1973. P. 587.
8. Small M.B., Ghez R. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 8. P. 5322.
9. Москвин П.П., Ходаковский В.В., Рашковецкий Л.В. // Матер. конф. УНКФН-3. Одесса, 2007. С. 414.
10. Lusso A., Triboulet R. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 85. P. 503.
11. Mroczkowski J.A., Vydyanath H.R. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 3. P. 655.
12. Кейси Х., Панини М.Б. // Лазеры на гетероструктурах / Пер. с англ. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 364.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.72:542.61

### ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПИРРОТИНА С УЧАСТИЕМ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ

© 2009 г. Т. И. Маркович

*Российская академия наук, Сибирское отделение  
Институт геологии и минералогии, Новосибирск  
E-mail: mark@uiggm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 10.09.2007 г.

Исследованы кинетические закономерности окисления ионов двухвалентного железа молекулярным кислородом в процессе выщелачивания пирротина в сернокислых растворах с участием активатора – азотистой кислоты. Установлено, что окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  происходит лишь на втором медленном этапе процесса, после того, как степень вскрытия твердой фазы практически достигла 80% от максимальной для данных условий величины. Определен порядок реакции по серной кислоте ( $-1.1 \pm 0.1$ ), характерный для сульфатных сред. Существенное изменение значений эффективных энергий активации от  $7 \pm 5$  (при  $c_{H_2SO_4}^0 = 0.25$  моль/л) до  $31 \pm 5$  (при  $c_{H_2SO_4}^0 = 1.02$  моль/л) кДж/моль, возможно, обусловлено различным содержанием в системе твердой фазы пирротина в начале второй стадии выщелачивания. Предположено, что в присутствии твердой фазы сульфида окисление  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  протекает с существенно меньшими энергетическими затратами.

Окисление солей двухвалентного железа молекулярным кислородом в кислых средах является лимитирующим фактором многих природных процессов и гидрометаллургических технологий. Одним из способов увеличения скорости данной реакции в лабораторных и промышленных условиях является применение активаторов – различных соединений азота (оксидов, нитратов, нитритов и т.п.) [1–5]. Механизм катализа чрезвычайно сложен и в настоящее время детально не установлен. Во время окисления в системе существует в переменном количестве целый ряд соединений азота ( $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $HNO_2$ ,  $NO_2^-$ ,  $HNO_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO^+$ ,  $NO_2^+$ ) с различной каталитической активностью. Согласно многим экспериментальным исследованиям кинетически наиболее реакционно-способной формой является азотистая кислота и продукты ее диссоциации. В области низких концентраций ( $<0.1$  М) активирующее действие  $HNO_2$  превосходит каталитическую активность всех остальных кислородных соединений азота в несколько раз [2, 4, 5].

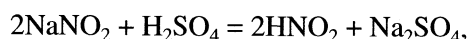
Другой подход в решении задачи ускорения окисления  $Fe^{2+}$  основывается на переходе от гомогенного механизма активации молекулярного  $O_2$  к гетерогенному, в котором используется способность ряда твердых веществ сорбировать растворенный кислород на активных центрах своей поверхности [6].

С этих позиций изучение поведения двухвалентного железа в системе  $Fe_{0.88}S + H_2O + H_2SO_4 + O_2 + HNO_2$  в процессе вскрытия твердой фазы сульфида, способной к хемосорбции растворенного кислорода представляло определенный интерес.

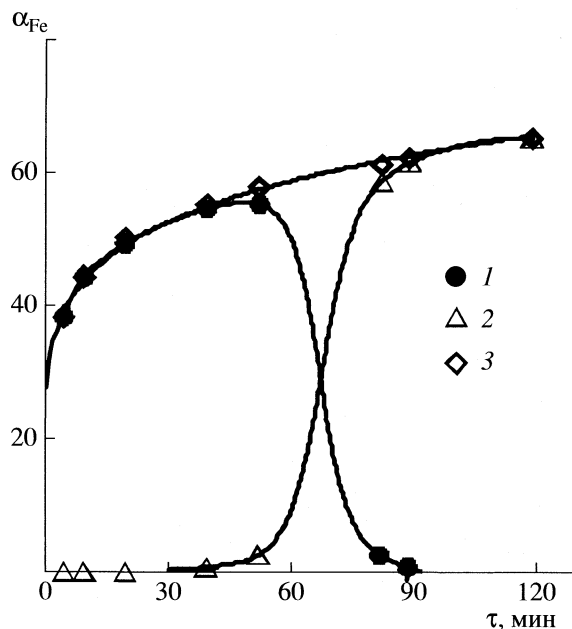
#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кинетических закономерностей окисления  $Fe^{2+}$  в сернокислых растворах, содержащих азотистую кислоту, проводили на дисперсных образцах селективного пирротинового концентрата Норильского месторождения, содержащего 93.2%  $Fe_{0.88}S$ , 1.5%  $CuFeS_2$ , 4.5%  $SiO_2$ . Навеску сульфида выщелачивали в термостатированных условиях при непрерывном перемешивании с верхним приводом в закрытом реакционном сосуде, снабженном пробоотборником с тонкопористым фильтром, дозатором раствора активатора, системой подачи и отвода газов, позволяющей обеспечить поступление кислорода в реакционную зону под давлением 1 атм.

Азотистую кислоту получали по обменной реакции:



дозируя раствор нитрита натрия непосредственно в реакционную пульпу через заданные промежутки времени. Режим подачи катализатора был разработан нами с учетом протекания параллельных



Кинетические кривые изменения степени извлечения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в раствор в процессе выщелачивания пирротина:  $T = 293 \text{ K}$ ;  $\omega = 168 \text{ c}^{-1}$ ;  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0.51 \text{ моль/л}$ ;  $c_{\text{HNO}_2} = 0.001 \text{ моль/л}$ ;  $p_{\text{O}_2} = 1.01 \times 10^5 \text{ Па}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$  (1);  $\text{Fe}^{3+}$  (2);  $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  (3).

процессов в окислительной системе и позволял поддерживать концентрацию азотистой кислоты максимально приближенной к заданной величине  $0.001 \text{ M}$ .

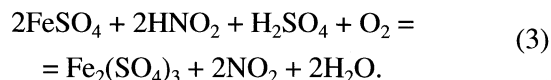
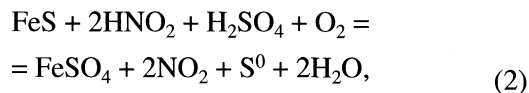
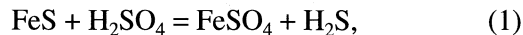
Условия эксперимента изменяли в следующих интервалах:  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0.25\text{--}1.02 \text{ M}$ ,  $T = 293\text{--}333 \text{ K}$ . Концентрация азотистой кислоты ( $0.001 \text{ M}$ ), угловая скорость вращения мешалки ( $168 \text{ c}^{-1}$ ), давление кислорода ( $1.01 \times 10^5 \text{ Па}$ ) поддерживались постоянными во всех опытах. Начальное соотношение  $\tau : \text{ж} = 1 : 100$  (2 г сульфида на 200 мл раствора).

Содержание ионов двух- и трехвалентного железа в жидкой фазе определяли комплексонометрическим титрованием [7]. Методы расчета основных параметров процесса (энергии активации, порядков реакции по реагентам) не отличались от общеизвестных [8].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В нашей предыдущей работе [9] показано, что выщелачивание пирротина в серно-азотистокислой среде включает два последовательных этапа: интенсивного (от 0 до 10 мин) и медленного (от 10 до 120 мин) растворения. Двухстадийный характер процесса, вероятно, обусловлен изменением

механизма выщелачивания от неокислительного с образованием сероводорода (что подтверждается отсутствием в растворе ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ) к окислительному режиму:



Снижение скорости процесса на второй стадии возможно обусловлено образованием пленки труднорастворимых соединений (оксидов железа, элементарной серы) на реакционной поверхности [9].

Эволюция содержания ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе в ходе вскрытия пирротина представлена на рисунке. Подобная форма кинетических кривых наблюдалась для всех экспериментальных условий. Следует отметить, что окисление двухвалентного железа происходит лишь на второй медленной стадии процесса, после того, как степень выщелачивания пирротина практически достигла 80% от максимальной для данных условий величины.

За фактор, характеризующий скорость перехода  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , принимали величину обратную времени, при котором концентрации окисленной и восстановленной форм железа достигали равной величины ( $\tau_p$ ) [8]. Определение параметров процесса (порядка реакции по серной кислоте и энергии активации) проводили с учетом изменения исходных условий эксперимента к началу второй стадии – уменьшения кислотности раствора и неравномерного возрастания концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Величины содержания серной кислоты в системе (при  $\tau = 10 \text{ мин}$ ) для каждого опыта рассчитывали по уравнению кинетики выщелачивания пирротина [9] (табл. 1). Представленные в ряде работ кинетические закономерности окисления двухвалентного железа молекулярным кислородом в сернокислых растворах [10, 11] (в том числе и с участием азотистой кислоты [2, 5], а также в присутствии твердой фазы – активированного угля [6]) позволили предположить, что в условиях наших экспериментов скорость исследуемой реакции также находится в линейной зависимости от начального содержания  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе.

Кинетическое уравнение окисления двухвалентного железа в данном случае приобретает следующий вид:

$$1/\tau_p = k c_{\text{Fe}^{2+}} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^n, \quad (4)$$

где  $c_{\text{Fe}^{2+}}$  и  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – концентрации ионов двухвалентного железа и серной кислоты соответствен-

**Таблица 1.** Влияние концентрации серной кислоты на скорость окисления ионов двухвалентного железа ( $c_{\text{HNO}_2} = 0.001$  моль/л,  $T = 293$  К,  $p_{\text{O}_2} = 1.01 \times 10^5$  Па)

$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$ , моль/л	$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , моль/л	$\alpha_{\text{Fe}}$ , %	$c_{\text{Fe}^{2+}}$ , моль/л	$\tau_p$ , мин	$1/\tau_p$ , мин <sup>-1</sup>
0.25	0.22	29	0.034	47	0.021
0.51	0.46	44	0.050	68	0.015
0.75	0.67	50	0.056	96	0.010
1.02	0.95	60	0.067	113	0.009

Обозначения:  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$  – исходная концентрация серной кислоты, моль/л;  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – концентрация серной кислоты в начале второй стадии выщелачивания ( $\tau = 10$  мин), моль/л;  $c_{\text{Fe}^{2+}}$  – концентрация ионов двухвалентного железа в начале второй стадии выщелачивания ( $\tau = 10$  мин), моль/л;  $\alpha_{\text{Fe}}$  – степень извлечения  $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  в раствор в начале второй стадии ( $\tau = 10$  мин), %.

**Таблица 2.** Влияние температуры на скорость окисления ионов двухвалентного железа ( $c_{\text{HNO}_2} = 0.001$  моль/л,  $p_{\text{O}_2} = 1.01 \times 10^5$  Па)

$T$ , К	$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , моль/л	$\tau_p$ , мин	$1/\tau_p$ , мин <sup>-1</sup>	$\alpha_{\text{Fe}}$	$c_{\text{Fe}^{2+}}$ , моль/л	$T : \text{ж}$
293	0.219	47	0.021	27	0.031	1.46 : 200
	0.940	113	0.009	70	0.080	0.60 : 200
303	0.207	28	0.036	38	0.043	1.24 : 200
	0.936	68	0.015	74	0.084	0.52 : 200
318	0.189	16	0.062	54	0.061	0.92 : 200
	0.929	36	0.028	80	0.091	0.40 : 200
333	0.171	10	0.010	70	0.079	0.60 : 200
	0.923	20	0.050	85	0.097	0.30 : 200

Примечание. В числителе  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0.25$  моль/л; в знаменателе  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 1.02$  моль/л.

но в начале второй стадии ( $\tau = 10$  мин), моль/л;  $k$  – экспериментальная константа.

Согласно экспериментальным результатам, представленным в табл. 1, повышение исходного содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе от 0.25 до 1.02 М замедляет окислительный процесс и увеличивает время достижения равных концентраций  $\tau_p$  в 2.4 раза. В логарифмических координатах полученная зависимость имеет следующий вид:

$$\lg(1/\tau_p) - \lg c_{\text{Fe}^{2+}} = -1.09 \lg c_{\text{H}_2\text{SO}_4} - 0.92. \quad (5)$$

Таким образом, порядок реакции по серной кислоте с учетом обсуждаемых выше поправок, равен  $-1.1 \pm 0.1$ . Полученная нами зависимость соответствует литературным данным [5, 10, 11], в которых убедительно показано, что в сульфатных средах рост концентрации кислоты тормозит, а в хлоридных – ускоряет окисление железа,

что обусловлено повышенной реакционной способностью комплексов  $\text{FeSO}_4^+$ .

Исследование влияния температуры на скорость перехода  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  проводили в двух режимах: при исходном содержании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равном 0.25 М и 1.02 М. Экспериментальные результаты представлены в табл. 2. Повышение  $T$  от 293 до 333 К ускоряет окислительный процесс и приводит к уменьшению времени достижения равных концентрации  $\tau_p$  в 4.7 и 5.6 раза при минимальной и максимальной кислотности раствора соответственно.

В координатах Аррениуса, полученные зависимости, описываются следующими уравнениями:

$$1/\tau_p = k_1 c_{\text{Fe}^{2+}}^{-1.1} c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \exp(-E_a/RT), \quad (6)$$

где  $E_a$  – энергия активации, кДж/моль;  $R$  – газовая постоянная, Дж/(моль К);  $T$  – температура, К;  $k_1 = k/\exp(-E/RT)$ ;

$$\ln(1/\tau_p) - \ln c_{\text{Fe}^{2+}} + 1.1 \ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = -801.8/T + 0.7 \quad (7)$$

при  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0.25 \text{ М}$ ,

$$\ln(1/\tau_p) - \ln c_{\text{Fe}^{2+}} + 1.1 \ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = -3679.0/T + 10.3 \quad (8)$$

при  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 1.02 \text{ М}$ .

Значения эффективных энергий активации исследуемого процесса, установленные таким образом, равны  $7 \pm 5$  (7) и  $31 \pm 5$  (8) кДж/моль.

Существенные отличия полученных величин  $E_a$  возможно обусловлены различным содержанием в системе твердой фазы пирротина в начале второй стадии процесса (табл. 2). Отношения  $t : \text{ж}$  при  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0.25 \text{ М}$  превышают соответствующие значения данного параметра при  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 1.02 \text{ М}$  в 2 раза.

Следует подчеркнуть, что в случае гомогенного окисления солей двухвалентного железа в аналогичных условиях эффективная энергия активации процесса имеет еще более высокое значение 59 кДж/моль [11].

Значительные изменения кинетических закономерностей перехода  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии в системе активированного угля фактически подтверждают возможность окисления ионов железа (II) молекулярным кислородом в сульфатных средах не только в растворе, но и на поверхности твердой фазы [5].

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что при низких степенях выщелачивания сульфида, т.е. при высоком соотношении  $t : \text{ж}$ , процесс окисления двухвалентного железа молекулярным кислородом в сернокислых растворах с участием азотистой кислоты протекает со значительно меньшими энергетическими затратами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зятковский В.М., Филиппов А.П., Белоусов В.М. и др. // Укр. хим. журн. 1977. № 9. С. 989.
2. Ottley C.J., Davison W., Edmunds W.M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 1819.
3. Baldwin S.A., VanWeert G. // Hydrometallurgy. 1996. V. 42. P. 209.
4. Филиппов А.П., Нестеров Ю.В., Смышляев В.Ю. и др. // Хим. технология. 2002. № 6. С. 30.
5. Шиврин Г.Н., Колмаков А.А., Поляков М.Л. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1980. № 6. С. 42.
6. Thomas G., Ingraham T.R. // Int. Symposium on Hydrometallurgy. Chicago. USA. АИММЕ. 1973. P. 67.
7. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюниш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 527 с.
8. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата: Наука, 1986. 272 с.
9. Маркович Т.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 541.
10. Сысоева В.В., Никишова Н.И. // Журн. прикл. химии. 1971. № 11. С. 2436.
11. Никишова Н.И., Ротинян А.Л., Сысоева В.В. // Там же. 1974. № 10. С. 2228.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 548.33:547.416

КИНЕТИКА ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\alpha$ -МОДИФИКАЦИИ  
2,4,6,8,10,12-ГЕКСАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

© 2009 г. Н. В. Чуканов, В. В. Захаров, Б. Л. Корсунский, А. В. Раевский, В. В. Неделько,  
С. А. Возчикова, Т. С. Ларикова, Н. И. Головина, С. М. Алдошин

*Российская академия наук, Институт проблем химической физики,*

*Черноголовка Московской области*

*E-mail: chukanov@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 11.10.2007 г.

С использованием методов оптической микроскопии, калориметрии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и рентгенофазового анализа изучен полиморфный переход  $\alpha \rightarrow \gamma$  в гексанитрогексаазаизовюрцитане. Определен тепловой эффект полиморфного перехода. Показано, что кинетика процесса носит сложный характер, обусловленный связью структурной перестройки перехода с выходом воды, стабилизирующей структуру  $\alpha$ -модификации. Установлено, что в зависимости от морфологических характеристик исходного образца полиморфный переход может происходить либо по фронтально-гетерогенному механизму (монокристалл  $\rightarrow$  поликристаллический агрегат), либо по квазигомогенному механизму (монокристалл  $\rightarrow$  монокристалл).

Кинетика фазовых переходов в молекулярных кристаллах остается мало изученной областью науки. В настоящей работе предпринято систематическое исследование кинетики и механизма полиморфного превращения  $\alpha$ -модификации гексанитрогексаазаизовюрцитана (ГНИВ). ГНИВ имеет пять модификаций, различающихся конформациями молекул и характером их упаковки в кристалле:  $\epsilon$ -модификация – высокоплотное ( $d = 2.02\text{--}2.06 \text{ г/см}^3$ , [1]) энергоемкое вещество, имеющее перспективные практического использования [2]; в присутствии воды стабильна низкоплотная ( $d = 1.965 \text{ г/см}^3$  [1])  $\alpha$ -модификация, содержащая в цеолитоподобных полостях молекулы воды; при нормальном давлении термодинамически устойчива  $\gamma$ -модификация [3].

В работах [4–6] нами были изучены кинетика и механизм полиморфного перехода  $\epsilon \rightarrow \gamma$  в ГНИВ, который протекает с изменением конформационного состояния молекул и значительным изменением плотности. Переход  $\epsilon \rightarrow \gamma$  контролируется движениями дислокаций и микронапряжениями, характеризуется длительным индукционным периодом и протекает по фронтальному механизму. Переход  $\alpha \rightarrow \gamma$  происходит без изменения конформационного состояния молекул ГНИВ и не сопровождается значительным изменением молекулярного объема. В связи с этим можно ожидать, что роль напряжений в этом процессе будет не столь значительна, как при переходе  $\epsilon \rightarrow \gamma$ . Кроме того, процесс  $\alpha \rightarrow \gamma$  облегчается за счет большого свободного объема, которым характеризуется структура  $\alpha$ -ГНИВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы  $\alpha$ -ГНИВ были получены различными способами. Образец 1 кристаллизовали путем медленного выпаривания раствора  $\gamma$ -ГНИВ во влажном этилацетате. В результате выпали крупные (до 2–3 мм) бесцветные кристаллы, имеющие неправильную огранку и блочное строение. Размеры отдельных кристаллитов составляют от 5 до 50 мкм. На некоторых участках кристаллов наблюдалась пористость с диаметром пор  $\sim 1$  мкм. Образец 2 получали перекристаллизацией из азотной кислоты. С этой целью 0.5 г  $\epsilon$ -ГНИВ растворяли при нагревании в 5 мл 90%-ной  $\text{HNO}_3$ , выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой до нейтрального значения pH промытых вод, сушили сначала на воздухе, затем в течение 7 ч под вакуумом при комнатной температуре. Типичные размеры кристаллов – от 50 до 70 мкм. Огранка их хорошо выражена, габитус ромбоэдрический. Кристаллы содержат большое количество полостей размерами 1–10 мкм с изотропным веществом. В поляризованном свете кристаллы демонстрируют полное погасание (как монокристаллы) при вращении вокруг оси освещающего пучка света. Образец 3 получали путем растирания образца 2 в агатовой ступке.

Принадлежность перечисленных образцов к  $\alpha$ -модификации контролировали методами ИК-спектроскопии и рентгенографии. Процесс полиморфного перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$  изучали методами калориметрии, ИК-спектроскопии, оптической и электронной микроскопии, термогравиметрии (ТГ) и рентгенофазового анализа (РФА).

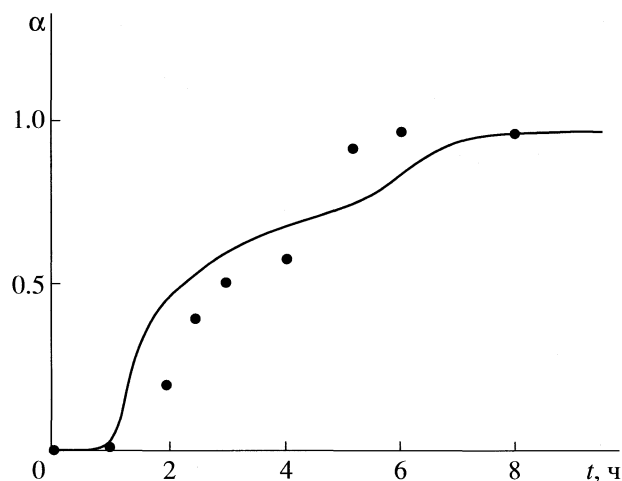


Рис. 1. Кинетика дегидратации (по данным ТГ, кривая) и полиморфного перехода (точки, по данным ИК-спектроскопии) для образца 1 при 119°C,  $\alpha$  – степень превращения.

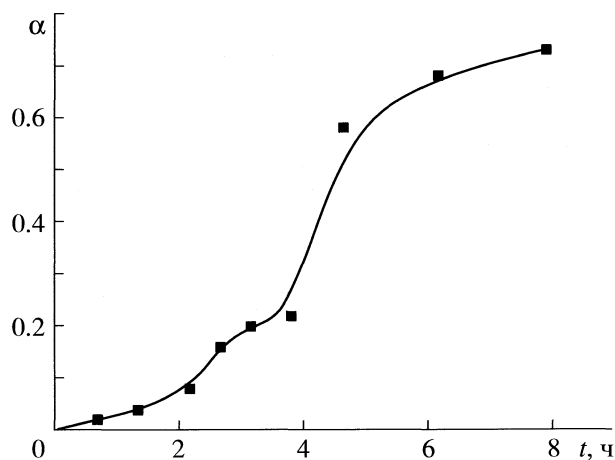


Рис. 2. Кинетика полиморфного перехода (точки и сглаживающая кривая, по данным ИК-спектроскопии) для образца 2 при 124.2°C.

Калориметрические измерения проводили с использованием дифференциального калориметра ДАК-1-1а конструкции Института проблем химической физики РАН (Черноголовка), изготовленного в НТО “Экспериментальный завод научного приборостроения”. Микроскопические наблюдения выполняли на оптических микроскопах NU-2 (Карл Цейсс, Иена, Германия) и МКУ-1 (ГОМЗ, Санкт-Петербург, Россия). Температурное поведение кристаллов изучали с использованием нагревательного столика в сканирующем и изотермическом режимах, в масляной иммерсии и без нее.

ИК-спектроскопические исследования выполнены с использованием двухлучевого ИК-спектрофотометра Specord 75 IR в диапазоне 400–4000  $\text{см}^{-1}$  при спектральной ширине щели не более 1.6  $\text{см}^{-1}$  для интервала 500–1000  $\text{см}^{-1}$ . Образцы готовили по стандартной методике таблетирования с КВг. Дифрактометрические измерения производили с использованием дифрактометра ДРОН-2 в термостатируемой камере. Накопление  $\gamma$ -фазы регистрировали по сумме трех отражений, с индексами (110), (–111) и (–202).

Термогравиметрические измерения проводили с применением автоматических электронных термовесов АТВ-17М.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

*Исследования методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии.* Исследование исходных образцов методом ИК-спектроскопии показало, что даже хорошо высушенные под вакуумом кристаллы  $\alpha$ -ГНИВ содержат структурную воду, дающую характерный узкий пик О–Н-валентных колебаний при 3695–3697  $\text{см}^{-1}$ . Малая ширина этого пика и его положение свидетельствуют о

том, что соответствующий данной связи О–Н водород не образует водородных связей. В то же время часть воды в ГНИВ не является структурной: она находится внутри дислокаций или наблюдаемых под микроскопом вакуолей, чему могут соответствовать слабые уширенные полосы в диапазоне 3400–3600  $\text{см}^{-1}$ , присутствующие в ИК-спектрах некоторых образцов. Параметры последних полос (положение, ширина и интенсивность) и их количество изменяются от образца к образцу.

Кинетика перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$  для образцов 1 и 2 была изучена методом отбора проб, по отношению интенсивностей двух полос в области деформационных колебаний нитрогрупп (принципы методики описаны в работах [6, 7]), и методом ТГ, по потере массы вследствие выхода воды в газовую фазу. Кинетические кривые обоих процессов (дегидратации и полиморфного превращения) характеризуются наличием индукционного периода и нескольких (не менее двух) точек перегиба (рис. 1, 2). Полный выход воды для образца 1 составил 1.66% от исходной массы образца, причем ИК-спектр твердого продукта показал присутствие только  $\gamma$ -ГНИВ. Отсюда следует, что образец 1 представляет собой гидрат  $\alpha$ -ГНИВ, в котором на 1 моль ГНИВ приходится 0.4 моля воды. Как видно из рис. 1, на начальной стадии дегидратация опережает процесс фазового перехода.

Образец 2 массой 30 мг был подвергнут термостатированию на термовесах на воздухе, сначала в неизотермических условиях (нагрев со скоростью 4 К/мин до начала потери массы (при 130°C), а затем в изотермических условиях в течение 2.5 ч. В конце опыта потеря массы прекратилась, достигнув 0.9% от массы исходного образца (т.е. около трети воды, содержащейся в исходном об-

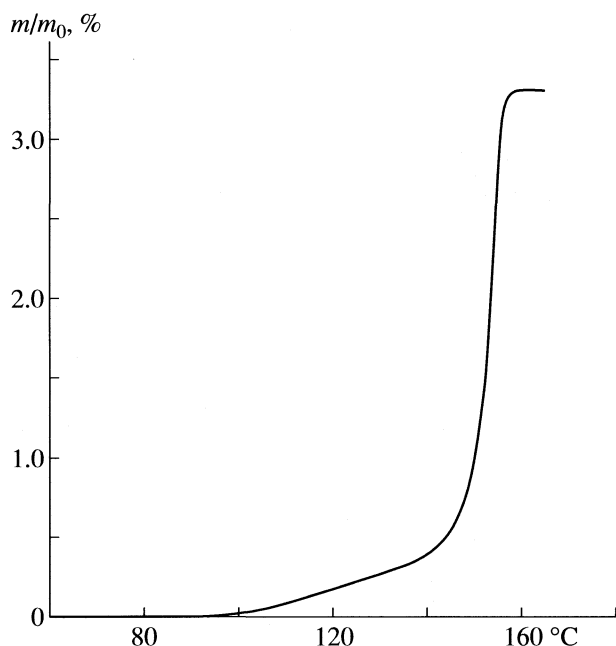


Рис. 3. Кинетика дегидратации образца 2 в неизотермических условиях.

разце). При этом ИК-спектральный анализ показал, что процесс перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$  прошел на глубину 23%, соответствующую первому участку торможения процесса  $\alpha \rightarrow \gamma$  (рис. 2). Таким образом, и для образца 2 дегидратация опережает процесс полиморфного превращения.

В другом опыте навеска образца 2 (5.75 мг) нагревалась в условиях динамического вакуума (постоянная откачка реакционного сосуда) со скоростью 4 К/мин (рис. 3). В интервале 104–152°C наблюдается выход 0.5 мас. % воды. В диапазоне 100–140°C скорость дегидратации весьма слабо зависит от температуры, что свидетельствует об удалении слабо связанной (внеструктурной) воды. Большая часть воды (2.4 мас. % или 0.6 молей на моль ГНИВ) выходит из образца в интервале 152–155°C, а сам процесс имеет высокий энергетический барьер, что указывает на выход прочно связанной (структурной) воды. Дальнейшее нагревание до 160°C (т.е. до начала разложения) не приводит к изменению массы образца.

Дополнительные опыты показали, что из образца 2 до начала перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$  из образца может быть удалено до 0.5% воды. Претерпевший такую дегидратацию образец  $\alpha$ -ГНИВ, оставленный затем на воздухе (относительная влажность 82%) при комнатной температуре в течение 20 ч не изменил своей массы, что свидетельствует о необратимости выхода воды.

Мелкокристаллический образец 2 в целом характеризуется более высокой фазовой стабильностью, чем образец 1, несмотря на то, что его пе-

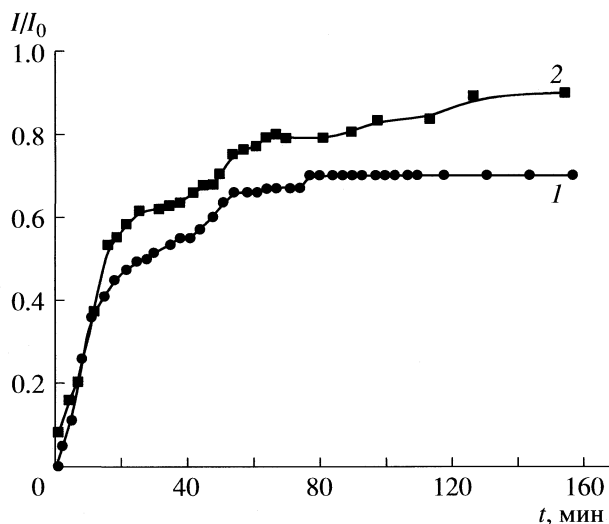


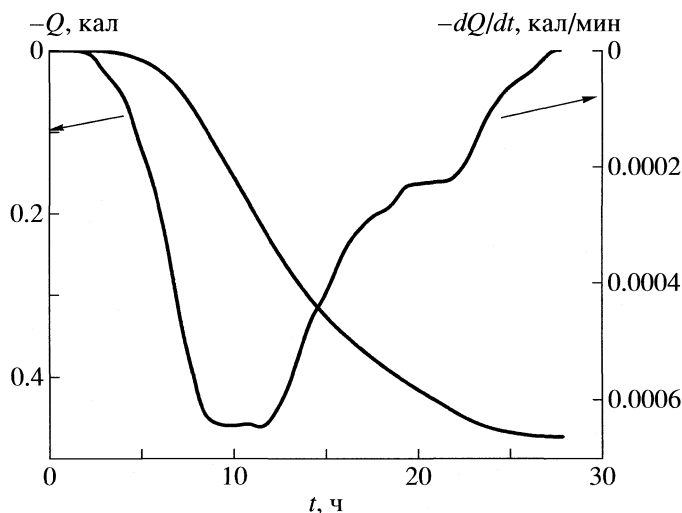
Рис. 4. Кинетические кривые накопления  $\gamma$ -фазы в процессе  $\alpha \rightarrow \gamma$  (образец 3), по данным РФА при 125 (1) и 130°C (2).

реход в  $\gamma$ -модификацию происходит без индукционного периода (рис. 2). Кинетическая кривая для образца 2 характеризуется резким торможением при глубинах  $\sim 70\%$ . Полный перевод этого образца в  $\gamma$ -форму может быть осуществлен путем термостатирования при 160°C в течение 1 ч.

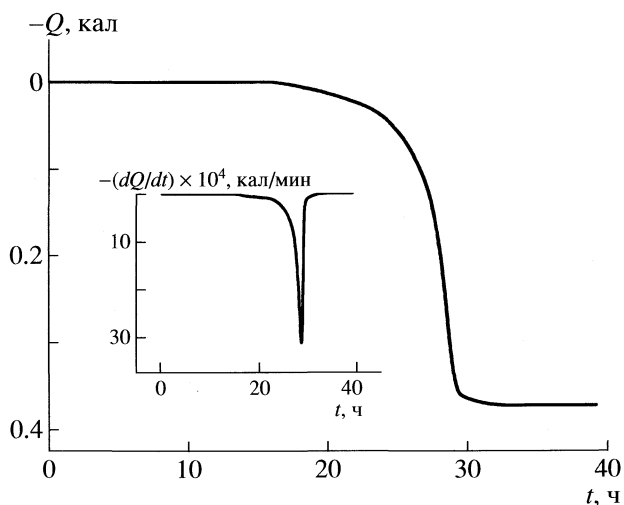
**Рентгенофазовый анализ.** Кинетика накопления  $\gamma$ -ГНИВ в ходе превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  была исследована в изотермическом режиме при двух температурах (125 и 130°C) методом количественного анализа для образца 3 (растертый в агатовой ступке). Процесс протекает без индукционного периода, а кинетические кривые имеют сложную форму с несколькими точками перегиба (рис. 4). При 125°C наблюдается резкое торможение процесса на глубине  $\sim 70\%$ , подобное наблюдаемому для полиморфного перехода образца 2 при 124.2°C. Термостатирование образца после 70%-го торможения в более жестких условиях приводит к его полному переходу в  $\gamma$ -модификацию.

**Калориметрические исследования.** Для образца 1 при 124.4°C,  $m = 55.3$  мг,  $m/V \approx 1.8 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> ( $m$  – масса навески,  $V$  – объем ампулы) (рис. 5) процесс характеризуется индукционным периодом и наличием точки перегиба на кинетической кривой, однако характерные времена превращения выше, чем в описанных выше опытах. Суммарный эндотермический эффект фазового превращения равен 15.5 кДж/моль. По данным ИК-спектроскопии, конечный продукт превращения является чистой  $\gamma$ -модификацией ГНИВ.

Для образца 2 при 124°C величина  $m = 99.3$  мг,  $m/V \approx 3.3$  г/см<sup>3</sup> (рис. 6); суммарный эндотермический эффект фазового превращения составил



**Рис. 5.** Интегральная и дифференциальная кинетические кривые изменения теплопоглощения при полиморфном переходе  $\alpha \rightarrow \gamma$  для образца 1 при  $124.4^\circ\text{C}$  ( $m = 55.3$  мг,  $m/V \approx 1.8 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>);  $\Delta Q = 15.5$  кДж/моль.



**Рис. 6.** Интегральная и дифференциальная кинетические кривые процесса перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$  для образца 2 при  $124^\circ\text{C}$  ( $m = 99.3$  мг,  $m/V \approx 3.3$  г/см<sup>3</sup>);  $\Delta Q = 7.1$  кДж/моль.

7.1 кДж/моль. Кинетическая кривая характеризуется единственной точкой перегиба. Из этих данных можно заключить, что проведение процесса  $\alpha \rightarrow \gamma$  в замкнутом объеме не только приводит к резкому уменьшению его скорости и увеличению длительности индукционного периода (т.е. проведение процесса в замкнутом объеме способствует торможению дегидратации), но и коренным образом изменяет ход кинетических кривых. ИК-спектр, снятый после завершения кинетического эксперимента, т.е. на участке с нулевой скоростью теплопоглощения, показал, что глубина превращения составляет  $\sim 70\%$ . Таким образом, резкое торможение процесса  $\alpha \rightarrow \gamma$  на глубине 70% при  $124\text{--}125^\circ\text{C}$  является характерным свойством образца 2 (и его растертого аналога) независимо от условий проведения эксперимента и от метода измерения кинетики (ИК-спектроскопия, РФА или калориметрия).

**Микроскопические наблюдения.** Термическое поведение образца 1 изучалось в иммерсионной среде в режиме линейного нагрева со скоростью  $\sim 2$  К/мин. Начиная с  $32^\circ\text{C}$ , происходило ослабление оптической активности и уменьшение прозрачности всех кристаллов. При этом на защитном стекле до  $80^\circ\text{C}$  происходило непрерывное осаждение конденсата (возможно, слабо связанной воды). В интервале  $80\text{--}112^\circ\text{C}$  никаких заметных изменений в кристаллах не происходило. При  $112^\circ\text{C}$  у нескольких кристаллов, составляющих  $\sim 2\%$  от общей массы, прошел переход из оптически активной фазы в другую, также оптически активную фазу, что можно было наблюдать по перемещению фронта измененной оптической активности. Оставшиеся 98% кристаллов сохранились

без изменения. Начиная со  $121^\circ\text{C}$ , в отдельных блоках происходило газовыделение, которое усиливалось по мере роста температуры и захватывало все новые блоки, распространяясь фронтом, за которым вещество исходного кристалла переходило в пористое (губчатое) состояние. При  $140^\circ\text{C}$  газовыделение прекратилось, но часть кристаллов ( $\sim 50\%$  от общей массы) осталась в исходном состоянии. При  $144^\circ\text{C}$  началось новое газовыделение в части кристаллов, не затронутых первым процессом. Картина полностью соответствовала наблюдавшейся ранее, и при  $148^\circ\text{C}$  процесс завершался образованием оптически неактивных, т.е. *поликристаллических* пористых агрегатов.

При исследовании термического поведения образца 2 скорость газовыделения имела два заметных максимума: один  $\sim 110^\circ\text{C}$ , другой  $\sim 130^\circ\text{C}$ . Наблюдения процесса превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$  проводились как в обыкновенном, так и в поляризованном свете. Наиболее существенным, по-видимому, оказался тот факт, что за все время наблюдений в кристаллах не происходило каких-либо заметных изменений. В частности, отсутствовали какие-либо изменения оптической активности кристаллов: при повороте поляризатора во всех частях кристалла свечение возникало одновременно. Не было также заметно прохождения через кристаллы фронта фазового превращения при переходе из исходной фазы в конечную. После четырех часов наблюдения при  $160^\circ\text{C}$  кристаллы полностью сохранили особенности исходного состояния (огранку, присутствие дефектов — вакуолей). Отсутствовали и признаки рекристаллизации. Оптическая активность также сохраня-

лась. Это свидетельствовало о полиморфном переходе *монокристалл–монокристалл*.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поликристаллические вещества столь многообразны по своим свойствам, что, по-видимому, нельзя сделать вывод о едином механизме их полиморфных переходов. В данной работе на примере гидратированного  $\alpha$ -ГНИВ мы попытались выявить некоторые основные черты таких переходов. Процессы  $\alpha \rightarrow \gamma$  в образцах 1 и 2 имеют ряд общих особенностей:

1) индукционный период либо самоускорение на начальных стадиях процесса;

2) наличие на дифференциальных кинетических кривых нескольких максимумов скорости;

3) выход летучих примесей (главным образом воды), предшествующий структурной перестройке.

Особенности строения  $\alpha$ -ГНИВ (наличие воды двух типов – структурной и внеструктурной, конформационная идентичность молекул  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз ГНИВ, а также запаздывание процессов разрушения  $\alpha$ -фазы и формирования  $\gamma$ -фазы по сравнению с процессом дегидратации) приводят к следующему предположению о возможном механизме процесса. При достижении  $\sim 100^\circ\text{C}$  или выше на несколько градусов происходит интенсивное выделение паров слабо связанной адсорбированной воды, выходящих на поверхность по дислокационным каналам и микротрещинам. Пик газовой выделенности около  $110^\circ\text{C}$ , зафиксированный при микроскопических наблюдениях, можно объяснить таким процессом. Единственным барьером в данном случае является диффузионное сопротивление кристалла. В относительно мелкокристаллическом образце 2 это сопротивление легко преодолевается. Как следствие уменьшаются механические напряжения внутри кристалла, которые могли бы стимулировать процесс фазового превращения на больших участках или приводить к разрушению кристалла. Тем не менее, на указанной стадии процесса полиморфное превращение еще не происходит.

Выход структурной (цеолитоподобной) воды осуществляется при более высокой температуре ( $\sim 130^\circ\text{C}$ ) и сопровождается полиморфным превращением, причем, как отмечено выше, протекает с некоторым запаздыванием по отношению к дегидратации. Поэтому можно предположить, что именно выход прочно связанной воды выполняет роль промотора, стимулирующего полиморфный переход. Отсюда в свою очередь следует, что простым нагреванием в указанном выше температурном диапазоне получить безводный  $\alpha$ -ГНИВ не удастся, так как фазовое превращение начинается уже на стадии дегидратации. Выход

структурной воды приводит к появлению свободного объема в виде пор в несколько ангстрем.

В мелкокристаллическом образце 2 этот фактор сводит к минимуму тормозящий эффект кристаллической решетки и приводит к квазигомогенному зарождению: образования и роста зародышей новой фазы в оптическом микроскопе не наблюдаются. Каркас микроблоков новой твердой фазы сохраняется. Сохраняется также оптическая активность кристалла, так как все размеры структурных неоднородностей (микропоры и микроблоки), значительно меньше длины волны света. В крупнокристаллическом образце 1 дополнительным фактором, стимулирующим процесс полиморфного превращения, являются сильные механические напряжения, вызванные перемещением молекул воды из их структурных позиций в дислокационные каналы. Вероятно, именно с этим связано протекание полиморфного превращения в образце 1 при более низких (по сравнению с образцом 2) температурах.

Несмотря на перечисленные выше общие черты полиморфных переходов в образцах 1 и 2, между ними имеются существенные различия, свидетельствующие о том, что морфологические особенности кристаллов весьма существенно влияют на их поведение при полиморфных превращениях. Эти различия заключаются как в величине тепловых эффектов полиморфных переходов, так и в кинетике переходов. Полиморфный переход  $\alpha \rightarrow \gamma$  в мелкокристаллическом образце 2 может происходить с превращением монокристалла в монокристалл по квазигомогенному механизму, тогда как аналогичный переход в крупнокристаллическом образце 1 происходит по гетерогенно-фронтальному механизму с диспергированием крупного кристалла во фронте процесса и последующей кристаллизацией новой фазы за фронтом (переход монокристалл – поликристалл). В последнем случае общее диффузионное сопротивление для выхода воды оказывается настолько большим, что возникающие механические напряжения достигают критического значения, достаточного для зарождения и движения границы раздела двух фаз. В результате быстрого продвижения фронта полиморфного перехода происходит разрушение монокристалла и образуется поликристаллическое вещество. Как показали кинетические исследования, выполненные методом РФА, предварительное растирание образца приводит к исчезновению самоускорения на начальной стадии. Сформулированный выше механизм делает понятной природу этого явления: диффузионное сопротивление кристаллической решетки в растертом образце резко снижено по сравнению с исходным кристаллом.

Таким образом, последовательное уменьшение размеров кристаллов приводит к закономер-

ным изменениям характера полиморфного превращения от фронтального процесса с разрушением кристалла к квазигомогенному переходу монокристалл – монокристалл. Изменение механизма превращения сопровождается трансформацией кинетических кривых (смена индукционного периода самоускорением на начальной стадии, а затем переход к режиму с максимальной скоростью на начальном участке).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-08-01349).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головина Н.И., Раевский А.В., Чуканов Н.В. и др. // Рос. хим. журн. 2004. № 1. Р. 41.
2. Simpson R.L., Urtiev P.A., Ornellas D.L. et al. // *Propel., Expl., Pyrotechn.* 1997. V. 22. № 5. P. 249.
3. Russell T.P., Miller P.J., Piermarini G.J. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 9. P. 1993.
4. Chukanov N.V., Golovina N.I., Nedelko V.V. et al. // *Proc. of 32th Annual Symp. of ICT. Karlsruhe, Germany, July 2001.* P. 101/1.
5. Chukanov N.V., Raevskii A.V., Golovina N.I. et al. // *Reports of the 33rd Int. Ann. Conf. of ICT. Karlsruhe, 25–28 June. 2002.* P. 105/1.
6. Чуканов Н.В., Дубихин В.В., Раевский А.В. и др. // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 2. С. 350.
7. Чуканов Н.В., Кумпаненко И.В., Казанский К.С., Энтелис С.Г. // *Высокомолекуляр. соединения.* 1976. Т. 18А. № 8. С. 1793.

УДК 541.49;546.56

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ  
ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II)  
С D,L-ТРЕОНИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2009 г. Л. А. Кочергина, Е. Л. Раткова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 08.08.2007 г.

Методом прямой калориметрии определены тепловые эффекты взаимодействия ионов кобальта(II) с D,L-треонином в водном растворе при значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 (на фоне нитрата калия) при температурах: 288.15, 298.15, 308.15 К и соответствующие теплоты разведения. Экстраполяцией на нулевое значение ионной силы по уравнению с одним индивидуальным параметром найдены стандартные тепловые эффекты процессов образования частиц  $\text{CoThr}^+$ ,  $\text{CoThr}_2$  и  $\text{CoThr}_3^-$ . Рассчитаны стандартные энтальпии образования комплексных частиц в гипотетически недиссоциированном состоянии в водном растворе.

В настоящее время несомненный интерес представляет всестороннее изучение термодинамических характеристик реакции комплексообразования аминокислот с ионами “металлов жизни”. Ранее в нашей лаборатории [1–3] исследовано влияние температуры, а также природы и концентрации поддерживающего электролита на теплоты диссоциации различных алифатических аминокислот. Также представляет интерес изучение реакций комплексообразования этих кислот с различными катионами металлов.

В связи с этим для дальнейшего изучения структурных фрагментов белковых молекул, нами выбрана алифатическая аминокислота, содержащая оксигруппу, – D,L-треонин, а в качестве иона металла –  $\text{Co}^{2+}$ .

В литературе имеются надежные данные по константам ионизации D,L-треонина и константам устойчивости его комплексов с ионами  $\text{Co}^{2+}$  в водном растворе [4–11] (табл. 1).

Для сопоставления результатов, полученных при различных значениях ионной силы, концентрационные константы устойчивости комплексов  $\text{CoL}^+$ ,  $\text{CoL}_2$  и  $\text{CoL}_3^-$  пересчитаны на нулевую ионную силу по уравнению Девис [12] ( $I < 0.5$ ):

$$\lg \beta^{\circ} = \lg \beta^c + A \Delta Z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (1)$$

и по уравнению Васильева [13] (для  $I \geq 0.5$ ):

$$\lg \beta^{\circ} = \lg \beta^c + A \Delta Z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} - 0.05I \right) - \delta I, \quad (2)$$

где  $\beta^c$  и  $\beta^{\circ}$  – концентрационная и термодинамическая константы устойчивости;  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $A$  – постоянная предельного закона Дебая, равная 0.5107 при 25°C;  $\delta$  – эмпирический коэффициент;  $I$  – ионная сила раствора.

Результаты пересчета приведены в последних колонках табл. 1. Значения термодинамических констант устойчивости комплексов  $\text{CoThr}^+$ ,  $\text{CoThr}_2$  и  $\text{CoThr}_3^-$  при 298.15 К определены нами как:  $\lg \beta_1^{\circ} = 4.82 \pm 0.12$ ,  $\lg \beta_2^{\circ} = 8.68 \pm 0.18$  и  $\lg \beta_3^{\circ} = 11.43 \pm 0.10$ .

При графической обработке констант устойчивости комплексов ионов  $\text{Co}^{2+}$  с D,L-треонином получены следующие значения:  $\lg \beta_1^{\circ} = 4.62 \pm 0.12$  и  $\lg \beta_2^{\circ} = 8.60 \pm 0.25$ . Величины термодинамических констант устойчивости, определенные двумя способами, не различаются в пределах погрешности. В качестве наиболее вероятных значений мы брали  $\lg \beta_1^{\circ} = 4.72 \pm 0.10$ ,  $\lg \beta_1^{\circ} = 8.64 \pm 0.15$  и  $\lg \beta_3^{\circ} = 11.43 \pm 0.10$ .

Надежные данные по константам устойчивости комплексов D,L-треонина с ионами  $\text{Co}^{2+}$  позволяют однозначно интерпретировать результаты калориметрических измерений. Данные по теплотам комплексообразования в изучаемой системе ограничиваются тремя работами [10, 11, 14].

Джеджили, Мойзесом и Кассаи-Базсом [10] в 1972 году получены энтальпии реакций комплексообразования ионов кобальта(II) с D,L-треонином двумя способами: калориметрическим мето-

**Таблица 1.** Литературные данные по константам устойчивости комплексов кобальта(II) с D,L-треонином в водном растворе

Условия определения			lgβ <sub>1</sub>	lgβ <sub>2</sub>	lgβ <sub>1</sub> <sup>o*</sup>	lgβ <sub>2</sub> <sup>o*</sup>	Литература
T, К	I	Фоновый электролит					
293.15	0.01	KNO <sub>3</sub>	4.32	7.21			[4]
298.15	0.1	KNO <sub>3</sub>	4.54	8.23	4.99	8.90	[5]
308.15	0.2	KNO <sub>3</sub>	4.13	7.91			[6]
298.15	0.1	KNO <sub>3</sub>	4.32		4.77		[7]
298.15	0.1	NaNO <sub>3</sub>	4.30	7.76	4.75	8.43	[8]
298.15	0.1	NaNO <sub>3</sub>	4.25	8.18	4.70	8.85	[9]
298.15	0.05	KCl	4.38	8.01	4.73	8.54	[10]
293.15	0.05	KCl	4.39	8.03			
308.15	0.05	KCl	4.33	7.83			
298.15	0.2	KNO <sub>3</sub>	4.43	7.84	4.98	8.66	[11]
288.15	0.2	KNO <sub>3</sub>	4.50	7.90			
313.15	0.2	KNO <sub>3</sub>	4.37	7.72			

Примечание. Величины lgβ<sub>3</sub> = 10.76 [5], lgβ<sub>3</sub><sup>o</sup> = 11.43 – по нашим данным. Звездочкой отмечены значения, рассчитанные в настоящей работе.

дом и по температурному коэффициенту констант устойчивости. По результатам калориметрических измерений, проведенных при температуре 25°C и ионной силе 0.05 (KCl), найдены теплоты реакций образования комплексов CoThr<sup>+</sup> –4.60 кДж/моль и CoThr<sub>2</sub> –23.01 кДж/моль. Вторым методом также позволил оценить величины ΔH<sub>CoThr<sup>+</sup></sub> и ΔH<sub>CoThr<sub>2</sub></sub>: –7.53 и –24.69 кДж/моль соответственно.

Радж и Матур [11] рассчитали изменения энтальпии в процессах комплексообразования по температурному коэффициенту констант устойчивости; для системы ион кобальта(II)–D,L-треонин величина ΔH<sub>CoL<sub>2</sub></sub> оценена как: –17.99 кДж/моль. В 1978 году Ивик и Симеон [14] калориметрическим методом определили тепловые эффекты реакций комплексообразования Co<sup>2+</sup> с D,L-треонином при 25°C и ионной силе 0.10 (NaNO<sub>3</sub>). Величина ΔH<sub>β<sub>1</sub></sub> найдена равной –10.8 кДж/моль, а величина ΔH<sub>β<sub>2</sub></sub> составила –18.9 кДж/моль.

Критический анализ литературных данных показал, что величины тепловых эффектов реакций комплексообразования, полученные даже методом прямой калориметрии, существенно отличаются между собой, не говоря о косвенной оценке ΔH<sub>β<sub>1</sub></sub> и ΔH<sub>β<sub>2</sub></sub> по температурному коэффициенту констант устойчивости; для монокоординированных комплексов это различие составляет 6 кДж/моль и ~ 4–5 кДж/моль – для двухкоординированных частиц. Результаты по тепловым эффектам

образования комплекса CoL<sub>3</sub><sup>–</sup> в литературе вообще отсутствуют.

В связи с этим, целью настоящей работы является прямое калориметрическое определение надежных значений теплот комплексообразования ионов Co<sup>2+</sup> с D,L-треонином; изучение влияния температуры и концентрации фонового электролита на термодинамические характеристики процессов образования комплексов кобальта(II) с D,L-треонином; расчет стандартных термодинамических характеристик этих процессов. Несомненный интерес представляет также определение стандартных энтальпий образования комплексных частиц в водном растворе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

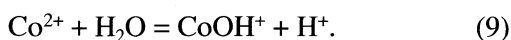
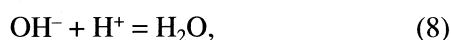
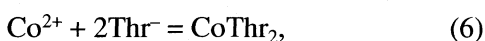
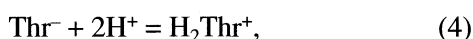
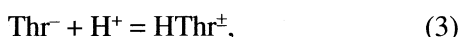
В работе использовали кристаллический препарат D,L-треонина, марки “хроматографически гомогенный”, фирмы “Reanal” (Венгрия). Раствор Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> был приготовлен из предварительно перекристаллизованного препарата нитрата кобальта марки “ч. д. а.”. Для поддержания заданного значения ионной силы применялся нитрат калия, перекристаллизованный из реактива марки “х. ч.”. Бескарбонатный раствор KOH и раствор HNO<sub>3</sub> приготавливали из реактивов марки “х. ч.” по обычной методике [15]. Измерения тепловых эффектов проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой “температура–время” [16]. Навески рас-

творов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью  $5 \times 10^{-5}$  г.

При определении теплот смешения ( $\Delta_{\text{mix}}H$ ) раствор аминокислоты готовили следующим образом: точную навеску треонина (0.09, 0.15 и 0.30 г) количественно переносили в мерную колбу на 200 мл, калиброванными пипетками прибавляли рассчитанное количество раствора КОН для создания исходного pH и необходимое количество “фонового” электролита. Затем раствор доводили до метки дистиллированной водой.

Точная навеска раствора нитрата кобальта(II) (~0.29 г, исходная концентрация 0.4425 моль/кг раствора) помещалась в стеклянную ампулу, а приготовленный раствор D,L-треонина – в калориметрический стаканчик. При определении тепловых эффектов разведения  $\Delta_{\text{dil}}H$  раствора нитрата кобальта(II), калориметрической жидкостью был раствор нитрата калия с соответствующим значением ионной силы.

Опыты проводили в интервале температур 288.15 К – 308.15 К при значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 ( $\text{KNO}_3$ ). Величина pH в начале и конце опыта контролировалась с помощью pH-метра (pH 340). Равновесный состав раствора до и после калориметрического опыта рассчитывали с помощью программы “RRSU” [17]. С целью выбора оптимальных условий проведения термохимического исследования рассчитывали ожидаемый равновесный состав раствора в начале и конце калориметрического опыта по универсальной программе “RRSU” с учетом следующих реакций:



Основной целью оптимизации калориметрического определения тепловых эффектов образования комплексов, является выделение таких областей pH и таких соотношений металл: лиганд, при которых выход изучаемого соединения был бы максимальным, а доли процессов образования комплексов с конкурирующим лигандом ( $\text{OH}^-$  – ионами) и комплексов с протонированными лигандами были бы минимальными.

По результатам расчетов строились диаграммы равновесий в системе ион кобальта(II) – D,L-треонин при различных соотношениях металл:лиганд, от 1 : 1 до 1 : 5 соответственно (рис. 1).

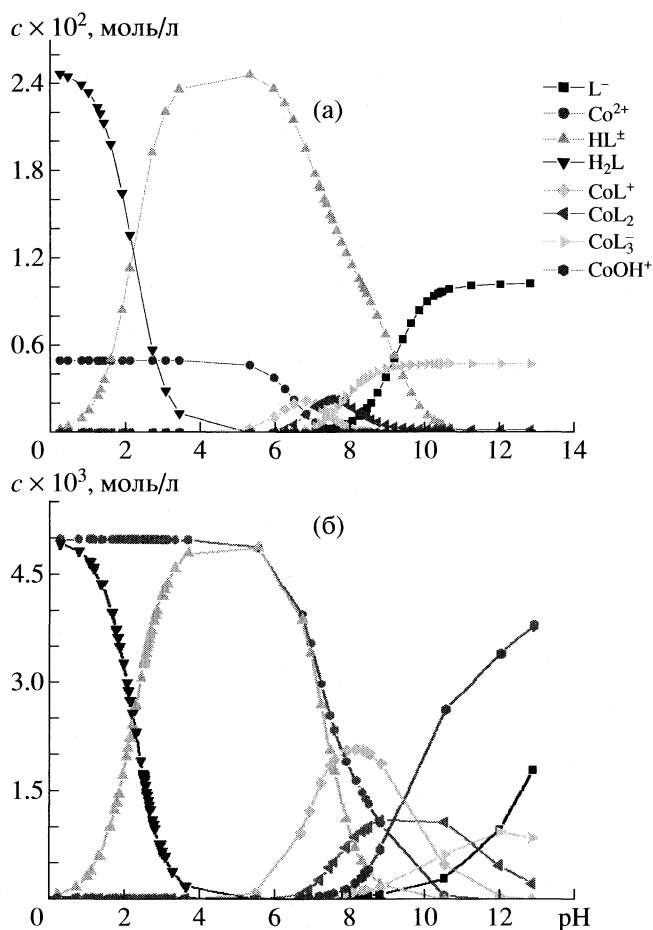


Рис. 1. Диаграмма равновесий в системе  $\text{Co}^{2+}$ -D,L-треонин, при соотношении металл : лиганд = 1 : 5 (а) и 1 : 1 (б), 25°C;  $I = 0$ .

Как показал расчет ионных равновесий при соотношении металл : лиганд = 1 : 5 ион  $\text{Co}^{2+}$  вступает в реакцию образования комплекса  $\text{CoL}_3^-$  на 98% ( $I = 0$ ); при более низких концентрациях лиганда в растворе существуют сразу три частицы: 19.3%  $\text{CoL}^+$ , 34.7%  $\text{CoL}_2$  и 36.7%  $\text{CoL}_3^-$  при соотношении металл : лиганд = 1 : 2.5, 31.3%  $\text{CoL}^+$ , 25.2%  $\text{CoL}_2$  и 12.1%  $\text{CoL}_3^-$  при соотношении металл : лиганд = 1 : 1.5. Для того, чтобы исключить “побочные” процессы комплексообразования при определении тепловых эффектов процессов образования комплексных частиц  $\text{CoThr}^+$ ,  $\text{CoThr}_2$  и  $\text{CoThr}_3^-$  калориметрические измерения проводились при нескольких соотношениях металл: лиганд и при  $\text{pH}_{\text{исх}} 10$ .

В качестве примера в табл. 2 приведены результаты опытов по определению тепловых эффектов взаимодействия нитрата кобальта(II) с раствором D,L-треонина при температуре 288.15 К.

**Таблица 2.** Тепловые эффекты взаимодействия раствора треонина с нитратом кобальта(II) при температуре 288.15 К

<i>I</i>	<i>m</i> (Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), г	<i>c</i> <sub>Co</sub> <sup>o</sup> × 10 <sup>3</sup>	<i>c</i> <sub>L</sub> <sup>o</sup> × 10 <sup>3</sup>	$-\Delta_{\text{mix}}H$	$-\Delta_{\text{dil}}H$	$-\Delta H$
		моль/л		кДж/моль		
0.25	0.28630	2.529	12.592	43.62	3.36	40.26
	0.29092	2.569	6.296	28.58		25.22
	0.28897	2.552	3.778	18.33		14.97
0.50	0.29423	2.599	12.592	45.81	3.51	42.30
	0.28950	2.557	6.296	31.10		27.59
	0.29275	2.586	3.778	20.55		17.04
0.75	0.29110	2.571	12.592	49.18	4.29	44.89
	0.28622	2.531	6.296	34.59		30.30
	0.30025	2.652	3.778	23.50		19.21

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение энтальпий в процессах комплексообразования находили путем решения системы уравнений:

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha_1 \Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}^+) + \alpha_2 \Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}_2) + \alpha_3 \Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}_3^-) - \alpha_1^{\text{HL}} \Delta_r H(\text{HThr}^{\pm}) - \alpha_1^{\text{OH}} \Delta_r H_{\text{OH}}, \quad (10)$$

$$\Delta_{\text{mix}}H^I - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha_1^I \Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}^+) + \alpha_2^I \Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}_2) + \alpha_3^I \Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}_3^-) - \alpha_2^{\text{HL}} \Delta_r H(\text{HThr}^{\pm}) - \alpha_2^{\text{OH}} \Delta_r H_{\text{OH}}, \quad (11)$$

$$\Delta_{\text{mix}}H^{\text{II}} - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha_1^{\text{II}} \Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}^+) + \alpha_2^{\text{II}} \Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}_2) + \alpha_3^{\text{II}} \Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}_3^-) - \alpha_3^{\text{HL}} \Delta_r H(\text{HThr}^{\pm}) - \alpha_3^{\text{OH}} \Delta_r H_{\text{OH}}, \quad (12)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H$  – тепловой эффект (кДж/моль) смешения раствора D,L-треонина с нитратом кобальта(II) при соотношении металл : лиганд = 1 : 1.5;  $\Delta_{\text{mix}}H^I$  – тепловой эффект (кДж/моль) смешения раствора D,L-треонина с нитратом кобальта(II) при соотношении металл : лиганд = 1 : 2.5;  $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{II}}$  – тепловой эффект (кДж/моль) смешения раствора D,L-треонина с нитратом кобальта(II) при соотношении металл : лиганд = 1 : 5;  $\Delta_{\text{dil}}H$  – тепловой эффект (кДж/моль) разведения раствора нитрата кобальта(II) в растворе фонового электролита;  $\Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}^+)$ ,  $\Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}_2)$  и  $\Delta_{\text{comp}}H(\text{CoThr}_3^-)$  – тепловые эффекты реакций образования комплексов  $\text{CoThr}^+$ ,  $\text{CoThr}_2$  и  $\text{CoThr}_3^-$  соответственно;  $\Delta_r H(\text{HThr}^{\pm})$  – тепловой эффект протонирования анионной частицы аминокислоты;  $\Delta_r H_{\text{OH}}$  – тепловой

эффект образования частиц  $\text{CoOH}^+$ ; величины  $\alpha_n^m$  характеризуют полноту протекания процессов (3), (5)–(9) при различных соотношениях М : L. Вклады четвертого и пятого слагаемых в уравнениях (10)–(12) пренебрежимо малы.

Полнота образования комплексных частиц рассчитывалась как отношение:

$$\alpha_1 = [\text{CoThr}^+]/c_{\text{Co}}^o, \quad (13)$$

$$\alpha_2 = [\text{CoThr}_2]/c_{\text{Co}}^o, \quad (14)$$

$$\alpha_3 = [\text{CoThr}_3^-]/c_{\text{Co}}^o, \quad (15)$$

$$\alpha^{\text{HL}} = ([\text{HL}^{\pm}]_{\text{кон}} - [\text{HL}^{\pm}]_{\text{нач}})/c_{\text{Co}}^o, \quad (16)$$

$$\alpha^{\text{OH}} = ([\text{CoOH}^+]_{\text{кон}} - [\text{CoOH}^+]_{\text{нач}})/c_{\text{Co}}^o, \quad (17)$$

где  $[\text{CoThr}^+]$ ,  $[\text{CoThr}_2]$ ,  $[\text{CoThr}_3^-]$ ,  $[\text{HL}^{\pm}]$  и  $[\text{CoOH}^+]$  – равновесные концентрации частиц  $\text{CoThr}^+$ ,  $\text{CoThr}_2$ ,  $\text{CoThr}_3^-$ ,  $\text{HL}^{\pm}$  и  $\text{CoOH}^+$ ;  $c_{\text{Co}}^o$  – общая концентрация раствора кобальта(II), введенного с ампулой, с учетом разбавления до объема калориметрической жидкости.

Решение системы трех уравнений с тремя неизвестными позволило определить тепловые эффекты процессов образования комплекса состава 1 : 1 ( $\Delta H_{\text{CoThr}^+}$ ), 1 : 2 ( $\Delta H_{\text{CoThr}_2}$ ), а также значение  $\Delta H_{\text{CoThr}_3^-}$ .

Рассчитанные величины тепловых эффектов процессов образования комплексов треонина в водном растворе при значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 (KNO<sub>3</sub>) и температурах 288.15 К, 298.15 К и 308.15 К приведены в табл. 3.

Наличие данных по теплотам реакций образования комплексных частиц  $\text{CoThr}^+$ ,  $\text{CoThr}_2$  и  $\text{CoThr}_3^-$

**Таблица 3.** Тепловые эффекты процессов комплексообразования (кДж/моль) в системе кобальт(II)–D,L-треонин в водном растворе при различных температурах и значениях ионной силы

T, К	I		
	0.25	0.50	0.75
$\text{Co}^{2+} + \text{Thr}^- \rightleftharpoons \text{CoThr}^+$			
288.15	-11.18	-14.55	-17.77
298.15	-8.53	-11.13	-14.44
308.15	-6.48	-8.89	-12.77
$\text{Co}^{2+} + 2\text{Thr}^- \rightleftharpoons \text{CoThr}_2$			
288.15	-23.60	-28.11	-31.56
298.15	-20.11	-24.98	-29.91
308.15	-17.72	-22.53	-26.90
$\text{Co}^{2+} + 3\text{Thr}^- \rightleftharpoons \text{CoThr}_3^-$			
288.15	-42.75	-44.33	-48.42
298.15	-39.62	-41.81	-45.68
308.15	-36.15	-39.57	-42.08

при различных значениях ионной силы позволяет получить величины тепловых эффектов процессов при нулевой ионной силе по уравнению [18]:

$$\Delta H - \Delta Z^2\psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (18)$$

где  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta H$  – тепловой эффект процесса комплексообразования (кДж/моль) при нулевом и фиксированном значении ионной силы;  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $\psi(I)$  – функция ионной силы, рассчитываемая теоретически;  $b$  – эмпирический коэффициент;  $I$  – значение ионной силы раствора.

**Таблица 4.** Стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообразования кобальта(II) с DL-треонином при различных температурах

Процесс	lg $\beta^\circ$	$-\Delta_{\text{comp}}G^\circ$	$-\Delta_{\text{comp}}H^\circ$	$\Delta_{\text{comp}}S^\circ$
		кДж/моль		Дж/(моль К)
288.15 К				
$\text{Co}^{2+} + \text{Thr}^- = \text{CoThr}^+$	$4.75 \pm 0.10$	26.21	$7.42 \pm 0.10$	65.21
$\text{Co}^{2+} + 2\text{Thr}^- = \text{CoThr}_2$	$8.72 \pm 0.15$	48.12	$19.06 \pm 0.20$	100.84
$\text{Co}^{2+} + 3\text{Thr}^- = \text{CoThr}_3^-$	$11.61 \pm 0.10$	64.06	$38.77 \pm 0.30$	87.78
298.15 К				
$\text{Co}^{2+} + \text{Thr}^- = \text{CoThr}^+$	$4.72 \pm 0.10$	26.95	$4.97 \pm 0.10$	73.72
$\text{Co}^{2+} + 2\text{Thr}^- = \text{CoThr}_2$	$8.64 \pm 0.15$	49.33	$14.47 \pm 0.20$	116.92
$\text{Co}^{2+} + 3\text{Thr}^- = \text{CoThr}_3^-$	$11.43 \pm 0.10$	65.26	$35.58 \pm 0.30$	99.55
308.15 К				
$\text{Co}^{2+} + \text{Thr}^- = \text{CoThr}^+$	$4.69 \pm 0.10$	27.68	$2.60 \pm 0.10$	81.38
$\text{Co}^{2+} + 2\text{Thr}^- = \text{CoThr}_2$	$8.56 \pm 0.15$	50.51	$12.48 \pm 0.20$	123.42
$\text{Co}^{2+} + 3\text{Thr}^- = \text{CoThr}_3^-$	$11.26 \pm 0.10$	66.45	$32.60 \pm 0.30$	109.84

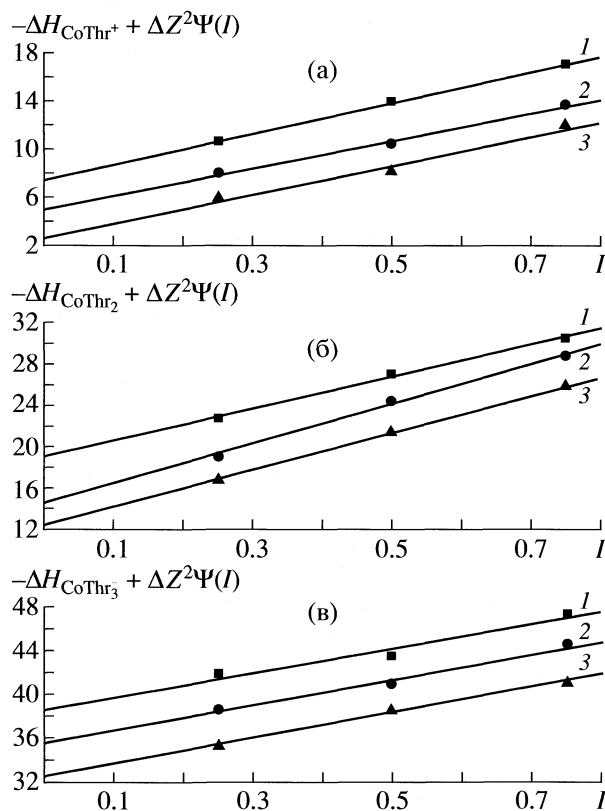
Графическое определение стандартных тепловых эффектов процессов образования комплексов  $\text{CoThr}^+$ ,  $\text{CoThr}_2$  и  $\text{CoThr}_3^-$  представлено на рис. 2.

Следует отметить, что точки удовлетворительно укладываются на прямые; отрезки, отсекаемые на оси ординат, соответствуют стандартным энтальпиям реакций образования комплексов кобальта(II) с D,L-треонином.

Из табл. 2 видно, что с увеличением концентрации фонового электролита процессы комплексообразования становятся более экзотермичными. В противоположность этому, с ростом температуры тепловые эффекты  $\Delta H_{\beta_1}$ ,  $\Delta H_{\beta_2}$  и  $\Delta H_{\beta_3}$  уменьшаются по абсолютной величине.

Стандартные энтальпии процессов образования комплексов состава  $\text{CoThr}^+$ ,  $\text{CoThr}_2$  и  $\text{CoThr}_3^-$  при различных температурах получены в настоящей работе впервые (табл. 4).

Интересно сопоставить полученные нами значения  $\Delta H_{\beta_1}$ ,  $\Delta H_{\beta_2}$  и  $\Delta H_{\beta_3}$  с литературными данными. Все работы [10, 11, 14] относятся к 60–70 годам; в них приведены значения тепловых эффектов реакций образования только моно- и двухкоординированных комплексов кобальта(II) с DL-треонином. Поэтому мы сочли возможным, предположив существование в системе двух комплексов, пересчитать полученные нами исходные экспериментальные данные без учета образования третьего комплекса. Скорректировав результаты расчета по этой предполагаемой схеме, мы получили значения  $\Delta H_{\beta_1}$  и  $\Delta H_{\beta_2}$ , практически совпадающие с данными работы [10]. Следует обра-



**Рис. 2.** Графическое определение стандартных энтальпий образования комплекса  $\text{CoThr}^+$  (а),  $\text{CoThr}_2$  (б) и  $\text{CoThr}_3^-$  (в) при различных температурах: 288.15 (1), 298.15 (2), 308.15 К (3).

тратить внимание на то, что Джеджили [10] приводит величины тепловых эффектов с очень большой погрешностью порядка  $\pm 2$  кДж/моль.

Однако в более поздних работах [5] по исследованию равновесий в системе надежно установлено образование и третьего комплекса. Следовательно, корректный расчет в исследуемой системе требует учета всех равновесий приведенных в настоящей работе. Критерием адекватности выбранной схемы эксперименту служили отклонения величин рН, рассчитанные по выбранной модели, от экспериментально определенных значений. Наилучшие результаты получены при учете образования в системе трех комплексов (в этом случае отклонения не превышали 0.2 единиц рН). Благодаря выполненным нами строгим расчетам мы впервые приводим величину  $\Delta H_{\beta_3}$  при фиксированных значениях ионной силы и в стандартных условиях. Таким образом, величины тепловых эффектов процессов комплексообразования в системе  $\text{Co}^{2+}$ -DL-треонин, рассчитанные в настоящей работе, можно использовать в качестве справочного материала в базе термодинамических данных.

Наличие величин тепловых эффектов процессов комплексообразования и данных по равновесиям в исследуемой системе (табл. 3) при различных значениях ионной силы и температуры позволяет определить термодинамические характеристики процессов комплексообразования.

В табл. 4 приведены стандартные термодинамические характеристики реакций комплексообразования в системе  $\text{Cu}^{2+}$ -D,L-треонин при различных температурах.

Определенные нами тепловые эффекты реакций комплексообразования ионов кобальта(II) с D,L-треонином позволяют рассчитать стандартные энтальпии образования комплексов ионов кобальта(II) с изучаемой аминокислотой в водном растворе. Для этого использована величина стандартной энтальпии образования иона кобальта  $\Delta_f H^\circ(\text{Co}^{2+}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -56.614 \pm 0.193$  кДж/моль, взятая из работы [19], и значение стандартной энтальпии образования депротонированного аниона  $\Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -707.28 \pm 0.54$  кДж/моль [20].

Стандартные энтальпии образования частиц  $\text{CoL}^+$ ,  $\text{CoL}_2$  и  $\text{CoL}_3^-$  в водном растворе в гипотетически недиссоциированном состоянии вычислялись по уравнению вида:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CoL}_n, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.недис.}, 298.15\text{K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{Co}^{2+}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15\text{K}) + \\ + n\Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15\text{K}) + \Delta_f H_{\beta_n}^\circ(298.15\text{K}), \end{aligned} \quad (19)$$

где  $\Delta_f H_{\beta_n}^\circ(298.15 \text{ K})$  – стандартные тепловые эффекты процессов образования моно-, ди- и трехкоординированных комплексов ионов кобальта(II) с D,L-треонином соответственно,  $n$  – координационное число.

Подставляя численные значения в уравнение (19), получим:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CoL}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.недис.}, \\ 298,15\text{K}) = -56.61 - 707.28 - 4.97 \times 4.72 = \\ = -787.35 \pm 1.90 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_f H^\circ(\text{CoL}_2, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.недис.}, \\ 298,15\text{K}) = -56.61 - 2 \times 707.28 - 14.47 \times 8.64 = \\ = -1596.19 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_f H^\circ(\text{CoL}_3^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.недис.}, \\ 298,15\text{K}) = -56.61 - 3 \times 707.28 - 35.58 \times 11.43 = \\ = -2585.13 \pm 1.90 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Рассчитанные значения стандартных энтальпий образования комплексов кобальта(II) с D,L-треонином в водном растворе являются ключевыми величинами в термодинамике аминокислоты,

открывают возможности проведения строгих расчетов в растворах D,L-треонина.

Комплексообразующую способность 3d-переходных металлов с лигандами, имеющими азотные и кислородные донорные атомы, часто характеризуют с помощью ряда Ирвинга–Уильямса:  $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ . Ирвинг и Уильямс [21] объяснили приводимую последовательность устойчивости на основании ионных радиусов и вторых потенциалов ионизации металлов. С позиции теории кристаллического поля ряды Ирвинга–Уильямса есть последовательность стабилизации кристаллическим полем. Это означает, что расщепление лигандом энергетических уровней d-электронов уменьшает общую энергию системы, т.е. приводит к стабилизации. Максимальная стабилизация наблюдается для комплексов ионов меди(II). Однако положение цинка в данном ряду не постоянно. Проведенное в настоящей работе исследование позволяет уточнить последовательность устойчивости комплексов 3d-переходных металлов с изучаемой аминокислотой.

Ранее в нашей лаборатории были изучены комплексы цинка(II) [20], никеля(II) [22] и меди(II) [23] с D,L-треонином. Полученные данные сведены в табл. 5. Из табл. 5 видно, что тепловые эффекты процессов образования комплексов, а, следовательно, и прочность связи лиганда с ионом металла увеличиваются в ряду:  $Co^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$ . В настоящее время все больший интерес представляет установление корреляций между термодинамическими характеристиками процессов комплексообразования ионов металлов с аминокислотами и структурными особенностями биоллигандов.

В связи с этим, в настоящей работе тщательно исследованы комплексообразующие свойства гидроксиаминокислот. Одним из важнейших вопросов, привлекающим внимание к этим лигандам, является выяснение вероятности участия неионизированных гидроксильных групп в комплексообразовании.

Если не считать определений констант равновесия, а в некоторых случаях и термодинамических констант, то в первых исследованиях [11] практически не затрагиваются факторы, определяющие устойчивость комплексов гидроксиаминокислот. В связи с этим интересно было бы сопоставить данную кислоту, D,L-α-амино-β-оксималяную кислоту, с соответствующей α-аминокислотой, не содержащей оксигруппы, т.е. с D,L-α-аминомасляной кислотой.

При сравнении значений изменения энтальпии в процессах образования кобальтовых комплексов D,L-треонина с соответствующими характеристиками хелатов α-аминомасляной кислоты, приведенными в табл. 6, можно видеть, что для D,L-треонина для каждого процесса эти величи-

**Таблица 5.** Стандартные тепловые эффекты реакций комплексообразования ионов 3d-переходных металлов с D,L-треонином при 298.15 К

Ион	$-\Delta_{\text{comp}} H_{\beta_n}$ , кДж/моль		
	ML <sup>+</sup>	ML <sub>2</sub>	ML <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cu <sup>2+</sup>	24.17 ± 0.15	48.03 ± 0.07	–
Ni <sup>2+</sup>	12.89 ± 0.30	34.68 ± 0.40	58.46 ± 0.30
Zn <sup>2+</sup>	9.25 ± 0.11	21.64 ± 0.07	–
Co <sup>2+</sup>	4.97 ± 0.10	14.47 ± 0.20	35.58 ± 0.30

**Таблица 6.** Тепловые эффекты (кДж/моль) реакций комплексообразования иона кобальта(II) с D,L-треонином и α-аминомасляной кислотой при значении ионной силы 0.05 и 298.15 К

Соединение	$-\Delta_{\text{comp}} H_{\beta_1}$	$-\Delta_{\text{comp}} H_{\beta_2}$
D,L-Треонин	5.60 ± 0.10	5.02 ± 2.09
α-Аминомасляная кислота [10]	15.61 ± 0.20	14.23 ± 2.09

ны больше, чем значения тепловых эффектов процессов комплексообразования с α-аминомасляной кислотой. Это можно объяснить тем, что в результате притягивания электронов спиртовой гидроксигруппы сила связей между металлом и донорными атомами азота в треониновых комплексах изменяется по сравнению с соответствующими комплексами α-аминомасляной кислоты [7]. По всей вероятности, влияние спиртовых гидроксигрупп проявляется в образовании второй координационной сферы вокруг металла.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 213.
2. Кочергина Л.А., Зеленин О.Ю. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 404.
3. Васильев В.П., Кочергина Л.А. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. Вып. 9. С. 2042.
4. Есина Н., Молодкин А., Тараканова Е. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 11. С. 1874.
5. Сполитак Т., Паладе Д., Ожерельев И. // Там же. 1992. Т. 37. Вып. 7. С. 1559.
6. Rao A., Venkataiah P., Mohan M. et al. // J. Coord. Chem. 1989. V. 20. № 1. P. 69.
7. Молодкин А., Тараканова Е., Есина Н. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. Вып. 9. С. 2303.
8. Kralj Z., Paulic N., Raos N., Simeon V. // Croat. Chem. Acta. 1982. V. 55. P. 337.
9. Ivicic N., Simeon V. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. № 10. P. 2581.
10. Gergely A., Mojzes J., Kassai-Bazsa Z. // Ibid. 1972. V. 34. P. 1277.

11. *Raju E., Mathur M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. № 8. P. 2181.
12. *Davies C.W.* // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
13. *Васильев В.П.* // Теорет. и эксперим. химия. 1966. № 2. С. 353.
14. *Ivicic N., Simeon V.* // Thermochim. Acta. 1978. V. 25. № 3. P. 299.
15. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 398 с.
16. *Черников В.В.* Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиантарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этанол-амин-N,N-диметилен-фосфоновой кислот: Дис... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТИ, 1988. 161 с.
17. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Наука, 1964. 235 с.
18. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200.
19. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1972. Вып. VI. Ч. 1. 230 с.
20. *Кочергина Л.А., Раткова Е.Л., Горболетова Г.Г.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 643.
21. *Эйхгорн Г.* Неорганическая биохимия. Т. 1: Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 711 с.
22. *Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1233.
23. *Кочергина Л.А., Раткова Е.Л.* // Журн. координац. химии. 2008. Т. 34. № 6. С. 415.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**

УДК 536:(539.196.6:547.466)

**КОНСТАНТЫ СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ  
ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N'-ДИУКСУСНОЙ-N,N'-ДИПРОПИОНОВОЙ  
И ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N,N',N'-ТЕТРАПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТ**

© 2009 г. С. Н. Гридчин

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: sergei\_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2007 г.

Потенциометрическим методом определены константы ступенчатой диссоциации этилендиамин-N,N'-диуксусной-N,N'-дипропионовой и этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовой кислот при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0 (KNO<sub>3</sub>). Полученные данные экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром, и рассчитаны величины термодинамических констант диссоциации. Результаты сопоставлены с соответствующими данными для родственных соединений.

Среди комплексонов, имеющих наибольшее практическое значение, особое место занимают производные этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты. Этот комплексон вследствие удачного сочетания и взаимного расположения в молекуле донорных центров оказался одним из наиболее эффективно действующих универсальных хелантов, нашедших широчайшее применение в различных областях технологии, аналитической химии, медицины [1]. В то же время этот лиганд характеризуется низкой селективностью ком-

плексообразования. Одним из направлений повышения избирательности комплексообразования по отношению к некоторым катионам является увеличение числа метиленовых звеньев между атомами азота и введение в этот фрагмент функциональных групп, содержащих донорные атомы. Другим перспективным способом модификации служит реконструкция карбоксилатных групп комплексона. Ранее в нашей лаборатории были исследованы протолитические равновесия триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной [2, 3], 2-гидрок-

**Таблица 1.** Литературные данные по константам диссоциации I и II

$pK_{00}$	$pK_0$	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	$I$	$T, K$	Ссылка
этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовая кислота (II)								
–	–	3.00	3.43	6.77	9.60	0.1 (KCl)	303.15	[7]
–	2.90	3.40	4.17	6.12	9.43	0.1 (NaClO <sub>4</sub> )	298.15	[8]
1.50	2.98	3.30	4.29	6.25	9.74	0.1 (NaClO <sub>4</sub> )	298.15	[9]
1.60	3.01	3.16	4.43	5.49	9.10	0.5 (NaClO <sub>4</sub> )	298.15	[9]
2.24	3.03	3.45	4.28	6.24	9.56	0.5 (NaClO <sub>4</sub> )	298.15	[10]
–	–	3.82	3.85	6.58	9.38	0.5 (KNO <sub>3</sub> )	298.15	[11]
–	–	–	–	6.40	9.13	1.0 (KNO <sub>3</sub> )	298.15	[11]
этилендиамин-N,N'-диуксусная-N,N'-дипропионовая кислота (I)								
–	–	3.00	3.79	5.98	9.83	0.1 (KCl)	303.15	[12]
–	–	2.69	3.68	6.02	9.99	0.1 (NaClO <sub>4</sub> )	298.15	[13]
–	–	3.02	3.84	6.09	10.01	0.5 (NaClO <sub>4</sub> )	298.15	[13]
–	2.03	3.13	3.82	6.02	9.73	0.5 (NaClO <sub>4</sub> )	298.15	[10]

сипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной [4, 5] и гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной [6] кислот. В качестве объектов настоящего исследования выбраны этилендиамин-N,N'-диуксусная-N,N'-дипропионовая (I) и этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовая (II) кислоты.

Константы диссоциации ЭДАП и ЭДТП определялись рядом авторов [7–13]. Результаты этих работ приведены в табл. 1. Приведенные в литературе величины  $pK$  существенно различаются между собой. Противоречивость опубликованных данных и отсутствие надежной информации о концентрационной зависимости констант диссоциации обуславливают необходимость определения величин  $pK$  при нескольких значениях ионной силы и расчета термодинамических констант ступенчатой диссоциации этих комплексонов.

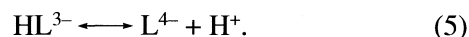
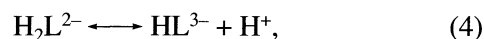
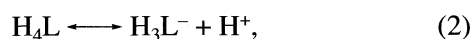
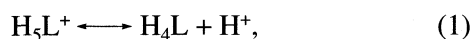
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Протолитические равновесия в растворах I и II исследовали методом потенциометрического титрования при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.5 и 1.0 моль/л. В качестве “фонового” электролита использовали нитрат калия. Точный объем раствора комплексона, нейтрализованного двумя эквивалентами гидроксида калия, помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальную концентрацию комплексона варьировали в интервале  $3 \times 10^{-3}$ – $8 \times 10^{-3}$  моль/л. Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия и азотной кислоты, содержащими “фоновый” электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления.

Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента использовали рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла  $\pm 0.1$  мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью  $\pm 0.05$  К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам  $HNO_3$  и КОН, содержащими “фоновый” электролит для создания необходимой ионной силы.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет констант ступенчатой ионизации I и II



выполняли по программе РНМЕТР [14], в основу работы которой положен принцип поиска минимума критериальной функции  $F$  путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений  $pK$ :

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

где  $\lg [H^+]_{j, \text{эксп}}$  и  $\lg [H^+]_{j, \text{расч}}$  – логарифмы равновесных концентраций, измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях  $pK$ . Для минимизации критериальной функции использовали модифицированный алгоритм Хука–Дживса [15]. Расчет равновесных концентраций осуществляли по методу Бринкли [16]. Полученные значения  $pK_0$ – $pK_4$  приведены в табл. 2 вместе с соответствующими данными для этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной (III) [17] и этилендиамин-N,N'-диантарной (IV) [18] кислот.

Указанные комплексоны в целом обладают сходными кислотно-основными свойствами. Последние две ступени диссоциации соответствуют отрыву “бетаиновых” протонов, остальные относятся к диссоциации карбоксильных групп. При этом диссоциация  $H_4L$  и  $H_3L^-$  происходит в результате отщепления протонов от  $\alpha$ -карбоксильных групп III и  $\beta$ -карбоксильных групп I, II и IV ( $\alpha$ -карбоксильные группы I и IV, имеющие более высокую кислотность по сравнению с  $\beta$ -карбоксильными, изначально депротонированы при реализации цвиттер-ионного строения  $H_4L$  и  $H_3L^-$ ). Соответственно образование катион-кислот возможно за счет протонирования  $\alpha$ -карбоксилатных групп III, I, IV и  $\beta$ -карбоксилатных групп II. Некоторое различие величин  $pK$  диссоциации соответствующих функциональных групп в ряду II–I–III–IV, по-видимому, связано с особенностями строения би- и трифуркатных блоков внутримолекулярных водородных связей N–H...O глицинатного и  $\beta$ -аланинатного типа, сопряженных по связи N–H [19].

При обработке кривых титрования рассматривали возможность образования катион-кислоты  $H_6L^{2+}$ . Найденные значения  $pK_{00}$  составляют  $1.1 \pm 0.2$  для I и  $1.4 \pm 0.2$  для II в интервале  $I = 0.1$ – $1.0$  моль/л. Причина высокой погрешности определения константы диссоциации  $H_6L^{2+}$ , по-видимому, заключается в необходимости проведения измерений в сильно кислой области, труднодоступной для потенциометрического исследования (рисунок). Кроме того, в этой области ион  $H^+$  является преобладающим компонентом, и его равновесная концентрация оказывается мало чувствительной к

Таблица 2. Величины  $pK$  ступенчатой диссоциации комплексонов при 298.15 К и различных ионных силах ( $KNO_3$ )

Процесс:	0.0	0.1	0.5	1.0
этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовая кислота (II)				
(1)	2.81 ± 0.07	2.83 ± 0.07	2.81 ± 0.07	2.87 ± 0.05
(2)	3.61 ± 0.06	3.40 ± 0.06	3.46 ± 0.04	3.47 ± 0.04
(3)	4.68 ± 0.04	4.24 ± 0.04	4.21 ± 0.03	4.15 ± 0.03
(4)	6.88 ± 0.06	6.24 ± 0.03	6.21 ± 0.06	6.26 ± 0.06
(5)	10.48 ± 0.04	9.62 ± 0.04	9.34 ± 0.04	9.19 ± 0.04
этилендиамин-N,N'-диуксусная-N,N'-дипропионовая кислота (I)				
(1)	1.78 ± 0.09	1.79 ± 0.09	1.79 ± 0.08	1.82 ± 0.05
(2)	3.20 ± 0.04	3.01 ± 0.04	2.98 ± 0.04	3.05 ± 0.06
(3)	4.29 ± 0.05	3.86 ± 0.03	3.79 ± 0.03	3.74 ± 0.05
(4)	6.72 ± 0.03	6.09 ± 0.03	6.03 ± 0.03	6.03 ± 0.03
(5)	10.69 ± 0.03	9.84 ± 0.03	9.69 ± 0.03	9.61 ± 0.02
этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота (III) [17]				
(1)	1.29 ± 0.11	1.31 ± 0.10	1.29 ± 0.09	1.35 ± 0.11
(2)	2.23 ± 0.05	2.02 ± 0.05	1.92 ± 0.04	1.90 ± 0.05
(3)	3.19 ± 0.05	2.77 ± 0.04	2.52 ± 0.04	2.45 ± 0.05
(4)	6.82 ± 0.05	6.20 ± 0.04	6.17 ± 0.05	6.22 ± 0.04
(5)	11.04 ± 0.04	10.21 ± 0.04	9.93 ± 0.04	9.89 ± 0.04
этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота (IV) [18]				
(2)	3.45 ± 0.12	3.20 ± 0.03	3.33 ± 0.06	3.28 ± 0.04
(3)	4.28 ± 0.05	3.87 ± 0.02	3.76 ± 0.05	3.81 ± 0.03
(4)	7.52 ± 0.06	6.85 ± 0.04	6.72 ± 0.03	6.65 ± 0.05
(5)	11.12 ± 0.13	10.23 ± 0.06	10.16 ± 0.05	10.10 ± 0.06

реакциям в системе. Для III – ближайшего аналога I и II – существование частицы  $H_6L^{2+}$  возможно лишь при значениях  $pH < 2$  [20].

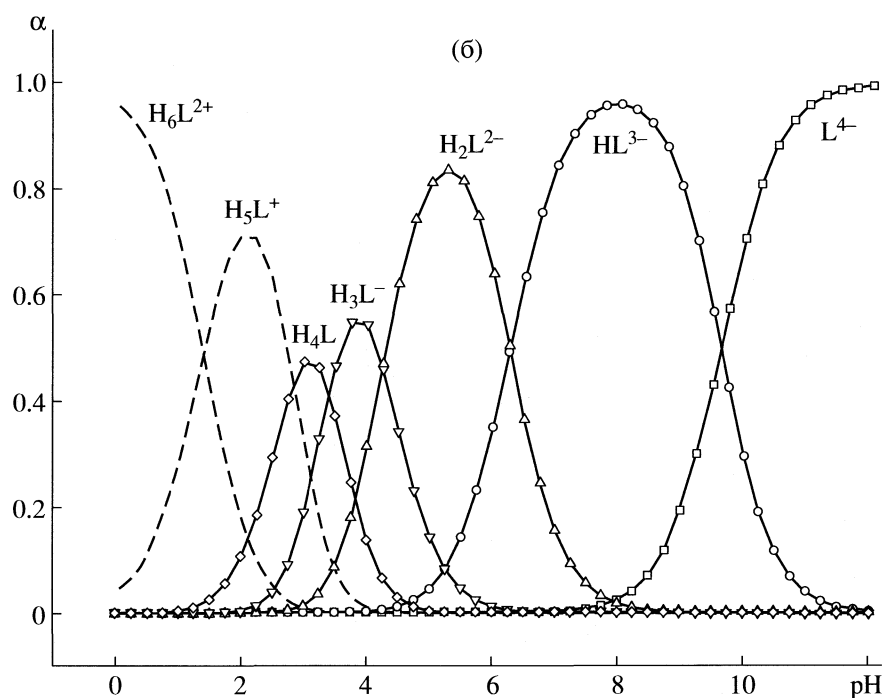
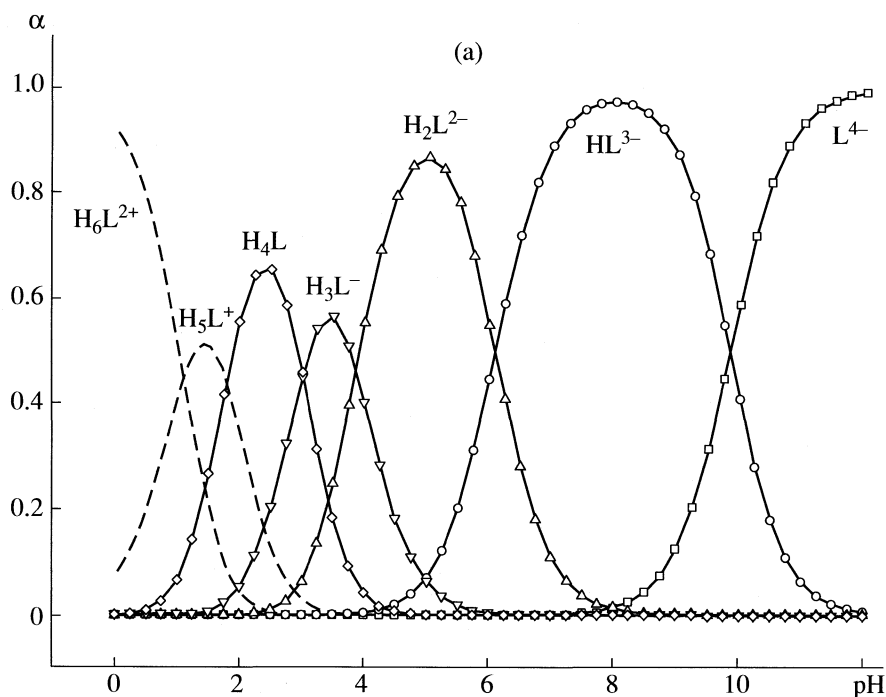
Термодинамические константы ступенчатой диссоциации комплексонов, представленные в табл. 2, рассчитывали экстраполяцией данных, полученных при фиксированных значениях ионной силы, на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [20]:

$$pK + A\Delta z^2 I^{1/2} / (1 + 1.6I^{1/2}) = pK^0 - bI,$$

где  $pK$  и  $pK^0$  – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации соответственно при конечной и нулевой ионных силах;  $A$  – постоянная теории Дебая–Хюккеля;  $\Delta z^2$  – разность квадратов

зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц;  $I$  – ионная сила раствора;  $b$  – эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов и ряд других эффектов [20].

Сравнение полученных данных с результатами работы [12] показывает, что величины констант ступенчатой диссоциации I хорошо согласуются для всех равновесий. К полученным результатам близки также  $pK_2$  [10],  $pK_3$  [10, 13],  $pK_4$  [10] для ЭДАП и  $pK_{00}$  [9],  $pK_0$  [8],  $pK_1$  [8–10],  $pK_2$  [9, 10],  $pK_3$  [9, 10],  $pK_4$  [7, 11] для II. В качестве наиболее вероятных значений констант ступенчатой диссоциации I и II следует принять полученные в настоящей работе, поскольку измерения выполнены при нескольких значениях ионной силы и охваты-



Диаграммы равновесий ЭДАП (а) и ЭДТП (б) при 298.15 К и  $I = 0.1$  ( $\text{KNO}_3$ ).

вают интервал  $I$  от 0.1 до 1.0 моль/л. Это позволило получить надежные величины термодинамических констант диссоциации комплекса с помощью экстраполяции концентрационных констант диссоциации на нулевую ионную силу. Найденные значения  $pK$  позволяют выполнять строгие термодинамические расчеты равновесий с уча-

стием I и II как в солевых растворах, так и при стандартных условиях ( $I = 0$ ). Полученные константы ионизации, в частности, могут быть использованы для надежной интерпретации результатов калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования с участием исследуемых комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
2. Гридчин С.Н. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 2099.
3. Гридчин С.Н. // Там же. 2008. Т. 82. № 1. С. 48.
4. Васильев В.П., Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Черников В.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 866.
5. Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Васильев В.П., Пырзу Д.Ф. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1125.
6. Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 12. С. 51.
7. Courtney R., Chaberek S., Martell A. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 4814.
8. Niittapelto V., Antilla R. // J. Alloys and Compounds. 1995. V. 225. P. 312.
9. Lajunen L.H.J., Kokkonen P., Knuutti H., Jokisaari J. // Acta Chem. Scand. 1989. V. 43. № 1. P. 2.
10. Chinea E., Dominguez S., Mederos A. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 1579.
11. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Вавилова С.Ю. // Проявление природы растворителя в термодинамических свойствах растворов. Иваново: Изд. Ивановск. хим.-технол. ин-та, 1989. С. 56.
12. Chaberek S., Martell A. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 6228.
13. Rizkalla E., Niu C., Choppin G. // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 146. P. 135.
14. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
15. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 417 с.
16. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
17. Гридчин С.Н., Кочергина Л.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. № 7. С. 36.
18. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1429.
19. 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.
20. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**

УДК 541.8

**РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ  
В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ В РАМКАХ ТЕОРИИ  
МОЛЕКУЛЯРНОЙ АССОЦИИИ**

© 2009 г. Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E.mail: [mun@isc-ras.ru](mailto:mun@isc-ras.ru)

Поступила в редакцию 18.10.2007 г.

К расчету энтальпии растворения неэлектролитов в смешанных неводных растворителях применена термодинамическая модель ASL, параметрами которой являются константы равновесия, энтальпии образования ассоциатов и величина энергии взаимообмена для компонентов смешанного растворителя. Предложенным методом расчета обеспечено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных как для неассоциированных растворов, так и для систем со сложным характером молекулярной ассоциации.

Энтальпии растворения неэлектролитов представляют большой интерес для химии растворов, так как непосредственно связаны с изменением интенсивности межмолекулярных взаимодействий в системе. Энтальпии растворения позволяют рассчитывать энтальпии сольватации растворяемых неэлектролитов и тем самым устанавливать закономерности неспецифической сольватации и сольватирующей способности растворителей по отношению к неполярным частицам. Однако исследования энтальпий растворения в смешанных растворителях требуют огромных затрат времени со стороны экспериментатора, а существующие модельные подходы к расчету термодинамических характеристик растворения в настоящее время не позволяют надежно рассчитывать зависимость энтальпий растворения от состава смешанного растворителя.

В настоящей работе предлагается применить разрабатываемую нами термодинамическую модель неэлектролитных смесей ASL (ASL = Associated Solution + Lattice) [1] к расчету энтальпии растворения неэлектролитов в смешанных неводных растворителях. Модель ASL основана на использовании положений теории молекулярной ассоциации [2] и простой решеточной модели [3]. Она использует лишь параметры молекулярной ассоциации (константы равновесия  $K$  и энтальпии образования  $H^\circ$ ) и величину энергии взаимообмена  $\omega_{AB}$ , определяемую из данных по фазовому равновесию или энтальпии смешения в бинарном растворителе (A + B).

В данной работе модель ASL использована для предсказания энтальпии растворения углеводородов в смесях неэлектролитов на примере ряда

систем, включающих как неассоциированные растворы, так и системы со сложным характером процессов молекулярной ассоциации.

**МОДЕЛЬ ASL ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ  
РАСТВОРЕНИЯ**

В модели ASL логарифм коэффициента активности растворенного вещества ( $\ln \gamma_S$ ) представляет собой сумму трех вкладов – комбинаторного ( $\ln \gamma_S$ )<sub>comb</sub>, химического ( $\ln \gamma_S$ )<sub>chem</sub> и остаточного ( $\ln \gamma_S$ )<sub>res</sub>:

$$\ln \gamma_S = (\ln \gamma_S)_{\text{comb}} + (\ln \gamma_S)_{\text{chem}} + (\ln \gamma_S)_{\text{res}}. \quad (1)$$

Комбинаторный вклад связан с расчетом числа способов, посредством которых молекулы могут располагаться на решетке, он имеет чисто энтропийную природу и может быть исключен из рассмотрения при расчете энтальпии растворения. Химический вклад определяется процессами молекулярной ассоциации и равен:

$$(\ln \gamma_S)_{\text{chem}} = \ln \left( \frac{\varphi_{S_1}}{\varphi_S \varphi_{S_1}^\circ} \right) + \left( \frac{\varphi_S}{x_S} - \frac{\varphi_{S_1}}{x_{S_1}} \right) - \left( 1 - \frac{\varphi_{S_1}^\circ}{x_{S_1}^\circ} \right), \quad (2)$$

где  $\varphi_S$  – объемная, а  $x_S$  – мольная доля S в растворе;  $\varphi_{S_1}$  и  $\varphi_{S_1}^\circ$  – объемные, а  $x_{S_1}$  и  $x_{S_1}^\circ$  – мольные доли мономеров S в растворе и в чистом растворенном веществе S соответственно.

Остаточный вклад ( $\ln \gamma_S$ )<sub>res</sub> обусловлен универсальными межмолекулярными взаимодействиями. В простой решеточной модели энергия ре-

шетки для трехкомпонентной системы A + B + S составляет [3]

$$E = E_{AA} + E_{BB} + E_{SS} + zN\omega_{AB}q_Ax_Aq_Bx_B/\bar{q} + zN\omega_{AS}q_Ax_Aq_Sx_S/\bar{q} + zN\omega_{BS}q_Bx_Bq_Sx_S/\bar{q}, \quad (3)$$

где  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$ ,  $E_{SS}$  – конфигурационные энергии чистых A, B и S;  $z = 10$  – координационное число;  $N$  – число молекул;  $\omega_{ij}$  – так называемая энергия взаимного обмена;  $q_i$  – поверхностный параметр компонента  $i$ ;  $\bar{q} = \sum q_i x_i$  – среднее значение  $q$  в растворе. Логарифм коэффициента активности компонента S в простой решеточной модели равен

$$(\ln \gamma_S)_{\text{res}} = [-z\omega_{AB}q_S\theta_A\theta_B + z\omega_{AS}q_S\theta_A(\theta_A + \theta_B) + z\omega_{BS}q_S\theta_B(\theta_A + \theta_B)]/RT, \quad (4)$$

где  $\theta_i = q_i x_i / \bar{q}$  – поверхностная доля компонента  $i$  в растворе.

Для инертного (неассоциированного) растворенного вещества S при  $x_S \rightarrow 0$  формула (2) для химического и формула (4) для остаточного вкладов соответственно упрощаются и сводятся соответственно к выражениям:

$$(\ln \gamma_S^{\infty})_{\text{chem}} = \frac{\Phi_S}{x_S} - \frac{\Phi_{S_1}}{x_{S_1}} = \frac{r_S}{\bar{r}} \left(1 - \frac{1}{\chi}\right), \quad (5)$$

$$(\ln \gamma_S^{\infty})_{\text{res}} = [-z\omega_{AB}q_S\theta_A\theta_B + z\omega_{AS}q_S\theta_A + z\omega_{BS}q_S\theta_B]/RT, \quad (6)$$

где  $r_S$  – объемный параметр вещества S;  $\bar{r} = \sum r_i x_i$  – среднее значение  $r$  в растворе. Величина  $\chi$  называется средней степенью ассоциации или стехиометрической суммой:

$$\chi = \sum (i+j)x_{A_i B_j} / \sum x_{A_i B_j}. \quad (7)$$

Пользуясь соотношением, связывающим объемные и мольные доли ассоциатов  $A_i B_j$ :

$$\Phi_{A_i B_j} = (r_{A_i B_j} x_{A_i B_j}) / (\sum r_{A_i B_j} x_{A_i B_j}),$$

для  $1/\chi$  получим

$$\frac{1}{\chi} = \bar{r} \sum \frac{\Phi_{A_i B_j}}{i r_A + j r_B}. \quad (8)$$

В простейшем варианте решеточных моделей  $(G_S^{\infty})_{\text{res}} = (H_S^{\infty})_{\text{res}}$  и тогда из общих термодинамических соотношений  $G_S^{\infty} = RT \ln \gamma_S^{\infty}$  и  $H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} (G/T)$

для энтальпии растворения S в смешанном растворителе A + B получаем

$$H_S^{\infty} = \frac{r_S}{\bar{r}} RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{\chi} \right) + zq_S (-\omega_{AB}\theta_A\theta_B + \omega_{AS}\theta_A + \omega_{BS}\theta_B). \quad (9)$$

Формула (9) дает в общем виде способ вычисления энтальпии растворения неассоциированного вещества S в смешанном растворителе в рамках модели ASL.

### НЕАССОЦИИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Для неассоциированных систем химический вклад  $(\ln \gamma_S^{\infty})_{\text{chem}}$  равен нулю. Тогда из формулы (9) следует:

$$H_S^{\infty} = zq_S (-\omega_{AB}\theta_A\theta_B + \omega_{AS}\theta_A + \omega_{BS}\theta_B). \quad (10)$$

Величины  $\omega_{AS}$  и  $\omega_{BS}$  определяются по известным значениям энтальпий растворения S в чистых компонентах растворителя  $H_{S(A)}^{\infty}$ ,  $H_{S(B)}^{\infty}$ :

$$H_{S(A)}^{\infty} = zq_S \omega_{AS}, \quad H_{S(B)}^{\infty} = zq_S \omega_{BS}. \quad (11)$$

Таким образом, для неассоциированных систем формула для расчета энтальпии растворения неэлектролита S в смешанном растворителе A + B принимает особенно простой вид:

$$H = H_{S(A)}^{\infty} \theta_A + H_{S(B)}^{\infty} \theta_B - z\omega_{AB} \theta_A \theta_B q_S. \quad (12)$$

Параметр  $\omega_{AB}$  может быть восстановлен из данных по энтальпии смешения  $H^E$  бинарной системы A + B с помощью процедуры метода наименьших квадратов (минимизацией суммы  $\sum_i (H_{\text{теор., } i}^E - H_{\text{эксп., } i}^E)^2$ ) с использованием соотношения [3]:

$$H_{\text{теор.}}^E = z\omega_{AB} \theta_A \theta_B \bar{q}. \quad (13)$$

Предложенный в настоящей работе метод расчета энтальпии растворения был апробирован на примере неассоциированных систем: тетрахлорметан (A)–циклогексан (B)–сквалан (S), тетрахлорметан (A)–хлороформ (B)–сквалан (S) и тетрахлорметан (A)–хлороформ (B)–циклогексан (S). Геометрические параметры чистых компонентов, определенные по методу [4], приведены в табл. 1. Необходимые для расчета параметра  $\omega_{AB}$  энтальпии смешения  $H^E$  бинарных систем взяты из [5]. Энтальпии взаимного обмена  $\omega_{AB}$ ,  $\omega_{AS}$  и  $\omega_{BS}$  даны в табл. 2. Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными  $H_S^{\infty}$ , полученными в работе [6], приведено в табл. 3. Погрешность расчета энтальпии растворения не превышает 5%.

**Таблица 1.** Геометрические параметры чистых компонентов

Компонент	$r$	$q$
Этанол	1.69	1.55
Пропан-1-ол	2.23	1.98
<i>n</i> -Гексан	3.61	3.09
<i>n</i> -Октан	4.69	3.95
<i>n</i> -Ундекан	6.31	5.25
<i>n</i> -Сквалан	16.59	13.47
Ацетонитрил	1.50	1.50
Тетрахлорметан	2.59	2.27
Хлороформ	2.30	2.04
Циклогексан	3.18	2.55

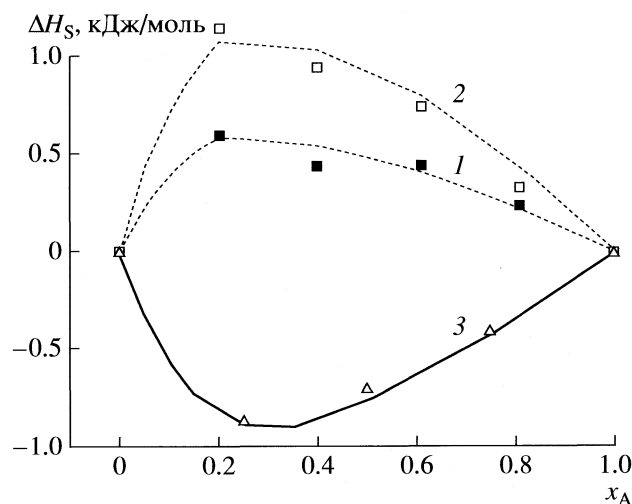
### АССОЦИИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Для ассоциированных систем параметры  $\omega_{AS}$  и  $\omega_{BS}$  так же, как и для неассоциированных, определяются по известным значениям энтальпии растворения  $S$  в чистых компонентах  $A$  и  $B$ ; однако вместо формул (11) следует записать:

$$H_{S(A)}^{\infty} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln \gamma_{S(A)}]_{\text{chem}} + z\omega_{AS}\theta_S, \quad (14)$$

$$H_{S(B)}^{\infty} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln \gamma_{S(B)}]_{\text{chem}} + z\omega_{BS}\theta_S.$$

Параметр  $\omega_{AB}$  находится минимизацией  $\sum_i (H_{\text{теор.}, i}^E - H_{\text{эксп.}, i}^E)^2$  с использованием экспери-



Зависимости  $\Delta H_S$  для систем А-В-S от мольной доли  $x_A$ : А – этанол (1, 2) и пропан-1-ол (3), В – ацетонитрил, S – *n*-гексан (1), *n*-октан (3) и ундекан (2); точки – эксперимент, линии – расчет.

ментальных значений энтальпии смешения бинарной системы А + В. Для ассоциированных систем имеем

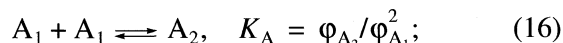
$$H_{\text{теор}}^E = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \times \quad (15)$$

$$\times [x_A (\ln \gamma_A)_{\text{chem}} + x_B (\ln \gamma_B)_{\text{chem}}] + z\omega_{AB}\theta_A\theta_B\bar{q},$$

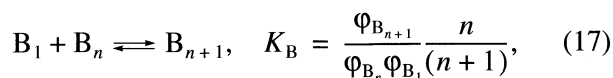
где  $(\ln \gamma_A)_{\text{chem}}$ ,  $(\ln \gamma_B)_{\text{chem}}$  вычисляются по формулам, аналогичным формуле (2) для  $(\ln \gamma_S)_{\text{chem}}$ .

Чрезвычайно удобными объектами для тестирования модели на примере со сложным характером процессов ассоциации в растворителе могут служить смеси ацетонитрила с алифатическими спиртами, исследованные в работе [7]. Бинарные системы ацетонитрил–этанол, ацетонитрил–пропан-1-ол хорошо изучены, для них в литературе приведены параметры ассоциации [8, 9], в то же время экспериментальные зависимости энтальпии растворения от состава ведут себя различным образом для этанола и пропан-1-ола. Величина отклонения от аддитивности для энтальпии растворения алканов ( $\Delta H_S^{\infty} = H_S^{\infty} - x_A H_{S(A)}^{\infty} - x_B H_{S(B)}^{\infty}$ ) положительна в случае этанола и отрицательна для пропан-1-ола (рисунок).

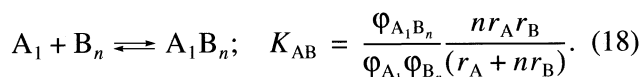
Молекулярная ассоциация в смесях ацетонитрила со спиртами описывается тремя равновесиями: в ацетонитриле предполагается наличие centrosymmetric антипараллельных димеров [10]:



ассоциацию в спиртах принято описывать моделью непрерывных цепочек ассоциатов с числом молекул  $n$  от 1 до  $\infty$  [11]:



и, наконец, молекула ацетонитрила способна присоединяться к цепочке молекул спирта за счет водородной связи N...O–H [1]:



Соотношение для средней степени ассоциации  $\chi$  в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{1}{\bar{r}\chi} = \frac{\varphi_{A_1}}{r_A} + \frac{K_A \varphi_{A_1}^2}{2r_A} + \frac{\varphi_{B_1} (1 + K_{AB} \varphi_{A_1} / r_B)}{(1 - K_B \varphi_{B_1}) r_B}. \quad (19)$$

**Таблица 2.** Экспериментальные и расчетные энтальпии растворения (кДж/моль) *n*-алканов в бинарном растворителе и их отклонения от аддитивных по составу значений при 298.15 К

$x_B$	$H_S^\infty$ (эксп.)	$H_S^\infty$ (теор.)	$\Delta H_S^\infty$ (эксп.)	$\Delta H_S^\infty$ (теор.)
ацетонитрил (А)–этанол (В), <i>n</i> -гексан				
0.00	10.12	10.12	0.00	0.00
0.20	9.24	9.22	0.60	0.59
0.40	7.64	7.70	0.45	0.55
0.61	6.08	6.02	0.45	0.42
0.81	4.38	4.33	0.24	0.22
1.00	2.70	2.70	0.00	0.00
ацетонитрил (А)–этанол (В), <i>n</i> -ундекан				
0.00	17.63	17.63	0.00	0.00
0.20	16.38	16.31	1.14	1.07
0.40	13.86	13.89	0.94	1.03
0.61	11.15	11.16	0.74	0.80
0.81	8.34	8.40	0.33	0.44
1.00	5.70	5.70	0.00	0.00
ацетонитрил (А)–пропан-1-ол (В), <i>n</i> -октан				
0.00	13.33	13.33	0.00	0.00
0.25	9.84	9.82	–0.87	–0.89
0.50	7.39	7.34	–0.71	–0.76
0.75	5.07	5.04	–0.41	–0.43
1.00	2.86	2.86	0.00	0.00
тетрахлорметан (А)–циклогексан (В), сквалан				
0.00	4.67	4.67	0.00	0.00
0.23	3.23	3.32	–0.90	–0.80
0.47	2.38	2.49	–1.20	–1.06
0.73	2.05	2.14	–0.90	–0.79
1.00	2.29	2.29	0.00	0.00
тетрахлорметан (А)–хлороформ (В), сквалан				
0.00	4.67	4.67	0.00	0.00
0.29	5.54	5.24	–1.00	–1.30
0.55	6.81	6.60	–1.40	–1.62
0.78	8.61	8.55	–1.10	–1.15
1.00	11.12	11.12	0.00	0.00
тетрахлорметан (А)–хлороформ (В), циклогексан				
0.00	0.75	0.75	0.00	0.00
0.29	1.07	1.07	–0.26	–0.26
0.55	1.54	1.52	–0.30	–0.33
0.78	2.10	2.07	–0.20	–0.23
1.00	2.74	2.74	0.00	0.00

**Таблица 3.** Энтальпии взаимодействия  $\omega_{AB}$ ,  $\omega_{AS}$  и  $\omega_{BS}$  (Дж/моль) для систем в рамках модели ASL

Система	$\omega_{AB}$	$\omega_{AS}$	$\omega_{BS}$
Ацетонитрил (А)–этанол (В)– <i>n</i> -гексан (S)	169.5	37.63	295.8
Ацетонитрил (А)–этанол (В)– <i>n</i> -ундекан (S)	169.5	57.40	303.2
Ацетонитрил (А)–пропан-1-ол (В)– <i>n</i> -октан (S)	169.9	29.62	305.2
Тетрахлорметан (А)–хлороформ (В)–циклогексан (S)	43.02	29.41	107.5
Тетрахлорметан (А)–хлороформ (В)–сквалан (S)	43.02	34.67	82.55
Тетрахлорметан (А)–циклогексан (В)–сквалан (S)	29.41	34.67	17.00

Формулы (14) для определения параметров  $\omega_{AS}$  и  $\omega_{BS}$  записываются следующим образом:

$$H_{S(A)}^{\infty} = \frac{r_S}{r_A} RT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\varphi_{A_1}^{\circ} + K_1 \varphi_{A_1}^{\circ 2}) + z \omega_{AS} q_S, \quad (20)$$

$$H_{S(B)}^{\infty} = \frac{r_S}{r} RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\varphi_{B_1}^{\circ}}{(1 - K_B \varphi_{B_1}^{\circ})} \right] + z \omega_{BS} q_S.$$

Итоговая формула для энтальпии растворения алканов в смесях ацетонитрила со спиртами будет иметь вид:

$$H_S^{\infty} = r_S \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\varphi_{A_1}}{r_A} + \frac{K_A \varphi_{A_1}^2}{2r_A} + \frac{\varphi_{B_1} (1 + K_{AB} \varphi_{A_1}/r_A)}{(1 - K_B \varphi_{B_1}) r_B} - \frac{\varphi_{A_1}^{\circ} K_A \varphi_{A_1}^{\circ 2}}{r_A} - \frac{\varphi_{B_1}^{\circ}}{(1 - K_B \varphi_{B_1}^{\circ}) r_B} \right] + H_{S(A)}^{\infty} \theta_A + H_{S(B)}^{\infty} \theta_B - z q_S \omega_{AB} \theta_A \theta_B. \quad (21)$$

Объемные доли мономеров  $\varphi_{A_1}$  и  $\varphi_{B_1}$  находятся решением системы уравнений материального баланса:

$$\varphi_A = \varphi_{A_1} + K_A \varphi_{A_1}^2 + \varphi_{A_1} \varphi_{B_1} (K_{AB}/r_B) (1 - K_B \varphi_{B_1}),$$

$$\varphi_B = \frac{\varphi_{B_1}}{(1 - K_B \varphi_{B_1})^2} \left[ 1 + \left( \frac{K_{AB}}{r_B} \right) \varphi_{A_1} \right]. \quad (22)$$

Параметр  $\omega_{AB}$ , входящий в формулу (21), определяется на основе общего соотношения (15). Формулы для химического вклада в логарифмы коэффициентов активности компонентов в бинарном растворителе ацетонитрил–алканол имеют вид:

$$(\ln \gamma_A)_{\text{chem}} = \ln \left( \frac{\varphi_{A_1}}{\varphi_A \varphi_{A_1}^{\circ}} \right) + r_A \left( \frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{\bar{r} \chi} \right) - \left( 1 - \varphi_{A_1}^{\circ} - \frac{K_A \varphi_{A_1}^{\circ 2}}{2} \right), \quad (23)$$

$$(\ln \gamma_B)_{\text{chem}} = \ln \left( \frac{\varphi_{B_1}}{\varphi_{B_1}^{\circ} \varphi_B} \right) + r_B \left( \frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{\bar{r} \chi} \right) - \left( 1 - \frac{\varphi_{B_1}^{\circ}}{(1 - K_B \varphi_{B_1}^{\circ})} \right), \quad (24)$$

где  $1/\bar{r} \chi$  определяется формулой (19).

Константа димеризации для ацетонитрила принята той же, что и в работе [1]: 18.51; константы ассоциации спиртов взяты из [11]: 227.7 – для этанола и 179.5 – для пропан-1-ола при 298.15 К. Энтальпия образования димеров ацетонитрила (8900 Дж/моль) взята из [12], энтальпия образования водородной связи в спиртах принята равной 23200 Дж/моль [9]. Значения констант  $K_{AB}$  (69.4 – для этанола и 59.4 – для пропан-1-ола) и энтальпия образования водородной связи между молекулами ацетонитрила и спирта (17000 Дж/моль) взяты из работы [12].

Сравнение экспериментальных [7] и расчетных значений  $H_S^{\infty}$  показано в табл. 3. На рисунке представлены результаты расчетов с использованием моделей ASL для систем ацетонитрил–этанол–*n*-гексан, ацетонитрил–этанол–ундекан и ацетонитрил–пропан-1-ол–*n*-октан. Видно, что зависимости  $\Delta H_S^{\infty}$  *n*-алканов в смесях ацетонитрил–алкан-1-ол модель ASL описывает довольно хорошо, несмотря на качественное различие экспериментальных кривых  $\Delta H_S^{\infty}$  для соседей по гомологическому ряду алкан-1-олов (этанола, пропан-1-ола).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1239.

2. Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. и др. Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 263 с.
3. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 264 с.
4. Vera J.H., Sayegh S.G., Ratcliff G.A. // Fluid Phase Equilibria. 1977. V. 1. P. 113.
5. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
6. Burchfield T.E., Bertrand G.L. // J. Solut. Chem. 1975. V. 4. № 5. P. 205.
7. Батов Д.В., Королев В.П. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 2. С. 196.
8. Nagata I., Tamura K. // Thermochim. Acta. 1985. V. 86. P. 85.
9. Nagata I., Tamura K. // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. № 1. P. 87.
10. Tiffon B., Ancian B., Dubois J.-E. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 12. P. 6981.
11. Brandani V., Evangelista F. // Fluid Phase Equilibria. 1984. V. 17. P. 281.
12. Nagata I. // Thermochimica Acta. 1987. V. 119. P. 397.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ  
В СИСТЕМЕ *n*-ГЕПТАН–*n*-ПЕРФТОРГЕКСАН

© 2009 г. Р. А. Хайрулин\*, С. В. Станкус\*, В. А. Груздев\*, В. А. Битюцкий\*\*

\*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт теплофизики  
им. С.С. Кутателадзе, Новосибирск

\*\*Новосибирский государственный университет

E-mail: gamma@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 23.10.2007 г.

Методом просвечивания двухфазных образцов узким пучком  $\gamma$ -излучения исследована форма кривой сосуществования жидкость–жидкость системы  $C_7H_{16}$ – $C_6F_{14}$  в координатах мольная концентрация–температура вблизи критической точки расслоения. Определены мольные объемы сосуществующих жидких фаз и координаты критической точки: критическая температура  $T_c = 316.266 \pm \pm 0.03$  К, критическая концентрация  $x_c = 39.0 \pm 0.4$  мол. %  $C_6F_{14}$ , критический показатель кривой сосуществования  $\beta = 0.322 \pm 0.005$ . Показано, что диаметр кривой сосуществования не подчиняется классическому правилу прямолинейного диаметра.

На фазовых диаграммах бинарных систем алкан–перфторалкан ( $C_mH_{2m+2}$  –  $C_nF_{2n+2}$ ) имеются широкие области несмешиваемости в жидком состоянии. Критические точки расслоения этих систем близки к комнатной температуре, поэтому они являются удобными объектами исследования, в частности, для экспериментальной проверки теоретических предсказаний о поведении вещества в околоскритической области. Однако до настоящего времени поведение кривых сосуществования жидкость–жидкость вблизи критической точки изучено недостаточно подробно, а литературные данные довольно противоречивы [1, 2]. В данной работе представлены новые экспериментальные результаты для области несмешиваемости жидкой системы *n*-гептан–*n*-перфторгексан ( $C_7H_{16}$ – $C_6F_{14}$ ), полученные методом просвечивания двухфазных образцов узким пучком  $\gamma$ -излучения. Ранее гамма-методом было изучено равновесие жидкость–жидкость для ряда расслаивающихся жидкометаллических систем, а также равновесие жидкость–пар для некоторых фторорганических соединений [3–6]. Результаты этих исследований подтвердили надежность экспериментальной методики.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

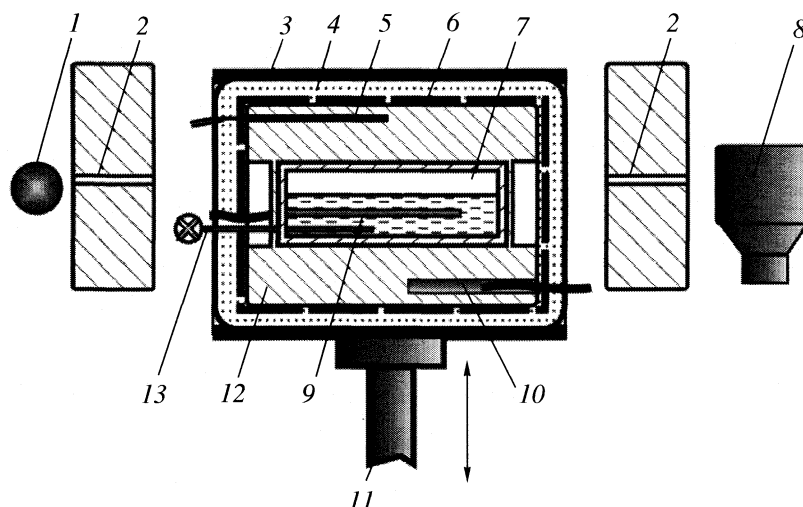
Измерения выполняли на гамма-плотномере П-1М Института теплофизики СО РАН [6]. Принципиальная схема установки показана на рис. 1. В качестве источника излучения использовали ампулу с изотопом цезий-137, активностью 50 Гбк и энергией фотонов 662 кэВ. Узкий пучок  $\gamma$ -квантов проходит через ячейку, содержащую двух-

фазную систему. Интенсивность проходящего излучения измеряется сцинтилляционным счетчиком. Измерительная ячейка представляет собой толстостенный титановый цилиндр с внутренним диаметром 30 мм и длиной 115 мм. Торцы цилиндра герметично закрыты титановыми крышками. Ячейка помещена в сухой дуралюминиевый термостат. В ходе измерений температура термостата поддерживается постоянной в пределах  $\pm 3$  мК. С помощью подъемного устройства установка может перемещаться в вертикальном направлении относительно пучка  $\gamma$ -квантов. Это позволяет проводить попеременные измерения коэффициента ослабления излучения в обеих фазах, находящихся в равновесии. Температура ячейки измеряется по шкале МТШ-90 с помощью 100-омного платинового термометра сопротивления, калиброванного в Сибирском НИИ метрологии. Погрешность определения абсолютной температуры в интервале 283–343 К не превышает  $\pm 0.03$  К, включая ошибки калибровки и градиенты температуры по ячейке. Разность температур в этом интервале измеряется с погрешностью не более  $\pm 5$  мК.

Закон ослабления  $\gamma$ -излучения в бинарном растворе с компонентами А и В может быть записан после замены удельных величин на мольные в следующем виде [3, 4]:

$$\frac{s_A x(h) + s_B [(1-x(h))]}{V[x(h)]} = \frac{1}{l} \ln \left[ \frac{J_0}{J(h)} \right], \quad (1)$$

где  $h$  – координата (высота прохождения оси пучка относительно дна ячейки);  $J_0$  и  $J(h)$  – интенсив-



**Рис. 1.** Схема гамма-плотнмера: 1 – источник  $\gamma$ -излучения ( $^{137}\text{Cs}$ ), 2 – коллиматоры, 3 – корпус, 4 – теплоизоляция, 5 – термопара, 6 – нагреватель, 7 – измерительная ячейка, 8 – сцинтилляционный счетчик  $\gamma$ -квантов, 9, 10 – платиновые термометры сопротивления, 11 – подъемное устройство, 12 – термостатирующий блок, 13 – капилляр с вентилем.

ности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку соответственно;  $l$  – длина ослабления излучения (с поправкой на тепловое расширение ячейки);  $x(h)$  и  $V[x(h)]$  – мольная концентрация компонента А (в нашем случае  $\text{C}_6\text{F}_{14}$ ) и молярный объем раствора в месте прохождения пучка излучения, соответственно;  $s_i$  ( $i = \text{A}, \text{B}$ ) – сечения ослабления  $\gamma$ -излучения компонентов ( $s_i = \mu_i M_i$ , где  $M_i$  – молярные массы компонентов;  $\mu_i$  – массовые коэффициенты ослабления излучения компонентов).

При известной концентрационной зависимости молярного объема  $V(x)$  уравнение (1) разрешается относительно концентрации. Передвигая ячейку в вертикальном направлении и измеряя коэффициент ослабления  $\gamma$ -излучения выше и ниже межфазной границы, можно определить составы сосуществующих фаз расслоившейся системы. Если средний состав исследуемого раствора близок к критическому, форма кривой равновесия жидкость–жидкость на диаграмме состояния расслаивающейся бинарной системы может быть полностью восстановлена в одном эксперименте по измерениям температурных зависимостей концентраций сосуществующих жидких фаз, расположенных выше и ниже межфазной границы. В наших опытах исследовался образец, содержащий 38,38 мол. %  $\text{C}_6\text{F}_{14}$ . Этот состав, как установлено в работе, очень близок к критической концентрации (см. ниже).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Плотность компонентов и гомогенного раствора*

Как отмечалось выше, для определения составов фаз расслоившегося раствора необходимы данные по концентрационной зависимости молярного объема  $V(x)$  исследуемой системы. С этой целью измеряли температурные зависимости плотности жидких *n*-гептана и *n*-перфторгексана. Исследовали образцы *n*-гептана марки “гептан нормальный эталонный” (ГОСТ 25828–83) и *n*-перфторгексана производства компании Fluorochem (Великобритания) чистотой 99 мас. %. Перед экспериментами жидкости кипятились на воздухе для удаления растворенных газов и летучих примесей. Температурные зависимости плотности образцов в интервале 293–350 К исследовали с использованием относительного варианта гамма-метода [6]. Опорные значения плотности жидкостей при комнатной температуре и атмосферном давлении определяли методом гидростатического взвешивания.

Плотность ( $\rho$ ) жидкого *n*-гептана измеряли на линии насыщения. Полученные данные в исследованном температурном интервале хорошо описываются полиномиальной зависимостью:

$$\rho(T), \text{ кг/м}^3 = 849.4 - 0.2954T - 9.161 \times 10^{-4}T^2, \quad (2)$$

где  $T$  – температура, К. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей зависимости (2) составляет 0.02%. Расхождение значений плотности, рассчитанных по (2), со справочными данными [7] не превышает 0.08%, что меньше оцениваемых погрешностей наших измерений (0.1–0.15%).

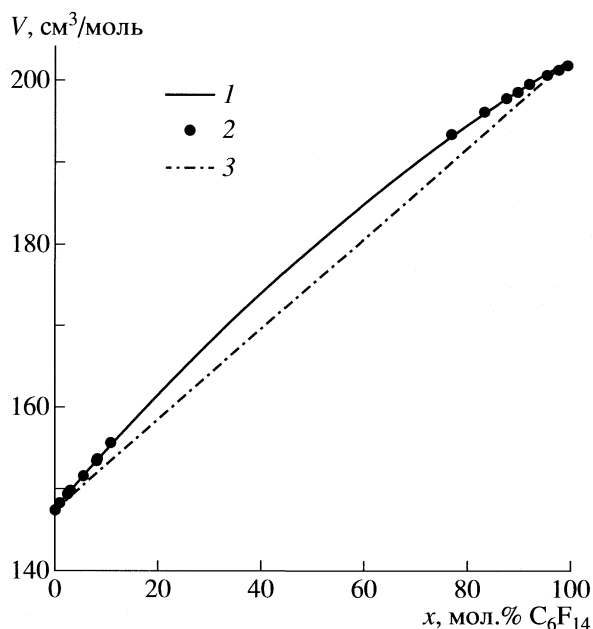


Рис. 2. Концентрационная зависимость молярного объема жидкой системы  $C_7H_{16}-C_6F_{14}$  при 298.15 K; 1 – расчет по уравнению (5), 2 – экспериментальные данные [9], 3 – зависимость  $V(x)$  для идеального раствора.

Плотность жидкого *n*-перфторгексана в первом опыте также измеряли на линии насыщения. Однако во втором эксперименте измерительную ячейку предварительно не вакуумировали, и соответственно газовая фаза над поверхностью жидкости (занимавшая ~15% объема ячейки) представляла собой смесь воздуха и паров  $C_6F_{14}$ . Результаты этих двух опытов согласуются между собой в пределах погрешностей измерений. Таким образом, изменение давления в ячейке (от давления насыщения до 1–2.5 бар) и возможное растворение кислорода и азота в жидком *n*-перфторгексане не оказывают заметного влияния на его термические свойства в исследованном температурном интервале. Полученные данные аппроксимировали зависимостью вида:

$$\rho(T), \text{ кг/м}^3 = 2027.8 + 0.5802T - 5.966 \times 10^{-3}T^2, \quad (3)$$

(среднеквадратичное отклонение 0.01%). Максимальное расхождение значений плотности *n*-перфторгексана, рассчитанных по (3), с данными [8] и [9] составляет соответственно 0.15 и 0.35%, что не превосходит суммарных ошибок измерений.

Данные по плотности  $C_7H_{16}$  и  $C_6F_{14}$  использовали также для определения сечений ослабления  $\gamma$ -излучения для этих химических соединений. Величины  $s$  измеряли по методике [10] с погрешностью не более 0.1%.

Двухкомпонентную смесь, содержащую 38.38 мол. %  $C_6F_{14}$ , готовили непосредственно в измери-

тельной ячейке. Средний состав жидкого образца определяли весовым методом. Погрешность взвешивания масс компонентов не превышала 25 мг. При расчете концентрации вводили поправки на испарение компонентов (объем жидкого образца составлял ~65 см<sup>3</sup>, т.е. ~80% от объема ячейки). Состав и долю газовой фазы оценивали с помощью данных по равновесию жидкость–пар для *n*-гептана, *n*-перфторгексана и их смесей из [2] и сетевой базы данных Национального института стандартов и технологий США (NIST Chemistry Web Book) [11]. Согласно оценкам, в исследованном температурном интервале изменения среднего состава жидкой смеси, связанные с различной летучестью компонентов, не превышали 0.03 мол. %.

На первом этапе экспериментов со смесью исследовали ее плотность в гомогенной области. Образец нагревали выше критической точки расслоения и тщательно перемешивали путем покачивания установок. Гомогенность раствора контролировали по измерениям коэффициента ослабления  $\gamma$ -излучения в образце на различных расстояниях от дна ячейки. Температурную зависимость плотности гомогенного раствора определяли с использованием абсолютного варианта гамма-метода [6] в интервале 317–350 K. Экспериментальные данные аппроксимировали зависимостью вида:

$$\rho(T), \text{ кг/м}^3 = 1544.1 - 1.0304T - 1.442 \times 10^{-3}T^2, \quad (4)$$

(среднеквадратичное отклонение 0.025%). Максимальная погрешность расчета плотности по (4) оценивается в 0.2%.

Данные по плотности компонентов и раствора, содержащего  $x_M = 0.3838$  мольной доли  $C_6F_{14}$  (38.38 мол. %  $C_6F_{14}$ ), использовали для построения температурной и концентрационной зависимости молярного объема  $V(x, T)$  системы *n*-гептан–*n*-перфторгексан. Для большинства жидких систем с областью несмешиваемости концентрационная зависимость избыточного молярного объема близка к параболе с экстремумом при  $x = 0.5$  (50 мол. %). В связи с этим мы использовали следующее выражения для построения  $V(x, T)$ :

$$V(x, T) = V_{C_6F_{14}}(T)x + V_{C_7H_{16}}(T)(1-x) + V_E(x_M, T) \frac{x(1-x)}{x_M(1-x_M)}. \quad (5)$$

Здесь  $V_{C_6F_{14}}(T)$  и  $V_{C_7H_{16}}(T)$  – температурные зависимости молярных объемов компонентов;  $V_E(x_M, T)$  – температурная зависимость избыточного молярного объема исследованного раствора (и ее экстраполяция ниже точки расслоения), рассчитанные из уравнений (2)–(4) для плотности. Как видно из рис. 2, экспериментальные данные по молярным объемам жидкой системы системы *n*-гептан–*n*-перфторгексан хорошо согласуются со

значениями  $V$ , рассчитанными по уравнению (5). Расхождение результатов работы [9] и (5) не превышает 0.35%, что меньше суммарных погрешностей. Следует отметить, что ошибка  $V(x, T)$ , связанная с приближенным характером уравнения (5), не оказывает заметного влияния на точность определения локальной концентрации расслоившегося раствора, если последняя не слишком отличается от среднего состава  $x_M$ . Согласно оценкам [12], ошибка  $\Delta x$  не превосходит 0.1–0.15 мол. % (без учета погрешностей отнесения к температуре), если  $|x - x_M| \leq 15\text{--}20$  мол. %.

#### Равновесие жидкость–жидкость

Исследование фазовых равновесий проводили следующим образом. Начиная с 317 К, гомогенный раствор, содержащий 38.38 мол. %  $C_6F_{14}$ , охлаждали со скоростью не более 0.1 К/ч. Начало расслоения раствора на две фазы фиксировалось по резкому изменению интенсивности  $\gamma$ -излучения, проходящего через образец. После этого охлаждение прекращали и регистрировали зависимость интенсивности проходящего излучения от высоты с целью определения местоположения межфазной границы. Следует отметить, что сканирование образца вблизи критической температуры расслоения не выявило гравитационного эффекта, аналогичного наблюдаемому во флюидах вблизи критической точки линии равновесия жидкость–пар [6]. В пределах погрешностей измерения плотность и распределение компонентов в каждой из двух фаз расслоившегося образца не зависели от высоты (см. рис. 3). Дальнейшие измерения коэффициента ослабления  $\gamma$ -излучения в образце (выше и ниже межфазной границы) про-

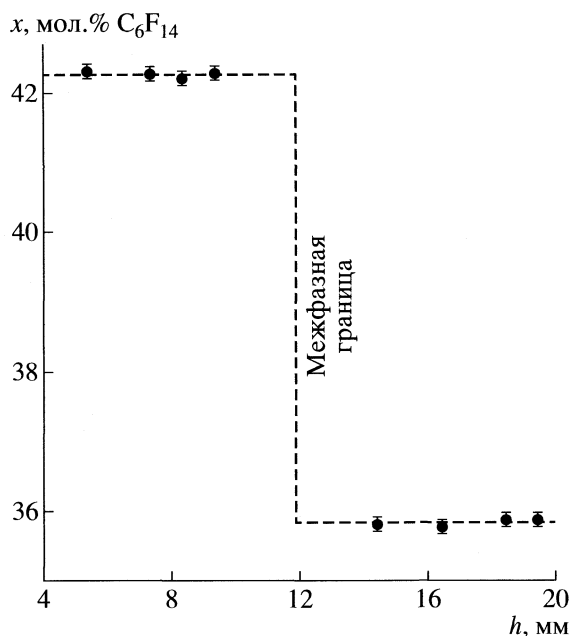


Рис. 3. Распределение  $C_6F_{14}$  по высоте расслоившегося образца ( $h$  – расстояние от дна ячейки) жидкой смеси *n*-гептан–*n*-перфторгексан ( $x_M = 38.38$  мол. %  $C_6F_{14}$ ,  $T = 316.254$  К).

водили при постепенном охлаждении. Для достижения равновесия после каждого шага образец выдерживали длительное время при постоянной температуре.

В таблице и на рис. 4 представлены данные по фазовым равновесиям, полученные из первичных экспериментальных результатов с помощью выражений (1) и (5). Чтобы определить из полученных данных координаты критической точки кривой со-

Экспериментальные данные по составам ( $x$ , мол. %  $C_6F_{14}$ ) и молярным объемам ( $V$ , см<sup>3</sup>/моль) фаз вдоль кривой сосуществования жидкость–жидкость системы *n*-гептан–*n*-перфторгексан

T, К	Фаза, богатая $C_6F_{14}$		T, К	Фаза, богатая $C_7H_{16}$	
	$x$	$V$		$x$	$V$
316.254	42.28	180.7	316.254	35.83	176.7
316.204	44.51	182.1	316.203	33.50	175.1
315.983	48.12	184.2	315.984	30.21	172.9
315.474	51.89	186.2	315.473	26.90	170.5
314.502	56.19	188.3	314.504	23.52	167.9
313.456	59.45	189.7	313.456	21.14	166.0
311.923	62.83	190.9	311.923	18.62	163.8
307.354	69.35	192.6	307.354	14.20	159.5
305.027	71.87	192.9	305.046	12.62	157.9
302.258	74.39	193.1	302.259	11.18	156.2
298.191	77.48	193.1	298.191	9.55	154.2
293.744	80.30	192.8	293.752	7.95	152.1

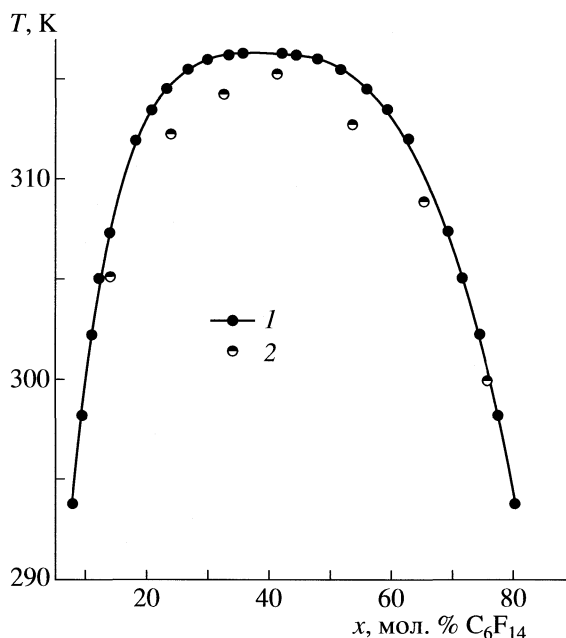


Рис. 4. Линия равновесия жидкость–жидкость системы *n*-гептан–*n*-перфторгексан; 1 – результаты настоящей работы; 2 – данные [2].

существования жидкость–жидкость, мы использовали соотношения, вытекающие из современной флуктуационной теории критических явлений (скейлинг). Согласно этой теории, бинарные растворы вблизи критической точки расслоения и флюиды вблизи критической точки кривой равновесия жидкость–пар подчиняются одним и тем же универсальным законам подобия [13]. В частности, асимптотическое поведение кривой сосуществования жидкость–жидкость вблизи критической точки описывается следующим степенным законом:

$$x_1 - x_2 = A\varepsilon^\beta. \quad (6)$$

Здесь  $x_1$  и  $x_2$  – мольные концентрации фаз, находящихся в равновесии друг с другом,  $\varepsilon = 1 - T/T_c$  – приведенная температура,  $T_c$  – критическая температура,  $A$  – индивидуальная константа,  $\beta$  – критический индекс кривой сосуществования. Для того чтобы определить критическую температуру и критический индекс, данные таблицы аппроксимировали зависимостью (6) в интервале  $\varepsilon$  от  $3.7 \times 10^{-5}$  до  $2.5 \times 10^{-3}$  (при более высоких значениях  $\varepsilon$  асимптотическая зависимость (6) перестает быть справедливой). Наилучшая аппроксимация достигается при следующих параметрах:  $T_c = 316.266 \pm 0.03$  К и  $\beta = 0.322 \pm 0.005$  (рис. 5).

Для определения критической концентрации исследовали температурную зависимость диаметра кривой сосуществования  $\bar{x} = (x_1 + x_2)/2$  (см. рис. 5). Как видно, зависимость  $\bar{x}(T)$  не подчиняется

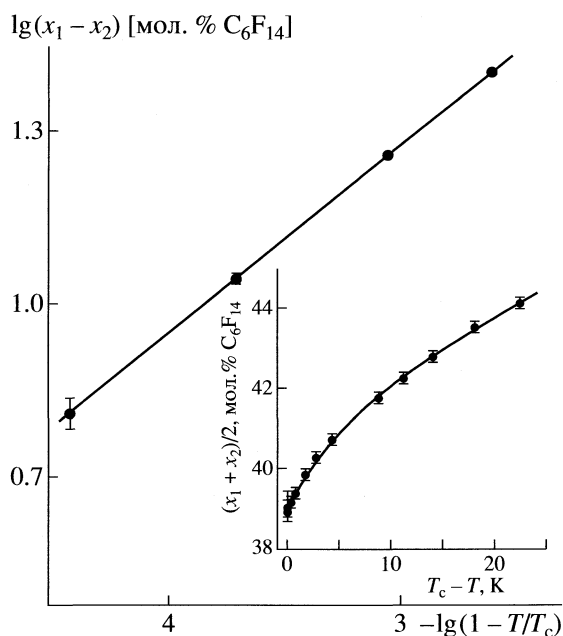


Рис. 5. Разность концентраций сосуществующих фаз в зависимости от приведенной температуры вдоль линии равновесия жидкость–жидкость системы *n*-гептан–*n*-перфторгексан (точки – экспериментальные данные; линия – аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (6)). На вкладке показана температурная зависимость диаметра кривой сосуществования жидкость–жидкость (точки – экспериментальные данные; линия – аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (7)).

классическому правилу прямолинейного диаметра, причем отклонения от прямолинейности заметно превосходят погрешности определения концентрации. Следует отметить, что границы погрешностей на рис. 5 указаны с учетом ошибок отнесения к приведенной температуре  $\varepsilon$  (ошибки отнесения  $\Delta x_{1,2} = (\partial x_{1,2}/\partial \varepsilon)\Delta \varepsilon$ ; вблизи критической точки эти ошибки дают основной вклад в полную погрешность, поскольку  $[\partial x_{1,2}/\partial \varepsilon] \rightarrow \infty$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$ ). Непрямолинейность диаметра предсказывается флуктуационной теорией. Согласно [14], температурная зависимость  $\bar{x}$  вблизи критической точки описывается уравнением:

$$\bar{x} = x_c + A_1\varepsilon + A_2\varepsilon^{1-\alpha} + A_3\varepsilon^{2\beta}, \quad (7)$$

где  $x_c$  – критическая концентрация;  $\alpha \approx 0.11$  – критический индекс теплоемкости;  $A_1, A_2, A_3$  – индивидуальные константы. Аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (7) дает значение критической концентрации:  $x_c = 39.0 \pm 0.4$  мол. %  $C_6F_{14}$ .

Полученные координаты критической точки расслоения жидкой системы *n*-гептан–*n*-перфторгексан неплохо согласуются с результатами работы [1] ( $T_c = 316.4$  К,  $x_c = 38.4$  мол. %  $C_6F_{14}$ ), однако наши данные по кривой сосуществования сильно

расходятся с результатами исследований [2] (расхождение по температуре достигает 2.5 К, см. рис. 4). В работе [2] границы области несмешиваемости определяли методом визуального наблюдения за помутнением растворов различных концентраций (помутнение образца наблюдается в начале процесса расслоения гомогенного раствора на две жидкости). По нашему мнению, этот метод не может обеспечить высокой точности измерений. Авторы [2] сами отмечают, что невозпроизводимость температуры начала расслоения в серии опытов с образцом одной и той же концентрации достигала 2 К.

В заключение следует сделать одно замечание о значении критического индекса кривой сосуществования. В принципе полученная в работе величина  $\beta = 0.322 \pm 0.005$  близка к теоретическому значению критического показателя для модели Изинга: согласно различным методам расчета, теоретическое значение лежит в пределах 0.31–0.34 [13, 15]. Однако в литературе отмечается, что полученные в экспериментах величины  $\beta$  кривых сосуществования жидкость–жидкость (0.31–0.33) в среднем несколько меньше экспериментальных критических показателей кривых сосуществования жидкость–пар (0.34–0.35) [13]. Результаты данной работы, а также наших предыдущих исследований расслаивающихся жидкометаллических систем [12] также подтверждают существование некоторого противоречия между экспериментом и теорией скейлинга, которая предсказывает универсальность критических индексов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-08-01173) и СО РАН (грант ИГ-06-№ 81).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
2. Duce C., Tinè M.R., Lepori L., Matteoli E. // Fluid Phase Equilib. 2002. V. 199. P. 197.
3. Khairulin R.A., Stankus S.V. // J. Phase Equilib. 1999. V. 20. P. 148.
4. Khairulin R.A., Stankus S.V., Sorokin A.L. // J. Non-Crystalline Solids. 2002. V. 297. P. 120.
5. Gruzdev V.A., Khairulin R.A., Komarov S.G., Stankus S.V. // Int. J. Thermophys. 2002. V. 23. P. 809.
6. Stankus S.V., Khairulin R.A. // Ibid. 2006. V. 27. P. 1110.
7. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: ООО “Старт”, 2006. 720 с.
8. Bedford R.G., Dunlap R.D. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 282.
9. Lepori L., Matteoli E., Spanedda A., Duce C., Tinè M.R. // Fluid Phase Equilib. 2002. V. 201. P. 119.
10. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Багинский А.В. // Теплофизика и аэромеханика. 2001. Т. 8. № 2. С. 317.
11. <http://webbook.nist.gov/chemistry>
12. Хайрулин Р.А. Плотность, тепловое расширение и фазовые превращения жидких металлов, сплавов и соединений редкоземельных элементов: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. 01.04.14. Новосибирск, 2003. 283 с.
13. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
14. Kim Y.C., Fisher M.E., Orkoulas G. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. P. 061506.
15. Фишер М. Природа критического состояния / Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 221 с.

УДК 541.64:546.65

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НЕОДИМА(III) С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

© 2009 г. В. П. Смагин, Н. С. Корягина, Г. А. Крившенко, О. А. Варнавская

*Алтайский государственный университет, Барнаул*

*E-mail: Smagin@chem.asu.ru*

Поступила в редакцию 30.10.2007 г.

Спектрофотометрическими методами изучено взаимодействие неодима(III) с 2,2'-дипиридилем (2,2'-Dipy) в растворителях, характеризующихся диэлектрической проницаемостью от 5 до 78 единиц. Определены соотношения Nd(III) : 2,2'-Dipy и константы устойчивости комплексных соединений. Сделаны предположения о влиянии растворителей на процесс комплексообразования в исследованных системах.

В настоящее время активно синтезируют функциональные материалы, представляющие собой многокомпонентные смеси. Для расширения функциональных возможностей материалов, используя явление селективной сольватации, в них конструируют активные центры, обладающие прогнозируемым комплексом оптических, электрофизических и других свойств [1, 2]. Выбор исходных компонентов для синтеза основывается на результатах исследования различных физико-химических процессов, в том числе процесса комплексообразования. Важную роль играет растворитель, который влияет на состав и структуру активных центров и формирует среду, в которой эти центры располагаются. В силу уникальных спектрально-люминесцентных свойств редкоземельных элементов представляет интерес изучение их комплексообразования с одним из наиболее эффективных сенсбилизаторов люминесценции 2,2'-дипиридилем в ряду растворителей различной полярности: метилацетате, этилацетате, бутилацетате, пропаноле-1, пропаноле-2, бутаноле-1, 2-метилпропаноле-1, ацетонитриле, диметилформамиде и воде. Особенность работы – применение одной формы введения лантанида в растворы – соли трифторуксусной кислоты, которая в отличие от большинства других солей одинаково хорошо растворяется как в малополярных, так и в полярных органических растворителях, и в воде [3].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проведено на примере трифторацетата неодима, который был синтезирован по методике [4] растворением соответствующего оксида в водном растворе трифторуксусной кислоты с последующим выделением кристаллического вещества. Продукт идентифицирован хими-

ческим, ИК-спектроскопическим и термогравиметрическим методами. Полученное соединение соответствует составу  $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Комплексообразование неодима(III) с 2,2'-дипиридилем (2,2'-Dipy) зарегистрировано по изменению поглощения электромагнитного излучения 2,2'-Dipy в ближней УФ-области спектра. Соотношение Nd(III) : 2,2'-Dipy в комплексных соединениях определено методами изомолярных серий и молярных отношений, константы устойчивости – методом Бенеша–Гильдебранда. Для исследования были приготовлены растворы 2,2'-Dipy ( $5.00 \times 10^{-5}$  моль/л), трифторацетата неодима (0.0100 моль/л), серии растворов с постоянной концентрацией 2,2'-Dipy, равной  $5.00 \times 10^{-5}$  моль/л, и переменной концентрацией трифторацетата неодима с соотношением Nd(III) : 2,2'-Dipy, изменяющимся от 1 : 1 до 100 : 1, а также изомолярные серии с начальными концентрациями веществ, равными  $5.00 \times 10^{-4}$  моль/л, с постоянной их общей концентрацией и изменяющимся соотношением Nd(III) : 2,2'-Dipy от 9 : 1 до 1 : 9. Спектры поглощения растворов в диапазоне 250–350 нм зарегистрированы на спектрофотометре “Specord UV VIS” относительно соответствующего растворителя при 298 К.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В спектрах растворов 2,2'-Dipy в исследованных растворителях зарегистрирована полоса поглощения с максимумом в области 280 нм. После введения в эти растворы трифторацетата неодима в спектральной области 290–320 нм появилась полоса, отнесенная к поглощению 2,2'-Dipy, связанного в комплексное соединение. При увеличении концентрации соли неодима в растворах интенсивность этой полосы увеличивалась, а интенсивность полосы поглощения несвязанного в

комплексное соединение 2,2'-Dipy уменьшалась. Насыщение оптической плотности в области максимума полосы поглощения связанного 2,2'-дипиридила, свидетельствующее о максимальном смещении равновесия в сторону образования комплексного соединения, в малополярных растворителях происходило при соотношениях Nd(III) : 2,2'-Dipy больше 100 : 1. С увеличением полярности растворителей необходимое соотношение компонентов уменьшалось. В воде оказался достаточным пятикратный молярный избыток одного из компонентов. Для расчетов были использованы величины оптических плотностей растворов в области максимума полосы поглощения связанного в комплексное соединение 2,2'-дипиридила.

В соответствии с выявленными при анализе спектров эффектами, исследованные системы условно разделены на три группы. Это деление соответствует полярности растворителей. В первую группу включены растворы на основе малополярных метилацетата, этилацетата, бутилацетата, а также бутанола-1, 2-метилпропанола-1, во вторую – растворы на основе растворителей средней полярности: пропанола-1, пропанола-2, а также диметилформаида и ацетонитрила, третью группу составили водные растворы.

Зависимости оптической плотности от мольной доли 2,2'-дипиридила для систем на основе растворителей первой группы аналогичны приведенной в работе [5]. Наличие на зависимостях одного максимума при эквимольном соотношении компонентов указывает на существование в растворителях этой группы одного типа комплексных соединений с соотношением Nd(III) : 2,2'-Dipy, равным 1 : 1. Образовавшиеся сразу после смешивания компонентов комплексные соединения стабильны с течением времени. Это подтверждает отсутствие изменений в спектрах, зарегистрированных с определенной периодичностью в течение месяца.

Особенности комплексообразования выявлены при переходе из одной группы растворителей в другую. С увеличением полярности растворителей возрастает вероятность образования комплексных соединений с соотношением Nd(III) : 2,2'-Dipy, равным 1 : 2. Так, например, в пропаноле-1 и пропаноле-2 после смешивания компонентов с равной вероятностью образуются два типа комплексных соединений с соотношениями компонентов 1 : 1 и 1 : 2. С течением времени преобладающим оказывается комплексное соединение с соотношением Nd(III) : 2,2'-Dipy, равным 1 : 1. В ацетонитриле в начальный момент времени преимущественно образуется комплексное соединение с соотношением, равным 1 : 2, которое также с течением времени претерпевает существенные изменения. Преобладающим, как и в первом случае, оказы-

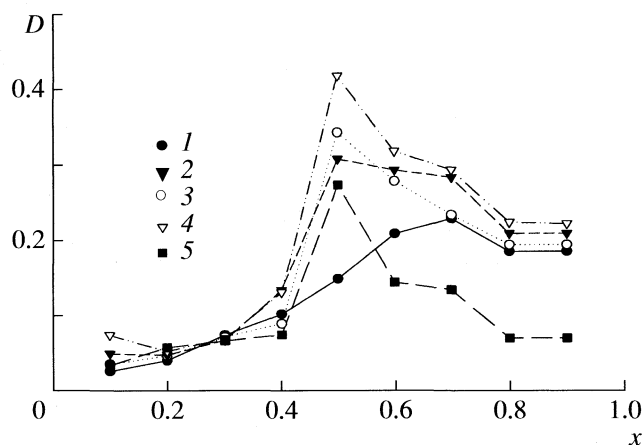


Рис. 1. Зависимости оптической плотности растворов от мольной доли ( $x$ ) 2,2'-дипиридила для системы Nd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> – 2,2'-Dipy – ацетонитрил при 298 К; 1 – 1, 2 – 100, 3 – 170, 4 – 220, 5 – 340 ч.

вается комплексное соединение с соотношением компонентов 1 : 1 (рис. 1). В воде образуется комплексное соединение с соотношением Nd(III) : 2,2'-Dipy, равным 1 : 2.

Процедура определения констант устойчивости комплексных соединений неодима(III) с 2,2'-Dipy методом Бенеша–Гильдебранда описана в работах [5, 6]. При выборе условий эксперимента были учтены результаты метода изомольных серий. Константы устойчивости комплексных соединений с соотношением Nd(III) : 2,2'-Dipy, равным 1 : 1, определены по значению тангенса угла наклона линейной зависимости  $c_{Dipy}l/A = f(1/c_{Nd(III)})$ . Для комплексов с соотношением 1 : 2 значения констант определены из зависимостей  $c_{Dipy}l/A = f(1/c_{Nd(III)}^2)$  (таблица). Анализ полученных зависимостей показал, что с увеличением мольного соотношения Nd(III) : 2,2'-Dipy в растворах больше 10 : 1 во всех системах, исключая водные, преобладающим оказывается комплексное соединение с соотношением компонентов 1 : 1.

Выявленные особенности, на наш взгляд, обусловлены изменением равновесия диссоциации соли в ряду растворителей с увеличением их полярности, а также возрастанием роли агрегационных процессов с ростом концентрации соли в каждом из растворителей.

Устойчивость комплексных соединений с соотношением Nd(III) : 2,2'-Dipy, равным 1 : 1, уменьшается с увеличением диэлектрической проницаемости растворителей и возрастает с увеличением дипольного момента их молекул. Исключение составляют выделяющиеся значения констант устойчивости комплексных соединений в пропаноле-2, 2-метилпропаноле-1 и ацетонитриле. Наблюдаемый результат для разветвленных спиртов объяснен усилением влияния геометрическо-

Средние значения констант устойчивости комплексных соединений неодима(III) с 2,2'-дипиридилем ( $S_r = 0.03$ ,  $n = 6$ ,  $P = 0.95$ ) и физические характеристики растворителей [7, 8]

№	Растворитель	$E_T$ , ккал/моль	$\epsilon$	$\mu \times 10^{30}$ , Кл м	$AN$	$DN$	$K_{уст} \times 10^{-2}$
1	Этилацетат [4]	38.1	6.02	6.1	9.3	17.1	$6.4 \pm 0.2$
2	Бутилацетат	38.5	5.1	6.15	–	17.4	$6.8 \pm 0.2$
3	Метилацетат	40.0	6.68	5.7	10.7	16.5	$3.97 \pm 0.14$
4	Ацетонитрил	45.6	35.94	13.09	18.9	14.1	$2.18 \pm 0.07$ $(8.9 \pm 0.3) \times 10^5$
5	Пропанол-2	48.4	19.92	5.54	33.6	–	$4.00 \pm 0.14$ $(2.60 \pm 0.10) \times 10^5$
6	2-Метилпропанол-1	48.6	17.93	5.66	37.3	–	$2.46 \pm 0.08$
7	Бутанол-1	50.2	17.51	5.61	36.8	–	$1.44 \pm 0.05$
8	Пропанол-1	50.7	20.45	5.50	37.3	–	$0.82 \pm 0.03$
9	ДМФА	43.8	36.7	12.69	16.0	26.6	$(12.8 \pm 0.4) \times 10^5$
10	Вода, 0.5 М КСl	63.1	78.3	5.9	54.8	–	$(28.0 \pm 0.9) \times 10^5$

Обозначения:  $AN$  – акцепторная способность растворителя,  $DN$  – донорная способность растворителя. В скобках приведены значения констант устойчивости комплексов 1 : 2.

го фактора. Ацетонитрил в отличие от других растворителей характеризуется значительно большими величинами дипольного момента и диэлектрической проницаемости. Посредством атома азота он стремится к непосредственному взаимодействию с неодимом, составляя этим более сильную конкуренцию 2,2'-дипиридилу. При расположении констант в зависимости от параметра  $E_T$ , являющегося одним из универсальных характеристик полярности растворителей, особенно-

сти, касающиеся 2-метилпропанола-1, а в большей степени – ацетонитрила, оказались нивелированы (рис. 2).

Для комплексных соединений второго типа с соотношением  $Nd(III) : 2,2'-Dipy$ , равным 1 : 2, наблюдали иное изменение констант устойчивости от указанных параметров. Данное обстоятельство, а также соотношение величин констант в одном растворителе и продолжительное время стабилизации комплексных соединений в растворителях средней полярности указывают на усиление конкурентной борьбы за комплексообразователь и стремление растворителей оказывать более сильное влияние на протекание процесса комплексообразования. Однако совпадение в первом и во втором случаях хода зависимостей констант от параметра  $E_T$ , вероятно, свидетельствует о неспособности растворителей принципиально изменять состав компонентов, формирующих координационное окружение комплексообразователя.

Исключение составляют водные растворы. В силу особых свойств воды она формирует координационную сферу комплексообразователя, вытесняя из нее трифторацетат-ионы, что соответствует данным [9, 10] о различном состоянии трифторацетатов РЗЭ в воде, полярных и малополярных растворителях, влияющем на ход реакции комплексообразования.

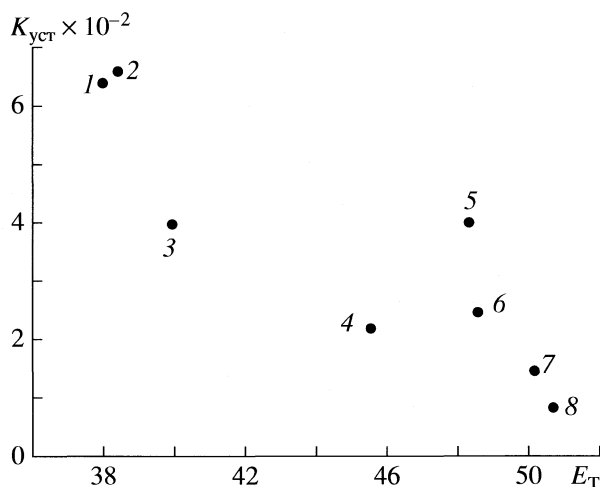


Рис. 2. Изменение констант устойчивости комплексных соединений неодима(III) с 2,2'-дипиридилем (1 : 1) от величины полярности ( $E_T$ ) растворителей 1–8 (см. таблицу).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мокроусов Г.М., Гавриленко Н.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 159.
2. Вайтулевич Е.А., Гавриленко Н.А., Еремина Н.С. и др. // Электронная пром-сть. 1998. № 1–2. С. 74.
3. Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов: Патент SU 1806152 АЗ. Опубл. 30.03.93. Бюл. № 12.
4. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959. Т. 1. 521 с.
5. Смагин В.П., Юдина Е.В. // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 2, С. 213.
6. Смагин В.П., Юдина Е.В. // Там же. 2006. Т. 51. № 9. С. 1543.
7. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
8. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
9. Кавун В.Я. // Дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: Ин-т химии ДВНЦ, 1983. 198 с.
10. Смагин В.П. // Автореф. ... канд. хим. наук. Томск: Томский гос. ун-т, 1991. 21 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 541.123

РАСТВОРИМОСТЬ СМЕСЕЙ ФУЛЛЕРЕН C<sub>60</sub>–ФУЛЛЕРЕН C<sub>70</sub>  
В СТИРОЛЕ ПРИ 25°C

© 2009 г. К. Н. Семенов\*, Н. А. Чарыков\*\*, О. В. Арапов\*\*,  
Н. И. Алексеев\*\*, М. А. Трофимова\*

\*Санкт-Петербургский государственный университет

\*\*ЗАО “Инновации Ленинградских институтов и предприятий”, Санкт-Петербург

E-mail: charykov@ilip.itc.etu.ru

Поступила в редакцию 14.01.2008 г.

Изучена растворимость смесей фуллерен C<sub>60</sub> – фуллерен C<sub>70</sub> в стироле в изотермических условиях при 25°C. Приведена и охарактеризована соответствующая изотерма растворимости.

Изучение растворимости фуллеренов играет существенную роль при разработке методов хроматографического, а также предхроматографического (основанного на равновесиях растворимости, экстракционных равновесиях) разделения промышленных фуллереновых смесей, а также при изучении химических реакций с участием фуллеренов [1–7]. Имеется значительный массив экспериментальных данных по растворимости индивидуальных легких (C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>) фуллеренов в различных неорганических, а также разнообразных классах органических растворителей (алканы, ароматические растворители, спирты, карбоновые кислоты, ионные жидкости и т.д.), при этом растворимость C<sub>60</sub> изучена более чем в 170 растворителях, а C<sub>70</sub> – более чем в 30 растворителях [8].

Следует отметить, что спецификой имеющихся работ является присутствие данных преимущественно для бинарных систем типа легкий фуллерен–растворитель, в свою очередь данные по растворимости индивидуального фуллерена в смешанном растворителе либо фуллереновой смеси в одном растворителе практически полностью отсутствуют [4–6, 9], несмотря на свою чрезвычайную значимость при оптимизации условий разделения. Также следует указать на крайне ограниченное число работ по растворимости в тройных системах типа фуллерен C<sub>60</sub>–фуллерен C<sub>70</sub>–растворитель, исключениями являются работы [10, 11], в которых изучена растворимость в системе C<sub>60</sub>–C<sub>70</sub>–1,2-диметилбензол при различных температурах.

Авторами [10] растворимость в упомянутой выше системе была изучена при –20°C, 25°C, 80°C; было установлено, что во всех случаях в системе кристаллизуются два твердых раствора замещения состава (C<sub>60</sub>)<sub>x</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>1-x</sub> · n(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), причем при 80°C оба твердых раствора несольва-

тированы, при 25°C твердый раствор, богатый C<sub>60</sub>, бисольватен, а раствор, богатый C<sub>70</sub>, несольватирован, и, наконец, при –20°C оба твердых раствора бисольватны. Также авторами было установлено наличие эвтонической точки, отвечающей разрыву сплошности в кристаллизации твердых растворов. Напротив, авторы работы [11] установили наличие трех твердых фаз и двух эвтонических точек в системе C<sub>60</sub>–C<sub>70</sub>–1,2-диметилбензол, образующих на фазовой диаграмме два трехфазных поля. При температуре 298 К: твердый раствор на основе C<sub>60</sub> · 2(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) – эвтоника (1) – фаза постоянного состава (C<sub>60</sub>)<sub>0,22</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0,78</sub> · 4(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и (C<sub>60</sub>)<sub>0,22</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0,78</sub> · 4(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) – эвтоника (2) – C<sub>70</sub> · 2(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); при температуре 330 К: C<sub>60</sub> – эвтоника (1) – фаза постоянного состава (C<sub>60</sub>)<sub>0,22</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0,78</sub> · 4(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и (C<sub>60</sub>)<sub>0,22</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0,78</sub> · 4(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) – эвтоника (2) – C<sub>70</sub> · 2(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); при температуре 360 К: C<sub>60</sub> – эвтоника(1)–фаза постоянного состава (C<sub>60</sub>)<sub>0,22</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0,78</sub> · n(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), где n < 4 и (C<sub>60</sub>)<sub>0,22</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0,78</sub> · n(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) – эвтоника (2) – C<sub>70</sub> · 2(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); при температуре 380 К: C<sub>60</sub> – эвтоника (1) – фаза постоянного состава (C<sub>60</sub>)<sub>0,22</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0,78</sub> · n(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), где n < 4 и (C<sub>60</sub>)<sub>0,22</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0,78</sub> · n(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) – эвтоника(2) – C<sub>70</sub>.

Следует обратить внимание на то, что актуальность изучения растворимости фуллеренов в стироле прежде всего обусловлена возможностью оптимизации условий процесса термokatалитической полимеризации стирола при получении модифицированного фуллеренами полистирола с уникальными эксплуатационными характеристиками [12, 13].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовали индивидуальные фуллерены C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> чистотой 99.5 мас. % с основными определяемыми примесями C<sub>60</sub> в C<sub>70</sub> и C<sub>70</sub> в C<sub>60</sub> около 0.5 мас. %, а также фуллереновая смесь состава 39% C<sub>70</sub>, 60% C<sub>60</sub>, 1% C<sub>n</sub> (n > 70) производства ЗАО "ИЛИП" (Санкт-Петербург), *o*-ксилол ("ч. д. а."), толуол ("ч. д. а.") а также стирол ("ч. д. а."). Контроль чистоты реактивов проводили хроматографическим путем, а также на основе данных о показателях преломления и температурах кипения.

Экспериментальное изучение изотермической растворимости в системе C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub>-стирол при 25°C проводили методом изотермического насыщения. Первоначально приготавливали гомогенные смеси (твердые растворы) фуллеренов различного состава путем растворения определенных количеств индивидуальных фуллеренов и фуллереновой смеси в толуоле с дальнейшим упариванием при 40°C на воздухе. Выбор толуола для приготовления твердых растворов обусловлен довольно высокой растворимостью фуллеренов, а также относительно низкой (по сравнению с другими ароматическими растворителями) энтальпией испарения. Следующий этап заключался в насыщении стирола твердым раствором (при этом во всех случаях брали многократный избыток фуллеренов – 50 мг фуллеренов на 4 мл стирола) при 25 ± 0.1°C в термостатируемом шейкере в течение 20–30 ч, при этом достижение стационарных значений растворимости проверяли отбором проб через фиксированные промежутки времени с последующим определением концентраций.

Для анализа растворы отделяли от твердой фазы путем фильтрования на фильтре Шотта (пористость 10). Концентрации после этапа насыщения твердыми растворами определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Sperecord M-32 при длинах волн λ = 335.5 и 472.0 нм. Для осуществления анализа отбирали аликвоты растворов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> а также фуллереновой смеси в стироле и разбавляли *o*-ксилолом, во всех случаях в качестве раствора сравнения выступал раствор стирола в *o*-ксилоле того же разбавления, что и анализируемые пробы.

Расчет концентрации C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> в насыщенном растворе проводили на основании эмпирических зависимостей, полученных для растворов в *o*-ксилоле [13]:

$$c_1 = 13.10(D_{335} - 1.808D_{472}), \quad (1)$$

$$c_2 = 42.51(D_{472} - 0.0081D_{335}), \quad (2)$$

где  $D_{335}$  и  $D_{472}$  – оптические плотности растворов, отнесенные к толщине поглощающего слоя в 1 см,  $c_1$  и  $c_2$  – концентрации соответственно C<sub>60</sub> и

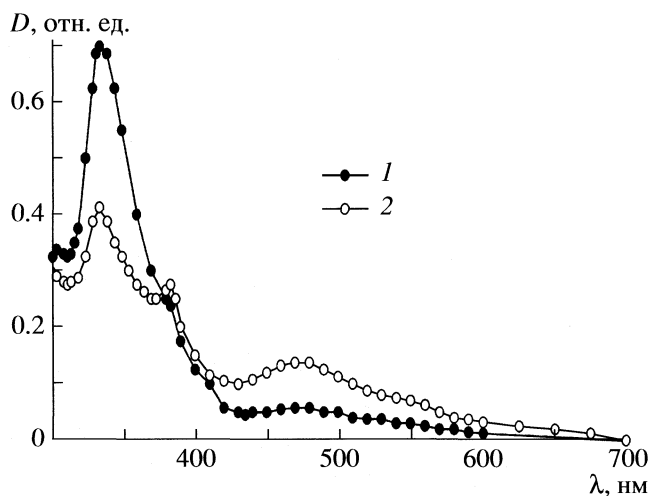


Рис. 1. Оптические спектры растворов, насыщенных относительно твердых растворов следующего состава (в мас. долях): 1 – (C<sub>60</sub>)<sub>0.75</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0.25</sub>, 2 – (C<sub>60</sub>)<sub>0.20</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0.80</sub>. Разбавление *o*-ксилолом 1 : 900, раствор сравнения – стирол в *o*-ксилоле того же разбавления.

C<sub>70</sub>, мг/л. Здесь и далее при анализе мы пренебрегли незначительной примесью так называемых высших фуллеренов. Данные по содержанию фуллереновых компонентов в твердой фазе (твердом растворе) определяли также спектрофотометрическим методом после растворения соответствующего твердого раствора в *o*-ксилоле (раствор сравнения – *o*-ксилол).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 для примера изображены электронные спектры поглощения стирольных растворов, насыщенных относительно твердых растворов состава (C<sub>60</sub>)<sub>0.75</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0.25</sub> и (C<sub>60</sub>)<sub>0.20</sub>(C<sub>70</sub>)<sub>0.80</sub> в стироле. Следует отметить, что на представленных спектрах не проявляются сольватохромные эффекты, и имеет место их полная аналогия с соответствующими спектрами в ряду ароматических растворителей (*o*-ксилол, бензол, толуол, *o*-дихлорбензол), поэтому применение эмпирических формул (1), (2) оправдано. Подобная устойчивость спектра поглощения фуллеренов при λ = 335 нм к смене растворителя наблюдается только в области разбавленных растворов; для λ = 472 нм допустимы значительно более концентрированные растворы.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по составу равновесной жидкой фазы тройной системы C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub>-стирол при 25°C. Видно, что в системе наблюдается эффект всаливания на ветви кристаллизации твердых растворов, богатых C<sub>60</sub>, т.е. при увеличении концентрации

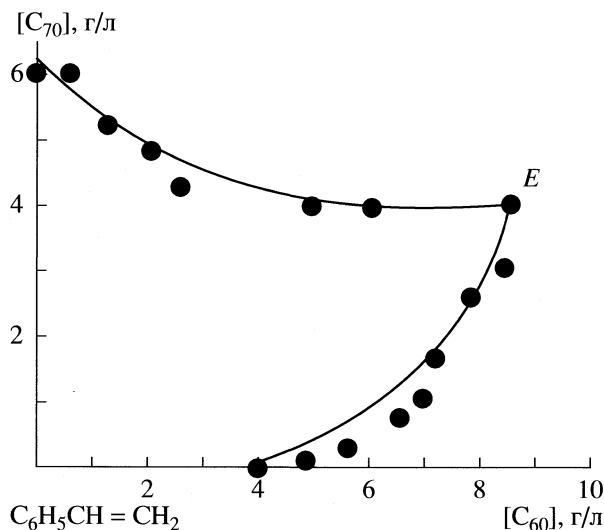


Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе  $C_{60}$ - $C_{70}$ -стирол при  $25^\circ\text{C}$ .

$C_{70}$  растворимость  $C_{60}$  увеличивается. Напротив, на ветви кристаллизации твердых растворов, богатых  $C_{70}$ , в системе наблюдается эффект высаживания, и при увеличении концентрации  $C_{60}$  растворимость  $C_{70}$  уменьшается. Следует отметить, что подобные фазовые эффекты наблюдались авторами [10] в тройной системе  $C_{60}$ - $C_{70}$ -1,2-диметилбензол при температурах  $-20, 25, 80^\circ\text{C}$ .

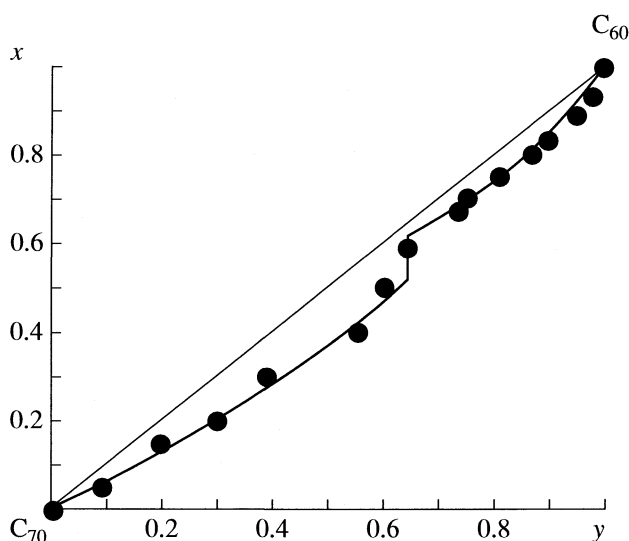


Рис. 3. Диаграмма распределения фуллереновых компонентов между жидкой и твердой фазами в системе  $C_{60}$ - $C_{70}$ -стирол при  $25^\circ\text{C}$ ;  $y$  и  $x$  – мас. доли  $C_{60}$  в смеси  $C_{60} + C_{70}$  в жидкой и твердой фазах в бессольватном концентрационном пространстве.

Экспериментальные данные по составу равновесной жидкой и твердой фаз в системе  $C_{60}$ - $C_{70}$ -стирол при  $25^\circ\text{C}$  представлены в таблице, а на рис. 3 – диаграмма распределения фуллереновых компонент между жидкой и твердой фазами. Согласно нашим данным на ветви кристаллизации

Составы равновесных жидкой и твердой фаз в системе  $C_{60}$ - $C_{70}$ -стирол

$c_1$	$c_2$	$y$	$x$	Твердая фаза
4.02	0.00	1.00	1.00	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$
4.88	0.11	0.98	0.93	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$
5.64	0.32	0.95	0.89	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$
6.55	0.77	0.90	0.83	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$
6.96	1.08	0.87	0.80	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$
7.20	1.70	0.80	0.75	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$
7.84	2.63	0.75	0.70	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$
8.46	3.08	0.73	0.67	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$
8.55	4.00	0.64	0.59	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} + (C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$
6.03	3.99	0.60	0.50	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}$
4.97	4.02	0.55	0.40	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}$
2.61	4.30	0.39	0.30	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}$
2.07	4.85	0.30	0.20	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}$
1.27	5.25	0.19	0.15	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}$
0.60	6.02	0.09	0.05	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}$
0.00	6.02	0.00	0.00	$(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}$

Обозначения:  $c_1$  и  $c_2$  – концентрации  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворе, г/л;  $y$  – доля  $C_{60}$  в жидком растворе, мас. %;  $x$  – доля  $C_{60}$  в твердом растворе.

твердых растворов, богатых C<sub>60</sub> ( $c_1 = 4.02\text{--}8.46$  г/л), кристаллизуются бисольватные твердые растворы замещения состава  $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$ , содержащие две молекулы стирола, напротив, на ветви кристаллизации твердых растворов, богатых C<sub>70</sub> ( $c_2 = 3.99\text{--}6.02$  г/л), кристаллизуются несольватированные твердые растворы замещения состава  $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x}$ , не содержащие стирола. При  $c_1 = 8.55$  г/л твердая фаза имеет состав  $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2 + (C_{60})_x(C_{70})_{1-x}$ . Следует отметить, что в случае тройной системы C<sub>60</sub>–C<sub>70</sub>–1,2-диметилбензол при 25°C также имеет место кристаллизация двух типов твердых растворов–бисольватированного (на ветви кристаллизации твердых растворов, богатых C<sub>60</sub>) и несольватированного на ветви кристаллизации твердых растворов, богатых C<sub>70</sub> [10].

Информация о содержании молекул растворителя в твердых растворах была выявлена из данных о политермической растворимости индивидуальных легких фуллеренов в стироле (C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>). Политерма растворимости C<sub>60</sub> имеет куполообразную форму, свидетельствующую о том, что процесс растворения сопровождается образованием сольвата (в данном случае бисольвата C<sub>60</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub>), таким образом, равновесной твердой фазой с насыщенным раствором в бинарной системе C<sub>60</sub>–стирол до 40°C является бисольватированный C<sub>60</sub>, при 40°C имеет место инконгруэнтное растворение кристаллосольвата с образованием несольватированного C<sub>60</sub> при дальнейшем увеличении температуры равновесной твердой фазой с насыщенным раствором является несольватированный C<sub>60</sub>. Напротив политерма растворимости C<sub>70</sub> в стироле характеризуется сигмоидным ходом, свидетельствующим о том, что при растворении образования сольвата не происходит.

Следует обратить внимание на то, что в системе C<sub>60</sub>–C<sub>70</sub>–стирол при 25°C имеется разрыв сплошности, отвечающий углу конъюгации при кристалли-

зации твердых растворов, область несмешиваемости отвечает значениям  $0.5 < x < 0.6$  (рис. 3), также в системе имеется неинвариантная (при постоянном давлении) эвтоническая точка E [14] (рис. 2), отвечающая совместному насыщению двумя твердыми растворами  $(C_{60})_{0.6}(C_{70})_{0.4} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$  и  $(C_{60})_{0.5}(C_{70})_{0.5}$ . Таким образом, полученная нами изотермическая диаграмма растворимости тройной системы при 25°C идентична по своей структуре диаграмме растворимости в системе C<sub>60</sub>–C<sub>70</sub>–o-ксилол [10].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов К.Н., Пяртман А.К., Кескинов В.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 39.
2. Zhou X. et al. // Fullerenes Science and Technology. 1997. V. 5. P. 285.
3. Beck M. // Pure and Appl. Chem. 1998. V. 70. № 10. P. 1881.
4. Semenov K.N., Seregin V.I., Arapov O.V., Charykov N.A. // Rus. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. № 10. P. 1627.
5. Semenov K.N., Charykov N.A., Pyartman A.K. et al. // Ibid. 2007. V. 80. № 3. P. 456.
6. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Пяртман А.К. и др. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 39.
7. Semenov K.N., Charykov N.A., Pyartman A.K. et al. // Rus. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. № 4. P. 557.
8. Korobov M.V., Smith A.L. Solubility of Fullerenes. N. Y. etc.: J. Wiley & Sons inc., 2000. P. 53–90.
9. Kolker A.M., Islamova N.I., Avramenko N.V., Kozlov A.V. // J. Mol. Liq. 2007. V. 95. P. 131.
10. Пономарев А.Н., Аксельрод Б.М., Барченко В.Т. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2134.
11. Stukalin E.B., Avramenko N.V., Korobov M.V. et al. Fullerenes Science and Technology. 2001. V. 9. P. 113.
12. Arsalani N., Gecker K.E. Ibid. 1996. V. 5. P. 897.
13. Ponomarev N., Yudovich M.E., Charykov N.A. et al. // Opt. and Spectr. 2000. V. 88. № 2. P. 195.
14. Чарыкова М.В., Чарыков Н.А. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. С.-Пб.: Наука, 2003. 262 с.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.344.016.2:543.573

### К ТЕОРИИ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ: НЕИЗОТЕРМИЧНОСТЬ МОДЕЛИ СЦИЛЛАРДА

© 2009 г. И. С. Альтман<sup>\*,\*\*</sup>, И. Е. Аграновский<sup>\*,\*\*\*</sup>, М. Чой<sup>\*\*</sup>, В. А. Загайнов<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Университет Гриффитс, Брисбен, Австралия

<sup>\*\*</sup>Сеульский национальный университет, Сеул, Корея

<sup>\*\*\*</sup>ГНЦ ФГУП “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: i.agranovski@griffith.edu.au

Поступила в редакцию 06.08.2007 г.

Рассмотрена кинетика кластеров в нуклеирующей системе. Показана принципиальная неприменимость гауссова (симметричного) приближения для описания распределения кластеров в системе, подверженной температурным флуктуациям. Последовательным применением точного (несимметричного) представления флуктуаций продемонстрировано возникновение “неизотермичности”. Показано, что обсуждаемая неизотермичность возникает даже при насыщении  $S = 1$ . Получены результаты, описывающие степень неизотермичности распределения кластеров воды, которые демонстрируют слабую зависимость величины обсуждаемого эффекта “неизотермичности” от скорости теплопереноса между кластерами и окружающей средой, что согласуется с результатами эксперимента по нуклеации в различных газах при разных давлениях.

Как было показано ранее [1], последовательное рассмотрение энергии кластера может устранить существующие различия и привести в соответствие теорию и экспериментальную зависимость скорости нуклеации от пересыщения. В то же время остаётся различие между теорией и экспериментом при определении абсолютной величины скорости нуклеации. По нашему мнению, данное расхождение может возникать вследствие того, что не учитывается неизотермичность нуклеирующей системы. Формализм, позволяющий описать неизотермичность, был развит в работах [2, 3]. Согласно полученным результатам, вклад неизотермичности в кинетику нуклеации можно описать эффективными коэффициентами испарения. В настоящей работе показано, что нуклеирующая система неизотермична и проанализирован механизм возникновения данной неизотермичности. Действительно, рассматривать распределение внутренней энергии кластеров можно при заданной температуре термостата. Тогда отношение этой энергии к теплоемкости кластера имеет смысл температуры кластера. В такой интерпретации распределение кластеров по температуре было рассмотрено в работе [4].

Отметим, что вследствие флуктуаций температуры кластеров рассматриваемая система неизотермична по своей природе. Однако, если распределение температуры кластеров равновесно, эффективный коэффициент испарения точно совпадет с коэффициентом для фактически изотермичной системы. Тогда термин “изотермичная” используется только благодаря феноменологии и означает, что

распределение температуры кластеров равновесно. В свою очередь, чем больше распределение температур отклоняется от равновесного, тем больше коэффициент эффективного испарения отличается от фактически изотермического значения. Тогда мы можем считать, что система становится более “неизотермической” с увеличением этого отклонения, и используемый нами термин “степень неизотермичности” означает величину отклонения распределения температуры кластеров от равновесного распределения.

Флуктуации температуры в нуклеирующей системе довольно значительны [2–4]. Поэтому для такой системы “температура кластера” не является хорошо определенной переменной. Если для описания системы выбирается средняя температура, тогда ее величина зависит от процедуры усреднения. Соответственно в зависимости от функции, взятой для усреднения, полученная средняя температура может быть различной. Разрабатывая модель для описания баланса энергии в нуклеирующей системе, авторы [5] не учли различия между температурами кластеров, усредненными различными способами. Они использовали только среднеарифметическое значение температуры (которое соответствует теплообмену с окружающей средой) и не ввели среднюю температуру, соответствующую испарению. Поэтому модель, предложенная в [5], непригодна для оценки эффективных коэффициентов испарения, необходимых для феноменологического описания степени неизотермичности и ее роли в гомогенной нуклеации.

Эффективные коэффициенты испарения легко оценить, если известно фактическое распределение температуры кластеров, которое может быть получено путем решения соответствующего уравнения переноса [6], детально описывающего кинетику кластеров. Равновесное распределение температур входит в это уравнение. Как будет показано ниже, выбор равновесного распределения имеет решающее значение. Обычно гауссово выражение используется для описания флуктуаций температуры кластеров. гауссово распределение температур – приближение точного выражения. Оба распределения (точное и его гауссово приближение) дают коэффициенты эффективного испарения, совпадающие с их изотермическими значениями. Однако, в отличие от гауссова, точное распределение температуры кластеров асимметрично. Именно эта асимметрия не позволяет использовать гауссово представление флуктуации температуры для описания кинетики кластеров при сколь угодно малых флуктуациях. Эта принципиальная неприменимость распределения Гаусса для описания флуктуации прежде не находила достойного внимания.

В настоящей работе мы описываем основные свойства решения уравнения переноса для системы кластеров, подчиняющейся модели Сциларда. Полученные значения степени неизотермичности относятся к случаю, когда насыщение  $S = 1$ . Принципиальная неизотермичность такой системы свидетельствует против модели [5], которая явно постулирует изотермичность системы при  $S = 1$ . Для иллюстрации принципиального различия между результатами, полученными с использованием точного выражения для флуктуации температуры (которое приводит к неизотермичности) и его гауссова приближения (которое исключает неизотермичность) мы везде сравниваем соответствующие результаты.

### ФЛУКТУАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ В НУКЛЕИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ

Традиционно флуктуации равновесной температуры  $g$ -меров (кластеров, содержащих  $g$  молекул) описываются гауссовым распределением:

$$f_g^{eG}(T, T_0) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma_{T_g}} \exp\left[-\frac{(T - T_0)^2}{2\sigma_{T_g}^2}\right], \quad (1)$$

где  $T_0$  – наиболее вероятная температура кластеров (температура термостата, т.е. окружающей среды). Дисперсия температуры

$$\sigma_{T_g} = T_0(k_B/C_g)^{1/2} = T_0(R_g/gc)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $R_g$  – газовая постоянная, и теплоемкость  $g$ -мера  $C_g$

$$C_g = gc/N_A, \quad (3)$$

где  $c$  представляет собой удельную (на 1 моль) теплоемкость однородного вещества и  $N_A$  – число Авогадро. Согласно (3), удельная теплоемкость кластеров не зависит от размера кластера и равна значению для однородного вещества. Учет возможной зависимости удельной теплоемкости от размера кластера качественно не влияет на обсуждаемые результаты и только усиливает полученный эффект. Уравнение (1) соответствует среднеквадратичным флуктуациям и является приближением точного выражения, описывающего распределение температуры кластеров при произвольных сколь угодно больших флуктуациях [4]

$$f_g^{eA}(T, T_0) = K_g \exp\left[-\frac{C_g(T - T_0) + C_g T_0 \ln(T_0/T)}{k_B T_0}\right] = K_g \left(\frac{T}{T_0}\right)^{C_g/k_B} \exp\left(-\frac{C_g T}{k_B T_0}\right) \exp\left(\frac{C_g}{k_B}\right), \quad (4)$$

где  $K_g$  – нормирующая постоянная. В дальнейшем надстрочный индекс “G” соответствует гауссовому приближению, а надстрочный индекс “A” – произвольным сколь угодно большим флуктуациям.

Как показано в [4], коэффициент испарения отдельного кластера необходимо рассматривать во флуктуирующей системе. При среднеквадратичных флуктуациях около  $T_0$ , его можно выразить как

$$E_g^G(T, T_0) = E_g(T_0) \exp\left[\frac{L}{k_B T_0^2} \left(T - T_0 - \frac{T_g^p}{2}\right)\right], \quad (5)$$

где  $T_g^p = L/C_g$ . Здесь  $L$  представляет собой латентную теплоту конденсации (на 1 моль), и  $E_g(T_0)$  – коэффициент испарения ансамбля  $g$ -меров. Этот коэффициент испарения определяется балансом массы между  $(g - 1)$ -мерами и  $g$ -мерами в модели Сциларда и может быть выражен [4]

$$E_g(T_0) = \beta^e s_{g-1} n_{g-1}^e(T_0) / n_g^e(T_0). \quad (6)$$

Здесь  $s_g = s_1 g^{2/3}$  – площадь поверхности  $g$ -мера,  $n_g^e$  – концентрация  $g$ -меров в равновесии ( $S = 1$ ), и величина  $\beta^e = (k_B T_0 / 2\pi m_1)^{1/2}$ ,  $n_1^e$  – поток мономеров массы  $m_1$  на поверхность кластера.

Уравнение (5) является приближением точного выражения для коэффициента испарения, которое справедливо для произвольных сколь угодно больших флуктуаций [4]:

$$E_g^A(T, T_0) = E_g(T_0) \exp \left[ \frac{L}{k_B T_0} + \frac{C_g}{k_B} \ln \left( 1 - \frac{T_g^p}{T} \right) \right] =$$

$$= E_g(T_0) \left( 1 - \frac{T_g^p}{T} \right)^{\frac{C_g}{k_B}} \exp \left( \frac{L}{k_B T_0} \right). \quad (7)$$

Точное выражение (7) для коэффициента испарения показывает, что испарение данного  $g$ -мера возможно, если его температура  $T \geq T_g^p$ . Феноменологически это означает, что запасенная внутренняя энергия кластера достаточна для испарения мономера. В то же время гауссово приближение (5) не содержит этого очевидного ограничения.

Проинтегрировав, можно легко убедиться, что

$$\int_T E_g^G(T, T_0) f_g^{eG}(T, T_0) dT = E_g(T_0) \quad (8)$$

и

$$\int_T E_g^A(T, T_0) f_g^{eA}(T, T_0) dT = E_g(T_0). \quad (9)$$

Из (9) следует, что баланс массы справедлив для обоих представлений флуктуаций. Необходимо отметить, что уравнения (8) и (9) являются прямым следствием сдвига первого аргумента в нормированной функции распределения, когда он умножается на коэффициент испарения:

$$E_g^G(T, T_0) f_g^{eG}(T, T_0) = E_g(T_0) f_g^{eG}(T - T_g^p, T_0), \quad (10)$$

$$E_g^A(T, T_0) f_g^{eA}(T, T_0) = E_g(T_0) f_g^{eA}(T - T_g^p, T_0). \quad (11)$$

Как можно видеть, гауссово представление флуктуаций (1) симметрично, тогда как распределение (4) для произвольных сколь угодно больших флуктуаций асимметрично. Тогда при среднеарифметических (гауссовых) флуктуациях среднеарифметическое значение температуры кластера  $\overline{T}_g^G$  совпадает с наиболее вероятной температурой  $T_0$ .

При произвольных сколь угодно больших флуктуациях среднеарифметическое значение температуры кластера превышает наиболее вероятную температуру:

$$\overline{T}_g^A = \int_T T f_g^{eA}(T, T_0) dT = T_0 + \frac{k_B}{C_g} T_0. \quad (12)$$

Именно эта повышенная температура (по сравнению с температурой окружающей среды), заданная уравнением (12) для произвольных сколь угодно больших флуктуаций, демонстрирует качественное различие между двумя представлениями флуктуаций. Тогда гауссово приближение в

принципе нельзя применять для описания рассматриваемой системы. Для более глубокого понимания трудностей, связанных с гауссовым приближением, рассмотрим также баланс энергии в этих двух представлениях флуктуаций.

## БАЛАНС ЭНЕРГИИ ПРИ РАВНОВЕСНЫХ ФЛУКТУАЦИЯХ

Как было отмечено ранее, в [5] не учитывалось различие между температурами кластеров, усредненными различными способами. В то же время предложенное в данной работе рассмотрение потоков энергии между различными классами кластеров представляется перспективным. Мы рассмотрим потоки энергии между различными классами кластеров, используя подход [5], но считая распределение температуры кластеров равновесным. Как мы показали, соответствующий выбор распределения дает дисбаланс энергии даже при  $S = 1$ . Это означает, что равновесное распределение температуры не может иметь места в модели Сциларда. Энергию, поступающую в класс  $g$ -меров за счет конденсации мономеров на  $(g - 1)$ -мерах (в расчете на единичное событие) можно выразить как сумму энергии  $(g - 1)$ -мера и изменения энергии за счет конденсации:

$$W_g^+ = \varepsilon_{g-1}(\overline{T}_{g-1}) + \Delta_{g-1}(\overline{T}_1, \overline{T}_{g-1}). \quad (13)$$

Здесь  $\varepsilon_g(T)$  – энтальпия  $g$ -мера при температуре  $T$ ,  $\Delta_{g-1}(T_a, T_b)$  – изменение энтальпии кластера, когда мономер со средней температурой  $T_a$  объединяется с  $(g - 1)$ -мером со средней температурой  $T_b$ , которое можно записать как

$$\Delta_{g-1}(T_a, T_b) = \varepsilon_g(T_b) - \varepsilon_{g-1}(T_b) + L + \varepsilon_1(T_a) - \varepsilon_1(T_b). \quad (14)$$

Тогда

$$W_g^+ = \varepsilon_g(T_0) + L + C_{g-1}(\overline{T}_{g-1} - T_0) + C_1(\overline{T}_1 - T_0). \quad (15)$$

Для гауссова приближения среднеарифметическое значение температуры совпадает с наиболее вероятной температурой, при этом

$$W_g^{G+} = \varepsilon_g(T_0) + L. \quad (16)$$

Для представления произвольных сколь угодно больших флуктуаций с помощью (12) мы получаем

$$W_g^{A+} = \varepsilon_g(T_0) + L + 2k_B T_0. \quad (17)$$

Энергия, выходящая из класса  $g$ -меров вследствие испарения мономеров, составляет

$$W_g^{e-} = \int_T \frac{E_g(T, T_0)}{E_g(T_0)} f_g^e(T, T_0) \varepsilon_g(T) dT =$$

$$= \int_T \frac{E_g(T, T_0)}{E_g(T_0)} f_g^e(T, T_0) [\varepsilon_g(T_0) + C_g(T - T_0)] dT. \quad (18)$$

Выполнив интегрирование в (18), мы получаем для среднеквадратичных флуктуаций

$$W_g^{G-} = \varepsilon_g(T_0) + L \quad (19)$$

и для произвольных сколь угодно больших флуктуаций

$$W_g^{A-} = \varepsilon_g(T_0) + L + k_B T_0. \quad (20)$$

Легко видеть, что баланс энергии имеет место для среднеквадратичных флуктуаций

$$W_g^{G+} = W_g^{G-}, \quad (21)$$

тогда как для произвольных сколь угодно больших флуктуаций он нарушается

$$W_g^{A+} \neq W_g^{A-}. \quad (22)$$

Понятно, что дисбаланс в (22) (который компенсируется теплопереносом в термостат) существует при любой амплитуде флуктуаций. Это происходит даже при достаточно слабых флуктуациях, когда гауссово приближение формально верно. Очевидно, дисбаланс энергии (уравнение (22)) означает, что система, описываемая моделью Сциларда, не бывает “изотермичной” или, другими словами (в соответствии с нашим определением), распределение температур  $g$ -меров не может быть равновесным в рассматриваемой системе.

### КИНЕТИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КЛАСТЕРОВ

Как мы отмечали выше, обычно предполагается, что равновесные флуктуации температуры кластеров существуют в рассматриваемой системе *ad hoc*. Однако массообмен между различными классами кластеров нарушает это равновесие. Распределение образовавшихся кластеров определяется распределениями кластеров, их образующих. Рассмотрим, как процесс релаксации распределения к равновесному влияет на эффективные коэффициенты испарения. Функция, описывающая распределение температуры  $g$ -меров, удовлетворяет уравнению переноса Больцмана [6]:

$$\frac{\partial f_g^0(T, T_0)}{\partial t} = G_g(T, T_0) -$$

$$- E_g(T, T_0) f_g^0(T, T_0) + C[f_g^0(T, T_0)]. \quad (23)$$

В рамках приближения среднего времени столкновений, интеграл столкновений выражается как

$$C[f_g^0(T, T_0)] = (f_g^0(T, T_0) - N_g f_g^e(T, T_0)) / \tau_g, \quad (24)$$

где  $\tau_g$  представляет собой эффективное время столкновения. В (24) постоянная  $N_g$  (количество  $g$ -меров в системе), стоящая перед нормированной функцией  $f_g^e(T, T_0)$  (которая описывает равновесные флуктуации), отражает условие нормировки

$$N_g = \int_T f_g^0(T, T_0) dT. \quad (25)$$

Надстрочный индекс “0” означает, что функция  $f_g^0(T, T_0)$  не является нормированной. Отметим, что мы могли нормировать скорость  $G_g(T, T_0)$  на коэффициент испарения (в этом случае  $N_1$ ) вместо того, чтобы использовать ненормированную функцию с условием (25). Однако использование введенных функций представляется удобным с технической точки зрения (см. ниже).

Следует отметить, что в нашей системе, как предполагалось, нет “непосредственных” столкновений между  $g$ -мерами. Тогда инертный газ, в котором происходит нуклеация, можно считать агентом, реализующим эти столкновения. В таком случае, “столкновение” между  $g$ -мерами можно было бы рассматривать как два последовательных столкновения: 1) между  $g$ -мером и молекулой газа; 2) между молекулой газа и другим  $g$ -мером. С другой стороны, время столкновения  $\tau_g$ , входящее в уравнение переноса, – не что иное, как время релаксации неравновесной функции распределения к равновесной форме. Данная релаксация происходит за счет столкновения с молекулами газа. Тогда эффективное время столкновения  $g$ -мер– $g$ -мер – это время столкновения между  $g$ -мером и молекулой инертного газа, умноженное на отношение их теплоемкостей. Теплоемкость молекулы инертного газа составляет  $(3/2) k_B$ . При учете пространственного распределения молекул, сталкивающихся с поверхностью, дополнительное значение  $(1/2) k_B$  появляется в теплоемкости сталкивающихся молекул газа. Таким образом, эффективное время столкновения  $g$ -мер –  $g$ -мер можно записать как

$$\tau_g = \tau_g^i C_g / 2k_B, \quad (26)$$

где  $\tau_g^i$  – время столкновения между молекулой инертного газа и  $g$ -мером.

Для краткости, мы вводим эффективную частоту столкновения  $g$ -мер– $g$ -мер

$$\alpha_g \equiv 1/\tau_g = 2k_B / C_g \tau_g^i. \quad (27)$$

В стационарных условиях уравнение (23) можно преобразовать следующим образом:

$$f_g^0(T, T_0) = \frac{G_g(T, T_0) + \alpha_g N_g f_g^e(T, T_0)}{E_g(T, T_0) + \alpha_g}. \quad (28)$$

Проинтегрировав (28) по температуре, с помощью (25) получаем

$$N_g = A/B, \quad (29)$$

где

$$A = \int_T \frac{G_g(T, T_0)}{E_g(T, T_0) + \alpha_g} dT,$$

$$B = 1 - \alpha_g \int_T \frac{f_g^e(T, T_0)}{E_g(T, T_0) + \alpha_g} dT.$$

Подставив найденную постоянную  $N_g$  в (28), мы получаем уравнение переноса в стационарных условиях

$$f_g^0(T, T_0) = \frac{G_g(T, T_0)}{E} + \frac{A}{EB} f_g^e(T, T_0), \quad (30)$$

где  $E = E_g(T, T_0) + \alpha_g$ .

Соответствующая нормированная стационарная функция

$$\begin{aligned} f_g(T, T_0) &= \frac{f_g^0(T, T_0)}{N_g} = \\ &= \frac{BG_g(T, T_0)}{EA} + \frac{\alpha_g}{E} f_g^e(T, T_0). \end{aligned} \quad (31)$$

Из (23) – (25) в стационарных условиях мы можем получить

$$\int_T G_g(T, T_0) dT = \int_T E_g(T, T_0) f_g^0(T, T_0) dT. \quad (32)$$

Таким образом, эффективный коэффициент испарения  $g$ -мера

$$\begin{aligned} E_g^{\text{eff}}(T_0) &= \int_T E_g(T, T_0) f_g(T, T_0) dT = \\ &= \frac{\int_T G_g(T, T_0) dTB}{A} \end{aligned} \quad (33)$$

и фактор, определяющий степень неизотермичности,

$$z_g \equiv \frac{E_g^{\text{eff}}(T_0)}{E_g(T_0)} = \frac{\int_T G_g(T, T_0) dTB}{E_g(T_0)A}. \quad (34)$$

Скорость  $G_g(T, T_0)$  входит как в числитель, так и в знаменатель уравнений (33) и (34). Тогда эффективный коэффициент испарения и фактор  $z_g$  не меняются при умножении этой скорости на постоянную величину. Поэтому мы можем использовать ненормированную скорость  $G_g(T, T_0)$  (см. выше). Согласно (5) и (7), при нулевой латентной теплоте конденсации коэффициент испарения  $E_g(T, T_0)$  формально не зависит от температуры. Тогда из (34) можно получить, что при  $L = 0$  безразмерный эффективный коэффициент испарения  $z_g$  (являющийся отношением эффективного коэффициента испарения к его значению в изотермической системе) таким же образом обращается в единицу. Это – очевидный результат.

В соответствии с моделью Сциларда, три процесса вносят вклад в скорость  $G_g(T, T_0)$ : 1) конденсация мономеров на  $(g-1)$ -мерах, 2) конденсация мономеров на  $g$ -мерах, 3) испарение  $(g+1)$ -меров за счет потери мономеров. При  $S = 1$  отношение скорости первого процесса к скорости второго (третьего) процесса можно оценить как отношение концентраций  $n_g^e/n_{g+1}^e$ . Данное отношение зависит от безразмерной поверхностной энергии  $\Theta$  (см. [7]). Тогда при  $\Theta \sim 10-15$  (что соответствует типичным условиям эксперимента, представленным, например, в работе [8]) скорость первого процесса намного выше скорости второго (третьего), и, следовательно, вторым и третьим процессами можно пренебречь. Таким образом, скорость можно записать как

$$\begin{aligned} G_g(T, T_0) &\sim \int_{T_1, T_2} f_1(T_1, T_0) f_{g-1}(T_2, T_0) \times \\ &\times \delta \left[ \frac{C_1 T_1 + C_{g-1} T_2}{C_1 + C_{g-1}} + T_g^p - T \right] dT_1 dT_2. \end{aligned} \quad (35)$$

Дельта-функция в (35) выражает закон сохранения энергии с учетом выделения теплоты при конденсации мономера на  $(g-1)$ -мере. Множителем перед двойным интегралом в (35) можно пренебречь благодаря выбору процедуры нормировки в (23) – (25). Подставив равновесные функции в интеграл в (35), находим, что в рамках гауссова приближения (описанного функциями  $f_g^{eG}$ )

$$G_g^G(T, T_0) \sim f_g^{eG}(T - T_g^p, T_0). \quad (36)$$

В то же время, если в (35) подставить равновесные функции  $f_g^{eA}$ , соответствующие произвольным сколь угодно большим флуктуациям, то

$$G_g^A(T, T_0) \sim (T - T_g^p) f_g^{eA}(T - T_g^p, T_0). \quad (37)$$

Именно разность  $(T - T_g^p)$  определяет принципиальное различие между скоростями, полученными

ми с использованием приближенного представления флуктуаций, и их точной формой и, следовательно, приводит к принципиально различающимся решениям уравнения переноса.

С учетом уравнения (10), описывающего сдвиг аргументов, из (31) можно найти, что при стационарных условиях и скорости  $G_g^G(T, T_0)$ , заданной уравнением (36), распределение температуры  $g$ -меров описывается равновесной функцией  $f_g^{eG}(T, T_0)$  которая входит в уравнение переноса и выбирается для определения скорости  $G_g(T, T_0)$ . Последнее означает, что гауссовы флуктуации являются самоподдерживающимися в модели Сцилларда. Тогда в рамках того же приближения эффективный коэффициент испарения  $g$ -мера  $E_g^{\text{eff}}(T_0) = E_g(T_0)$ , и соответствующий безразмерный эффективный коэффициент испарения  $z_g = 1$ . Однако, как мы уже обсуждали, гауссово представление флуктуаций, в принципе, непригодно для описания рассматриваемой системы. В свою очередь, скорость  $G_g^A(T, T_0)$ , заданная уравнением (37), которая рассчитывается с использованием точных равновесных функций  $f_g^{eA}$  (а не их приближений  $f_g^{eG}$ ), не допускает самоподдерживающееся решение уравнения переноса. Соответственно коэффициент  $z_g \neq 1$ , когда он рассчитывается с помощью (34) с функциями  $f_g^{eA}$ . Для оценки факторов  $z_g$  необходимы численные расчеты, при которых удобнее использовать безразмерную частоту столкновений (нормированную на коэффициент испарения ансамбля), определяемую как  $p_g \equiv \alpha_g/E_g(T_0)$ .

Возвращаясь к возможной зависимости теплоемкости  $g$ -мера от размера кластера, необходимо добавить следующее. Как описано в [1], зависящая от размера удельная теплоемкость является возрастающей функцией размера кластера. Тогда учет этой зависимости в (35) приводит к уширению функции скорости по сравнению с видом, заданным уравнением (37). Это может только усилить неизотермический эффект и увеличить факторы  $z_g$ . Действительно, в соответствии с (4), увеличение теплоемкости кластера приводит к уширению функции его равновесного распределения. Тогда функция распределения в момент образования кластеров будет шире, если используется фактическая теплоемкость (а не значение для однородного вещества). Релаксация более широкой функции представляет собой более длительный процесс, обеспечивающий большее значение  $z_g$ . В данной работе мы демонстрируем только возникновение неизотермичности. Поэтому можем ограничиться оценкой меньшего возможного значения  $z_g$ , которое может быть получено в предположении о независимости удельной теплоемкости

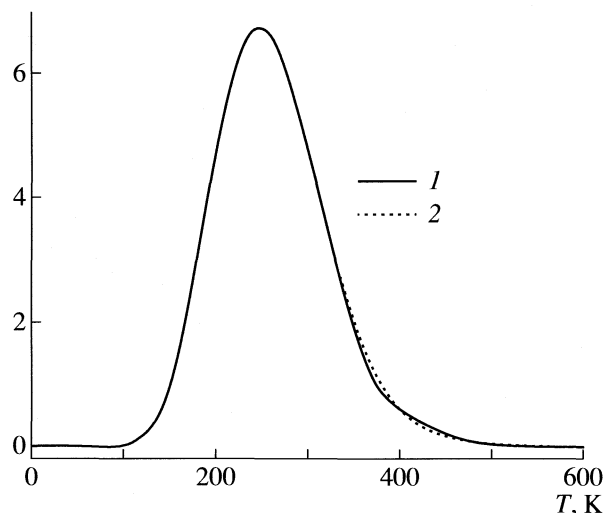


Рис. 1. Распределение температуры димеров, рассчитанное при  $T_0 = 250$  К,  $l = 44$  кДж/моль,  $c = 75$  Дж/(моль К),  $p_2 = 0.001$ . Видно отклонение стационарного (1) распределения от равновесного (2).

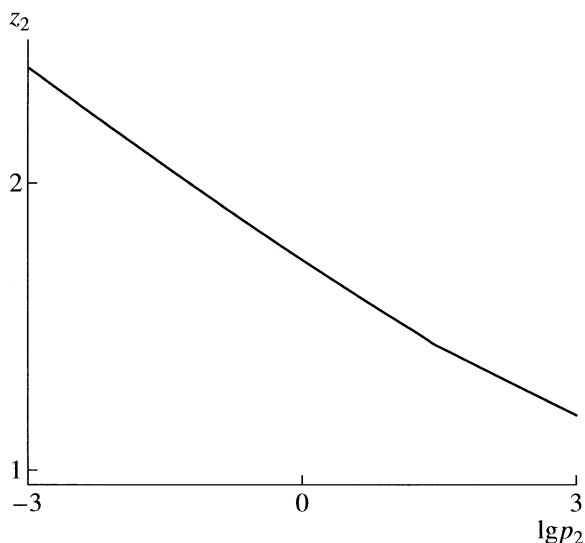
от размера кластера. Расчеты с использованием (31) и (34) можно произвести при любом  $g$ , мы анализируем результаты только для  $g = 2$ . Выбор этого значения обсуждается ниже.

### СТЕПЕНЬ НЕИЗОТЕРМИЧНОСТИ ДИМЕРОВ

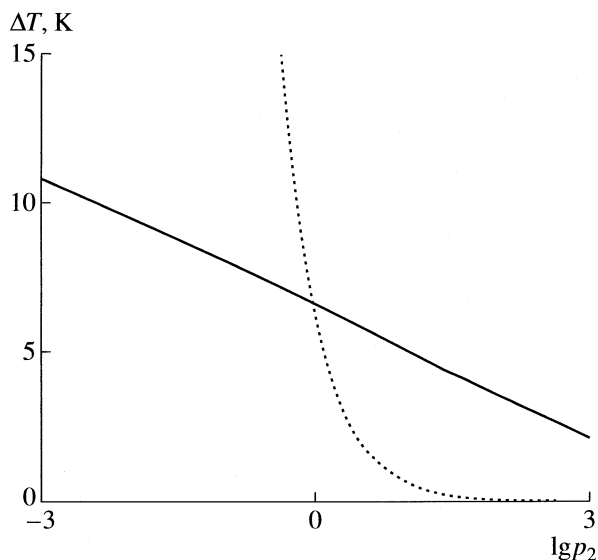
Проанализируем решение, полученное для  $g = 2$  (специфика поведения димеров подробно описана в работе [9]). Как можно видеть из (31), стационарная функция, описывающая распределение температуры димеров, не может совпадать с равновесной. На рис. 1 показано стационарное распределение температуры димеров, рассчитанное с помощью (31) при  $T_0 = 250$  К,  $l = 44$  кДж/моль ( $L = 0.455$  эВ/молекула),  $c = 75$  Дж/((моль К) ( $0.77$  мэВ/(молекула К)),  $p_2 = 0.001$ . Выбранные значения латентной теплоты конденсации и удельной теплоемкости соответствуют характеристикам воды. Для сравнения мы также построили график равновесного распределения температуры димеров. Отклонение стационарного распределения от равновесного ясно видно на рис. 1. Влияние безразмерной частоты столкновений на безразмерный коэффициент испарения можно видеть на рис.2, где показан фактор  $z_2$  для воды при  $T_0 = 250$  К.

Характерный перегрев кластера,  $\Delta T^{\text{evap}}(p)$ , который может обеспечить полученный безразмерный коэффициент испарения,  $z(p)$ , можно оценить из следующего выражения:

$$z(p) = \exp \left\{ \frac{L}{k_B} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0 + \Delta T^{\text{evap}}(p)} \right] \right\}. \quad (38)$$



**Рис. 2.** Безразмерный эффективный коэффициент испарения димеров в зависимости от безразмерной частоты столкновений, рассчитанный при  $T_0 = 250$  К,  $l = 44$  кДж/моль,  $c = 75$  Дж/(моль К).



**Рис. 3.** Эффективный перегрев димеров, полученный из рассчитанного значения  $z_2$ . Пунктирная линия представляет собой обратно пропорциональную зависимость, дающую при  $p = 1$  такой же перегрев, что и рассчитанный.

Предполагаем, что коэффициент испарения подчиняется уравнению Клаузиуса–Клапейрона, тогда перегрев

$$\Delta T^{\text{evap}}(p) = \left( \frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{L} \ln[z(p)] \right)^{-1} - T_0. \quad (39)$$

Используя полученную зависимость  $z_2(p_2)$ , мы оценили перегрев димера  $\Delta T_2^{\text{evap}}(p_2)$  для воды (рис. 3). В соответствии с ролью теплопереноса (интенсивность которого пропорциональна частоте столкновений), перегрев должен быть обратно пропорционален параметру  $p$ . Последняя зависимость также представлена для сравнения на рис. 3. Существенное различие между перегревом, оцененным с использованием (39) с рассчитанным  $z_2(p)$ , и перегревом, обратно пропорциональным  $p$ , еще раз подтверждает наше утверждение о неприменимости модели [5] для описания рассматриваемой системы. С учетом различия температур, усредненных различными способами, можно получить уравнение баланса энергии. Как было отмечено, при равновесии, когда распределение температуры кластера описывается равновесной функцией ( $f_g^{eA}$  для димеров), среднеарифметическое значение их температуры равно  $\bar{T}_g^A$  (см. (12)). Так как скорость теплопереноса пропорциональна разности температур, мы можем предположить, что в уравнении теплопереноса должно стоять отклонение среднеарифметического значения температуры при стационарных условиях от значения при равновесии. Для димеров эту раз-

ность (эффективный перегрев в результате теплопереноса) можно записать как

$$\Delta T_2^{\text{heat}} = \int_T f_2(T, T_0) dT - \bar{T}_2^A. \quad (40)$$

Тогда перенос энергии от димеров в окружающую среду (который определяется столкновениями димеров с молекулами инертного газа) будет

$$\Delta Q_2^- \sim p \Delta T_2^{\text{heat}}. \quad (41)$$

При стационарных условиях энергию, поступающую в класс димеров, можно оценить с помощью подхода, использованного для определения баланса энергии при равновесии:

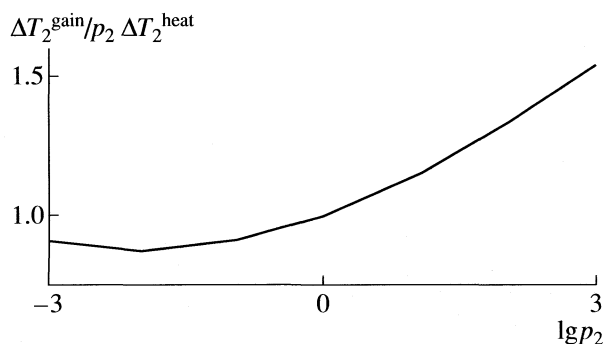
$$\Delta Q_2^+ \sim C_2 \Delta T_2^{\text{gain}}, \quad (42)$$

где эффективный перегрев  $\Delta T_2^{\text{gain}}$  определяется выражением

$$C_2 \Delta T_2^{\text{gain}} = W_2^{A+} - W_2^-. \quad (43)$$

Здесь  $W_2^{A+}$  задается уравнением (17), и  $W_2^-$  может быть рассчитано с использованием (18) со стационарной функцией вместо равновесной под интегралом. Отметим, что при расчете с помощью гауссовой функции (что, как уже было показано, является некорректным),  $\Delta T_2^{\text{gain}} = 0$ . При стационарных условиях

$$\Delta Q_2^+ = \Delta Q_2^-. \quad (44)$$



**Рис. 4.** Величина, соответствующая отношению полученной энергии к феноменологически определенной энергии, отдаваемой в окружающую среду. Расчеты произведены для димеров воды. Значения нормированы на величину при  $p = 1$ .

Тогда из (41), (42), (44) имеем

$$\frac{\Delta T_2^{\text{gain}}}{p_2 \Delta T_2^{\text{heat}}} = \text{const.} \quad (45)$$

На рис. 4 показано отношение, заданное уравнением (45) в зависимости от параметра  $p_2$ , рассчитанного для воды. Учитывая изменение безразмерной частоты столкновений  $p_2$  в пределах шести порядков величины, это отношение можно считать почти постоянным. Таким образом, уравнение (45) при эффективных перегревах, заданных (40) и (43), можно считать разумным приближением феноменологического уравнения баланса энергии. Однако оно не учитывает эффективного испарения из-за перегрева, что необходимо для оценки  $z_2$ . Неприменимость (45) также обусловлена необходимостью знать стационарную функцию для оценки потока  $W_2^-$ . Но, если эта стационарная функция известна, то безразмерный коэффициент испарения может быть рассчитан непосредственно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный подход, позволяющий оценить коэффициент безразмерного испарения димеров, не может быть непосредственно перенесен на

другие классы  $g$ -меров. Затруднение возникает при моделировании скорости  $G_g(T, T_0)$ . Отклонение “хвоста” стационарной функции распределения от равновесной формы, вызывающее появление дополнительных элементов кроме заданных уравнением (31), приводит к невозможности выведения простых аналитических выражений. Можно ожидать, что отклонение “хвоста” функции распределения ( $g - 1$ )-меров увеличивает отклонение стационарной функции распределения  $g$ -меров. Тогда  $z_g$  может быть больше заданного уравнением (34) со скоростью  $G_g(T, T_0)$ , оцененной с помощью равновесных функций [см. (37)]. Как видно, выбор размера кластера для расчетов был произвольным, и  $g = 2$  было взято только того, чтобы избежать проблемы с увеличением “хвоста”. Рассмотрение последнего эффекта находится за пределами данной работы. Такую же слабую зависимость  $z_g$  от параметра  $p_g$  (пропорционального давлению инертного газа), как и полученную для  $g = 2$  (см. рис. 2), можно ожидать при любом  $g$ . Таким образом, в соответствии с экспериментом, роль неизотермических эффектов не должна значительно меняться в зависимости от давления и типа инертного газа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альтман И.С., Аграновский И.Е., Чой М., Загайнов В.А. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Ford I.J., Clement C.F. // J. Phys. A. 1989. V. 22. P. 4007.
3. Barrett J.C., Clement C.F., Ford I.J. // J. Phys. A. 1993. V. 26. P. 529.
4. McGraw R., LaViolette R.A. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 8983.
5. Wyslouzil B.E., Seinfeld J.H. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2661.
6. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
7. Girshick S.L., Chiu C.-P. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 1273.
8. Wölk J., Strey R. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11683.
9. Lushnikov A.A., Kulmala M. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. P. 3157.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.527

ИЕРАРХИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ  
ГЕЛЯХ И ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

© 2009 г. И. В. Мелихов, А. Л. Николаев, А. В. Гопин, В. Е. Божевольнов

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

E-mail: bozh@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 18.10.2007 г.

Сформулирована кинетическая модель кристаллизации веществ в объеме агломерата из множества микрочастиц или в гелевом полимерном теле, находящемся в растворе заданного состава и температуры. В модели учтена диффузия кристаллизующегося вещества (кристаллизанта) из внешней среды в пространство между микрочастицами в агломерате или между полимерными глобулами в гелевом теле, а затем из этих пространств в объем микрочастиц (глобул) при одновременном зарождении и росте микрокристаллов кристаллизанта. Рассмотрены возможность одновременной диффузии нескольких кристаллизантов, вступающих в химическую реакцию друг с другом с образованием микрокристаллов продукта, а также разогрев тела теплотой кристаллизации, выдавливание раствора из пространств между микрочастицами и изменение объема тела в результате кристаллизации. На основе модели разработана классификация видов кристаллизации в гелевых и пористых телах, даны трактовки ряда описанных в литературе явлений и выдвинута гипотеза о некоторых неизвестных явлениях, связанных с кристаллизацией.

Задача о кристаллизации в полимерных гелях представляется важной, так как в какой-то мере подобна задаче о биокристаллизации [1]. Кроме того, информация о кристаллизации в гелях важна для понимания механизма действия многих лекарств [2], при разработке способов выращивания монокристаллов в гелях и модифицирования полимерных материалов [3, 4]. В частности, она необходима для оптимизации методики лечения онкологических заболеваний с помощью твердофазной соносенсибилизации [5, 6].

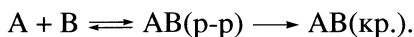
Данные о кристаллизации в пористых средах и, в частности, в гелях приведены в работах [7–10]. Многие из них обобщены в виде кинетических моделей. Например, в [11, 12] представлены модели образования олигомерных частиц в вязкой среде, по свойствам близкой к гелевой. В [13, 14] рассмотрена кинетика формирования металлических наночастиц в полимерных телах, в [15, 16] – кинетика образования сферолитов и монокристаллов в гелях, а в [17, 18] – кристаллизация в пористых средах, напоминающих гидрогели. Эти модели позволяют описать ряд частных случаев кристаллизации в гелях, но не описывают явления в целом. Вместе с тем кристаллизацию в гелях можно рассматривать как частный вид фазообразования в объеме пористого тела. Сам полимерный гель можно представить как совокупность полимерных глобул, соединенных молекулярными “мостиками”, а пористое тело – как множество сросшихся микрочастиц с сохранением зазоров и пор между ними. Таким образом, появляется возможность рассматривать гель как разно-

видность пористой среды и вследствие этого вовлечь в рассмотрение модели, использованные при анализе поведения гранулированных веществ [19, 20] и почвы [21] и тем самым приблизиться к формированию более общей иерархической модели.

Представленная в данной работе модель описывает как “физическую”, так и “химическую” кристаллизацию. При физической кристаллизации в тело вводят насыщенный раствор кристаллизующегося вещества (кристаллизанта), который делают пересыщенным, например, путем охлаждения геля. При химической кристаллизации в тело одновременно или последовательно вводят растворы реагентов, при взаимодействии которых образуется кристаллизант. В обоих случаях в теле протекают аналогичные элементарные процессы. При их рассмотрении тело представляется как совокупность связанных друг с другом микрочастиц, погруженных в несжимаемый раствор кристаллизанта. В гелевых телах микрочастицами являются полимерные глобулы, соединенные нитями или группами нитей (тяжами) из цепочечных молекул; в биологических тканях – клетки, разделенные прослойками межклеточной жидкости; в продуктах гранулирования – сросшиеся микрокристаллы гранулируемого вещества, разделенные зазорами и порами, заполненными раствором, составляющим внутреннюю среду тела.

В среду вокруг тела вводят вещество А, молекулы которого сорбируются телом, диффундируют в его объем, адсорбируются на микрочастицах, а затем проникают в их объем. Если в результате охлаждения тела или по другим причинам

внутренняя среда и объем микрочастиц становятся пересыщенными по А, то там зарождаются и растут кристаллы А. В определенный момент времени в среду вводят вещество В, которое может реагировать с веществом А по схеме:



Вещество В сорбируется телом. Молекулы В диффундируют во внутреннюю среду и в объем микрочастиц, образуя молекулы АВ. При этом на участках тела, где концентрация молекул АВ становится больше растворимости, происходят зарождение и рост кристаллов АВ.

Если организовано встречное диффузионное поступление реагентов А и В в тело, то кристаллизация начинается в районе встречи их диффузионных фронтов. Затем зона локализации кристаллов расширяется вплоть до наполнения тела кристаллами АВ. Из опытных данных следует, что ни одно из перечисленных явлений нельзя априори считать несущественным. Поэтому модель предполагает трехуровневое иерархическое описание процесса, причем на макроуровне рассматривается система “тело–внешняя среда”, на мезоуровне – система “глобула–внутренняя среда”, а на микроуровне – система “кристалл–молекулы среды”.

### МОДЕЛЬ МАКРОУРОВНЯ

Предположим, что гелевое тело находится в растворе, пересыщенном по А. Тело поглощает это вещество с последующей кристаллизацией как внутри, так и вне глобул. Глобулы и пространственная сеть полимерных молекул могут сжиматься или расширяться под влиянием кристаллизации. Вследствие этого может изменяться объем тела  $V$ , который ограничен краями пространственной сети:

$$V = \sum_j V_j, \quad V_j = V_{Lj} + V_{Sj} + V_{Pj}, \quad (1)$$

где  $V_{Lj}$ ,  $V_{Sj}$  и  $V_{Pj}$  – объемы, занимаемые раствором, кристаллами и полимерными молекулами вне ( $j = 1$ ) и внутри ( $j = 2$ ) глобул в момент  $t$ .

Эти объемы равны

$$V_{Lj} = \sum_i L_{ij} v_{Li}, \quad (2)$$

$$V_{Sj} = \sum_i S_{ij} v_{Si} + N_{Sj} v_{PS}, \quad V_{Pj} = N_{Lj} v_{PL},$$

где  $L_{ij}$  и  $S_{ij}$  – количество молекул  $i$  вида в растворе и кристаллах в  $j$ -й части тела;  $v_{Li}$  и  $v_{Si}$  – объем молекулы в растворе и кристалле;  $N_{Lj}$  и  $N_{Sj}$  – число звеньев, оставшихся в растворе и захваченных кристаллами;  $v_{PS}$  и  $v_{PL}$  – объемы, занимаемые

единичным звеном в кристалле и в растворе. В соотношениях (2):

$$L_{ij} = L_{0ij} + \Delta L_{ij} - S_{ij}, \quad N_{Sj} + N_{Lj} = N_{0Lj}, \quad (3)$$

$$N_{Sj} = \gamma_j N_{0Lj} V_{Sj} / V_{0j},$$

где  $L_{0ij}$  и  $N_{0Lj}$  – исходное число молекул и звеньев вне или внутри глобул;  $\Delta L_{ij}$  – количество молекул, добавленное в раствор к моменту  $t$ ;  $\gamma_j$  – коэффициент, характеризующий оттеснение ( $\gamma_j < 1$ ) или втягивание ( $\gamma_j > 1$ ) цепей в растущие кристаллы, а исходный объем  $V_{0j}$  равен

$$V_{0j} = \sum_i L_{0ij} v_{ij} + N_{0Lj} v_{PL}. \quad (4)$$

Из соотношений (1)–(4) следует, что

$$\Delta V_j = V_j - V_{0j} = V_{Sj}(1 - \Phi_j) + \sum_i (\Delta L_{ij} - S_{ij}) v_{Li}, \quad (5)$$

где  $\Delta V_j$  – изменение объема за время  $t$ ,  $\Phi_j \equiv \gamma_j N_{0Lj} v_{PL} / V_{0j}$ .

В линейном приближении объем  $V_{Sj}$  изменяется со скоростью

$$dV_{Sj}/dt = M(t)(1 - v_{Sj}/V_{Fj}), \quad (6)$$

где  $M(t)$  – скорость кристаллизации на начальной стадии процесса,  $V_{Fj}$  – предельный объем, который могут заполнять кристаллы. Учитывая экспериментальные данные [22], функцию  $M(t)$  можно представить в виде

$$M(t) = M_0(t)(t/\tau_0)^{n_0}, \quad (7)$$

где  $M_0(t)$  – функция, отражающая отклонение  $M(t)$  от степенной функции,  $\tau_0$  – характерное время процесса. Показатель степени  $n_0$  в формуле (7) отражает то обстоятельство, что число и размер кристаллов в процессе кристаллизации возрастают, а, следовательно, увеличивается суммарная площадь поверхности кристаллов. При независимом росте неизменного числа кристаллов в объеме раствора и постоянном пересыщении имеем  $n_0 \approx 2$  [23]. При росте же в изменяющихся условиях  $n_0 > 2$ , а при развитой вторичной нуклеации  $n_0 \gg 2$ . Функция  $M_0(t)$  зависит от того, как распределены глобулы и кристаллы по объему тела. При равномерном распределении можно принять, что  $M_0(t) = M_0$ . Тогда

$$V_{Sj} = V_{Fj} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{M_0 \tau_0}{V_{Fj} (n_0 + 1)} \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{n_0} \right] \right\}. \quad (8)$$

Соотношения (5) и (8) указывают, что кристаллизация может приводить как к сжатию, так и к расширению тела. При этом, если  $\Delta L_{ij} \rightarrow S_{ij}$  и

$n_0 \geq 2$ , то сжатие (при  $\Phi_j > 1$ ) и расширение (при  $\Phi_j < 1$ ) происходят по  $S$ -образной кривой при максимальной скорости изменения объема в момент  $t_M = \tau_0 [n_0 V_{Fj} / (M_0 \tau_0)]^{1/(n_0+1)}$ . Соотношение (8) согласуется со многими опытными данными о кристаллизации. Однако это согласие чисто формальное. Для более детального описания процесса необходима мезокинетическая модель.

### МЕЗОКИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На мезоуровне тело рассматривается как совокупность участков, объем каждого из которых значительно меньше объема тела, но достаточно велик для того, чтобы в нем могло разместиться множество глобул и кристаллов. Каждый участок считается однородным, и его состояние в любой момент  $t$  характеризуется концентрациями  $c_{ij}$  растворенных веществ вне и внутри глобул, а также локальными функциями распределения

$$\varphi_j(l, t) = \partial n_j / \partial l, \quad \psi(z, t) = \partial W_j / \partial Z$$

кристаллов АВ и глобул по размерам  $l$  и  $Z$ . Здесь  $n_j$  и  $W_j$  – количество кристаллов и глобул, размер которых меньше  $l$  и  $Z$ , в единице объема.

Кристаллы АВ и глобулы занимают доли  $\varepsilon_{S1}$  и  $\varepsilon_2$  объема участка, а цепи полимерных молекул, объединяющие глобулы, – долю  $\varepsilon_{P1}$ , причем

$$\varepsilon_{S1} = \int_l \alpha_S l^3 \varphi_1(l, t) dl,$$

$$\varepsilon_2 = \int_Z \alpha_\psi \psi(Z, t) dZ, \quad \varepsilon_{P1} = N_{L1} V_{PL} / V,$$

где  $\alpha_S$  и  $\alpha_\psi$  – факторы формы. Внутри каждой глобулы кристаллы и полимерные молекулы занимают доли объема

$$\varepsilon_{S2} = \int_l \alpha_S l^3 \varphi_2(l, t) dl, \quad \varepsilon_{P2} = N_{L2} V_{PL} / V \varepsilon_2.$$

Концентрация  $c_{ij}$  изменяется во времени в соответствии с уравнением переноса

$$\partial(c_{ij} \varepsilon_{Lj}) / \partial t = \text{div}[\varepsilon_{Lj} (D_{ij} \text{grad} c_{ij} - \vec{W}_j c_{ij})] - P_{ij} - (\Omega_j c_{1j} c_{2j} - \nu_j c_{3j}) \varepsilon_{Lj} \Delta_j, \quad (9)$$

где  $D_{ij}$  – коэффициент молекулярной диффузии,  $\vec{W}_j$  – скорость течения раствора,  $P_{ij}$  – мощность стока молекул в кристаллы или глобулы,  $\Omega_j$  – константа скорости реакции  $A + B \rightarrow AB$ ,  $\nu_j$  – частота распада молекул АВ,  $\Delta_1 = \Delta_2 = 1$ ,  $\Delta_3 = -1$ ,

$$\varepsilon_{L1} = 1 - \varepsilon_{S1} - \varepsilon_2 - \varepsilon_{P1}, \quad \varepsilon_{L2} = 1 - \varepsilon_{S2} - \varepsilon_{P2}.$$

Скорость  $\vec{W}_j$  нецелесообразно детализировать, так как она может изменяться в широких пределах в зависимости от формы, размера тела и движения внешней среды. Мощности стока молекул равны

$$P_{i1} = \frac{\partial}{\partial t} [\rho_{Si} (\varepsilon_{S1} + \varepsilon_{S2}) + \bar{c}_{i2} \varepsilon_{L2}], \quad P_{i2} = 0, \quad (10)$$

где  $\bar{c}_{i2}$  – средняя концентрация раствора внутри глобул,  $\rho_{Si}$  – количество молекул  $i$  вида в единице объема кристаллов. При этом

$$L_{ij} + S_{ij} = \int_{V_j} (c_{ij} \varepsilon_{Lj} + \rho_{Si} \varepsilon_{Sj}) dV_j,$$

$$N_{Sj} = \int_{V_j} \rho_{Pj} \varepsilon_{Sj} dV_j,$$

где  $\rho_{Pj}$  – число звеньев полимерной цепи, захваченных единицей объема кристаллов. Функции распределения  $\varphi_j(l, t)$  изменяются в соответствии с кинетическим уравнением

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} = \text{div}(D_{Sj} \text{grad} \varphi_j - \vec{W}_{Sj} \varphi_j) - \frac{\partial}{\partial l} \left[ G_j \varphi_j - \frac{\partial}{\partial l} (a_j G_j \varphi_j) \right], \quad (11)$$

где  $D_{Sj}$  – коэффициент броуновской диффузии,  $\vec{W}_{Sj}$  – скорость сноса кристаллов потоком  $\vec{W}_j$ ,  $G_j$  и  $a_j$  – скорость роста кристаллов и характерный масштаб ее флуктуаций. Скорости роста  $G_j$  определяются соотношением

$$G_j = G_{j0} [c_{3j} / B_3 - 1] \varepsilon_{Lj}, \quad (12)$$

где  $G_{j0}$  – характеристическая скорость роста кристалла, не стесненного наличием соседних кристаллов,  $c_{3j}$  и  $B_3$  – концентрация и растворимость вещества АВ. Скорость  $G_{j0}$  зависит от  $c_{3j}$  и  $\varepsilon_{Lj}$ , но при оценках ее можно считать неизменной.

Краевым решением уравнения (12) является соотношение, определяющее скорость зарождения кристаллов

$$\left[ G_j \varphi_j - \frac{\partial}{\partial l} (a_j G_j \varphi_j) \right]_{l \rightarrow l_0} = J_{Lj} \varepsilon_{Lj} + J_{Pj} \varepsilon_{Pj}, \quad (13)$$

где  $J_{Lj}$  и  $J_{Pj}$  – характеристические скорости зарождения кристаллов в растворе между цепями и на звеньях цепей,  $l_0$  – размер зародышей.

Функция  $\psi(Z, t)$  изменяется в соответствии с уравнением

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left[ \frac{\partial}{\partial Z} (a_\psi G_\psi \psi) - G_\psi \psi \right], \quad (14)$$

где  $a_\psi$  – характерный масштаб флуктуации размера глобул,

$$G_\psi \equiv dZ/dt.$$

Скорость  $G_\psi$  определяется условием (5) при

$$N_{0L2} = N_{S2} + N_{L2}, \quad V_{S2} = \epsilon_{S2} V_2,$$

$$V_2 = a_\psi Z^3, \quad \sum_i L_{i2} v_{Li} / N_{L2} v_{PL} = \beta_S,$$

где  $\beta_S$  – структурный параметр глобул. В таких условиях, допустив, что параметр  $\beta$  мало изменяется в процессе кристаллизации, имеем

$$G_\psi = \frac{1}{3} A_\psi \frac{Z}{(1 - \epsilon_{S2} A_\psi)} \frac{d\epsilon_{S2}}{dt}, \quad (15)$$

где  $A_\psi = 1 - \Phi_2(1 + \beta_S)$ .

Кристаллизация сопровождается тепловыделением, так что уравнения (1) и (2) следует дополнить условием теплопереноса

$$\partial T / \partial t = \text{div}(\lambda \text{grad} T - \vec{\omega}_1 T) + Q_H / \chi V, \quad (16)$$

где  $T$  – локальная температура,  $\lambda$  – коэффициент температуропроводности тела,  $Q_H$  – интенсивность источника теплоты в теле,  $\chi$  – теплоемкость единицы объема тела. Если кристаллизуется только вещество АВ, то  $Q_H = \sum_j Q_{Hj}$  при

$$Q_{Hj} = \quad (17)$$

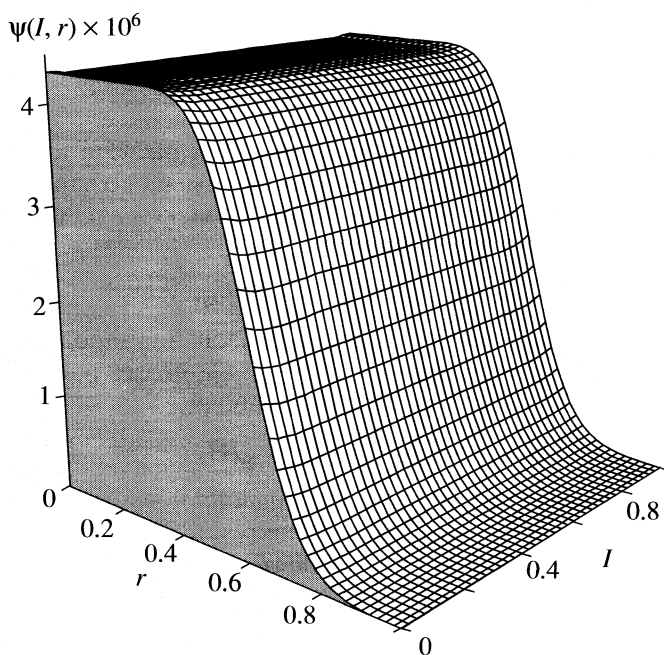
$$= \left[ (\Omega_j c_{1j} c_{2j} - v_j c_{3j}) V_{Lj} \Delta H_R + \rho_{T3} \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_{Sj} V_j) \Delta H_c \right],$$

где  $\Delta H_R$  и  $\Delta H_c$  – энтальпии химической реакции и кристаллизации.

Модель (9)–(17) допускает множество режимов кристаллизации, при каждом из которых один из членов приведенных уравнений преобладает над остальными. На рисунке приведены результаты решения этих уравнений для простейшего процесса – медленной кристаллизации вещества А в порах между сросшимися несжимаемыми глобулами, которые не сорбируют вещество А. В этом случае диффузия и теплоотвод происходят значительно быстрее зарождения и роста кристаллов, так что если тело находится в среде с постоянной концентрацией вещества А, то

$$\epsilon_{S1} = (1 - \epsilon_2) \times$$

$$\times \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{0.856 \theta^4}{[1 + 0.226 \theta^{3.7} + 1.66(\theta - 1)A]} \right] \right\}, \quad (18)$$



Вид функции распределения кристаллов по размерам и координате тела (в приведенных координатах), рассчитанной для одномерного случая.

где  $\theta = t/t_{0.5}$ ,  $t_{0.5}$  – момент, когда кристаллы заняли половину объема пор,

$$A = a_1 \left[ \frac{\alpha_S J_{l1}}{G_{10}(c_{31}/B_1 - 1)} \right]^{1/4}.$$

Формула (18) близка к формуле (9), но содержит более подробную информацию о процессе.

### ПОДХОДЫ К МОДЕЛИ МИКРОУРОВНЯ

В моделях микроуровня скорости зарождения и роста кристаллов представляют через частоты перемещения молекул среды к зародышам и кристаллам и обратных движений [22]. Например, допустив, что зародышем является кластер из  $m$  молекул  $i$ -го вида, имеем

$$J_{Lj} = \Omega_{Li} \beta_{Li} (c_{ij}/B_i) M_{mi} - v_{Li} M_{mi}, \quad (19)$$

где  $\Omega_{Li}$  и  $\beta_{Li}$  – характерная частота столкновений зародышевого кластера с молекулой  $i$ -го вида и вероятность их слияния при столкновении,  $M_{mi} = c_{mi}/B_i$ ,  $c_{mi}$  и  $v_{Li}$  – концентрация кластеров и частота актов их распада. При этом

$$v_{Li} = \frac{kT}{h} \chi_{Li} \exp(-U_{Li}/kT),$$

где  $k$  и  $h$  – постоянные Больцмана и Планка,  $\chi_{Li}$  – величина, зависящая от конфигурации и размера кластера,  $U_{Li}$  – энергия активации отрыва молекулы от кластера.

Если величины  $\Omega_{Li}$ ,  $\beta_{Li}$  и  $\chi_{Li}$  не зависят от  $c_{ij}$ , то  $\Omega_{Li}\beta_{Li} = \nu_{Li}$  и

$$J_{Li} = \nu_{Li} M_{mi} (c_{ij}/B_i - 1),$$

где величина  $M_i$  определяется путем расчета кинетики укрупнения кластеров от димера до зародыша. Аналогичные отношения для зарождения на звеньях цепей имеют вид

$$J_{pj} = \nu_{pi} N_{Lj} (\omega_{pi}/\nu_{pi} - 1) / \epsilon_{Lj}, \quad (20)$$

где  $\omega_{pi}$  и  $\nu_{pi}$  – частоты актов образования зародыша на звене цепи и его распада. Скорость роста кристалла можно представить в виде

$$G_j = (w_{Gj}\beta_G - \nu_{Gj}N_d) \nu_{Si} / \Pi, \quad (21)$$

где  $w_{Gj}$  – поток молекул из среды на поверхность кристалла,  $\beta_G$  – вероятность закрепления молекулы на поверхности,  $\nu_{Gj}$  – вероятность ухода молекулы в среду в единицу времени,  $N_d$  – число молекул, которые могут уйти в среду без ухода соседних молекул,  $\Pi = 3\alpha_s l^2$  – площадь поверхности кристалла. При этом

$$w_{Gj} = \Omega_{Gj} \frac{\Pi c_{ij}}{S_0 B_i},$$

где  $\Omega_{Gj}$  – характеристическая частота поступления молекул на поверхность,  $\Pi/S_0$  – число участков поверхности способных присоединять молекулы,  $S_0$  – средняя площадь поверхности одного участка.

Частоты, входящие в соотношения (19)–(21), в общем случае являются сложными функциями от  $c_{ij}$ ,  $l$  и  $T$ . Это делает дальнейшую детализацию данных соотношений нецелесообразной. Из изложенного следует, что если любой процесс характеризовать числом  $N_j = J_{Lj}\tau_j$  и размером  $l_j = G_j\tau_j$  кристаллов, которые могли образоваться при заданных значениях  $J_{Lj}$  и  $G_j$  за время  $\tau_j$ , необходимое для заполнения определенной доли объема  $\epsilon_{Lj}$  продуктом кристаллизации, то окажется, что

$$\tau_j = \left( \frac{\epsilon_{Lj}}{\nu_{Lj}\nu_{Gj}^3} \right)^{1/4} \Phi_\tau, \quad l_j = \nu_{Si}^{1/3} \left( \frac{\epsilon_{Lj}\nu_{Gj}}{\nu_{Lj}} \right)^{1/4} \Phi_l,$$

где  $\Phi_\tau$  и  $\Phi_l$  – факторы, значения которых определяют формулы (19)–(21).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотренная модель является достаточно общей для того, чтобы ее можно было использовать для описания модифицирования полимеров путем введения наполнителей [24], миграции люотантов в природных условиях [25], топохимических реакций с участием твердых реагентов [26], выращивания кристаллов в гелях и биокристаллизации [27]. При таком описании часто мож-

но ограничиться использованием упрощенных форм приведенных уравнений. Однако это не снижает роли общих соотношений, так как они позволяют сформулировать критерии реализации упрощенных форм.

Такие критерии можно сформулировать на основании уравнений (9)–(11), (13)–(16). Из данных уравнений следует, что при кристаллизации в гелях и пористых средах возможны проявления ряда “перекрестных эффектов”, связанных с одновременным изменением нескольких параметров состояния тела. Среди них можно выделить следующие.

*Кристаллизационное сжатие или расширение тела.* Согласно соотношению (5), тело, у которого коэффициент  $\gamma_j$  столь велик, что  $\Phi_j > 1$ , может сжиматься в процессе кристаллизации. При  $\Phi_j < 1$  оно расширяется. Каждая глобула тела сжимается или расширяется с собственной скоростью, которая колеблется вокруг среднего значения  $G_\Psi$  (14).

*Кристаллизация в объеме тела.* Согласно уравнениям (9)–(11), кристаллы в процессе кристаллизации неравномерно распределены по объему тела. Только при исключительно малой скорости процесса, при которой стоками вещества в уравнении (9) и источниками тепла в уравнении (16) можно пренебречь, удается приблизиться к равномерному распределению. При больших потоках кристаллизанта из внешней среды на поверхности тела образуется корка. При развитой вторичной нуклеации формируются колонии кристаллов, хаотически разбросанные по его объему, а при первичной нуклеации со скоростью  $J_{Lj} \gg J_{pj}$  – собранные в зонах типа колец Лизеганга.

*Декорирование полимерных цепей, тяжей и глобул.* На ранней стадии кристаллизации при условии  $J_{Lj} \ll J_{pj}$  кристаллы локализуются на цепях и тяжах из полимерных молекул, если  $J_{p1} \gg J_{p2}$ , или на глобулах, если  $J_{p1} \ll J_{p2}$ . В результате этого цепи или глобулы покрываются множеством кристаллов, причем по их размеру и форме можно судить о свойствах полимерных молекул.

*Тепловая самостимуляция кристаллизации.* Соотношения (9)–(11), (16) и (17) указывают на то, что в пористых телах возможна “взрывная” кристаллизация. Так, если скорости реакции образования вещества АВ, зарождения и роста кристаллов АВ малы при низкой температуре, а энергии активации образования и роста, а также энтальпии  $\Delta H_R$  и  $\Delta H_c$  велики, то нагревание тела вызовет резкое ускорение процесса за счет теплоты реакции и кристаллизации. Если при этом теплоотвод из тела затруднен, то скорость изменения функции  $\phi_j(l, t)$  примет характер взрыва.

Перечисленные явления можно количественно описать в рамках данной модели. После модифицирования модель, по-видимому, можно ис-

пользовать для описания самораспространяющегося синтеза и других топохимических процессов. Однако прежде необходимо экспериментально определить параметры структуры геля и состояния кристаллов изучаемого тела. Некоторые рекомендации для решения этой задачи дает сама модель. Так, согласно формулам (5), (9) и (10), для характеристики исследуемого гелевого тела необходимо определить величины  $L_{0ij}$ ,  $N_{0Lj}$  и  $\beta_S$  и функцию  $\psi(Z, 0)$ . Далее целесообразно на модельных тонких гелевых слоях со структурой, близкой к структуре тела, определить функции  $J_{Lj}(c_{3j})$  и  $J_{Pj}(c_{3j}, N_{0Lj})$  для гелевого слоя. При этом сравнение может быть облегчено, если через слой продавливается раствор постоянного состава. Затем необходимо определить функции  $V_j(t)$ ,  $\epsilon_{sj}(t)$ ,  $\psi(Z, t)$  и  $\phi_j(l, t)$  для данного тела, сопоставить их с решением уравнений (9)–(13) и выявить роль диффузии и потоков  $\vec{W}_j$  и  $\vec{W}_{sj}$  в объеме тела. Кроме того, следует доказать, что скорости зарождения и роста кристаллов в гелевом слое и в исследуемом теле одинаковы. Если этого не сделать, то трактовка результатов измерений не будет доказательно однозначной.

Таким образом, предложена математическая модель кристаллизации в гелевых и пористых телах, учитывающая, что кинетика такой кристаллизации определяется сочетанием процессов, которые нельзя считать квазинезависимыми (конвективной диффузией в порах, теплопереносом, химической реакцией, зарождением и ростом кристаллов в порах и глобулах). Модель представлена в виде уравнений, анализ которых позволяет сформулировать критерии реализации предельных режимов кристаллизации и выявить ряд эффектов, обусловленных взаимным влиянием перечисленных процессов. По-видимому, модель можно считать подготовленной для описания широкого круга процессов, связанных с получением материалов, охраной окружающей среды и медициной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32960).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mann S. *Bioinorganic materials Chemistry*. Oxford Univ. Pr., 2002, 210 p.
2. Emerich D.F. // *Expert Opin. Biol. Ther.* 2005. V. 5. № 1. P. 5.
3. Zhang F.-Z., Fujii M., Takahashi M. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 5. P. 1167.
4. Breulmann M., Colfen H., Hentze H.-P. et al. // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. № 3. P. 237.
5. Гопин А.В., Николаев А.Л., Трещалина Е.М. // *Рос. биотер. журн.* 2004. Т. 3. № 2. С. 12.
6. Николаев А.Л., Гопин А.В., Божевольнов В.Е. и др. Тр. XVIII сессии Российского акустического общества. М.: Геос, 2006. Т. 3. С. 105.
7. Grassmann O., Neder R., Putnis A., Lobmann P. // *Am. Mineral.* 2003. V. 88. № 4. P. 647.
8. Mann S. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997. V. 21. P. 3953.
9. Kuang M., Wang D., Gao M. et al. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 3. P. 656.
10. Yang D., Qi L., Ma J. // *Chem. Commun.* 2003. V. 9. № 10 P. 1180.
11. Беляев М.В. // *ТОХТ.* 1996. Т. 30. № 4. С. 323.
12. Межиковский С.М. *Физикохимия реакционноспособных олигомеров*. М.: Наука, 1998. 233 с.
13. He J., Kunitake T. // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 13. P. 2656.
14. Potogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Rozenberg A.S., Muraviev D.N. // *J. Nanoparticle Res.* 2003. V. 5. № 5–6. P. 497.
15. Yu Sh.-H., Colfen H., Xu A.-W., Dong W. // *Crystal Growth & Design.* 2004. V. 4. № 1. P. 33.
16. Xu X., Han J.T., Cho K. // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 11. P. 4801.
17. Горбачевский А.Я., Вабищевич П.Н. // *Хим. пром-сть.* 1993. № 8. С. 377.
18. Мелихов И.В., Горбачевский А.Я., Гопин А.В., Николаев А.Л. // *Математическое моделирование.* 2005. Т. 17. № 6. С. 122.
19. Мелихов И.В., Долгоносков Б.М., Дорожкин С.В., Рудин В.Н. // *ТОХТ.* 1994. Т. 28. № 4. С. 405.
20. Северин А.В., Комаров В.Ф., Божевольнов В.Е., Мелихов И.В. // *Журн. неорганической химии.* 2005. Т. 50. № 1. С. 76.
21. Пачепский Я.А. *Математические модели физико-химических процессов в почвах*. М.: Наука, 1992. 120 с.
22. Концентрированные и насыщенные растворы / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2002. 456 с.
23. Комаров В.Ф., Козел Ю.А., Мелихов И.В. // *Коллоидн. журн.* 1988. Т. 49. № 4. С. 690.
24. Николаев А.Л., Чичерин Д.С., Синани В.А. и др. // *Высокомолекуляр. соединения.* 2001. Т. 43А. № 1. С. 27.
25. Мелихов И.В., Божевольнов В.Е. // *Журн. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева.* 1991. Т. 36. № 1. С. 46.
26. Рудин В.Н., Мелихов И.В., Божевольнов В.Е. // *Хим. пром-сть.* 1993. № 8. С. 37.
27. Мелихов И.В., Николаев А.Л., Андропова Н.В., Трещалина Е.М. // *Докл. АН.* 2003. Т. 390. № 1. С. 53.

---

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**


---

УДК 544.18

**РАВНОВЕСНЫЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ  $\text{Li}[\text{C}_n]_1$  ( $n = 7-12$ )  
И ИХ ЧЕРЕДОВАНИЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ  $n$** 

© 2009 г. А. М. Балашов, А. Ю. Ермилов, Н. Ф. Степанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет

E-mail: ermilov@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 30.10.2007 г.

Методом функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом в форме РВЕ0 найдены равновесные геометрические конфигурации комплексов  $\text{Li}[\text{C}_n]_1$  ( $n = 7-12$ ), где  $[\text{C}_n]_1$  – цилиндрический углеводород, содержащий простейший фрагмент нанотрубки типа zigzag. Выполнены аналитические оценки для МО в приближении Хюккеля для изолированных углеводородов  $[\text{C}_n]_1$ . Показано появление несвязывающих МО для углеводородов с четным  $n$ . Обнаружено чередование типов равновесных структур комплексов с ростом  $n$ , коррелирующее с поведением граничных орбиталей углеводорода  $[\text{C}_n]_1$ . Показано, что при нечетных  $n$  атом Li размещается около границы  $\pi$ -электронной плотности браслета, образующийся комплекс имеет симметрию  $C_s$ ; для четных  $n$  комплекс имеет точечную группу  $C_{2v}$ , и литий размещается во внутренней полости цилиндра над центром одного из бензольных колец.

Существует огромное количество работ, включая обобщающие обзоры [1–3], посвященные строению, приложениям и моделированию свойств нанотрубок (НТ). Углеродные НТ – ценный контейнерный материал, используемый как основа литиевых батареек. При интеркалировании НТ литием можно получить соединения общего состава  $\text{Li}_{5,4}\text{C}_6$  [4, 5], хотя обратимым образом внедрить литий в материал на основе НТ удастся лишь до соотношения  $\text{Li}_{1,6}\text{C}_6$  [6].

Настоящая работа посвящена результатам моделирования внедрения лития в цилиндрические углеводороды – прообраз соединений включения лития в НТ. Выполнено неэмпирическое моделирование комплексов лития с углеводородом цилиндрической формы с общей формулой  $\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_2)_n$  для  $n = 7-12$ . Углеводород, обозначаемый как  $[\text{C}_n]_1$ , представляет собой систему из  $n$  бензольных фрагментов, замкнутых в цилиндр, и моделирует фрагмент нанотрубки типа zigzag (рис. 1). В работах, посвященных кластерному моделированию НТ и их соединений внедрения, например [7, 8], отмечается пологий характер потенциальной поверхности, отвечающий миграции металлов во внутренней полости углеводорода. В виду большого объема расчетов поиск равновесных конфигураций таких комплексов и систем с большим количеством углеродных шестиугольников не проводится; более распространены [7, 8] расчеты сечений потенциальной поверхности с замораживанием структуры углеродного каркаса.

**МЕТОДЫ РАСЧЕТА**

Расчеты равновесной геометрии свободных углеводородов и комплексов с литием проведены в рамках теории функционала плотности. Нами выбран обменно-корреляционный функционал в параметризации РВЕ0, предложенный в работах [9, 10] по моделированию углеродных нанотрубок и ряда фуллеренов [11, 12]. При описании систем, содержащих неспаренные электроны, использован ограниченный вариант метода ССП с открытой оболочкой. Для атомов углерода и лития использовался базис 6-31G\*, а для водорода мы ограничились минимальным базисом STO-3G.

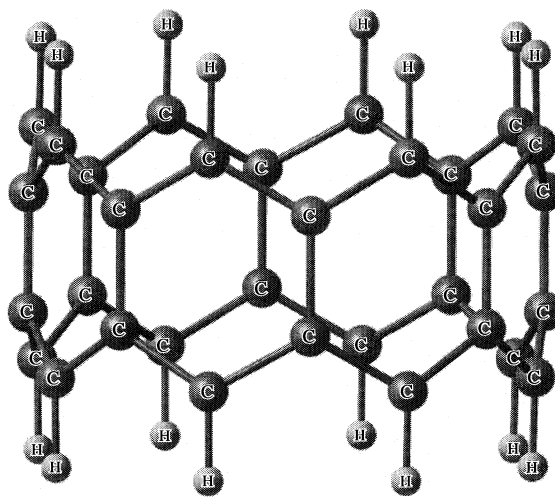


Рис. 1. Схематическое строение углеводородов на примере  $[\text{C}_8]_1$ .

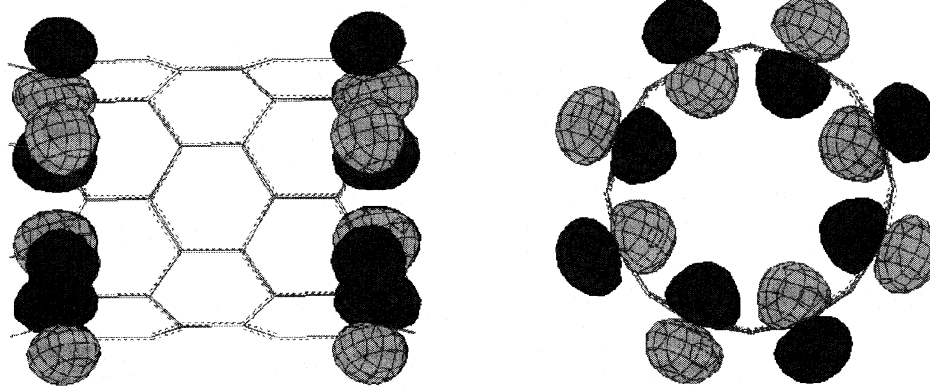


Рис. 2. Вид несвязывающей орбитали для системы  $[\text{C}_8]_3$ .

В наших предыдущих исследованиях [13] обнаружено, что применение меньшего, чем 6-31G\* базиса АО, приводит к качественному изменению результатов. Расширение базиса до 6-311G\* и сс-rVTZ на тяжелых атомах, равно как и увеличение базиса на водородах, не вызывает качественного различия геометрических структур локальных минимумов, что показано на примере системы  $\text{Li}[\text{C}_7]_1$ . Для свободных углеводородов и комплексов  $\text{Li}[\text{C}_n]_1$  небольшого размера ( $n = 7-9$ ) тип найденных стационарных точек подтвержден расчетом матрицы Гессе. Все расчеты выполнены с использованием пакета PC GAMESS [14].

Качественные оценки электронного строения. Метод Хюккеля для изолированных углеводородов  $[\text{C}_n]_1$ . Результаты расчетов электронной структуры комплексов можно интерпретировать исходя из вида граничных МО свободных углеводородов  $[\text{C}_n]_1$ . Разумно рассмотреть МО в  $\pi$ -электронном приближении подобно анализу электронной структуры бесконечных НТ [3]. Энергии  $\pi$ -МО в приближении простого метода Хюккеля можно выписать в аналитической форме, используя высокую симметрию задачи. Опуская промежуточные выкладки, для энергетического спектра  $\pi$ -МО получаем следующую зависимость:

$$\varepsilon_k = \alpha \pm \frac{\beta}{2} (1 \pm [1 + 16 \cos^2(\pi k/n)]^{1/2}),$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – традиционные параметры метода Хюккеля, а  $k = 1, \dots, n$  – индекс неприводимого представления группы симметрии  $C_n$ , являющейся подгруппой полной точечной группы углеводорода ( $D_{nh}$ ).

Углеводород имеет альтернантную структуру, и орбитальный спектр симметричен относительно  $\alpha$ . Несвязывающая орбиталь с энергией  $\alpha$  является решением задачи лишь при  $\cos(\pi k/n) = 0$ , что выполняется только для четных  $n$  при  $k = n/2$ . Эта несвязывающая орбиталь двукратно вырождена, но ее компоненты относятся к разным типам

симметрии группы  $D_{nh}$ , и при выходе за рамки приближения Хюккеля вырождение снимается. Эти МО являются граничными и локализованы на основаниях цилиндра. Вдоль каждого из оснований знаки вкладов атомных орбиталей чередуются в шахматном порядке, как изображено на рис. 2. Аналогичное решение с  $k = n/2$  ( $n$  – четное) и энергией  $\alpha$  присутствует в углеводородах с любым конечным числом звеньев в браслете –  $[\text{C}_n]_q$  ( $q = 2, 3, \dots$ ).

Этот результат принципиально отличается от хорошо изученных хюккелевских задач для бесконечных НТ с периодическими условиями [3]. В НТ типа zigzag появление несвязывающих МО с энергией  $\alpha$ , т.е. смыкание валентной зоны и зоны проводимости, происходит для  $n$ , кратных трем. Несвязывающие орбитали НТ, отвечающие за проводимость, делокализованы по всему углеродному каркасу; в конечных браслетах орбитали такого типа асимптотически стремятся к уровню Ферми с ростом  $q$ .

Изолированные углеводороды  $[\text{C}_n]_1$  ( $n = 7-12$ ). Равновесные геометрические конфигурации углеводородов характеризуются двумя типами неэквивалентных расстояний С–С. Расстояния вдоль связей С–С между третичными атомами углерода, ориентированными параллельно оси высшего порядка, обозначим как  $d_{||}$ , а между третичными и вторичными атомами углерода в вершинах бензольных шестиугольников – как  $d_{\perp}$ . Значения этих параметров для изолированных углеводородов  $[\text{C}_n]_1$  ( $n = 7-12$ ) представлены в табл. 1. Отметим, что хотя равновесные расстояния С–С очень близки, зависимость параметров  $d_{\perp}$  и  $d_{||}$  с ростом  $n$  различна. Величина  $d_{\perp}$  практически одинаковы (в пределах  $10^{-3}$  Å) для всего ряда и лишь слегка монотонно уменьшаются. Напротив, для значений  $d_{||}$  характерно осциллирующее поведение с затухающей амплитудой. Для нечетных  $n$  длины  $d_{||}$  уменьшаются, а для четных – растут, причем при  $n = 11-12$  их значения почти совпадают. Осцилли-

**Таблица 1.** Рассчитанные значения длин С–С-связей ( $d_{\parallel}$ ,  $d_{\perp}$ , Å) в углеводородах  $[C_n]_1$

$n$	$d_{\parallel}$	$d_{\perp}$	$n$	$d_{\parallel}$	$d_{\perp}$
7	1.465	1.409	10	1.457	1.405
8	1.453	1.407	11	1.462	1.405
9	1.463	1.406	12	1.459	1.403

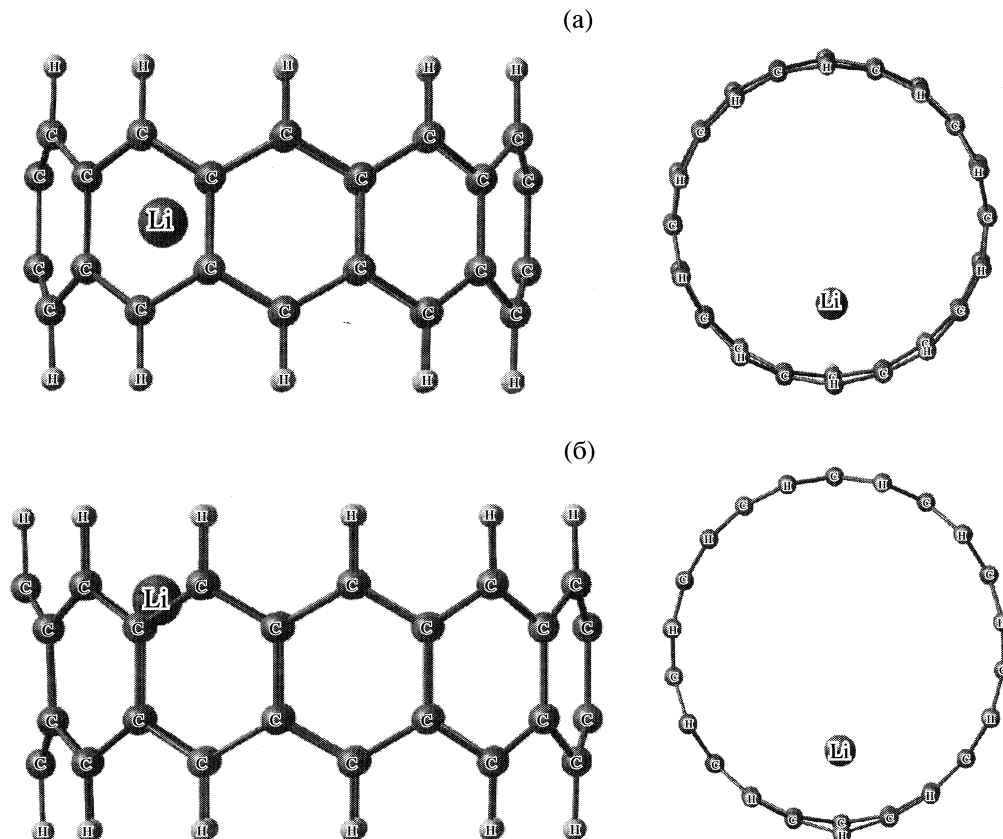
рующий характер изменения  $d_{\parallel}$ , несомненно, связан с чередованием строения граничных МО. При нечетных  $n$  спектр граничных МО состоит из серии дважды вырожденных орбиталей, тогда как для четных  $n$  в спектре граничных МО присутствует пара невырожденных МО.

*Электронное и геометрическое строение комплексов  $Li[C_n]_1$ .* Электронная структура всех комплексов характеризуется практически полным переносом электрона с металла на углеводород. Эффективная заселенность лития, оцененная с использованием натуральных связевых орбиталей [15] не превышает 2.07. Высокосимметричное положение металла в таких системах неустойчиво, что типично и для соединений внедрения в фуллерены [16, 17]. Смещение лития из центра браслета件нятно, если исходить из простой электростати-

ческой картины взаимодействий в модели точечный заряд – равномерно заряженный поляризующийся цилиндр. При этом равновесные геометрические конфигурации комплексов  $Li[C_n]_1$  ( $n = 7–12$ ) и их типы симметрии чередуются в соответствии с четностью  $n$ . Для нечетных  $n$  ( $n = 7, 9, 11$ ) оптимальная структура комплексов характеризуется размещением металла у одного из оснований цилиндра (см. рис. 3а). Ядерная конфигурация имеет точечную группу симметрии  $C_s$ .

В комплексах с четным  $n$  ( $n = 8, 10, 12$ ) оптимальная структура имеет симметрию  $C_{2v}$ , и атом лития размещен во внутренней полости цилиндра над центром одного из бензольных колец (см. рис. 3б). Углеродный каркас в этих комплексах искажен в меньшей степени относительно изолированных браслетов, чем для систем с нечетными  $n$ . Ключевые геометрические параметры комплексов приведены в табл. 2.

Чередование типа равновесных структур комплексов  $Li[C_n]_1$  ( $n = 7–12$ ) коррелирует с различием в спектре энергий граничных МО изолированного углеводорода. Поясним эту корреляцию на основе качественных соображений. Граничные МО для систем с нечетным  $n$  вырождены; распределение их плотности по основаниям цилиндров анизотропно. Данная анизотропия позволяет при



**Рис. 3.** Комплексы лития: а –  $Li[C_{11}]_1$ , б –  $Li[C_{10}]_1$ .

**Таблица 2.** Рассчитанные геометрические параметры (Å) структур Li[C<sub>n</sub>]<sub>1</sub>

<i>n</i>	<i>d</i> <sub>  </sub>	<i>d'</i> <sub>  </sub>	<i>d</i> <sub>  </sub>	<i>d'</i> <sub>  </sub>	<i>d</i> <sub>LiC</sub>
7	1.476	1.451	1.428		2.287
8	1.464	1.456	1.417	1.408	2.009
9	1.474	1.453	1.429		2.216
10	1.469	1.458	1.416	1.405	1.904
11	1.473	1.455	1.426		2.082
12	1.471	1.459	1.416	1.404	1.856

Обозначения: *d*<sub>||</sub> и *d'*<sub>||</sub> – геометрические параметры бензольного кольца, ближайшего к атому лития; *d*<sub>||</sub> и *d'*<sub>||</sub> – параметры бензольного кольца, наиболее удаленного от лития.

сравнительно небольшом возмущении, вызываемом катионами лития, сформировать локализованное у одного из оснований цилиндра распределение электронной плотности. Электростатическое взаимодействие катиона лития с избыточной электронной плотностью порождает неустойчивость симметричного (C<sub>2v</sub>) положения лития и его смещение к одному из оснований цилиндра. Для четных *n* плотность граничных МО изотропна, и тенденция к смещению металла выражена слабее. Описанная картина граничных орбиталей, безусловно, может лишь качественно указывать на возможные причины возникновения чередования равновесных структур.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тип равновесных структур комплексов Li[C<sub>n</sub>]<sub>1</sub> (*n* = 7–12) коррелирует с различием в спектре энергий граничных МО изолированного углеводорода. Для четных *n* имеет место квазивырождение орбиталей углеводорода, которые в приближении Хюккеля характеризуются как двукратно вырожденные несвязывающие МО. Эти МО в исходном углеводороде заполнены наполовину, и при образовании комплекса электрон от атома лития приходит на квазивырожденную “несвязывающую” МО. Рассмотрение геометрических искажений, возникающих в комплексах, на языке снятия вырождения по механизму Яна–Теллера нецелесообразно, так как равновесные структуры образующихся комплексов очень сильно отклоняются от исходной цилиндрической формы свободных углеводородов.

Данное чередование, вообще говоря, может не наблюдаться как при очень больших *n* за счет уменьшения размера щели в зоне Ферми, так и для *n* < 7. При малых *n* размеры полости браслета слишком малы, так что металл может размещаться и на оси главного порядка, что соотносится с результатами расчетов профилей потенциальной по-

верхности [7]. В этих системах короткодействующие взаимодействия, отталкивание между оболочками атомов лития и углерода, доминируют над электростатическими. Напротив, для браслетов больших размеров (*n* > 12) чередование типов структур должно смениться некоторой монотонной асимптотической зависимостью. В частности, с ростом *n* плотность орбитального спектра граничных орбиталей растет, и особенности строения отдельных МО играют все меньшую роль. Согласно предварительным результатам, комплексы с *n* = 20, 21 имеют однотипное строение.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-01021-а) и Программу Ведущих научных школ за поддержку (грант НШ-7022.2006.3).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chiu P.W.* Towards Carbon Nanotube-Based Molecular Electronics: Doctoral dissertation. Munich (Germany): Technical University, 2003.
2. *John D.L.* Simulation Studies of Carbon Nanotube Field Effect Transistors: Doctoral dissertation. Vancouver (Canada): British Columbia University, 2002.
3. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки: структура, свойства, применение. М.: Бином, Лаборатория знаний, 2006. 290 с.
4. *Hsoeh H.M., Tai N.H., Lee C.Y. et al.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2003. V. 5. P. 67.
5. *Zhao J., Buldum A., Han J., Lu J.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. № 8. P. 1707.
6. *Granovsky A.A.* PC GAMESS version 7.1, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
7. *Udomvech A., Kerdcharoen T., Osotchan T.* // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 406. P. 161.
8. *Meunier V., Kephart J., Roland Ch., Bernholz J.* // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. № 1. P. 7.
9. *Avramov P.V., Yakobson B.I., Scuseria G.E.* // *J. Phys. Sol. State.* 2004. V. 46. P. 1168.
10. *Avramov P.V., Kudin K.N., Scuseria G.E.* // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 370. № 5. P. 597.
11. *Зверев В.В., Коваленко В.И.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 1. С. 110.
12. *Станкевич И.В., Соколов В.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. Т. 53. № 9. С. 1749.
13. <http://82.179.228.225/fock/proceedings/8/956/Balashov.pdf>
14. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347.
15. *Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E. et al.* Overwiew. Theoretical Chemistry Institute. University of Wisconsin. Madison. WI, 1999.
16. *Domrachev G., Shevelev Yu., Cherkasov V. et al.* // *Phys. Sol. State.* 2002. V. 44. № 3. P. 518.
17. *Benning P.J., Poirier D.M., Ohno T.R. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 6899.

---

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**


---

УДК 535.338.41+541.634

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И КОНФОРМАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛЫ АКРОЛЕИНА В ОСНОВНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

© 2009 г. О. С. Бокарева, В. А. Батаев, И. А. Годунов

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

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

Поступила в редакцию 27.02.2008 г.

Различными методами квантовой химии (MP2, DFT, CASSCF, QCISD, CCSD(T) и MR-AQCC) для молекулы акролеина  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$  в основном электронном состоянии проведены расчеты величин геометрических параметров (в том числе и колебательно усредненных), разности энергий ( $\Delta E$ ) *s*-*цис*- и *s*-*транс*-конформеров и барьера внутреннего вращения ( $V_t$ ). Методами MP2 и V3LYP рассчитаны потенциальные функции внутреннего вращения и колебательные частоты, в том числе и в различных ангармонических приближениях. Для уточненной оценки величин  $\Delta E$  и  $V_t$  выполнена двумерная (метод-базис АО) экстраполяционная процедура VFPA, позволяющая оценивать результаты в приближении FCI/CBS с учетом эффектов неадиабатичности, остоной корреляции и изменения энергий нулевых колебаний.

Молекула акролеина  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$  (простейшего представителя класса  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений) содержит две наиболее распространенных хромоформных группы (C=C и C=O) в положениях, обеспечивающих их сильное взаимное влияние. Поэтому в течение многих лет большое внимание уделяется экспериментальному и теоретическому исследованию строения этой молекулы (см., например, [1–10] и цитированную в них литературу).

Недавно мы впервые обнаружили, что в низших возбужденных синглетном и триплетном электронных состояниях акролеина  $1,3(n\pi^*)$ -типа наблюдается аномально сильная взаимосвязь внутреннего вращения относительно одинарной связи C–C и неплоского колебания карбонильного фрагмента HCCO. Эти расчетные данные будут опубликованы позже в другой работе. Ниже представлены результаты детального анализа качества описания различными методами квантовой химии геометрического строения и конформационной динамики молекулы акролеина в основном электронном состоянии. Следует отметить, что опубликованные ранее расчетные данные для этой молекулы получены в основном с помощью методов, недостаточно полно учитывающих электронную корреляцию (метода Хартри–Фока (RHF) и теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) в небольших базисных наборах АО Попла – см., например, [5–7]), а расчеты методами более высокого уровня малочисленны [2–4] и не являются систематическими.

### МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для определения формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) акролеина в качестве основных использовали методы MP2 и функционала плотности (V3LYP). Кроме того, расчеты проводили методами связанных кластеров CCSD и CCSD(T), а также CASSCF, QCISD и MR-AQCC. Использовали базисы Попла 6-311G(*p,d*) и 6-311++G(*p,d*) [11] и корреляционно согласованные базисы Даннинга cc-pVNZ и aug-cc-pVNZ (где  $N = D-6$ ) [12].

Оценки величин разности энергий конформеров и барьера внутреннего вращения проводили с помощью экстраполяционной процедуры VFPA (Valence Focal-Point Analysis) [13]. При этом использовали геометрические параметры, полученные методом CCSD(T)/cc-pVTZ, и последовательно проводили серии расчетов полных энергий методами RHF → MP2 → MP3 → MP4 и RHF → MP2 → CCSD → CCSD(T) в различных базисных наборах АО Даннинга.

Процедура построена следующим образом: расчет в наиболее широких базисах АО проводится только наименее ресурсоемкими методами (HF, MP2), а методами высокого уровня – в менее широких базисных наборах. Изменения ( $\delta$ ) оцениваемой величины по сравнению с предыдущим методом в серии рассматриваются как поправки. Далее проводится экстраполяция к полному базисному набору значений  $\Delta E$  и  $V_t$ , полученных методом Хартри–Фока, а также всех поправок  $\delta$ . Значение оцениваемой величины в рамках метода, наиболее полно учитывающего в данном ряду

**Таблица 1.** Рассчитанные различными методами в базе сс-pVTZ равновесные геометрические параметры конформеров молекулы акролеина

Параметр	B3LYP	MP2	QCISD	CCSD	CCSD(T)	CASSCF (6-5)	CASSCF (8-7)	MRAQCC (6-5)	Опыт [19]
<i>s-транс</i>									
R(C–C)	1.475(9)	1.469	1.478	1.478	1.478	1.475	1.473	1.475	1.468(3)
R(C=C)	1.334(2)	1.339	1.335	1.334	1.341	1.337	1.337	1.342	1.341(4)
R(C=O)	1.208(0)	1.219	1.209	1.207	1.215	1.200	1.220	1.215	1.215(2)
R(CH <sub>a</sub> )	1.113(8)	1.106	1.106	1.105	1.108	1.091	1.090	1.105	1.113(3)
∠CCO	124.3(–1)	124.2	124.2	124.2	124.2	123.4	123.3	124.1	123.9(3)
∠OCH <sub>a</sub>	120.8(1)	120.5	121.2	121.1	121.1	120.4	120.2	121.1	121.3(3)
∠CCC	121.1(1)	120.0	120.5	120.6	120.3	121.9	121.9	120.4	120.3(3)
<i>s-цис</i>									
R(C–C)	1.482(7)	1.481	1.489	1.488	1.489	1.485	1.483	1.485	1.479(0)
R(C=C)	1.331(3)	1.338	1.335	1.334	1.341	1.336	1.337	1.342	1.339(1)
R(C=O)	1.209(0)	1.219	1.210	1.208	1.216	1.200	1.219	1.216	1.213(0)
R(CH <sub>a</sub> )	1.108(3)	1.103	1.103	1.103	1.105	1.090	1.089	1.102	1.106(3)
∠CCO	124.7(2)	124.1	124.2	124.1	124.0	124.1	124.0	124.1	124.3(0)
∠OCH <sub>a</sub>	120.3(1)	120.5	121.2	120.4	120.4	119.9	119.6	120.3	120.2(2)
∠CCC	122.1(1)	121.3	120.5	121.3	121.1	122.8	122.8	121.3	121.4(0)

Примечание. Длины связей приведены в Å, углы – в град. Не представлены длины СН-связей (кроме CH<sub>a</sub>) и соответствующие валентные углы. Для метода B3LYP в скобках указаны разности ( $r_z - r_e$ ) колебательно усредненных (по теории возмущений, см. текст) и равновесных геометрических параметров (в  $10^{-3}$  Å для межъядерных расстояний и в  $10^{-1}$  град для валентных углов).

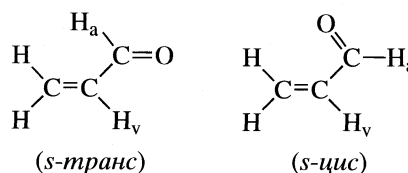
электронную корреляцию (MP4 и CCSD(T)), находится суммированием соответствующих членов. При этом предполагается, что инкременты  $\delta$  сходятся к нулю в ряду корреляционных методов, и таким образом полученная итоговая сумма лишь незначительно отличается от FCI/CBS-предела. Полученные величины разности энергий конформеров и барьера внутреннего вращения корректировали путем учета поправки на корреляционную энергию остовных электронов, релятивистской поправки, диагональной поправки Борна–Оппенгеймера и изменения энергий нулевых колебаний.

В связи с широкой распространенностью автоматизированных методик расчета типа G2 и G3 [14] для оценки термодинамических параметров мы также провели подобные расчеты разности энергий конформеров с целью сравнения с результатом полностью неэмпирической VFPA-методики. Квантово-химические расчеты выполняли с помощью программных пакетов GAMESS-US [15], PC-GAMESS [16], GAUSSIAN-03 [17] и ACES II [18].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Геометрическое строение молекулы

Все использованные нами методы в согласии с литературными экспериментальными [19] и расчетными (см. например, работы [2, 4–7]) результатами предсказывают существование двух конформеров молекулы акролеина: основного *s-транс*, имеющего более низкую энергию (с углом  $\angle CCO = 180^\circ$ ), и *s-цис* (с углом  $\angle CCO = 0^\circ$ ):



Для оценки корректности сравнения рассчитанных и экспериментальных данных (экспериментальные  $r_v$ -параметры были найдены методом микроволновой спектроскопии [19]) мы рассчитывали не только равновесные ( $r_e$ ) геометрические параметры, но и колебательно усредненные по теории возмущений ( $r_z$ ) [20]. В табл. 1 приведены

величины поправок ( $r_z - r_e$ ) на примере V3LYP/сс-pVTZ, также рассчитанные методами MP2 и V3LYP в базисах 6-311G( $d,p$ ) и 6-311++G( $d,p$ ). Анализ показывает, что эти поправки невелики и мало зависят от выбора метода расчета и базиса АО. Учет колебательного усреднения заметно увеличивает ( $\Delta R < 0.01 \text{ \AA}$ ) только длины связей C—C и для *s-транс*-конформера  $\text{CH}_2$ . Учитывая близость рассчитанных  $r_e$ - и  $r_z$ -структур, ниже будем анализировать только равновесные геометрические параметры ( $r_e$ ).

Вначале для изучения влияния размера базисного набора методом MP2 в базисах АО Даннинга (сс-pVNZ, где  $N = D-5$ ) и Попла (6-311G( $d,p$ ) и 6-311++G( $d,p$ )) находили равновесные геометрические параметры обоих конформеров молекулы акролеина. Анализ этих данных показывает, что валентные углы мало меняются при вариации базисного набора. В базисах АО типа сс-pVNZ при переходе от двухэкспонентного набора к трехэкспонентному длины связей в обоих конформерах заметно уменьшаются, что улучшает согласие с экспериментальными данными. При дальнейшем расширении базисного набора длины связей практически не меняются. Это характеризует базис сс-pVTZ как вполне достаточный для описания геометрического строения методом MP2, в то время, как наборы сс-pVQZ и сс-pV5Z избыточны: их использование не приводит к существенному изменению геометрических параметров по сравнению с сс-pVTZ.

Отметим, что добавление диффузных функций заметно влияет только на результаты, полученные в двухэкспонентном базисном наборе, при этом геометрические параметры, полученные с использованием пар сс-pVNZ ( $N = T, Q$ ) очень близки. Это может означать возможную перестройку базисного набора сс-pVDZ, когда диффузные функции частично обеспечивают дополнительное эффективное “валентное расщепление”, что и приводит к лучшему описанию системы. Если роль диффузных функций невелика, то базисный набор, скорее всего, является вполне насыщенным для описываемой системы. Таким образом, базисный набор сс-pVDZ недостаточен для корректного описания данной системы. Аналогичный вывод был сделан авторами [2] при анализе результатов расчетов методами CASSCF и CASPT2.

Для базисного набора Попла 6-311G( $d,p$ ) добавление диффузных функций также не приводит к резкому изменению геометрических параметров молекулы. При этом наблюдается достаточно хорошее согласие расчета с экспериментом, хотя длина одинарной C—C-связи несколько завышена ( $\Delta R < 0.02 \text{ \AA}$ ), как для *s-цис*-, так и для *s-транс*-конформера. В целом расчет в базисных наборах 6-311G( $d,p$ ) и 6-311++G( $d,p$ ) дает результаты, близ-

кие к расчетам в более широком базисе сс-pVTZ. Это может быть обусловлено компенсацией ошибок квантово-химического метода и неполноты базиса АО.

Таким образом, на основании расчетов методом MP2 для дальнейших исследований качества различных квантово-химических методов были выбраны базисные наборы АО: сс-pVTZ (обеспечивающий насыщение при уровне учета электронной корреляции, отвечающем методу MP2) и 6-311G( $d,p$ ) (дающий близкие по качеству результаты при меньших временах расчета). В выбранных базисных наборах были проведены расчеты неэмпирическими методами в разной степени и различными способами учитывающими электронную корреляцию, как одноконфигурационными (RHF, MP2, V3LYP, QCISD, CCSD, CCSD(T)), так и многоконфигурационными (CASSCF, MR-AQCC), которые подходят для описания не только основного, но и возбужденных электронных состояний. В качестве активных пространств орбиталей были выбраны следующие два набора: (6-5)<sup>1</sup> –  $\pi_1, \pi_2, n_O, \pi_3^*, \pi_4^*$  и (8-7) –  $\sigma_{CO}, \pi_1, \pi_2, n_O, \pi_3^*, \pi_4^*, \sigma_{CO}^*$ . В табл. 1 приведены основные геометрические параметры молекулы акролеина, рассчитанные указанными выше методами (кроме RHF) в базисном наборе сс-pVTZ.

Анализ данных табл. 1 показывает, что рассчитанная всеми методами длина одинарной связи  $R(\text{C—C})$  немного завышена по сравнению с экспериментальными данными. Наиболее близкие к экспериментальным данным оценки  $R(\text{C—C})$  получены методом MP2, а также V3LYP и многоконфигурационными методами. Длина двойной связи  $R(\text{C=C})$  занижена в методе RHF на  $0.02 \text{ \AA}$ , для всех остальных методов отличие составляет несколько тысячных долей ангстрема, но не более  $0.01 \text{ \AA}$ . Наиболее точные оценки дают методы MP2 и CCSD(T) с базисным набором сс-pVTZ. Следует отметить, что в расчетах методами связанных кластеров с базисным набором 6-311G( $d,p$ ) более близкие к экспериментальным данным оценки дают метод CCSD, а при использовании базиса сс-pVTZ–CCSD(T).

При расчетах методом RHF длина карбонильной связи  $R(\text{C=O})$  получается меньше, чем экспериментальное значение на  $0.02 \text{ \AA}$ . Существенно лучшее согласие наблюдается в расчетах методами MP2, QCISD и CCSD(T). При расчетах многоконфигурационными методами наиболее чувствительны к выбору метода длины кратных связей, особенно  $R(\text{C=O})$ . При этом включение в активное пространство  $\sigma$ -орбиталей карбонильной группы увеличивает  $R(\text{C=O})$  на  $\approx 0.02 \text{ \AA}$ . Также это межъядерное расстояние увеличивается при расчете методом MR-AQCC(6-5) по сравне-

<sup>1</sup> (число электронов – число МО)

нию с расчетом CASSCF(6–5) (в активное пространство этих методов не входят орбитали  $\sigma_{CO}$  и  $\sigma_{CO}^*$ ). Отметим, что в каждом расчете длины всех СН-связей очень близки, но отличаются для разных методов расчета (находясь в интервале от 1.073 до 1.098 Å), хотя согласно экспериментальным данным они должны различаться (в таблицах эти данные не представлены).

Величины валентных углов существенно менее чувствительны к вариациям методов и базисных наборов, чем межъядерные расстояния, и все используемые нами методы их хорошо описывают.

Нами также было проанализировано изменение геометрических параметров при конформационном переходе. Экспериментальные данные [19] указывают на близость соответствующих значений  $R(C=O)$ ,  $R(C=C)$  и  $\angle CCO$  для *s-цис*- и *s-транс*-конформеров и существенное различие в величинах  $R(C-C)$  и  $\angle CCC$ . Анализ наших расчетных результатов также показывает, что все приведенные в табл. 1 методы дают практически одинаковые для *s-цис*- и *s-транс*-конформеров длины двойных связей и очень близкие величины  $\angle CCO$ . С весьма хорошей точностью воспроизводится и наблюдаемое в эксперименте различие в длинах C–C-связи. А экспериментальное различие в величинах  $\angle CCC$  ( $1.1^\circ$ ) при расчете методами MP2 и V3LYP количественно воспроизводится только при включении в базисные наборы Попла диффузных функций. В противном случае получаемое различие обычно меньше экспериментального и составляет  $0.4\text{--}0.8^\circ$  (данные в таблицах не приведены). Использование базисного набора Даннига cc-pVTZ для большинства методов (кроме RHF и QCISD) дает хорошее согласие с экспериментальным различием углов.

Таким образом, все полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, однако практически все методы дают несколько завышенные длины одинарной C–C-связи. В целом, наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных получено для методов MP2, CCSD(T) и MR-AQCC в базисе cc-pVTZ. Поскольку результаты многоконфигурационных методов мало отличаются от результатов MP2 и CCSD(T), можно заключить, что доля статической корреляции незначительна. При этом из сравнения корреляционных методов высокого уровня и метода HF следует важность учета динамической корреляции для описания сопряженной системы молекулы. Следовательно, сочетание MP2/cc-pVTZ является разумным компромиссом между временем и точностью расчета.

### Величины разности энергий конформеров и барьера внутреннего вращения

Разность энергий конформеров акролеина в газовой фазе ( $660 \pm 40 \text{ см}^{-1}$ ) была определена из температурной зависимости интенсивностей полос электронно-колебательного спектра [21, 22]. Для барьера внутреннего вращения  $V_t$  (конформационного перехода *транс*  $\rightarrow$  *цис*) методом решения обратной колебательной задачи по экспериментальным частотам торсионных переходов конформеров были получены несколько различных величин, находящихся в интервале  $2200\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому в данной работе мы вновь определили значение  $V_t$  в двух вариантах, соответствующих разным отнесениям торсионных переходов *s-цис*-акролеина (см. Приложение и табл. 2).

В табл. 2 приведены рассчитанные нами величины разности энергий конформеров и барьера внутреннего вращения. Видно, что все приведенные методы, использующие базис уровня 6-31G(d) и шире, вполне удовлетворительно воспроизводят величину  $\Delta E$  и  $V_t$ . Во всех методах (RHF, V3LYP, MP2) включение диффузных функций в базис АО поплковского типа увеличивает  $\Delta E$  на  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$  (т.е. на  $\approx 30\%$ ), а переход в расчете от базиса cc-pVTZ к aug-cc-pVTZ – на  $\approx 100 \text{ см}^{-1}$ . При использовании четырехэкспонентного базиса добавление диффузных функций оказывает меньшее влияние: увеличение составляет  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ . Это косвенно свидетельствует о большей насыщенности базиса cc-pVTZ по сравнению с используемыми нами базисами Попла. Однако величины  $\Delta E$ , рассчитанные методами V3LYP и MP2 в базисе cc-pVTZ, несколько завышены по сравнению с экспериментальными. Более полный учет электронной корреляции с помощью методов MP4, QCISD, CCSD(T) и MR-QACC улучшает результат.

Оценки барьера внутреннего вращения  $V_t$  менее, чем  $\Delta E$ , чувствительны к выбору базисного набора. В целом они согласуются с обеими достаточно близкими “экспериментальными” величинами, что не позволяет на основании результатов расчетов сделать выбор между двумя “экспериментальными” значениями  $V_t$ . Анализ зависимости величин  $\Delta E$  и  $V_t$ , полученных методом MP2, от размера базисного набора АО указывает на более медленную сходимость этих величин, чем геометрических параметров. Для обоих рядов базисных наборов при добавлении диффузных функций происходит заметное изменение  $\Delta E$  и  $V_t$ : даже для четырехэкспонентного базиса Даннинга это еще существенно. Следует отметить, что при расширении базисного набора величины разности энергий конформеров и барьера внутреннего вращения меняются по-разному:  $\Delta E$  увеличивается, а  $V_t$  – уменьшается.

**Таблица 2.** Рассчитанные и экспериментальные величины разности энергий конформеров ( $\Delta E$ ) и барьера внутреннего вращения ( $V_t$ ),  $\text{см}^{-1}$ 

Метод	$\Delta E$	$V_t$
B3LYP/6-311G(d,p)	565 (19; -45)	3070 (-231)
B3LYP/6-311++G(d,p)	762 (-9; 79)	2972 (-230)
B3LYP/cc-pVTZ	737 (-7; -40)	3011 (-229)
B3LYP/aug-cc-pVTZ	819	2966
PBE0/6-311G(d,p) [3]	570	—
MP2/6-311G(d) [12]	516	—
MP2/6-311G(d,p)	542 (20; -2)	2759 (-187)
MP2/6-311++G(d,p)	773 [12]; 773 (-45; 40)	2652 (-168)
MP2/cc-pVDZ	468	2913
MP2/aug-cc-pVDZ	772	—
MP2/cc-pVTZ	691 (6)	2836 (-197)
MP2/aug-cc-pVTZ	792 (-15)	2800 (-192)
MP2/cc-pVQZ	756	2817
MP2/aug-cc-pVQZ	783	—
MP2/cc-pV5Z	777	—
MP4(SDTQ)//MP2/cc-pVTZ	642	2716
MP4(SDTQ)//MP2/aug-cc-pVDZ	738	2689
QCISD/cc-pVTZ	642	—
CCSD/cc-pVDZ	422 (27)	—
CCSD/6-311G(d,p)	493	—
CCSD/cc-pVTZ	657	—
CCSD(T)/6-311G(d,p)	691	—
CCSD(T)/cc-pVTZ	631 (65)	2654 (-108)
$\pi$ -CASPT2/ANO-L [3]	800	—
CASSCF(6-5)/cc-pVTZ		
CASSCF(8-7)/cc-pVTZ		
MR-AQCC(6-5)/cc-pVTZ	659	—
G2	738	—
G3	747	—
G3-MP2	749	—
Эксперимент	660 $\pm$ 40 [21, 22]	2340, 2600

Примечание. Рассчитанные величины  $\Delta E$  получены как разности энергий точек на ППЭ, отвечающих равновесным геометрическим параметрам конформеров, в скобках приведены поправки на изменение энергии нулевых колебаний в гармоническом приближении  $\Delta ZPE$  (первое значение) и поправки с учетом ангармоничности колебания (второе значение).

С экспериментальным значением  $\Delta E$  согласуются величины разностей энергий конформеров акролеина, найденные в аргонной матрице ( $570 \pm 40 \text{ см}^{-1}$  [23]), в жидкой фазе ( $720 \text{ см}^{-1}$  [24]), а также оцененная из ПФВВ ( $585 \pm 180 \text{ см}^{-1}$  [25]). В [10] приведен результат статистической обработки данных по разности энергий конформеров, однако в данной работе нами были обнаружены ошибки. Экспериментальные величины  $V_t$  – см. Приложение. Величина барьера *транс*  $\rightarrow$  *цис*-перехода, найденная в жидкой фазе молекулярно-акустическим методом [24], составляет  $2460 \text{ см}^{-1}$ .

**Таблица 3.** Результаты VFPA для расчета разности энергий конформеров  $\Delta E$  и  $V_t$  ( $\text{см}^{-1}$ ) с использованием ряда  $\text{RHF} \rightarrow \text{MP2} \rightarrow \text{CCSD} \rightarrow \text{CCSD(T)}$

Базис АО	RHF		$\delta\text{MP2}$		$\delta\text{CCSD}$	$\delta\text{CCSD(T)}$	CCSD(T)
	I	II	I	II			
$\Delta E$							
cc-pVDZ	547.5	865.4	-80.6	-100.1	-50.3	-15.7	400.9
cc-pVTZ	798.0	891.5	-108.2	-103.1	-31.9	-26.6	631.3
cc-pVQZ	867.6	892.8	-114.3	-113.3	-28.2	-29.2	695.9
cc-pV5Z	887.0	892.7	-114.2	-114.2	(-27.3)	(-29.8)	(715.7)
cc-pV6Z	891.4	-	-114.5	-	(-27.3)	(-30.0)	(719.6)
CBS	(909.6)	(892.7)	(-114.7)	(-114.3)	(-27.3)	(-30.0)	(737.6)
$V_t$							
cc-pVDZ	2881.7	2789.3	38.1	-8.4	-318.5	122.6	2722.9
cc-pVTZ	2783.6	2772.7	53.0	27.3	-293.7	111.1	2654.0
cc-pVQZ	2764.0	2764.0	53.1	58.7	-279.7	110.3	2647.7
cc-pV5Z	2762.6	2765.8	57.3	65.9	(-278.6)	(110.2)	(2651.5)
cc-pV6Z	2764.7	-	55.2	-	(-278.5)	(110.2)	(2651.6)
CBS	(2762.6)	(2765.0)	(52.3)	(67.0)	(-278.5)	(110.2)	(2646.6)

Примечание. Значения в скобках рассчитаны в результате экстраполяционной процедуры. Символ  $\delta$  обозначает изменение относительной энергии по отношению к предыдущему значению в используемом ряду методов; I – использован ряд базисов АО cc-pVNZ, II – ряд aug-cc-pVNZ.

Рассчитанная некоторыми методами поправка на величину  $\Delta\text{ZPE}$ , мало меняет значение  $\Delta E$ . Результаты, полученные с помощью процедур G2, G3 и G3-MP2 (в которых учитывается масштабированная гармоническая поправка на энергии нулевых колебаний), близки между собой и дают оценку  $\Delta E$ , завышенную на  $\approx 100 \text{ см}^{-1}$ . Для более точных оценок величин разностей энергий конформеров и барьера внутреннего вращения была использована процедура VFPA [13]. Результаты расчета представлены в табл. 3. При этом нами было изучено влияние диффузных функций в базисе АО на экстраполируемую величину. В табл. 3 видно, что значения, полученные методом Хартри–Фока, а также поправка  $\delta\text{MP2}$  сходятся к близким значениям при использовании базисных наборов, включающих и не включающих диффузные функции. Поэтому дальнейшая процедура проводилась для значений, рассчитанных в базисах без диффузных функций.

Следует отметить, что значения поправок, полученных по теории возмущения  $\delta\text{MP}n$  (в таблице не приведены), изменяются несистематически и различны по знаку (значения поправок в пределе CBS  $\delta\text{MP2}$ ,  $\delta\text{MP3}$  и  $\delta\text{MP4}$  для  $\Delta E$  и  $V_t$  равны соответственно -114.7, 16.5, -69.4 и 52.3, -165.9, 54.0  $\text{см}^{-1}$ ),

поэтому экстраполяция к пределу  $\text{MP}^\infty$  не проводилась. Для процедуры, включающей метод связанных кластеров, ситуация несколько лучше, однако значения  $\delta\text{CCSD}$  и  $\delta\text{CCSD(T)}$  близки в рамках вы-

**Таблица 4.** Оценки с помощью процедуры VFPA величин разности энергий конформеров  $\Delta E$  и барьера внутреннего вращения  $V_t$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Метод	$\Delta E$		$V_t$	
	MP	CC	MP	CC
FCI/CBS	742.0	737.6	2703.0	2646.6
DBOC	-3.8			0.03
$\Delta\text{CORE}$	-4.5			-14.6
$\Delta\text{ZPE}$	65.0			-108.0
VFPA	799	794	2580	2524
Эксперимент	660		2340, 2600	

Примечание. MP – использован экстраполяционный ряд  $\text{RHF} \rightarrow \text{MP2} \rightarrow \text{MP3} \rightarrow \text{MP4}$ , CC – ряд  $\text{RHF} \rightarrow \text{MP2} \rightarrow \text{CCSD} \rightarrow \text{CCSD(T)}$ . Экспериментальная величина  $\Delta E$  взята из работ [21, 22], экспериментальные величины  $V_t$  см. в Приложении.

бранного базиса, что не позволяет утверждать о сходимости оценок к пределу FCI. При использовании различных рядов методов получаются близкие результаты: значения  $\Delta E$  равны соответственно 742 и 738  $\text{см}^{-1}$ , а  $V_t$  – 2703 и 2647  $\text{см}^{-1}$ .

Для более точного описания величин  $\Delta E$  и  $V_t$  после экстраполяции были учтены следующие поправки: 1) диагональная поправка Борна–Оппенгеймера (DBOC); 2) поправка на изменение энергии остоной корреляции ( $\Delta\text{CORE}$ ); 3) поправка на энергию нулевых колебаний ( $\Delta\text{ZPE}$ ). Ранее было показано, что трехэкспонентный базис позволяет получить значения DBOC, близкие к насыщенным, а учет электронной корреляции несущественно влияет на получаемое значение  $\Delta\text{DBOC}$  для энергетических разностей [26], поэтому данная поправка была рассчитана методом HF/cc-pVTZ. Поправка  $\Delta\text{CORE}$  была получена методом CCSD(T)/cc-pCVTZ.

Величина  $\Delta\text{ZPE}$  оценивалась различными методами, в том числе и в ангармоническом приближении, причем значение этой поправки меняется в зависимости от сочетания метод/базис (см. табл. 2). Абсолютное значение  $\Delta\text{ZPE}$  для  $\Delta E$  во всех случаях невелико, и однозначный выбор в пользу определенного метода расчета сделать затруднительно. Поправка  $\Delta\text{ZPE}$  уменьшает на 100–200  $\text{см}^{-1}$  величину барьера внутреннего вращения. Нами были выбраны  $\Delta\text{ZPE}$ , рассчитанные в приближении малых колебаний методом CCSD(T)/cc-pVTZ.

Величины разности энергий конформеров и барьера внутреннего вращения, полученные при использовании разных рядов методов, с учетом упомянутых выше поправок приведены в табл. 4. Как видно, наши теоретические оценки предсказывают разность энергий конформеров  $\approx 800 \text{ см}^{-1}$ , что на  $\approx 150 \text{ см}^{-1}$  выше экспериментального значения [21, 22]. Что касается барьера внутреннего вращения (табл. 2–4), то теоретическая оценка несколько снижается, приближаясь к экспериментальным величинам. Если учесть реальные погрешности при определении параметров “экспериментальной” потенциальной функции внутреннего вращения и плохую сходимость итерационных процедур метода VFPA, то согласие теоретических и экспериментальных оценок можно считать удовлетворительным.

#### Колебательные частоты

В табл. 5 представлены экспериментальные и рассчитанные (по теории малых колебаний, в ангармоническом приближении по теории возмущений [20] и методом VibSCF [27]) колебательные частоты обоих конформеров молекулы акролеина, приведены поправки на ангармоничность по теории возмущений, а для MP2/6-311G(d,p) – поправки VibSCF. Согласие экспериментальных и гармонических частот вполне удовлетворительное. Как и

следует ожидать, почти все частоты, полученные в приближении малых колебаний, выше экспериментальных. Учет ангармоничности по теории возмущений позволяет улучшить согласие с экспериментальными данными для большинства частот обоих конформеров. При сравнении с экспериментальными данными видно, что высокочастотные колебания методом VibSCF описываются несколько лучше, чем по теории возмущений.

#### Задача о внутреннем вращении молекулы акролеина

Помимо гармонических и ангармонических подходов, рассматривающих полную колебательную задачу для молекулы, внутреннее вращение также описывалось одномерным движением вдоль кривой, построенной как путь минимальной энергии на ППЭ. В качестве координаты внутреннего вращения  $\phi$  был принят двугранный угол  $\angle\text{CCCO}$ ; остальные геометрические параметры оптимизировались в процессе квантово-химического расчета. Полученные результаты показывают, что движение вдоль координаты  $\phi$  не сопровождается кардинальными изменениями остальных геометрических параметров. Например, по данным MP2/aug-cc-pVTZ максимальная величина угла выхода связи  $\text{CH}_3$  из плоскости  $\text{CCO}$  составляет  $\approx 6^\circ$ , величины углов  $\angle\text{CCC}$  и  $\angle\text{CCO}$  меняются менее чем на  $3^\circ$ . Наиболее чувствительны к внутреннему вращению двугранные углы  $\angle\text{HCCC}$ , максимальное изменение которых  $\approx 15^\circ$ .

Для решения торсионной задачи нами был использован квантово-механический подход, в котором вариационным методом решалось одномерное колебательное уравнение Шредингера с гамильтонианом вида:

$$\hat{H}(\phi) = -\frac{d}{d\phi}F(\phi)\frac{d}{d\phi} + V(\phi), \quad (1)$$

где  $F$  – кинематическая функция;  $V$  – потенциальная функция внутреннего вращения (ПФВВ), представленная в форме

$$V(\phi) = \frac{1}{2} \sum_k V_k (1 - \cos k\phi), \quad (2)$$

где индекс  $k$  принимает значения от 1 до 12. За начало отсчета угла внутреннего вращения и энергии был выбран более устойчивый *s-транс*-конформер.

Таблица 5. Экспериментальные и гармонические колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и ангармонические поправки (в скобках)

№	Форма колебаний [28]	Опыт [28]	<i>s-транс</i> -конформер		<i>s-цис</i> -конформер	
			MP2/6-311G(d,p)	MP2/сс-pVTZ	MP2/6-311G(d,p)	MP2/сс-pVTZ
1	$\nu(\text{CH}_2)$ асим. вал.	3103	3283 (-139; -210)	3285 (-140)	3294 (-140; -224)	3295 (-140)
2	$\nu(\text{CH}_2)$ вал.	3069	3225 (-135; -162)	3232 (-133)	3217 (-135; -171)	3222 (-135)
3	$\nu(\text{CH}_2)$ сим. вал.	2998	3178 (-112; -161)	3180 (-114)	3187 (-120; -171)	3188 (-125)
4	$\nu(\text{CH}_2)$ вал.	2800	2939 (-123; -155)	3180 (-130)	2973 (-134; -379)	2982 (-138)
5	$\nu(\text{C=O})$ вал.	1724	1763 (-31; -34)	1754 (-38)	1793 (-35; -36)	1753 (-33)
6	$\nu(\text{C=C})$ вал.	1625	1669 (-36; -36)	1670 (-36)	1673 (-39; -39)	1673 (-39)
7	$\delta(\text{CH}_2)$ ножн.	1420	1464 (-39; -28)	1464 (-39)	1446 (-34; -14)	1447 (-37)
8	$\delta(\text{CH}_2)$ деф.	1360	1403 (-30; -29)	1397 (-28)	1441 (-35; -28)	1436 (-31)
9	$\delta(\text{CH}_2)$ деф.	1275	1295 (-23; -20)	1299 (-23)	1310 (-25; -20)	1314 (-26)
10	$\nu(\text{C-C})$ вал.	1158	1178 (-27; -20)	1179 (-24)	944 (-19; -22)	947 (-19)
11	$\rho(\text{CH}_2)$ маятн.	912	925 (-13; -9)	928 (-13)	1067 (-18; -9)	1069 (-18)
12	$\delta(\text{ССО})$ деф.	564	572 (-6; -3)	571 (-6)	681 (-16; 1)	680 (-20)
13	$\delta(\text{ССС})$ деф.	324	316 (1; 7)	317 (2)	292 (-7; 2)	288 (-19)
14	$\tau(\text{C=C})$ торс.	993	1038 (-22; 0)	1044 (-25)	1028 (-20; 2)	1036 (-22)
15	$\chi(\text{CH}_2)$ веерн.	972	1015 (-15; -7)	1022 (-17)	1026 (-17; 2)	1031 (-20)
16	$\chi(\text{CH}_2)$ веерн.	959	957 (-5; -3)	988 (20)	964 (-1; 15)	999 (-22)
17	$\chi(\text{CH}_2)$ веерн.	593	605 (-10; 7)	619 (-15)	559 (-8; 19)	567 (-14)
18	$\tau(\text{C-C})$ торс.	158	164 (-2; 3)	166 (-1)	164 (-6; 8)	149 (-3)

Примечание. Симметрия колебаний 1-13 -  $a'$ , 14-18 -  $a''$ . Для MP2/6-311G(d,p) в скобках приведены ангармонические поправки по теории возмущений и VbSCF соответственно. Для колебаний 4, 11, 12 *s-цис*-конформера частоты найдены авторами [7] из спектра, приведенного в [23], причем частоты 4, 11-13 менее надежны. Для MP2/сс-pVTZ в скобках указаны ангармонические поправки. В [10] к торсионному колебанию *s-цис*-конформера отнесена частота  $166.5 \text{ см}^{-1}$ .

**Таблица 6.** Экспериментальные и рассчитанные частоты торсионных переходов молекулы акролеина, см<sup>-1</sup>

Переход	Опыт [25]	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	MP4//MP2	CCSD(T)	B3LYP	MP2	MP4//MP2
		6-311G(d,p)		6-311++G(d,p)		cc-pVTZ				aug-cc-pVTZ		
<i>s-транс</i> , вариационная задача												
0 → 1	158.1 [33]	161.3	153.0	157.0	144.9	165.7	156.3	153.6	153.4	158.6	151.6	149.0
0 → 2	317.0	322.0	305.8	314.4	290.8	319.1	311.6	306.3	306.1	316.5	302.9	297.8
1 → 3	313.0	320.7	304.9	314.5	292.1	348.6	310.1	304.7	304.6	315.4	302.6	297.4
2 → 4	311.8	319.2	303.2	313.5	292.2	383.9	308.9	303.4	302.9	314.4	302.3	297.0
3 → 5	308.0	317.4	301.3	312.1	291.6	351.2	307.4	301.8	301.0	313.2	301.6	296.3
4 → 6	303.4	315.6	299.1	310.4	290.4	311.6	305.8	299.9	298.0	311.8	300.6	295.1
<i>s-цис</i> , вариационная задача												
0 → 1	138.0 [1]	171.0	155.6	147.6	117.8	152.0	144.0	147.4	146.3	141.3	126.5	130.2
0 → 2	273.0	340.8	310.7	295.7	244.2	305.5	290.3	295.9	293.2	285.3	259.9	265.7
1 → 3	264.0	338.0	309.9	297.4	257.7	306.6	293.3	296.7	293.4	289.2	269.6	273.1
<i>s-транс</i> , теория возмущений												
0 → 1	158.6	171.0	163.5	167.9	153.1	170.0	164.5	–	–	167.4	–	–
0 → 2	317.0	341.4	327.0	336.3	306.1	339.9	328.2	–	–	344.9	–	–
<i>s-цис</i> , теория возмущений												
0 → 1	138.0	174.2	164.0	153.3	106.6	158.0	145.5	–	–	144.0	–	–
0 → 2	273.0	353.2	328.1	327.3	213.2	316.0	315.6	–	–	287.9	–	–

Примечание. Для частот торсионных переходов 0 → 2 и 1 → 3 *s-транс*-акролеина введена поправка (1.2 см<sup>-1</sup>) согласно [25]. В работе [10] к торсионным переходам 0 → 1 и 0 → 2 *s-цис*-конформера отнесены частоты 166.5 и 331.3 см<sup>-1</sup> соответственно.

Изменение геометрической конфигурации ядер при фиксированном значении  $\phi$  (которое менялось с шагом в 10 или 15° в зависимости от метода решения электронной задачи) отражено в зависимости кинематической функции  $F$  от  $\phi$  в виде:

$$F(\phi) = \sum_n F_n \cos n\phi, \quad (3)$$

где  $n = 0, \dots$  Ранее [8] подобные расчеты были выполнены для молекулы акролеина в приближении RHF/6-31G.

Значения частот торсионных переходов, полученные на основании расчетов B3LYP, MP2 и CCSD(T), представлены в табл. 6. Там же приведены результаты расчетов частот торсионных переходов по теории возмущений.

Расчет в базисе 6-311G(d,p) методами MP2 и B3LYP (вариационным и по теории возмущений) предсказывает несколько более высокую торсионную частоту для *s-цис*-конформера, что количественно согласуется с данными [9]. Во всех

остальных расчетах, в том числе и в базисном наборе 6-311++G(d,p), более высокой оказывается торсионная частота *s-транс*-конформера, причем методы, предсказывающие для 0 → 1-перехода *s-транс*-акролеина частоты в интервале 150–160 см<sup>-1</sup>, для *s-цис*-конформера предсказывают частоты в интервале 127–148 см<sup>-1</sup>, что существенно ближе к экспериментальному значению 138 см<sup>-1</sup> [1, 25], чем к 166.5 см<sup>-1</sup> [16]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что отнесение к торсионному переходу 0 → 1 *s-цис*-акролеина частоты 138 см<sup>-1</sup> [1, 25] более вероятно.

Результаты, полученные методами MP4(SDTQ)/MP2 и CCSD(T) (в базисе АО cc-pVTZ), очень похожи, что указывает на близость степени учета электронной корреляции методами MP4 и CCSD(T). Это также подтверждается близостью результатов VFPA-экстраполяции разностей энергий конформеров и величины барьера для двух разных рядов методов: HF → MP2 →

**Таблица 7.** Экспериментальные и рассчитанные величины вращательных постоянных конформеров акролеина, МГц

Постоянные	Опыт [30]	Расчет	Опыт [31]	Расчет
	<i>s-транс</i> -конформер		<i>s-цис</i> -конформер	
A	47353.36	47820.86	22831.65	22772.62
B	4659.46	4666.67	6241.05	6287.65
C	4242.76	4251.75	4902.21	4927.22

**Таблица 8.** Рассчитанные параметры потенциальной функции внутреннего вращения  $V_k$  (уравнение (2)) молекулы акролеина и потенциальный барьер внутреннего вращения  $V_t$ , см<sup>-1</sup>

Варианты	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$V_t$
I	406	1983	317	-126	-53	9	2342
II	590	2271	66	-119	-1	-5	2598

Примечание. Варианты I и II см. Приложение.

**Таблица 9.** Экспериментальные и рассчитанные частоты торсионных переходов конформеров акролеина, см<sup>-1</sup>

Переход	Опыт	Расчет	
		I вариант	II вариант
<i>s-транс</i> [25]			
0 → 2	317.0	316.5	316.6
1 → 3	313.0	314.2	314.1
2 → 4	311.8	311.3	311.1
3 → 5	308.0	307.7	307.7
4 → 6	303.4	303.6	303.7
<i>s-цис</i> (I вариант) [1, 25]			
0 → 1	138	138.6	—
0 → 2	273	272.5	—
1 → 3	264	264.2	—
<i>s-цис</i> (II вариант) [10]			
0 → 1	166.5	—	166.5
0 → 2	331.3	—	331.3
$\Delta E$	660	660.7	659.9

Примечание. Для экспериментальных частот торсионных переходов 0 → 2 и 1 → 3 *s-транс*-акролеина введена поправка (1.2 см<sup>-1</sup>) согласно [25].

→ MP3 → MP4 и HF → MP2 → CCSD → CCSD(T). Хорошее согласие наблюдается для уровней, полученных по теории возмущений в базисах типа *cc-pVTZ*.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование насыщения в ряду базисных наборов в методе MP2 показало, что трехэкспонентный базис Даннинга *cc-pVTZ* является достаточно насыщенным для проведения расчетов корреляционными квантово-химическими методами. Базис типа 6-311G(*d,p*) также позволяет получать результаты сравнимой точности при меньших временах расчета. Добавление диффузных функций к базисам *cc-pVTZ* и выше не приводит к значительным изменениям геометрических параметров, но заметно влияет на величины разности энергий конформеров  $\Delta E$  и барьера внутреннего вращения  $V_t$ . Насыщение значений геометрических параметров происходит быстрее, чем энергетических разностей  $\Delta E$  и  $V_t$ . Экспериментальные величины геометрических параметров, колебательных частот (в различных ангармонических приближениях и по теории малых колебаний) и разности энергий конформеров молекулы акролеина в основном электронном состоянии хорошо воспроизводятся при расчетах методами MP2, CCSD(T) и MR-AQCC в базисе *cc-pVTZ*.

Анализ рядов VFPA показывает, что для экстраполяции к FCI/CBS необходимо применение методов учета электронной корреляции более высокого уровня, чем MP4 и CCSD(T). Однако даже на этом уровне расчета полученные величины разности энергий конформеров и барьера внутреннего вращения близки к экспериментальным. Рассчитанные разными методами (теория возмущений, VibSCF, вариационный одномерный расчет) частоты молекулярных колебаний в целом близки между собой, хорошо согласуются с экспериментальными данными и не сильно зависят от выбора метода решения электронной задачи.

#### Приложение. “Экспериментальная” потенциальная функция внутреннего вращения молекулы акролеина в основном электронном состоянии

Форма потенциальной функции внутреннего вращения молекулы акролеина (а следовательно, и высота барьера внутреннего вращения  $V_t$ ) определялась методом решения обратной колебательной задачи по экспериментальным частотам торсионных переходов и по данным о геометрических параметрах конформеров.

Частоты торсионных переходов конформеров акролеина были найдены в результате исследования колебательных ИК- [29] и КР- [25], а также электронно-колебательных спектров [1] (см.

табл. 6). В частности, к  $0 \rightarrow 1$ - и  $0 \rightarrow 2$ -переходам *s*-*цис*-конформера были отнесены частоты 138 [1] и 273  $\text{см}^{-1}$  [25] соответственно (в работе [1] к торсионному переходу  $0 \rightarrow 1$  *цис*-конформера молекулы  $\text{CH}_2=\text{CHCDO}$  была отнесена частота 129  $\text{см}^{-1}$ ). Однако в [9] была предложена несколько отличающаяся от [1] интерпретация электронно-колебательного спектра поглощения паров акролеина, и к  $0 \rightarrow 1$ - и  $0 \rightarrow 2$ -переходам *s*-*цис*-конформера были отнесены частоты 167 и 358  $\text{см}^{-1}$  соответственно. В работе [10] эти величины были уточнены (до 166.5 и 331.3  $\text{см}^{-1}$  соответственно) и приведены частоты еще для пяти торсионных переходов *s*-*цис*-акролеина.

Величина  $F$  (обратная приведенному моменту инерции) и ее зависимость от угла внутреннего вращения  $\varphi$  в работах [8, 25] рассчитывались методами RHF/6-31G(d) и молекулярной механики соответственно. В работах [9, 10] зависимость  $F(\varphi)$  не учитывалась. Результаты этих расчетов приведены в [8, 10, 25], они заметно различаются: найденные величины  $V_t$  находятся в интервале от 2236 [25] до 2875  $\text{см}^{-1}$  [10]. Поэтому мы вновь определили потенциальную функцию внутреннего вращения молекулы акролеина для обоих вариантов отнесения частот торсионных переходов *s*-*цис*-конформера в виде (2), где  $k = 1-6$ . Для расчета функции  $F(\varphi)$  (уравнение (3)) мы использовали геометрические параметры, найденные методом MP2/cc-pVTZ для значений  $\varphi$  в интервале  $0-180^\circ$  с шагом  $10^\circ$ . Вращательные постоянные, найденные этим методом для *s*-*транс*- и *s*-*цис*-конформеров акролеина хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными [30, 31] (табл. 7).

Для решения уравнения (1) использовалась программа, описанная в [32]. Вычисленные значения коэффициентов  $V_k$  и величины  $V_t$  для обоих вариантов отнесений торсионных переходов *s*-*цис*-акролеина приведены в табл. 8, а экспериментальные и рассчитанные частоты торсионных переходов – в табл. 9. Следует отметить, что учет зависимости  $F(\varphi)$  (так называемые релаксации структуры при коформационном переходе) заметно снижает величину потенциального барьера внутреннего вращения, например, для варианта II: от 2875 [10] до 2598  $\text{см}^{-1}$  (табл. 8).

Авторы благодарят Л.В. Вилкова за помощь в проведении некоторых расчетов и С.В. Краснощекова за обсуждение результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00090).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Osborne G.A., Ramsay D.A. // Can. J. Phys. 1973. V. 51. P. 1170.
2. Page C.S., Olivucci M. // J. Comput. Chem. 2003. V. 24. P. 298.
3. Aquilante F., Barone V., Roos B.O. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 12 323.
4. Saha B., Ehara M., Nakatsuji H. // Ibid. 2006. V. 125. P. 14 316.
5. De Mare G.R. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 1672.
6. Garcia J.I., Mayoral J.A., Salvatella L. et al. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1996. V. 362. P. 187.
7. Bock Ch.W., Panchenko Yu.N., Krasnoshchiokov S.V. // Chem. Phys. 1988. V. 125. P. 63.
8. De Mare G.R., Panchenko Yu.N., Abramov A.V. // J. Mol. Struct. 1987. V. 160. P. 327.
9. Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1976. Т. 17. С. 146.
10. Тюлин В.И., Мамвеев В.К. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 92.
11. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
12. Dunning T.H. Jr. // Ibid. 1989. V. 90. P. 1007.
13. Császár A.G., Allen W.D., Schaefer III H.F. // Ibid. 1998. V. 108. P. 9751.
14. Foresman J.B., Frish A. // Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd ed. Gaussian, Inc. Pittsburg, PA, 1996.
15. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
16. Granovsky A.A. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
17. Gaussian 03, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.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., Bakken V., 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., and Pople J.A. / Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2004.
18. Stanton J.F., Gauss J., Watts J.D., Lauderdale W.J., Bartlett R.J. // Int. J. Quant. Chem. Symp. 1992. V. 26. P. 879.
19. Blom C.E., Grassi G., Bauder A. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 7427.

20. *Baron V.* // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. P. 3059.
21. *Alves A.C.P., Christoffersen J., Hollas J.M.* // *Mol. Phys.* 1971. V. 20. P. 625.
22. *Bair E.J., Goetz W., Ramsay D.A.* // *Can. J. Phys.* 1971. V. 49. P. 2710.
23. *Blom C.E., Müller R.P., Günthard H.H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 73. P. 483.
24. *de Groot M.S., Lamb J.* // *Proc. Roy. Soc.* 1957. V. A242. P. 36.
25. *Carreira L.A.* // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. P. 1149.
26. *Valeev F., Sherrill C.D.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 3921.
27. *Shuurman M.S., Muir S.R., Allen W.D., Shaefer III H.F.* // *Ibid.* 2004. V. 120. P. 11 586.
28. *Hamada Y., Nishimura Y., Tsuboi M.* // *Chem. Phys.* 1985. V. 100. P. 365.
29. *Cole A.R.H., Green A.A.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1973. V. 48. P. 232.
30. *Chermiak E.A., Costain C.C.* // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 104.
31. *Blom C.E., Bauder A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1982. V. 88. P. 55.
32. *Абраменков А.В.* // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. С. 1048.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 621.386

### РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2009 г. И. В. Мелихов\*, Ю. А. Тетерин\*\*, В. Н. Рудин\*, А. Ю. Тетерин\*\*\*,  
К. И. Маслаков\*\*, А. В. Северин\*

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

\*\*Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва

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

E-mail: melikhov@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 07.02.2008 г.

У нанодисперсного гидроксиапатита (ГАП) выявлены два состояния поверхностных валентных электронов, локализованных на гранях с различным молекулярным рельефом. Установлено, что при термообработке нанокристаллов спектр валентных электронов, относящийся к молекулярно шероховатым граням, имеет сдвиг  $\Delta E_b = 0.5$  эВ, а спектр на гладких гранях сместился на 0.8 эВ. Отмечено, что аналогичные сдвиги в электронном спектре имеют место при сорбции, в частности, сукцината Na. Подчеркнута важность результатов для диагностики различных видов ГАП, поскольку он является составной минеральной частью живых организмов, а также при синтезе лекарственных средств с повышенной биологической активностью, используемых при лечении различных костных заболеваний.

Гидроксиапатит (ГАП) является основным минеральным ингредиентом костной ткани животных и человека, причем представлен он в ткани в виде нанокристаллов, взаимодействующих с коллагеном [1]. В связи с этим остается актуальной проблема всестороннего описания свойств нанокристаллов ГАП и состояния молекул биологически активных веществ, адсорбированных на их поверхности. Для решения этой проблемы используют методы атомно-силовой и электронной микроскопии высокого разрешения, метод изотопного обмена и различные виды спектроскопии [2–5]. В частности, кристаллы ГАП и других фосфатов кальция изучают методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) [6–8].

Накоплен экспериментальный материал, который указывает на необходимость более детального изучения состояния атомов приповерхностного моноатомного слоя [9–11]. Вследствие анизотропии действия поверхностных сил свойства этого слоя, во многом определяющие химическую активность ГАП, существенно отличаются от объема кристаллов. Однако выявить данное отличие трудно, если не располагать образцами ГАП с достаточно высокой долей  $q_s$  атомов монослоя по отношению к общему числу атомов в образцах. С учетом этого, в данной работе изучены рентгеноэлектронные спектры образцов ГАП, полученных из пластинчатых нанокристаллов с максимально возможной долей  $q_s$ . Как оказалось, в рентгеноэлектронных спектрах таких образцов

имеются особенности, которые можно приписать исключительно особенностям состава и структуры моноатомного слоя, что дало возможность подойти к более детальному описанию его свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получали из водной суспензии нанокристаллов ГАП по методике [12]. Порцию суспензии разбавляли водой, часть ее переносили на формваровую пленку, а потом изучали в электронном микроскопе [13]. Другую часть наносили на металлическую пластину и исследовали в туннельном микроскопе по методике [14]. Порцию суспензии наносили на стеклянную подложку и сушили на воздухе до постоянной массы при 300 К и относительной влажности воздуха до 40%. При этом на подложке формировался слой нанокристаллов толщиной в 1.5 мкм, занимающий площадь  $7 \times 7$  мм<sup>2</sup> (образец А). Порцию суспензии, нанесенную на стеклянную подложку и высушенную на воздухе, прогревали при  $10^3$  К в течение  $10^4$  с, что приводило к образованию керамической пленки толщиной 0.5 мкм (образец В). Образец С, содержащий Na-сукцинат (марки “х. ч.”), готовили путем смачивания образца А раствором сукцината с последующей сушкой на воздухе. При этом концентрация раствора была такой, чтобы после сушки молекулы сукцината образовали монослой на поверхности частиц ГАП.

Рентгеноэлектронные спектры указанных образцов были получены на электростатическом спектрометре МК II VG Scientific с использованием немонохроматизированного  $\text{AlK}_{\alpha 1,2}$  (1486.6 эВ) возбуждающего рентгеновского излучения в вакууме  $1.3 \times 10^{-7}$  Па при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  [7, 15]. Спектры получали без предварительной очистки поверхности образцов ионами аргона. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии  $\text{Au}4f_{7/2}$ -электронов, составляло 1.2 эВ. Величины энергии связи электронов  $E_b$  (эВ) приведены относительно энергии  $\text{C}1s$ -электронов углеводородов, энергия связи электронов стандарта принята равной 285.0 эВ. Погрешности измерения энергий связи  $E_b$  (эВ) электронов и ширины линий  $\Gamma$  (эВ) спектра были равны 0.1 эВ, а измерения относительных интенсивностей проводили с погрешностью  $\sim 10\%$ . Для того, чтобы исключить влияние зарядки образцов на результаты измерений, ширину каждой линии на полувысоте относили к соответствующей величине линии  $\text{C}1s$ -электронов ( $\Gamma(\text{C}1s) = 1.3$  эВ). Это позволяет проводить сравнение таких величин для различных образцов. Поскольку образцы сильно заряжались (до 10 эВ по энергии связи электронов), причем такая зарядка была нестабильна во времени, то калибровка спектров относительно линии углерода проводилась для каждой отдельной линии в диапазоне энергий от 0 до 1000 эВ. Другими словами, линия спектра  $\text{C}1s$ -электронов снималась перед регистрацией изучаемой линии и после нее. Это понизило погрешность в определении энергии связи электронов элементов изученных образцов до 0.1 эВ.

Для всех образцов выполнен количественный элементный и ионный анализ, основанный на том, что интенсивность спектральных линий пропорциональна концентрации атомов в исследуемом образце. Такой анализ проводился с использованием соотношения:  $n_i/n_j = (S_i/S_j)(k_j/k_i)$ , где  $n_i/n_j$  – относительная концентрация изучаемых атомов,  $S_i/S_j$  – относительная интенсивность линий электронов внутренних оболочек этих атомов,  $k_j/k_i$  – экспериментальный относительный коэффициент чувствительности. В настоящей работе для таких коэффициентов по отношению к углероду использовались следующие значения: 1.00 ( $\text{C}1s$ ); 2.64 ( $\text{O}1s$ ); 6.32 ( $\text{Ca}2p$ ); 1.56 ( $\text{P}2p$ ); 1.16 ( $\text{P}2s$ ) [16]. Для идентификации линий спектров использовались также спектры реперных образцов ГАП Са, СаО и СаСО<sub>3</sub> [17, 18]. Реперные образцы состояли из достаточно крупных кристаллов, у которых доля атомов в приповерхностном моноатомном слое мала. Металлический Са взят в виде пластинки, а оксид Са образовался на его поверхности; карбонат Са(СО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – в виде порошка. Во всех случаях получены обзорные спектры и детализированные спектры валентной зоны в интервале



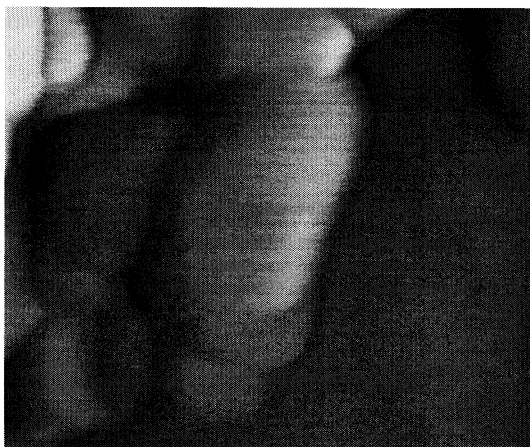
**Рис. 1.** Единичные кристаллы ГАП в исходной суспензии ( $\times 3 \times 10^6$ ). Изображение получено в университете Лозанны на микроскопе CM-300 Philips по методике [13].

от нуля до 50 эВ. Кроме того, специально изучены наиболее интенсивные линии внутренних электронов кальция и фосфора, линии  $\text{O}1s$ - и  $\text{C}1s$ -электронов кислорода и углерода. При обработке спектров учитывалось, что в обзорном спектре должны наблюдаться спутники  $\text{AlK}_{\alpha 3,4}$ . Вклады этих спутников вычитались по специальной программе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Водная суспензия, из которой были получены исследованные образцы, тотчас после получения, состояла из пластинчатых нанокристаллов состава Са<sub>5</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ОН, имеющих структуру гидроксипатита (рис. 1). Основания пластин составляли грани (100), а боковые поверхности пластин не имели четкой огранки. По данным электронной микроскопии высокого разрешения и атомно-силовой микроскопии, доли атомов Са, находящихся в монослое на гранях оснований и боковых поверхностях пластин, составляли около  $q_{s1} \sim 0.32$  и  $q_{s2} \sim 0.16$  от общего количества атомов суспензии. В объеме нанокристаллов входило  $q_v \sim 0.52$ .

В суспензии основная часть нанокристаллов объединена в агрегаты, число и упорядоченность которых увеличивались во времени (рис. 2). При переносе на стеклянную подложку и сушке на воздухе агрегация ускорялась. При прогреве же слоя агрегатов происходило слияние нанокри-



**Рис. 2.** Изображение агрегатов нанокристаллов ГАП в атомно-силовом микроскопе ( $3.6 \times 10^5$ ). Микроскоп SMENA, NT-MDT, Россия.

сталлов в их объеме и ограничение агрегатов, которые превращались в кристаллические частицы, что, как показано ранее, приводило к уменьшению удельной поверхности гидроксиапатита [12]. В результате этого образцы А, В и С имели удельную поверхность  $F$ , измеренную по адсорбции азота и приведенные в табл. 1. Там же указаны доли  $q_{si}$  атомов Са в моноатомном слое граней (100) ( $i = 1$ ) и боковых поверхностей ( $i = 2$ ), рассчитанные в предположении, что

$$q_{si} = \hat{q}_{si} F / \hat{F},$$

где  $\hat{F}$  – удельная поверхность частиц исходной суспензии, найденная методами атомно-силовой и электронной микроскопии высокого разрешения.

Рентгеноэлектронный спектр каждого из изученных образцов в интервале энергий связи от 0 до  $10^3$  эВ содержал 20 линий (рис. 3, 4). В табл. 2 приведены значения энергий связи  $E_b$  электронов валентных и внутренних оболочек, ширина  $\Gamma$  на полувысоте при реперной ширине  $\Gamma = 1.3$  эВ у линии  $Cl_{2s}$  и относительная интенсивность  $I = S/S_0$  некоторых линий, как отношение площади  $S$  ли-

**Таблица 1.** Характеристика образцов, спектры которых изучались

Образец	$F, \text{ м}^2/\text{г}$	$q_{s1}$	$q_{s2}$	$q_v$
Н	400	0.32	0.16	0.52
А	$170 \pm 10$	0.25	0.07	0.68
В	$65 \pm 5$	0.04	0.02	0.94
С	$120 \pm 10$	<0.01	<0.01	>0.98

Обозначения: Н – нанокристаллы в суспензии.

нии к площади  $S_0$  линии  $Ca_{2p}$ -электронов, используемой в качестве стандарта. В табл. 3 приведены характеристики спектров реперных образцов, которые совпали с литературными данными [19].

Распределение фотоэлектронов по энергии  $E_b$  у части линий каноническое. У остальных линий распределение могло быть представлено как суперпозиция канонических распределений (рис. 5), причем у большинства таких линий можно было выделить основную и “сателлитные” составляющие.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

У кристаллов ГАП, как у любых других тел, состояние атомов приповерхностных слоев отличается от состояния атомов в объеме тел. Это отличие проявляется в рентгеноэлектронных спектрах изученных образцов. В спектре исследованных образцов удалось выявить линии I–V с энергией  $E_b < 12$  эВ, которые, как показано в [15, 19], характеризуют валентные электроны. Из этих линий  $E_b = 6.8 \pm 0.1, 9.5 \pm 0.1$  и  $11.9 \pm 0.1$  эВ одинаковы у образцов А, В и С. Линия  $E_b = 5.9 \pm 0.1$  эВ характерна только для образца А, а линия  $E_b = 4.7 \pm 0.1$  эВ имеет сдвиги  $\Delta E_b = 0.5 \pm 0.2$  эВ при переходе от А к В или С. Судя по этим фактам, линия I характеризует электроны на боковых гранях нанокристаллов, линия II – электроны приповерхностного монослоя граней (100), а линии III–V – электроны в объеме нанокристаллов.

Действительно сдвиг линии I указывает на то, что она связана с перестраивающимися участками кристаллов, а судя по данным электронной микроскопии, такими участками являются боковые поверхности кристаллов, где происходит упорядочивание рельефа. Линия II имеет место только у образца А с высокой долей  $q_{s1}$ , тогда как у образца В она не проявляется вследствие малого значения  $q_{s1}$ , а у образца С ее нет вследствие заполнения поверхности сукцинатом. Наконец, одинаковость линий III–V у образцов с разной удельной поверхностью  $F$  указывает на то, что они не связаны с приповерхностными участками кристаллов, а характеризуют их объем.

В интервале  $E_b = 12$ –600 эВ спектры образцов А, В и С практически одинаковы, если не считать различий в величинах  $\Gamma$  и  $I_i$ , по-видимому, отражающих вариabельность эмиссии электронов и сложность ее регистрации. Как видно (табл. 2) орбитали с энергией  $E_b > 12$  эВ нечувствительны к изменению формы нанокристаллов (рис. 1, 2). Близость спектров А и В при существенном различии  $q_{s1}$  указывает на то, что ближайшее окружение атомов Са и Р в приповерхностном монослое такое же как в объеме кристаллов. В противном случае спектры различались бы, как это

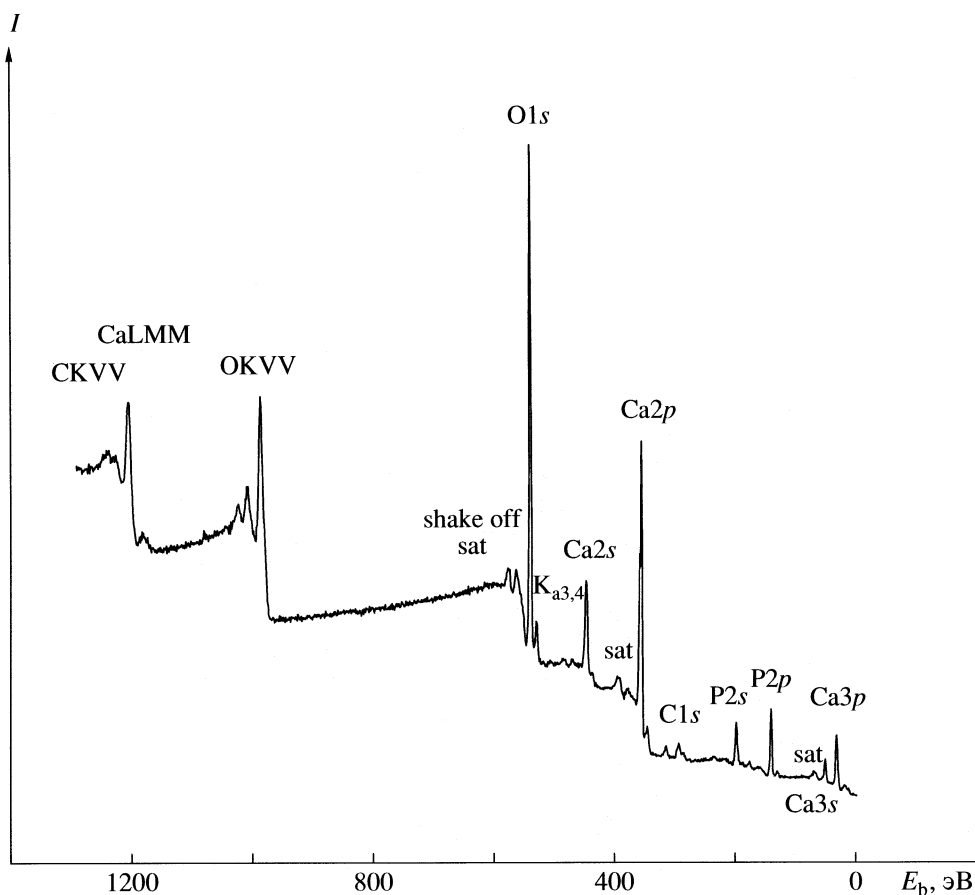


Рис. 3. Обзорный рентгеноэлектронный спектр. Образец В.

имеет место в кристаллах соединений Ca (табл. 3). По-видимому, кристаллы покрыты “ковром” из атомов О, обеспечивающее такое же кислородное окружение приповерхностного Ca, как в объеме кристалла. В этом “ковре” на гранях (100) локализуются валентные электроны с энергией  $E_b = 5.9$  эВ, а на боковых гранях – с энергией 4.7 эВ.

Спектры образцов А, В и С отражают влияние Na-сукцината на свойства поверхности нанокристаллов. Смещение линии I при переходе от образца А к образцу С указывает на то, что молекулы сукцината вызывают перестройку структур, характеризующихся энергией  $E_b = 4.7$  эВ, аналогично тому, как это происходит у образца В при прокаливании. Однако, прокалывание не приводит к увеличению интенсивности линии I, а сукцинат почти удваивает ее, по-видимому, вследствие возрастания числа поверхностных структур с энергией  $E_b = 5.2$  эВ. Исчезновение линии II при переходе от образца А к образцу С указывает на

то, что при адсорбции сукцината приповерхностный слой атомов Ca, P и O на гранях (100) каждого кристалла теряет специфику и становится неотличимым от слоев в его объеме.

Спектры, представленные на рис. 3–5 и в табл. 2, 3, в интервале  $E_b = 12–1000$  эВ близки к приведенным в работах [6–8, 19]. В данной работе они уточнены и дополнены информацией о ширине и интенсивности линий. Доказано, что спектр приведенный в табл. 2 в указанном интервале энергий связи не зависит от способа приготовления образцов, так что его можно считать свойством гидроксиапатита. В интервале  $E_b = 0–12$  эВ, информация о котором в данной работе получена впервые, спектр гидроксиапатита, напротив, зависит от того, как приготовлен образец.

Таким образом, вследствие анизотропии действия поверхностных сил электронное состояние атомов приповерхностного монослоя ГАП отличается от состояния атомов в объеме кристаллов настолько, что энергия  $E_b$  валентных электронов монослоя оказывается на 2–6 эВ меньше, чем в объеме. При этом состояние электронов заселяющих “внутренние” орбитали атомов Ca и P, в

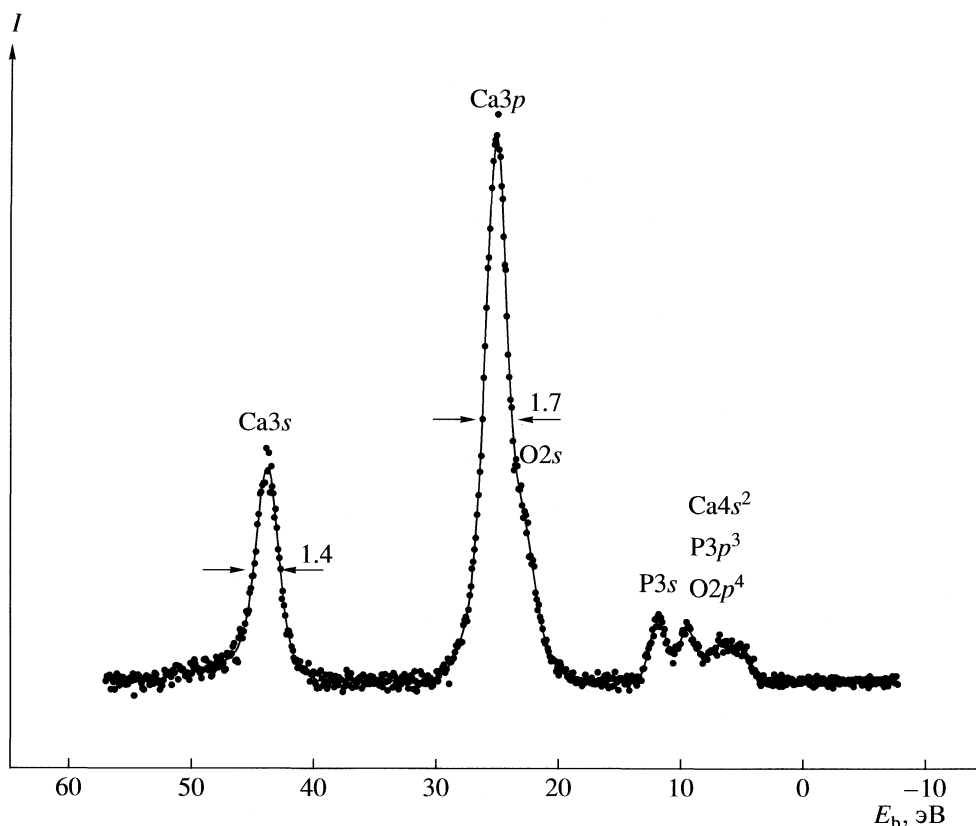


Рис. 4. Спектр валентных электронов. Образец В.

приповерхностном монослое и объеме кристаллов мало различается у Са, а в кристаллах ГАП и СаСО<sub>3</sub> оно практически одинаково. По-видимому, это связано со сходством кислородного окру-

жения атомов кальция в карбонате и фосфатах. При покрытии поверхности нанокристаллов монослоем молекул Na-сукцината орбитали валентных приповерхностных электронов формируются

Таблица 2. Энергии связи электронов  $E_b$ , ширина линий  $\Gamma$  РЭС на их полувысоте и интенсивность линий  $I_i$  образцов А, В и С

Линия	$E_b$ , эВ			$\Gamma$ , эВ			$I_i$		
	А	В	С	А	В	С	А	В	С
I	4.7	5.1	5.2	0.6	1.6	0.8	$2.6 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-3}$
II	5.9	—	—	1.3	—	—	$4.2 \times 10^{-3}$	—	—
III	6.9	6.7	6.7	1.4	1.7	1.6	$7.4 \times 10^{-3}$	$9.8 \times 10^{-3}$	$8.9 \times 10^{-3}$
IV	9.4	9.6	9.5	0.8	0.6	0.7	$9.7 \times 10^{-3}$	$8.8 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-3}$
V	11.8	11.9	11.9	1.1	0.4	0.6	$12.9 \times 10^{-3}$	$9.6 \times 10^{-3}$	$8.7 \times 10^{-3}$
Ca2p	347.1 350.7	347.1 350.6	346.9 350.4	1.2	1.2	1.3	1.00	1.00	1.00
Ca3s	44.0	44.0	44.0	1.6	1.4	1.4	0.07	0.06	0.06
Ca3p	25.3	25.3	25.3	1.6	1.7	1.7	0.17	0.16	0.17
P2s	190.8	190.7	190.5	2.2	2.1	2.1	0.15	0.145	0.15
P2p	133.5	133.3	133.4	1.4	1.4	1.4	0.17	0.15	0.17
O1s	530.9 533.1	530.9 533.1	530.7 532.9	1.3	1.3	1.3	1.28 0.13	1.23 0.08	1.32 0.11

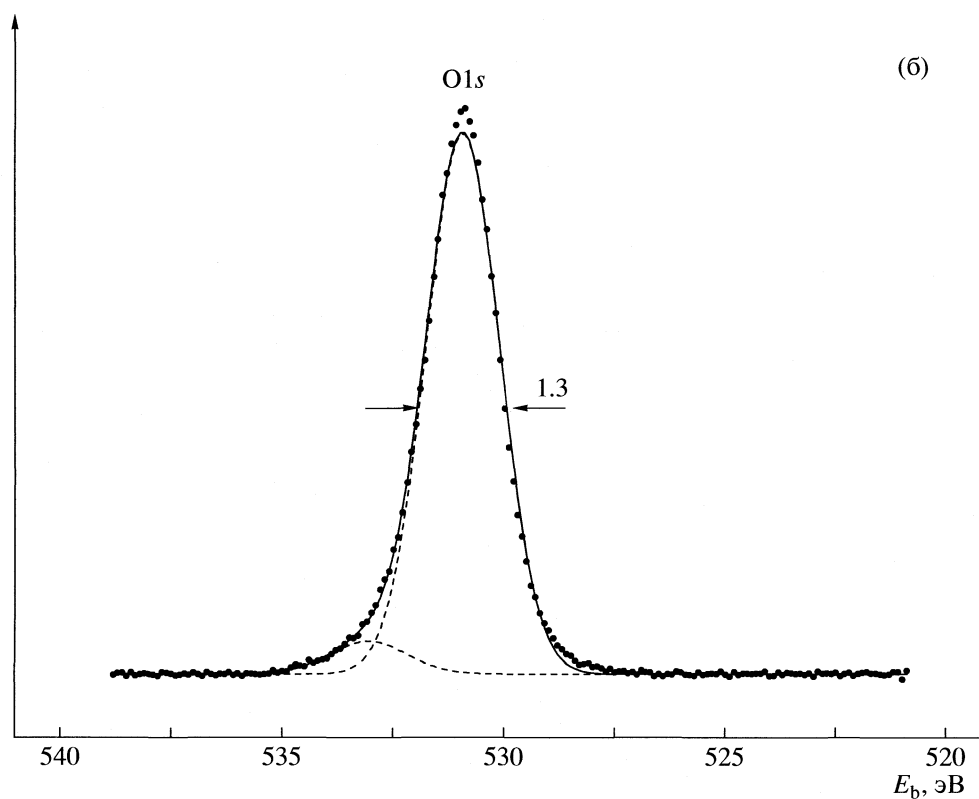
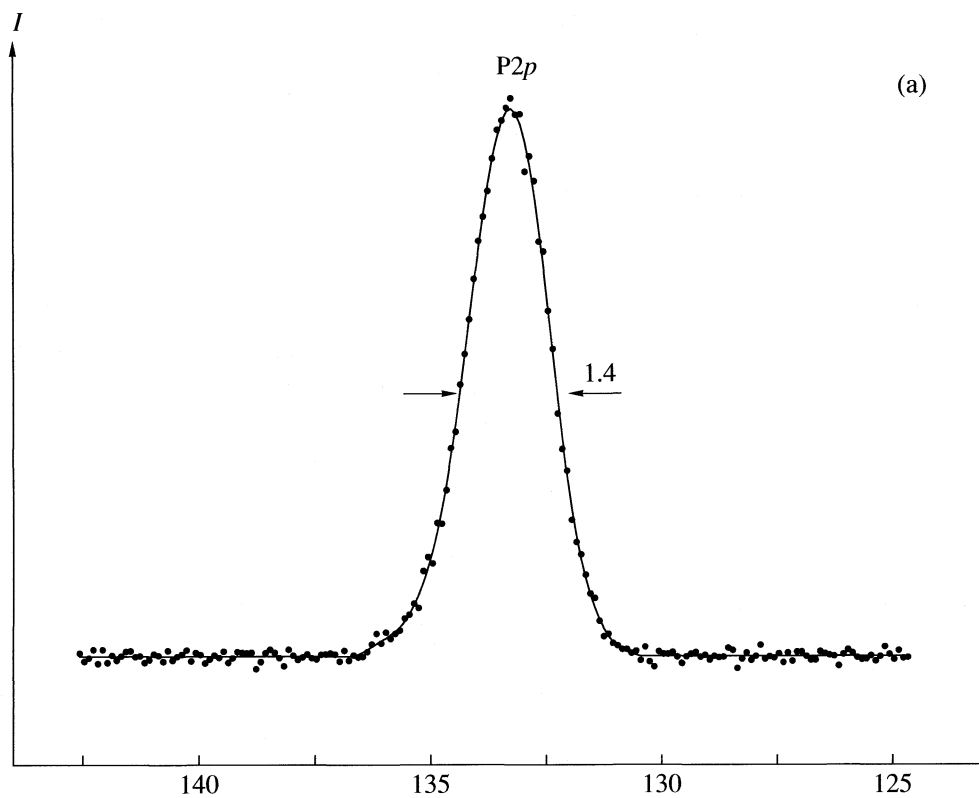


Рис. 5. Линии электронов P2p (а) и O1s (б). Образец В.

Таблица 3. Характеристики спектров реперных образцов

Линия	Са		СаО		СаСО <sub>3</sub>	
	$E_b$ , эВ	$\Gamma$ , эВ	$E_b$ , эВ	$\Gamma$ , эВ	$E_b$ , эВ	$\Gamma$ , эВ
I	-0.6	1.2	4.3	2.1	5.3	2.2
II	-	-	20.1	2.6	-	-
Ca3p	23.4	-	24.3	2.0	25.2	2.0
Ca3s	42.5	1.8	42.9	1.9	44.1	1.8
Ca2p	344.7	1.7	346.0	1.7	347.3	1.7
	348.4	1.7	349.7	1.7	351.0	1.7
Ca2s	436.6	-	437.9	3.3	439.1	3.0
O1s	-	-	528.9	1.4	531.6	1.6
C1s	-	-	-	-	285.0	1.3
	-	-	-	-	289.7	1.3

так, что энергия  $E_b$  возрастает примерно на 0.5 эВ, а их состояние приближается к объемному. Судя по этим фактам, можно заключить, что методы рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии позволяют исследовать взаимодействие биоактивных веществ с гидроксиапатитом на уровне детализации электронных состояний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Currey J.D. Bones Structure and Mechanics. Princeton: Univ. Press, 2002.
2. Williams D.E. The Williams dictionary of biomaterials, Liverpool: Univ. Press, 1999. 368 p.
3. Mann S. Biomimetic materials chemistry. VCH. Weinheim, 1996.
4. Vallet-Regi M., Gonzales-Cabbet J.M. Progress Solid State Chem. 2004. V. 32. № 1. P. 1.
5. Баринов С.И., Комлев С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. С. 237.
6. Elfersi S., Lebugle A., Gregoire G. // J. Biomater. Dentaires. 1992. V. 7. P. 141.
7. Тетерин Ю.А., Нефедов В.И., Тетерин А.Ю. и др. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 4. С. 749.
8. Lebugle A., Sallek B. // Constantz. Hydroxyapatite and Related Materials / Ed. by P.W. Broun. Boca Ration: CRC Press, 1994. P. 319.
9. Zhu P.X., Masuda Y., Koumoto K. // J. Colloid. Interface Sci. 2001. V. 243. № 1. P. 31.
10. Leonor I.B., Ito A., Onuma K. et al. // Biomaterials. 2003. V. 24. № 4. P. 579.
11. Vandiver J., Dean D., Patel N. et al. // Ibid. 2004. V. 25.
12. Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Северин А.В. и др. // Докл. АН. 2000. Т. 373. № 3. С. 355.
13. Суворова Е.И., Поляк Л.Е., Комаров В.Ф., Мелихов И.В. // Кристаллография. 2000. № 4. Т. 45. С. 40.
14. Северин А.В., Комаров В.Ф., Божевольнов В.Е., Мелихов И.В. // Журн. неорганич. химии. 2005. Т. 50. № 1. С. 76.
15. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
16. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. by D. Briggs, M.P. Seah. N. Y.: John Wiley & Sons Ltd., 1983. 534 p.
17. Сосильников М.И., Тетерин Ю.А. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 2. С. 418.
18. Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A. // J. Electr. Spectr. Relate. Phenom. 1992. V. 59. P. 11.
19. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 5. С. 403.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 544.353:544.722.2:544.723.2.023.221

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ  
ХЛОРИДОВ ВОДОРОДА, НАТРИЯ И КАЛИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА  
ФАЗ ВОДНЫЙ РАСТВОР–ГАЗ**

© 2009 г. А. А. Фёдорова, М. В. Улитин

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

*E-mail: physchem@isuct.ru*

Поступила в редакцию 25.09.2007 г.

Предложены термодинамические модели адсорбции ионов на границах раздела фаз раствор 1,1-электролита–газ. С использованием экспериментальных изотерм поверхностного натяжения и избыточной адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия из водных растворов показано, что формирование поверхностного слоя протекает по механизму как совместной адсорбции аниона и катиона, так и преимущественной адсорбции одного из ионов. На основании рассчитанных изотерм полной адсорбции получены зависимости теплот и изменений энтропий адсорбции от количества адсорбированного иона. Полученные данные обсуждены с позиций процессов сольватации и десольватации ионов электролитов в объеме раствора и на границах раздела фаз жидкость–газ.

Известно [1, 2], что большинство неорганических электролитов относится к поверхностно-инактивным веществам. Однако результаты некоторых работ [3–5] свидетельствуют о том, что для ряда электролитов изотермы поверхностного натяжения имеют экстремальный характер, причем максимумы на изотермах возникают в области низких концентраций растворенных веществ. В частности, в работе [5] приведены экспериментальные изотермы поверхностного натяжения и избыточной адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия на границе раздела фаз водный раствор–газ. Показано, что изотермы имеют сложный полиэкстремальный характер с максимумом и минимумами в области низких концентраций растворенных веществ. Лишь при концентрациях выше 0.35 М наблюдается монотонный рост величин поверхностного натяжения, что соответствует проявлению поверхностно-инактивных свойств электролитов. Данные [3–5] позволяют утверждать, что в определенных областях концентраций электролиты могут проявлять поверхностно-активные свойства. Несомненно, такой характер изменения поверхностной активности с ростом концентрации связан с особенностями формирования поверхностных слоев на границе раздела фаз жидкость–газ. Однако термодинамические характеристики процессов адсорбции электролитов на жидких поверхностях, необходимые для обсуждения закономерностей адсорбции, в литературе не приводятся.

Цель настоящей работы – определение термодинамических характеристик процессов адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия на границах раздела фаз водный раствор–газ. Основой для

расчетов термодинамических характеристик адсорбционных равновесий, проведенных в работе, служили ранее полученные экспериментальные данные [5].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Экспериментальные изотермы поверхностного натяжения водных растворов хлоридов водорода, натрия и калия получали методом Ребиндера [2]. Погрешность определения поверхностного натяжения не превышала 0.6% от измеряемых величин. Изотермы избыточной адсорбции рассчитывали из зависимостей поверхностного натяжения от концентрации растворенных веществ классическим методом Гиббса [1, 2]. Опыты проводили при температурах 298 и 303 К. Более подробно методики эксперимента изложены в работе [5].

В качестве примера на рис. 1 приведены изотермы поверхностного натяжения водных растворов хлоридов водорода, натрия и калия при температуре 298 К в широком интервале концентраций электролитов. Полученные данные обосновали положение о том, что в области низких концентраций растворенных веществ все электролиты проявляют поверхностно-активные свойства. Подробное обсуждение экстремального характера зависимостей поверхностного натяжения от концентрации приведено в работе [5]. Данные, пример которых представлен на рис. 1, служили экспериментальной основой для проведения расчетов термодинамических характеристик процессов адсорбции электролитов.

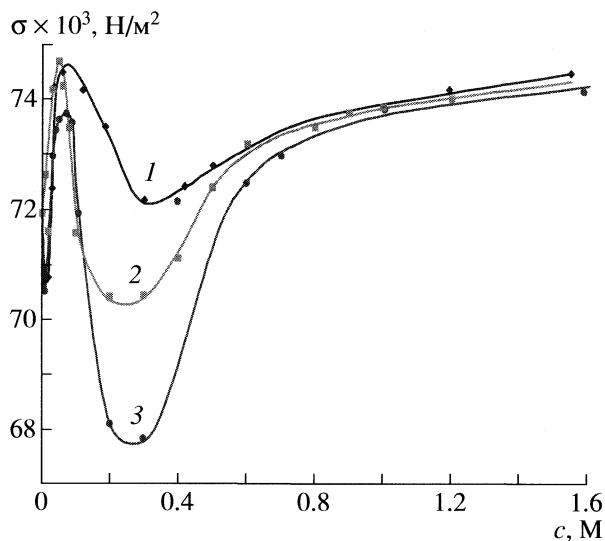


Рис. 1. Зависимости поверхностного натяжения водных растворов хлоридов водорода (1), калия (2) и натрия (3) от концентрации электролитов при 298 К.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный анализ свидетельствует о том, что ни одно из известных уравнений изотерм адсорбции не описывает экспериментальных изотерм избыточной адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия во всем интервале концентраций растворенных веществ. Поэтому решение проблемы расчета термодинамических характеристик адсорбционных равновесий предусматривает разработку физически обоснованной термодинамической модели, которая учитывает особенности формирования поверхностных слоев на границе раздела фаз раствор электролита–газ.

При построении модели процесса адсорбции электролитов на границе раздела фаз раствор–газ были приняты следующие допущения:

- в поверхностном слое происходит конкурентная адсорбция сольватированных ионов, составляющих молекулу электролита, и растворителя;

- рост концентрации ионов в поверхностном слое вызывает изменение электрической составляющей энергии Гиббса процесса адсорбции, что обуславливает зависимость констант адсорбционных равновесий, теплот и энтропий адсорбций от степени заполнения поверхности;

- адсорбция сопровождается десольватацией адсорбирующихся ионов, степень которой определяется концентрацией растворенного вещества;

- стандартное состояние растворенных веществ отвечает известной несимметричной системе стандартных состояний, принятой в термодинамике растворов [6], а за стандартное состояние

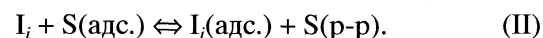
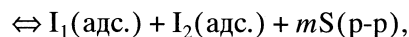
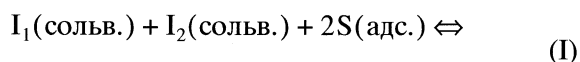
адсорбата в поверхностном слое принято его состояние, отвечающее половине степени заполнения адсорбционного объема [1].

Очевидно, формирование поверхностных слоев в ходе адсорбции электролитов может протекать по двум альтернативным механизмам:

- механизм совместной адсорбции аниона и катиона, составляющих молекулу электролита;

- механизм преимущественной адсорбции одного из видов ионов.

С позиций стехиометрической теории адсорбции [7], стехиометрические уравнения процессов формирования поверхностных слоев по механизмам совместной и преимущественной адсорбции ионов могут быть представлены уравнениями:



В стехиометрических уравнениях (I) и (II): сольв. – сольватированная частица в объемной фазе, адс. – частица адсорбирована на границе раздела фаз жидкость/газ, р-р – частицы, перешедшие в раствор вследствие десорбции.

Согласно [1], величины избыточной адсорбции растворенных веществ  $\Gamma_2$  в ходе адсорбции из растворов можно найти из соотношения

$$\Gamma_2 = \frac{n^0}{s}(x_2^s - x_2), \quad (1)$$

где  $n^0/s$  – суммарное число молей всех компонентов в адсорбционном слое, отнесенное к единице поверхности ( $1 \text{ м}^2$ );  $x_2^s$  – мольная доля растворенного вещества (адсорбата) в поверхностном слое;  $x_2$  – мольная доля растворенного вещества в объемной фазе.

Необходимые для расчетов избыточных адсорбций мольные доли ионов  $x_2^s$  и  $x_2$  могут быть найдены из выражений для концентрационных констант равновесий процессов адсорбции. С использованием несимметричной системы стандартных состояний веществ в растворе уравнения для расчета констант равновесия  $K_a^0$ , отвечающих механизмам совместной и преимущественной адсорбции, могут быть записаны в виде:

$$K_a^0 = \frac{(x_2^s)^2 (x_1)^2 (\gamma_2^s \gamma_1)^2}{(x_1^s x_2)^2 (\gamma_1^s \gamma_2)} = K_I \left( \frac{\gamma_2^s \gamma_1}{\gamma_1^s \gamma_2} \right)^2, \quad (2)$$

$$K_a^0 = \frac{x_2^s x_1 (\gamma_2^s \gamma_1)}{x_1^s x_2 (\gamma_1^s \gamma_2)} = K_{II} \left( \frac{\gamma_2^s \gamma_1}{\gamma_1^s \gamma_2} \right), \quad (3)$$

где  $K_I$  и  $K_{II}$  – концентрационные константы адсорбционного равновесия моделей (I) и (II) соответственно; индексы 1 и 2 относятся к растворителю и растворенному веществу.

Следует отметить, что вклад процессов десольватации молекул растворенных веществ в ходе адсорбции, а также изменение структуры и ориентации молекул адсорбата в поверхностных слоях в различных концентрационных областях учитывается с помощью коэффициентов активности компонентов адсорбционной системы.

Учитывая стехиометрию реакций (I) и (II), можно записать очевидные соотношения, связывающие концентрации растворителя и отдельных ионов в поверхностном слое и в растворе для различных моделей:

– модель совместной адсорбции аниона и катиона:

$$x_1 = 1 - 2x_2, \quad (4)$$

$$x_1^s = 1 - 2x_2^s; \quad (5)$$

– модель преимущественной адсорбции одного из видов ионов:

$$x_1 = 1 - 2x_2, \quad (6)$$

$$x_1^s = 1 - x_2^s. \quad (7)$$

Тогда с учетом (4)–(7) из выражений (2), (3) можно получить уравнения избирательных изотерм адсорбции электролитов, протекающей по механизмам совместной и преимущественной адсорбции отдельных ионов. Полученные уравнения имеют вид:

$$x_2^s = \frac{K_I^{1/2} x_2}{1 + 2(K_I^{1/2} - 1)x_2}, \quad (8)$$

$$x_2^s = \frac{K_{II} x_2}{1 + (K_{II} - 2)x_2}. \quad (9)$$

Преобразованием выражения (1) с учетом (8), (9) можно получить аналитические уравнения изотерм избыточной адсорбции ионов для механизмов совместной и преимущественной адсорбции:

$$\Gamma_2 = \frac{n^0 x_1 x_2 (K_I^{1/2} - 1)}{s [1 + 2(K_I^{1/2} - 1)x_2]}, \quad (10)$$

$$\Gamma_2 = \frac{n^0 x_1 x_2 (K_{II} - 1) + K_{II} x_2^2}{s [1 + (K_{II} - 2)x_2]}. \quad (11)$$

Из анализа уравнений (10), (11) следует, что для модели совместной адсорбции ионов на зависимостях избыточных адсорбций электролитов от концентрации отсутствуют максимумы и минимумы, а знак величин избыточных адсорбций определяется численными значениями констан-

ты адсорбционного равновесия. В то же время изотермы для механизма преимущественной адсорбции одного вида ионов при определенных значениях констант адсорбционного равновесия могут иметь экстремальный характер. В зависимости от значений констант адсорбционного равновесия величины избыточных адсорбций электролита могут быть как положительными, так и отрицательными, и могут как возрастать, так и уменьшаться с ростом концентрации растворенного вещества. Поэтому наличие экстремумов на экспериментальных изотермах адсорбции, примеры которых приведены на рис. 1, служит косвенным доказательством того, что существенный вклад в процесс формирования поверхностного слоя в растворах электролитов вносит преимущественная адсорбция одного вида ионов. В то же время полученные данные не позволяют утверждать, что протекание процесса по механизму совместной адсорбции как катиона, так и аниона невозможно. Очевидно, формирование поверхностного слоя на границе раздела фаз раствор электролита–газ протекает по смешанному механизму совместной и преимущественной адсорбции ионов, причем вклад каждого из механизмов меняется с ростом концентрации растворенного вещества.

С использованием уравнений (10), (11) были проведены расчеты параметров адсорбционных равновесий – констант адсорбционного равновесия и удельных чисел молей компонентов в поверхностном слое – из экспериментальных изотерм избыточной адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия. Расчеты показали, что в водных растворах при концентрациях электролитов выше 0.6–0.75 при 298 К и 0.25–0.5 М при 303 К процесс адсорбции описывает модель преимущественной адсорбции одного иона, а при более низких концентрациях – комбинация обоих вариантов разработанной модели с весовым коэффициентом для модели совместной адсорбции двух ионов, равным 0.1–0.9.

Результаты расчетов позволили получить изотермы полной адсорбции электролитов при температурах 298 и 303 К, с использованием которых были рассчитаны изостерические теплоты и изменения дифференциальных энтропий адсорбции электролитов. Расчет теплот адсорбции проводили классическим методом из экспериментальных изостер [2], а изменений энтропий – из значений изменений энергий Гиббса, найденных по изотермам адсорбции с учетом выбранной системы стандартных состояний, и теплот адсорбции по уравнению Гиббса. Примеры изотерм полной адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия на границе раздела фаз водный раствор–газ представлены на рис. 2, а результаты расчетов термодинамических характеристик адсорбции – в таблице.

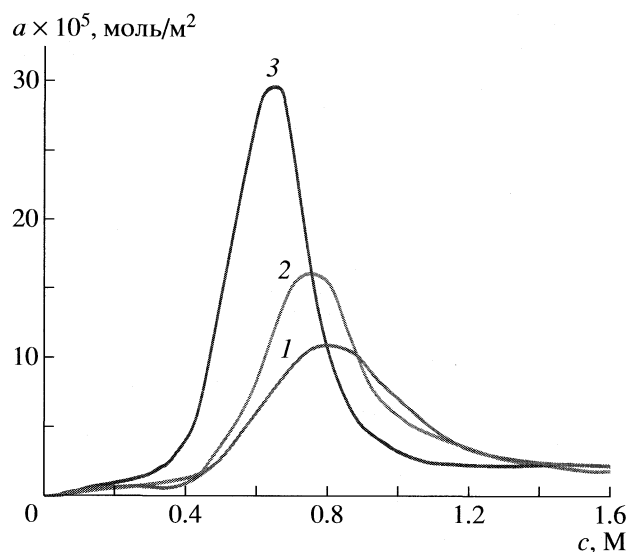


Рис. 2. Изотермы полной адсорбции хлорида водорода (1), натрия (2) и калия (3) из водных растворов при 298 К.

Из полученных данных следует, что изотермы полной адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия, так же как и изотермы избыточной адсорбции, имеют экстремальный характер с максимумами в областях концентраций электролитов 0.65–0.75 М при 298 К и 0.55–0.6 М при 303 К. Теплоты адсорбции хлоридов на межфазных поверхностях жидкость/газ изменяются в пределах от –50 до 100 кДж/моль и в зависимости от концентрации растворенного вещества могут иметь как положительные, так и отрицательные значения. В частности, при адсорбции хлоридов натрия

и калия процесс эндотермичен практически во всей области концентраций. В то же время для разбавленных растворов хлорида водорода – в области концентраций 0.06–0.15 М – теплоты адсорбции имеют положительные значения. Изменения дифференциальных энтропий адсорбции хлоридов в водных растворах имеют положительные значения, и лишь у хлорида водорода в области низких концентраций изменения энтропии становятся отрицательными.

Для объяснения закономерностей адсорбции на границе раздела фаз жидкость/газ и наиболее вероятного механизма формирования поверхностных слоев, разделяющих раствор 1,1-электролитов с газовой фазой, следует использовать результаты исследований сольватации растворенных веществ в растворах. Именно энергии сольватации определяют величины термодинамических характеристик адсорбционных взаимодействий, а также возможную структуру и состав поверхностных слоев.

Известно [8], что процесс адсорбции из растворов всегда сопровождается десольватацией молекул адсорбирующихся веществ. Десольватация сопровождается эндотермичным тепловым эффектом [6] и характеризуется существенным увеличением энтропии системы, вызванным освобождением молекул растворителя вследствие разрушения сольватных оболочек ионов. Поэтому именно с процессами десольватации, вклад которых является преобладающим, особенно в областях низких концентраций растворенных веществ, связан сложный вид изотерм поверхностного натяжения, а также эндотермичный характер процессов адсорбции и положительные изменения энтропий адсорбции хлоридов из водных и невод-

Теплоты адсорбции хлоридов в водном растворе при 298 К ( $\Delta_{\text{адс}}H^\circ$  в кДж/моль,  $\Delta_{\text{адс}}\bar{S}^\circ$  в Дж/(моль К))

c, моль/л	HCl		NaCl		KCl	
	$\Delta_{\text{адс}}H^\circ$	$\Delta_{\text{адс}}\bar{S}^\circ$	$\Delta_{\text{адс}}H^\circ$	$\Delta_{\text{адс}}\bar{S}^\circ$	$\Delta_{\text{адс}}H^\circ$	$\Delta_{\text{адс}}\bar{S}^\circ$
0.06	-51.0 ± 2.55	-126 ± 13	104.0 ± 5.2	384 ± 38	45.0 ± 2.25	197 ± 20
0.14	-69.0 ± 3.45	-195 ± 20	112.0 ± 5.6	406 ± 41	51.0 ± 2.55	206 ± 21
0.36	32.0 ± 1.60	139 ± 14	83.0 ± 4.15	300 ± 30	39.0 ± 1.95	157 ± 16
0.40	33.0 ± 1.65	141 ± 14	68.0 ± 3.40	248 ± 25	46.0 ± 2.30	179 ± 18
0.45	35.0 ± 1.75	148 ± 15	42.0 ± 2.10	160 ± 16	43.0 ± 2.15	169 ± 17
0.50	43.0 ± 2.15	173 ± 17	43.0 ± 2.15	160 ± 16	36.0 ± 1.80	144 ± 14
0.61	54.0 ± 3.45	213 ± 21	63.0 ± 3.15	226 ± 23	58.0 ± 2.90	220 ± 22
0.65	58.0 ± 2.90	225 ± 23	69.0 ± 3.45	248 ± 25	8.7 ± 0.44	52 ± 5
0.70	65.0 ± 3.25	251 ± 25	77.0 ± 3.85	272 ± 27	11.5 ± 0.58	59 ± 6
0.77	19.0 ± 0.95	100 ± 10	88.0 ± 4.40	309 ± 31	5.0 ± 0.25	33 ± 3
0.90	38.0 ± 1.90	167 ± 17	7.3 ± 0.37	37 ± 4	3.2 ± 0.16	6 ± 0.6
1.10	41.0 ± 2.05	179 ± 18	7.2 ± 0.36	36 ± 4	-3.8 ± 0.19	-32 ± 3
1.03	48.0 ± 2.40	206 ± 21	10.0 ± 0.50	45 ± 5	-37.0 ± 1.85	-168 ± 17

ных растворов. Так как с ростом концентрации степени сольватации снижаются [6], то уменьшение вклада десольватации в концентрированных растворах приводит к изменению знака теплот и энтропии адсорбции хлоридов.

Установлено, что концентрационные зависимости теплот растворения 1,1-электролитов, в частности, хлорида калия, в воде имеют сложный экстремальный характер [6, 9]. Из сопоставления полученных результатов с данными [6] следует, что поверхностное натяжение водных растворов и теплоты растворения хлорида калия в воде с ростом концентрации растворенного вещества изменяются симбатно, причем концентрации, отвечающие экстремальным значениям измеряемых величин, имеют близкие значения. Кроме того, с ростом температуры значения поверхностного натяжения водных растворов хлорида водорода при  $c_2 \rightarrow 0$  падают, а хлоридов натрия и калия – возрастают по сравнению с наблюдаемыми в воде в полном соответствии с величинами теплот растворения электролитов [10, 11]. Совокупность приведенных выше фактов в сочетании с эндотермичностью адсорбции и положительными изменениями энтропий адсорбции хлоридов можно считать надежным экспериментальным обоснованием положения о том, что влияние растворителя на закономерности адсорбции связано главным образом с сольватацией растворенных веществ.

Таким образом, в результате проведенного термодинамического анализа возможных закономерностей адсорбции ионов электролитов на границе раздела фаз жидкость/газ были получены аналитические уравнения изотерм избыточной адсорбции для различных механизмов протекания процесса. Анализ полученных уравнений позволил обосновать возможный экстремальный характер зависимостей величин избыточной адсорбции от

концентрации растворенного вещества в случае протекания процесса по механизму преимущественной адсорбции одного из ионов. Очевидно, в реальных адсорбционных системах формирование поверхностных слоев на границах раздела фаз жидкость/газ может протекать по смешанному механизму, а экспериментальные изотермы адсорбции будут описывать комбинация уравнений (10), (11), аналогично описанию процессов адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах с бипористой структурой [12].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 75–94.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 21–22, 446–447.
3. Randles J.E.B., Schiffrin D.J. // Trans. Farad. Soc. 1966. V. 62. № 9. P. 2403.
4. Randles J.E.B. // Ibid. 1956. V. 52. № 12. P. 1573.
5. Федорова А.А., Улитин М.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1278.
6. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. С. 213–220.
7. Толмачев А.М. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 2022.
8. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1986. С. 13–126.
9. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 238 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
11. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1965. Т. 2. С. 88–89, 146–147, 242–243.
12. Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 84. С. 539.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541:183.2

**ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП СОРБЕНТА  
НА КОНКУРЕНТНУЮ СОРБЦИЮ БЕЛКОВ**

© 2009 г. А. Т. Меленевский, О. В. Очкур, А. А. Демин

*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

*E-mail: melenev@imc.macro.ru*

Поступила в редакцию 21.09.2007 г.

На основании данных по сорбции бычьего сывороточного альбумина и цитохрома *c* на карбоксильных катионитах с различным содержанием ионогенных групп рассчитаны билингмюровские изотермы. Рассчитанные данные сравнены с экспериментальными, полученными при сорбции белков из смешанных растворов. Установлено, что для меньшего по размерам белка (цитохрома *c*) данные хорошо коррелируют друг с другом в случае использования катионита с минимальным количеством ионогенных групп; для бычьего сывороточного альбумина, обладающего большей энергией взаимодействия с сорбентом, выявлено лишь качественное соответствие.

В ряде работ, например [1–4], обсуждается влияние концентрации ионогенных групп в сорбенте на разделение белковых смесей. Однако следует отметить, что это влияние рассматривается авторами лишь с точки зрения облегчения десорбции белков при переходе к сорбентам с малым содержанием ионогенных групп.

Показано, что этим не исчерпываются преимущества низкоемкостных сорбентов. Дело в том, что взаимодействие макромолекулы белка сразу с несколькими ионогенными группами сорбента приводит в процессах многокомпонентной сорбции к синергетическим явлениям [5–11]

В фазе сорбента создаются условия для межбелковых взаимодействий, что приводит к ухудшению эффективности разделения белков при десорбции. Ослабление взаимодействия при уменьшении концентрации ионогенных групп сорбента приводит к конкуренции. При этом определяющим фактором является не общая, а локальная концентрация ионогенных групп [9].

До последнего времени эти исследования вели на сравнительно небольших белках близкого размера. Оказалось, что размеры белковых макромолекул оказывают существенное влияние на избирательность сорбционного процесса. При уменьшении концентрации ионогенных групп можно наблюдать явления, которые позволяют резко увеличить избирательность поглощения больших белков [12, 13]. Можно охарактеризовать наблюдаемый тип взаимовлияния как полуконкурентный: белок большого размера может вытеснить малый, но не наоборот.

В работе [14] показано, что при чисто конкурентном характере сорбционного процесса наблюдается хорошее соответствие экспериментальных данных с параметрами билингмюровских изотерм,

построенных по данным, полученным для однокомпонентных систем (сорбент–раствор белка). В условиях реализации синергетического механизма сорбции расчет многокомпонентного равновесия с использованием билингмюровских изотерм приводит к результатам, не имеющим никакого сходства с действительностью. В связи с этим представляет интерес вопрос о том, что будет происходить в случае полуконкурентного процесса.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В работе использовали бычий сывороточный альбумин (БСА) производства Calbiochem-Behring, со степенью чистоты >98%. БСА – кислый белок с молекулярной массой 66400 и изоэлектрической точкой при pH 4.7. Также использовали цитохром *c* производства Санкт-Петербургского завода медицинских препаратов. Цитохром *c* – щелочной белок с молекулярной массой 12300 и изоэлектрической точкой при pH 10.05.

Карбоксильные сетчатые полиэлектролиты, синтезированные в ИВС РАН, представляют собой серию сополимеров метакрилоил-β-аланина (МАО), N-(2-гидроксипропил)метакриламида (ГПМА) и N,N'-этилендиметакриламида (ЭДМА) с различным содержанием ионогенных групп и постоянным содержанием сшивающего агента (20% ЭДМА). Свойства синтезированных сорбентов представлены в таблице.

Как показано в [13] конкурентный механизм сорбции может иметь место при соотношении МАО : ГПМА 1 : 4, поэтому в данной работе использовались только образцы сорбентов КМАГ-1-3-Э20 и КМАГ-1-4-Э20. Потенциометрическое титрование сорбентов осуществляли методом отдельных навесок 0.1 н. раствором NaOH в 0.1 н.

NaCl [15]. Навески воздушно-сухого сорбента (100 мг) помещали во флаконы и заливали различным количеством раствора щелочи, доводя объем раствора до 10 мл 0.1 н. раствором NaCl. Периодически измеряли pH раствора до тех пор, пока значения не достигали постоянных величин.

Для определения удельного объема набухшего сорбента ( $V_s'$ ) по 1 г воздушно-сухих образцов помещали во взвешенный бюкс и сушили в вакуумно-сушильном шкафу при 35°C. Затем бюксы с образцами в эксикаторе охлаждали до температуры ~20°C и взвешивали, определяя вес сорбента взятого для набухания. Далее образцы переносили в калиброванные цилиндры с притертой пробкой и заливали дистиллированной водой, перемешивали содержимое и через сутки измеряли объем набухшего сорбента. Удельный объем набухшего сорбента определяли как отношение объема набухшего сорбента к его весу в сухом состоянии.

Для построения изотерм сорбции белков из индивидуальных растворов, проводили эксперименты в статических условиях (сорбция из ограниченного объема раствора). При этом в стеклянные флаконы помещали по 10 мл белкового раствора с различными концентрациями, затем добавляли навески сорбентов определенной влажности и оставляли при перемешивании на 48 ч. После установления равновесия определяли концентрацию белка в растворе и рассчитывали концентрацию белка в фазе сорбента.

Сорбцию вели из индивидуальных и совместных растворов белков в 0.1 М ацетатном буфере при pH 3.8, что близко к условиям максимального связывания БСА. Концентрации БСА и цитохрома *c* в индивидуальных растворах определяли спектрофотометрически (длина волны 280 нм и 410 нм соответственно). Концентрации белков в их смесях определяли исходя из свойства аддитивности величины поглощения [6, 11], относительная погрешность измерений по такой методике составляет 5%.

Величину поглощения белковых растворов определяли на спектрофотометре SPECORD M 40.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы сорбции для белков БСА и цитохрома *c* из индивидуальных растворов на катионите с соотношением МАА : ГПМА 1 : 4. Аппроксимация экспериментальных данных проводилась следующим образом: строили график зависимости концентрации белка в сорбенте от концентрации его в растворе в обратных координатах. Полученные данные аппроксимировали прямой линией. Тангенс угла наклона прямой дает коэффициент  $a_i$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат – коэффициент  $b_i$  в

Характеристики сополимеров МАА, ГПМА и ЭДМА

Сорбент	МАА : ГПМА	$E_{Na^+}$ , мг-экв/г	$K_{наб}$
КМА-Э20	1 : 0	4.62	5.3
КМАГ-1-1-Э20	1 : 1	2.40	5.5
КМАГ-1-3-Э20	1 : 3	1.35	5.8
КМАГ-1-4-Э20	1 : 4	1.02	5.8

Обозначения: МАА : ГПМА – мольное соотношение,  $E_{Na^+}$  –

емкость по  $Na^+$  (определена по данным потенциометрического титрования),  $K_{наб}$  – увеличение объема сорбента, набухшего в воде по отношению к объему сухого сорбента.

формуле изотермы Ленгмюра для индивидуального компонента

$$m_1 = a_1 c_1 / (1 + b_1 c_1). \quad (1)$$

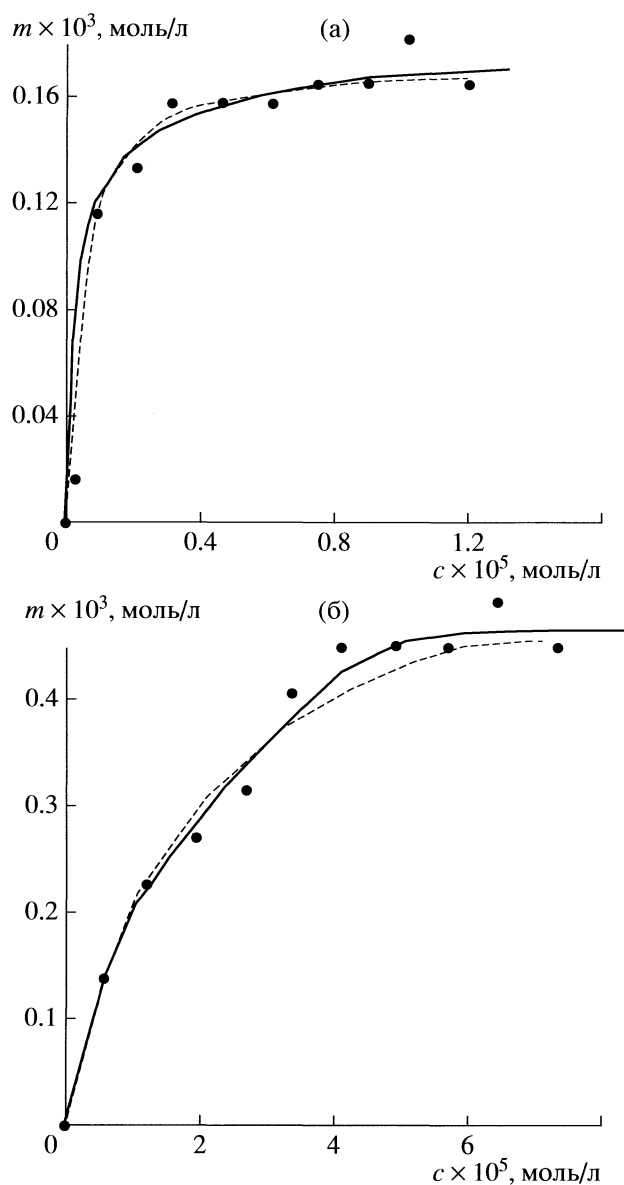
Для БСА получены величины  $a_1 = a \times 10^2 = 4.03 \times 10^2$  и  $b_1 = b \times 10^5 = 23.16 \times 10^5$ , для цитохрома *c* –  $a_2 = a \times 10^2 = 0.304 \times 10^2$  и  $b_2 = b \times 10^5 = 0.511 \times 10^5$ , где  $a$  и  $b$  – величины, приведенные на рис. 1а и 1б соответственно.

В случае, когда сорбционные центры доступны для всех компонентов смеси, изотермы для смеси из двух компонентов приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} m_1 &= a_1 c_1 / (1 + b_1 c_1 + b_2 c_2), \\ m_2 &= a_2 c_2 / (1 + b_1 c_1 + b_2 c_2). \end{aligned} \quad (2)$$

При использовании биленгмюровских изотерм подразумевается, что сорбент обладает одной и той же емкостью для всех компонентов раствора. Это предположение нереалистично в случае рассмотрения многокомпонентной сорбции белков, обладающих различными молекулярными размерами. В работе [16] авторы ввели в уравнения двухкомпонентных систем дополнительные слагаемые, учитывающие различие емкостей сорбента для каждого из компонентов. В первом приближении при условии, что сорбционная емкость одинакова для обоих компонентов, полученные уравнения сводятся к ленгмюровским. Когда две однокомпонентные изотермы (для каждого отдельного компонента) различны, теория дает численную процедуру для определения изотерм конкурирующих компонентов

$$\begin{aligned} m_1 &= \frac{\bar{m} b_1 c_1}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2} + \Delta, \\ m_2 &= \frac{\bar{m} b_2 c_2}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2} - \Delta, \end{aligned} \quad (3)$$

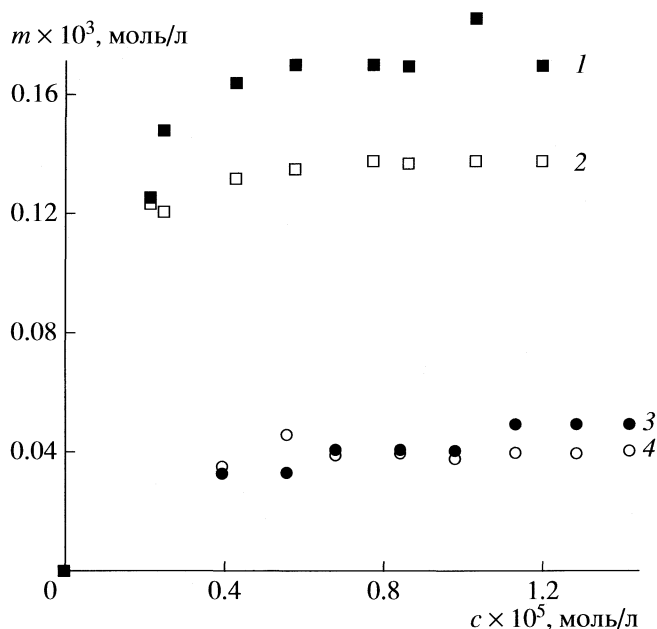


**Рис. 1.** Изотерма сорбции БСА (а) и цитохрома  $c$  (б). Пунктирная линия – расчетная кривая по формуле изотермы Ленгмюра;  $a = 4.03$  (а),  $0.304$  (б),  $b = 23.16$  (а),  $0.511$  (б).

$$\text{где } \bar{m} = \frac{a_1 c_1 + a_2 c_2}{b_1 c_1 + b_2 c_2}, \Delta = \left( \frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2} \right) \frac{b_1 c_1 b_2 c_2}{(b_1 c_1 + b_2 c_2)^2} \ln(1 + b_1 c_1 + b_2 c_2).$$

Эти уравнения использованы нами для расчета биленгмюровских изотерм по экспериментальным данным, полученным для однокомпонентных систем.

Далее проведены эксперименты по совместной сорбции БСА и цитохрома  $c$  при постоянном исходном соотношении БСА : цитохром  $c$  и различных исходных концентрациях белков. На основании полученных данных экспериментально



**Рис. 2.** Совместная сорбция БСА (1, 2) и цитохрома  $c$  (3, 4) на катионите КМАГ-1-4-Э20; 1 и 3 – экспериментальные данные, 2 и 4 – результаты расчета.

определены равновесные концентрации белков в растворе и сорбенте для каждой исходной концентрации. Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных приведены на рис. 2.

Из данных рис. 2 видно, что для цитохрома  $c$  (низкомолекулярный белок) наблюдается количественное (в пределах 15% погрешности) соответствие между экспериментально и теоретически полученными величинами. Такое совпадение указывает на то, что во-первых, сорбция индивидуального цитохрома  $c$  хорошо описывается изотермой Ленгмюра и, во-вторых, сорбция цитохрома  $c$  при совместной сорбции с БСА происходит в соответствии с конкурентным механизмом сорбции. В то же время между экспериментально и теоретически полученными величинами концентрациями БСА в сорбенте наблюдается лишь качественное соответствие (расхождение при больших значениях концентраций более 25%), что указывает на то, что механизм сорбции БСА в присутствии цитохрома  $c$  не полностью соответствует конкурентному механизму сорбции. Это отклонение связано с тем, что БСА обладает значительно большей молекулярной массой и большей поверхностью контакта белка с сорбентом. Именно такой механизм сорбции, когда для одного из них наблюдается конкурентный механизм сорбции, а для другого имеют место отклонения от конкурентного механизма мы и предлагаем называть полуконкурентным механизмом сорбции.

Аналогичные исследования, проведенные с этой же парой белков на катионите с большей плотностью ионогенных групп – КМАГ-1-3-Э20, показали полное отсутствие соответствия между расчетными и экспериментальными данными как для БСА, так и для цитохрома *c*. Такой результат указывает на то, что процесс сорбции идет не по конкурентному механизму, что также подтверждается несоответствием изотерм сорбции белков изотермам Ленгмюра.

Таким образом, было показано:

1) при большой плотности ионогенных групп сорбента процесс сорбции не соответствует конкурентному механизму сорбции независимо от величины молекулярной массы белка;

2) при уменьшении числа ионогенных групп в сорбенте происходит переход к конкурентному механизму сорбции для цитохрома *c* (белка с меньшей молекулярной массой), в то время как для БСА (белка с большей молекулярной массой) процесс сорбции не соответствует конкурентному механизму.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32363).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peng Gong, Szleifer I.* // J. Colloid and Interface Sci. 2004. V. 278. № 1. P. 81.
2. *Pessela B.C.C., Munilla R., Betancor L. et al.* // J. Chromatography A. 2004. V. 1034. № 1. P. 155.
3. *Hong Shen, Frey D.D.* // Ibid. 2005. V. 1079. P. 92.
4. *Demin A.A., Mogilevskaya A.D., Samsonov G.V.* // Ibid. 1997. V. 760. № 1. P. 105.
5. *Демин А.А., Папукова К.П., Никифорова Е.С., Павлова Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 689.
6. *Меленевский А.Т., Чижова Е.Б., Папукова К.П.* // Там же. 1999. Т. 73. № 11. С. 2068.
7. *Демин А.А., Папукова К.П., Никифорова Е.С., Павлова Е.Н.* // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 4. С. 625.
8. *Меленевский А.Т., Демин А.А., Папукова К.П.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. № 2. С. 289.
9. *Demin A.A., Melenevsky A.T., Papukova K.P.* // J. Chromatography A. 2003. V. 1006. № 1. P. 185.
10. *Папукова К.П., Никифорова Е.С., Демин А.А. и др.* // Высокмолекуляр. соединения. 2004. Т. 46А. № 9. С. 1488.
11. *Меленевский А.Т., Чижова Е.Б., Папукова К.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1454.
12. *Очкур О.В., Павлова Е.Н., Демин А.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 5. Вып. 2. С. 211.
13. *Ochkur O.V., Demin A.A.* // J. Chromatography B. 2007. V. 849. P. 231.
14. *Demin A.A., Melenevsky A.T.* // J. Chromatographic. Sci. 2006. V. 44. № 4. P. 177.
15. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 86.
16. *Le Van M.D., Vermeulen T.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 22. P. 3247.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183.12

**ТРЕХПРОВОДНАЯ МОДЕЛЬ И ФОРМУЛА ЛИХТЕНЕКЕРА  
В РАСЧЕТАХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ  
КОЛОНОК**

© 2009 г. Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Л. А. Анникова

Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail berezina@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 15.01.2008 г.

Проанализированы подходы к оценке электропроводности ионообменных колонок: трехпроводной модели и степенной формулы Лихтенекера. Выполнен теоретический анализ связей коэффициента наполнения ионообменной колонки и параметра, характеризующего ориентацию проводящих фаз по отношению к протекающему току, с параметрами, содержащимися в формулах трехпроводной модели. Обнаружены общие точки и совпадающие участки функций, а также выявлены в этих функциях расхождения, отвечающие особенностям рассматриваемых моделей.

Исследование вопросов, связанных с изучением электропроводности ионообменных колонок, является актуальным в связи с использованием этого свойства для оценки обменной емкости и степени отработки ионита в колонных аппаратах при практической реализации ионообменной технологии. Обзор различных подходов и формул для расчета эффективной проводимости ионообменных систем представлен в [1]. Трехпроводная модель и формула Лихтенекера относятся к области науки, носящей название теории обобщенной проводимости [2–4]. Трехпроводная модель, касающаяся систем, содержащих гранулированные иониты, разработана и проверена экспериментально при изучении электропроводности ионообменных колонок в работах [5–8]. Аналогичную проверку, хотя и менее глубокую, прошла степенная формула Лихтенекера [9–11].

Экспериментальные работы показали, что оба способа расчета, несмотря на различия применяемых уравнений, дают положительные результаты и в принципе каждый из них, в тех или иных случаях, может быть практически применен для конкретных расчетов. Рассматриваемые подходы близки по результату, но не совпадают. Чтобы выявить оптимальные условия расчетов для практических целей, необходимо результаты вычислений каждого подхода сопоставить с экспериментальными данными. Это обстоятельство заставляет еще раз обратиться к изучению ионообменных колонок с тем, чтобы завершить систематизацию имеющегося материала, обратив внимание на зоны совпадения и расхождения изучаемых функций между собой, сопоставляя результаты расчета с экспериментом.

Совместное изучение математических функций, на которые опираются предлагаемые мето-

ды, применительно к двухфазным системам проведено в работе [12]. Опорные математические уравнения обсуждаемых подходов с точки зрения обобщенной проводимости имеют следующий общий вид:

$$k_m = \psi(k_d, k, \Gamma), \quad (1)$$

где  $k_m$ ,  $k_d$ ,  $k$  – удельные электропроводности колонки, зерен ионита и раствора,  $\Gamma$  – совокупность геометрических параметров.

Перевод в безразмерную форму через соотношения

$$K_m = k_m/k, \quad K_d = k_d/k \quad (2)$$

уменьшает число аргументов и придает общему выражению вид:

$$K_m = \psi(K_d, \Gamma), \quad (3)$$

где  $\Gamma$  отвечает за совокупность геометрических характеристик, в состав которых могут входить параметры:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  из трехпроводной модели или параметры  $f$  и  $\alpha$  из формулы Лихтенекера.

Согласно трехпроводной модели (рис. 1) ток в колонке может идти по трем параллельным цепям: 1 – последовательно через ионит и раствор (параметр  $a$ ); 2 – только через ионит (параметр  $b$ ); 3 – только через раствор (параметр  $c$ ). Электропроводность системы в рамках трехпроводной модели, приведенной к форме равенства (1), количественно описывается совокупностью алгебраических уравнений в виде:

$$k_m = \frac{ak_d}{ek + dk_d} + bk_d + ck, \quad a + b + c = 1, \quad (4)$$

$$e + d = 1, \quad f = ae + b.$$

Безразмерная форма для электропроводности согласно равенству (3) запишется в виде:

$$K_m = aK_d(e + dK_d) + bK_d + c. \quad (5)$$

Функция Лихтенекера, известная в области теории обобщенной проводимости [4] для гетерогенных систем, переоткрытая в работах [9–11], для электропроводности колонки отвечает уравнению

$$k_m = [fk_d^\alpha + (1-f)k^\alpha]^{1/\alpha}, \quad (6)$$

в котором в качестве геометрического параметра дополнительно к параметру  $f$  добавляется величина  $\alpha$ . Это уравнение, отвечающее по форме соотношению (3), записывается в виде:

$$K_m = [fK_d^\alpha + (1-f)]^{1/\alpha}. \quad (7)$$

В серии работ [12, 13] показано, что для ионообменных колонок с шарообразными зёрнами ионита параметр  $\alpha$  (в более ранних работах [5, 6] параметр  $z$ ) независимо от объемной доли ионита  $f$  имеет постоянное значение  $\alpha = 2/3$ . Этому параметру, согласно методу конструирования в [9] формулы Лихтенекера, приписывается роль участия в распределении долей тока, идущих по параллельным и последовательным путям в двухфазной системе. Параметр  $f$  в обеих опорных функциях играет роль доли объема двухфазной системы, приходящейся на материал одной из фаз. Далее условно будем считать, что  $f$  относится к иониту, а  $(1-f)$  – к равновесному раствору.

С практической точки зрения, связанной с обработкой экспериментальных данных, из функции  $\psi$  можно произвести функцию  $\psi_1$ , выражаемую в виде:

$$K_m/K_d = \psi_1(1/K_d, \Gamma). \quad (8)$$

Сопоставление функций  $K_m = \psi(K_d, \Gamma)$  и  $K_m/K_d = \psi_1(1/K_d, \Gamma)$  для каждой из моделей позволяет выявить совпадающие точки и общие участки обсуждаемых функций. Заимствованные из [12] и дополненные нами результаты расчета приведены в табл. 1 и 2.

Из данных табл. 1 и 2 можно выявить существенную связь между параметрами трехпроводной модели и параметрами модели Лихтенекера.

1. Обе модельные кривые попарно в условиях, отвечающих точке изоэлектропроводности, когда  $K_d = 1$  или  $1/K_d = 1$ , проходят через общую точку (1,1).

2. В точке изоэлектропроводности кривые  $K_m = (K_d, \Gamma)$  обеих моделей сливаются, имея одинаковые производные, равные  $ae + b = f$ . В этой же точке кривые  $K_m/K_d = \psi_1(1/K_d, \Gamma)$  также сливаются, а их производные, равные по величине, выражаются соотношениями:

$$ad + c = 1 - f. \quad (9)$$

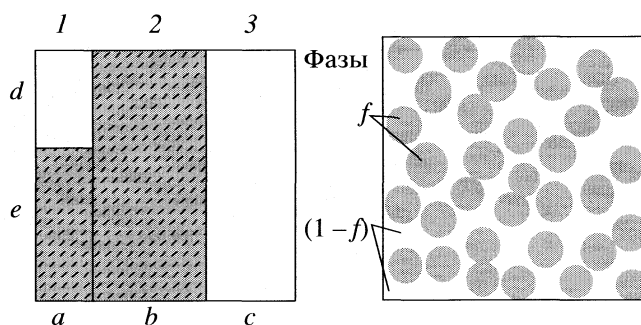


Рис. 1. Ионообменная колонка и схема переноса по трехпроводной модели;  $f$  – доля материала ионита в колонке; 1, 2, 3 – каналы протекания тока;  $a, b, c$  – относительная ширина каналов протекания тока;  $d, e$  – относительное распределение материала фаз в канале последовательного соединения.

3. При стремлении относительной проводимости фазы  $K_d$  к нулю, относительная электропроводность колонки  $K_m$  стремится к пределам: в случае трехпроводной модели к величине  $c$ , а в случае формулы Лихтенекера к величине, выраженной соотношением  $(1-f)^{1/\alpha}$ . При больших значениях проводимости  $K_d$  величина отношения  $K_m/K_d$  стремится к пределам:  $b$  и  $f^{1/\alpha}$ . Эти результаты дают основание установить связь между параметрами рассматриваемых моделей в виде равенств:

$$c = (1-f)^{1/\alpha}, \quad (10)$$

$$b = f^{1/\alpha}. \quad (11)$$

С помощью полученных формул и равенств, содержащихся в (4), можно завершить систему функциональных связей между геометрическими параметрами обеих моделей. Например, по известным геометрическим параметрам  $f$  и  $\alpha$  модели Лихтенекера можно вычислить все геометрические параметры трехпроводной модели:

$$a = 1 - (1-f)^{1/\alpha} - f^{1/\alpha}, \quad (12)$$

$$e = (f-b)/a, \quad d = 1 - (f-b)/a.$$

Используя рассмотренные соотношения, можно решить и обратную задачу: из данных параметров трехпроводной модели рассчитать параметры модели Лихтенекера.

Таблица 1. Связь параметров электропроводности ионообменных колонок  $K_m$  и  $K_d$  и их производных в характерных точках для трехпроводной модели (I) и формулы Лихтенекера (II)

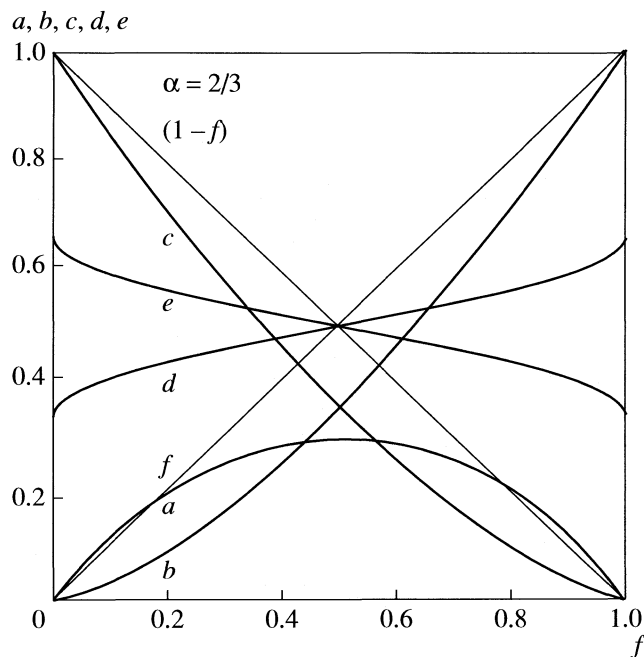
Параметры, условия	$K_m$ ( $K_d \rightarrow 0$ )	$K_m$ ( $K_d = 1$ )	$dK_m/dK_d$ ( $K_d \rightarrow 0$ )	$dK_m/dK_d$ ( $K_d = 1$ )
I	$c$	1	$a/e + b$	$ae + b$
II	$(1-f)^{1/\alpha}$	1	$\infty$	$f$

**Таблица 2.** Связь параметров электропроводности ионообменных колонок  $K_m/K_d$  и  $1/K_d$  и их производных в характерных точках для трехпроводной модели (I) и формулы Лихтенкера (II)

Параметры, условия	$K_m/K_d$ ( $1/K_d \rightarrow 0$ )	$K_m/K_d$ ( $1/K_d = 1$ )	$\frac{d(K_m/K_d)}{d(1/K_d)}$ ( $1/K_d \rightarrow 0$ )	$\frac{d(K_m/K_d)}{d(1/K_d)}$ ( $1/K_d = 1$ )
I	$b$	1	$a/d + c$	$ad + c$
II	$f^{1/\alpha}$	1	$\infty$	$1 - f$

Общая картина связи между упоминаемыми параметрами, полученная на основе соотношений трехпроводной модели и формулы Лихтенкера, представлена на рис. 2 в виде графика, отражающего зависимость параметров трехпроводной модели от параметра  $f$ , соответствующего коэффициенту заполнения колонки зернами ионита. При построении графика было выполнено условие равенства параметра  $\alpha = 2/3$  – значения, характерного для шарообразных зерен ионита в ионообменных колонках.

При каждом значении величины  $f$  на графике формируется соответствующий набор параметров трехпроводной модели, влияющий на ее содержание. При очень малых значениях  $f$  электропроводность обеспечивается только раствором: система является однопроводной. При возраста-



**Рис. 2.** Зависимости параметров трехпроводной модели от коэффициента заполнения ионообменной колонки  $f$  при  $\alpha = 2/3$ ;  $\alpha$  – показатель степени в формуле Лихтенкера;  $f$  – доля материала ионита в колонке;  $a, b, c, d, e$  – параметры трехпроводной модели.

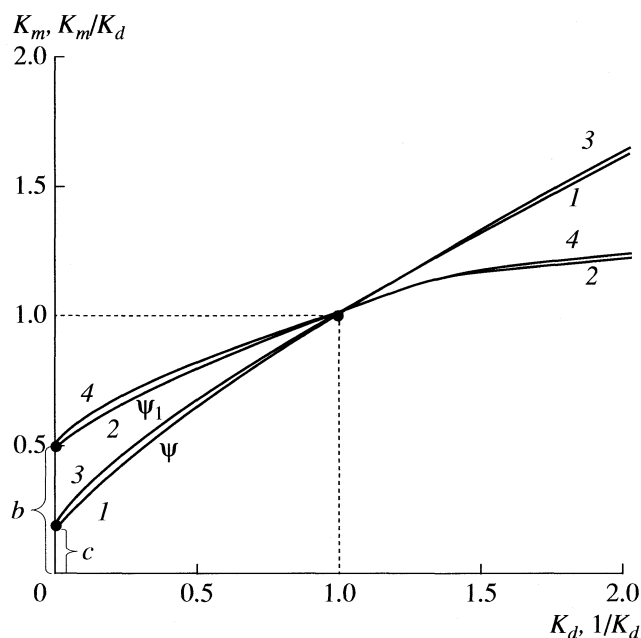
нии  $f$  появляется параметр  $a$ , характеризующий последовательный перенос по смоле (параметр  $e$ ) и раствору ( $d$ ). Система становится двухпроводной. Дальнейший рост параметра  $f$  приводит к возникновению трехпроводной системы с соответствующим набором параметров. Продолжение роста  $f$  в конце концов приводит снова к однопроводной системе, обеспечивающей протекание тока только за счет смолы.

Полезно отметить симметричное расположение параметров модели рис. 2. Параметры  $e$  и  $d$  последовательного канала  $a$ , дающие в сумме единицу, располагаются симметрично горизонтальной и вертикальной оси 0.5. Относительно вертикальной оси 0.5 симметрично располагаются параметры  $b$  и  $c$  и части дуги параметра  $a$ . Характер симметричного расположения параметров относится к свойствам взаимосвязи между параметрами.

Для расчета электропроводности ионообменной колонки, как это видно из приведенного графика, достаточно знать один параметр  $f$ , который при опытных проверках легко определить путем измерения объема слитой из колонки жидкости. Впрочем, электропроводящее состояние системы можно установить на основании использования какого-либо другого параметра, если удастся независимым путем измерить его величину, например, экстраполяцией, так, как это было сделано с параметрами  $b$  и  $c$  в работах [5, 6].

Связь между параметрами в соотношениях (5) и (7) обосновывалась совпадением их значений в крайних точках  $c$  и  $b$  через равенства (10), (11) не касаясь того, как ведут себя эти соотношения в виде функций в зоне между указанными точками и точкой изоэлектропроводности. В этом случае нет достаточного основания утверждать существование функционального совпадения этих выражений. Можно говорить только о том, что функциональные кривые проходят через точки, отмеченные параметрами модели, а в промежутках между ними, скорее всего, не совпадают.

Кривые, отвечающие функциям, в координатах  $K_m - K_d$  и  $K_m/K_d - 1/K_d$  изображены из рис. 3. Шкала на оси абсцисс предусматривает одновременное изменение  $K_d$  и  $1/K_d$  от 0 до 2. Точка изоэлектропроводности расположена в середине шкал графика. Все четыре кривые, как это вытекает из результатов, зафиксированных в табл. 1, пересекаются в точке изоэлектропроводности (1,1). Парно конкурирующие кривые в этой точке имеют совпадающие касательные. Две координатные кривые  $K_m - K_d$  выходят из точки изоэлектропроводности с тангенсом угла наклона, равным  $f$ , незначительно расходятся и встречаются в общей точке (0,  $c$ ). Пара кривых, построенных в координатах  $K_m/K_d - 1/K_d$ , выходит из этой же точки под общим углом, тангенс которого равен  $(1 - f)$ ,

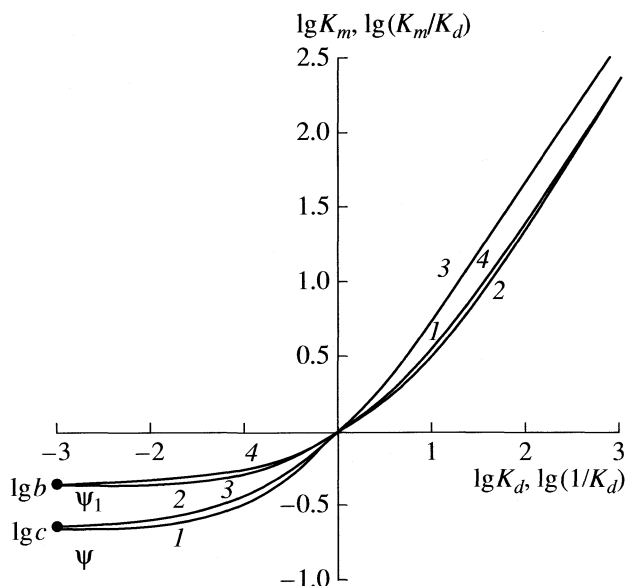


**Рис. 3.** Функциональная зависимость между кривыми трехпроводной модели и модели Лихтенекера, отражающими связь в виде соотношений  $K_m = \psi(K_d, \Gamma)$  и  $K_m/K_d = \psi_1(1/K_d, \Gamma)$ , построенных в координатах  $K_m - K_d$  для функции  $\psi$  (параметр  $c$ ) и  $K_m/K_d - 1/K_d$  для функции  $\psi_1$  (параметр  $b$ ) (кривые 1 и 2 рассчитываются по трехпроводной модели; кривые 3 и 4 рассчитываются по уравнению Лихтенекера).

расходятся и встречаются в точке  $(0, b)$ . Экспериментальные данные, обработанные в представленных координатах по углу наклона в точке изоэлектропроводности, позволяют определить параметр  $f$ , а путем экстраполяции дают возможность определить параметры  $a$  и  $b$  трехпроводной модели, что в свое время было сделано в [5, 6].

Для того чтобы оценить поведение кривых в более широкой области  $K_d$ , построение данных осуществлено в билогарифмических координатах. Зона изменения  $\lg K_d$ , как это следует из рис. 4, взята в пределах трех порядков по величине  $K_d$  в обе стороны от точки изоэлектропроводности  $(0, 0)$ .

Все четыре кривые пересекаются в точке изоэлектропроводности  $(0, 0)$ . Две из них, отражающие зависимость  $\lg K_m - \lg K_d$ , при низких значениях  $K_d$  приходят к предельному значению  $(-3, \lg c)$ , а кривые зависимостей  $\lg(K_m/K_d)$  к пределу  $(-3, \lg b)$ , согласуясь с данными, представленными на рис. 3. Наклон при перемене координат на билогарифмические не изменился и составил в первом случае по тангенсу угла величину  $f$ , а во втором случае  $(1 - f)$ . На рис. 3 видны расхождения между конкурирующими кривыми и их практическое совпадение при  $K_d$ , отличающемся более чем на



**Рис. 4.** Связь между безразмерными параметрами рассматриваемых моделей в билогарифмических координатах  $\lg K_m - \lg K_d$  и  $\lg(K_m/K_d) - \lg(1/K_d)$ ; (кривые 1 и 2 рассчитываются по трехпроводной модели; кривые 3 и 4 рассчитываются по уравнению Лихтенекера).

три порядка в обе стороны от значения в точке изоэлектропроводности.

Данное исследование можно рассматривать в качестве обобщающей теоретической работы по изучению электропроводности ионообменных колонок с шарообразными зёрнами ионита. Установлено, что оба известных подхода из области обобщенной проводимости применительно к ионообменным колонкам тесно связаны между собой. Поэтому для описания электропроводности ионообменной колонки трехпроводная модель и формула Лихтенекера, дополняя друг друга, имеют право на совместное применение. Данный подход по любому известному параметру позволяет установить величины всех других параметров, не считая фиксированного параметра  $\alpha$ . Каждый из параметров, присутствующих в изучаемой системе, несет присущую ему смысловую нагрузку, которую можно использовать при рассмотрении механизма переноса тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96666).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
2. Дульнев Г.Н., Новиков В.Н. Процессы переноса в неоднородных средах. М.: Энергия, 1991. 198 с.
3. Lichteneker K. // Physik. Zeitscher. 1926. В.27. S.115.

4. *Lichtenecker K., Rother K.* // *Ibid.* 1931. В. 32. S. 255.
5. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д. Электрохимия гранулированных ионитов. Киев: Наукова думка, 1972. 180 с.
6. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука, 1972. 200 с.
7. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Фомин А.Г. // *Электрохимия.* 1966. Т. 2. № 4. С. 479.
8. Гребенюк В.Д., Гнусин Н.П., Трахтенберг Т.З. // *Журн. прикл. химии.* 1968. Т. 41. № 8. С. 1870.
9. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Мешечков А.И. // *Журн. физ. химии.* 1980. Т. 54. № 6. С. 1518.
10. Гнусин Н.П., Демина О.А., Мешечков А.И., Турьян И.Я. // *Электрохимия.* 1985. Т. 21. № 2. С. 1525.
11. Гнусин Н.П., Березина Н.П. // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. № 12. С. 2129.
12. Гнусин Н.П., Мешечков А.И. // *Электрохимия.* 1980. Т. 14. № 4. С. 552.
13. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Бекетова В.П., Меркулова Т.А. // *Там же.* 1977. Т. 4. № 3. С. 1712.

УДК 54-145.2:[541.48+541.64]

## КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

© 2009 г. А. А. Остроушко, М. Ю. Сенников

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, НИИ физики и прикладной математики,  
Екатеринбург

E-mail: alexandre.ostroushko@usu.ru

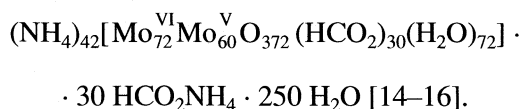
Поступила в редакцию 28.09.2007 г.

Методом измерения фотоиницированной разности потенциалов электродов изучены некоторые кинетические закономерности фотохимических реакций в водных растворах полимерно-солевых систем, содержащих гептамолибдат, додекавольфрамат, метаванадат аммония, а также поливиниловый спирт или поливинилпирролидон. Оценена скорость первоначального накопления восстановленных форм *d*-металла в различных системах. Проанализированы возможные причины возникновения сложных колебательных процессов в изученных системах. Получены сравнительные данные для композиций, содержащих полиоксометаллат, имеющий форму букибола:  $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Mo}_{60}^{\text{V}}\text{O}_{372}(\text{HCOO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot 30 \text{HCOONH}_4 \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что в данной системе при ультрафиолетовом облучении протекает процесс окисления молибдена(V).

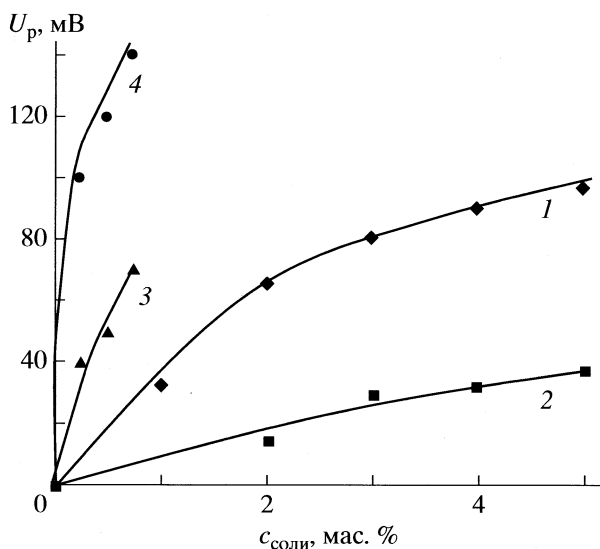
Одно из важнейших физико-химических свойств, определяющих поведение полимерно-солевых композиций, включающих кислородные соли молибдена, вольфрама, ванадия и неионогенные водорастворимые полимеры, – возможность протекания в них обратимых фотохимических реакций частичного восстановления *d*-металла [1–3]. Фотохимические реакции способны оказывать влияние на такие фундаментальные характеристики полимерно-солевых систем как их фазовый состав [4–7]. Они могут быть использованы для создания управляемых каталитических процессов, протекающих в мягких условиях [8, 9]. Эти реакции проявляются в изменении электронных спектров растворов и пленок [6, 10], визуально меняются цвет и интенсивности окраски. Спектрофотометрический анализ временных зависимостей оптической плотности позволил установить колебательный характер вышеназванных процессов в системе гептамолибдат аммония–поливиниловый спирт–вода [1].

Другое характерное для изучаемых систем проявление фотохимических реакций – наличие разности потенциалов между платиновыми электродами, помещенными в освещаемый и защищенный от света раствор [2, 3, 11]. Указанный эффект реализуется за счет различия концентраций восстановленной формы ионов *d*-металла. Проявление этого эффекта в родственных системах, содержащих алкиламмонийные комплексы гептамолибдата и поливольфрамата, обсуждалось в работах [12, 13] в связи с их использованием для процесса фотохимического получения водорода из воды.

В настоящей работе проведено изучение особенностей кинетики фотохимических реакций путем измерения разности потенциалов электродов в водных растворах, содержащих в качестве исходного солевого компонента гептамолибдат, додекавольфрамат или метаванадат аммония, полимерным компонентом служил поливиниловый спирт или поливинилпирролидон. Помимо этого представилось интересным сравнительное изучение процессов в композиции, содержащей водорастворимый полиоксометаллат Mo132:



Такое соединение обладает необычной каркасной структурой типа букибола, образуя в растворе крупные полианионы с большим зарядом, молибден содержится в нем в различных степенях окисления. Размер букиболов составляет ~3 нм, они состоят из слоев координационных кислородных полиэдров молибдена (“луковичное” строение) в степени окисления V и VI, что стабилизирует полученную структуру, имеющую внутренние полости, куда могут входить молекулы низкомолекулярных веществ (вода и др.). Полиоксометаллат, так же как и полианионы молибдена, вольфрама, ванадия с меньшей степенью конденсации [17], способен к образованию молекулярных комплексов [16] с водорастворимыми неионогенными полимерами, свойства комплексов могут существенно отличаться от ранее изученных [10, 18, 19].



**Рис. 1.** Зависимости практически достигаемых значений разности потенциалов платиновых электродов от концентрации солевого компонента в водно-полимерном растворе: 1 – гептамолибдат аммония–поливиниловый спирт, 2 – гептамолибдат аммония–поливинилпирролидон, 3 – додекавольфрадат аммония–поливиниловый спирт, 4 – метаванадат аммония–поливиниловый спирт.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали тетрагидрат гептамолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  квалификации “ч. д. а.”, парадоддекавольфрадат аммония  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , поливиниловый спирт квалификации “х. ч.” (производства Японии, соответствует марке 6/1 [20]), поливинилпирролидон К29-32 с молекулярной массой 58000 (Acros organics). Полимеры предварительно высушивали. Полимерно-солевые растворы в дистиллированной воде готовили путем растворения навесок соли в растворе полимера с концентрацией 10 мас. %. При необходимости для растворения использовали водяную баню. Полиоксометаллат Mo132 был синтезирован [14, 15] в Институте неорганической химии СО РАН.

Для измерения величины разности потенциалов платиновых электродов раствор помещали в специально сконструированную ячейку, состоящую из двух пробирок с платиновыми токоподводами, связанными в электрическую цепь при помощи такого же контакта. Ячейку экранировали от воздействия внешних полей заземленным металлическим экраном с сетчатым окном для облучения. Облучение одной из пробирок проводили ультрафиолетовой лампой НГОК-125W (Венгрия), другая пробирка была защищена от света. Ячейку термостатировали при  $0^\circ\text{C}$ . Для измерения разности потенциалов ( $U_p$ ) при естественно устанавливающейся кислотности растворов [21]

использовали вольтметр В7-38. Спектрофотометрию осуществляли при помощи прибора Helios- $\alpha$  (ThermoSpectronic), ЭПР-спектры снимали на оригинальном спектрометре [11].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате измерений установлено наличие разности потенциалов платиновых электродов в изученных системах: поливиниловый спирт–гептамолибдат аммония–вода [4, 22], поливинилпирролидон гептамолибдат аммония–вода [5], поливиниловый спирт–метаванадат аммония–вода [6], поливинилпирролидон–метаванадат аммония–вода [7], поливинилпирролидон–додекавольфрадат аммония–вода [7]. В последних трех случаях для исследований использовали растворы с более низкой концентрацией солевых компонентов, что определялось их меньшей растворимостью. При достаточно длительных экспериментах величина практически достигаемого значения  $U_p$  изменялась слабо. Эти величины приведены на рис. 1. Используя полученные таким образом данные, по уравнению Нернста рассчитали соотношения активности восстановленной формы  $d$ -металла в защищенном от света и облучаемом растворе, которые приведены в таблице. Зависимости величины  $U_p$  от времени облучения ( $\tau$ ) на участках, где не проявлялся колебательный характер фотохимических реакций, линеаризовались в полулогарифмических координатах:

$$\lg \frac{U_{p_0} - U_{p_\infty}}{U_p - U_{p_\infty}} = F(\tau),$$

где  $U_{p_0}$ ,  $U_{p_\infty}$  и  $U_p$  – начальное, предельно достигаемое и текущее значения фотогальванического потенциала соответственно. Это указывает на возможность формального использования для описания стадии первичного накопления восстановленной формы  $d$ -металла уравнения реакции первого порядка [23], несмотря на сложный в целом характер фотохимических реакций. Используя значения практически достигаемых  $U_p$  (принимая эти значения за  $U_{p_\infty}$ ), мы оценили скорость фотохимической реакции накопления восстановленной формы, для того чтобы сравнить поведение различных систем. На рис. 2а в качестве примера приведена зависимость  $U_p$  от времени. Константы скорости реакций для различных систем, вычисленные в приближении, можно найти в таблице.

Из полученных результатов видно, что скорость первоначального накопления  $d$ -металла в восстановленной форме и величины практически достигаемых значений  $U_p$  связаны с природой как полимерного, так и солевого компонента. В частности, к факторам, определяющим скорость этого процесса и возможность накопления восста-

новленных форм  $d$ -металла, могут относиться разные стерические затруднения [11] для полианионов и макромолекул различного строения. Проявления подобной специфики обнаружены при изучении термодинамики взаимодействий полианионов и макромолекул [24, 25], исследовании распределения полианионов между полимерными цепями и вдоль отдельной цепи [26], которое может быть неоднородным.

При измерении разности потенциалов установлена хорошая корреляция с данными по фотохимическим реакциям, полученными спектрофотометрическим методом [11]. Следует отметить, что метод изучения кинетических особенностей фотохимических реакций, использованный в настоящей работе, является более удобным и экспрессным: измерение характеристик, которые позволяют судить о протекании превращений, можно проводить непрерывно, совмещая измерения с облучением. Использованный метод также позволил зафиксировать наличие указанных выше колебательных процессов в полимерно-солевых системах, наблюдающихся при облучении и после его прекращения (как и в работе [11]).

В ходе исследований мы обратили внимание на следующие факты. В образцах, которые были выдержаны после приготовления в течение длительного времени, например, нескольких месяцев, колебательные процессы чаще всего проявлялись существенно менее значительно (рис. 2а) или носили более упорядоченный характер, чем в свежеприготовленных. При этом одни системы более склонны к таким колебаниям, а другие – менее. Колебания соотношений восстановленной и исходной формы  $d$ -металлов отчетливо проявляются при относительно низких температурах, в частности при  $0^\circ\text{C}$  (данная температура была использована в настоящей работе). На рис. 2б приведен характерный пример неустойчивого поведения системы.

Возникает вопрос, почему в некоторых случаях происходит, казалось бы, хаотическое изменение измеряемой величины фотогальванического потенциала во времени, тогда как в других случаях колебательные процессы носят закономерный характер, описанный в литературе [27]? Для объяснения этих фактов мы предположили, что в растворах происходят фотохимические превращения одновременно нескольких фотоактивных форм соединений  $d$ -металла. К таким сосуществующим в растворах формам могут относиться в различной степени протонированные полианионы [10, 28], а также анионы с различной степенью конденсации. Для ванадия это может быть, например, сочетание тетраванадата и декаванадата [10, 29], для молибдена – гептамолибдата и тетрамолибдата [22, 28]. Исследования системы метаванадат аммония – поливинилпирролидон – вода

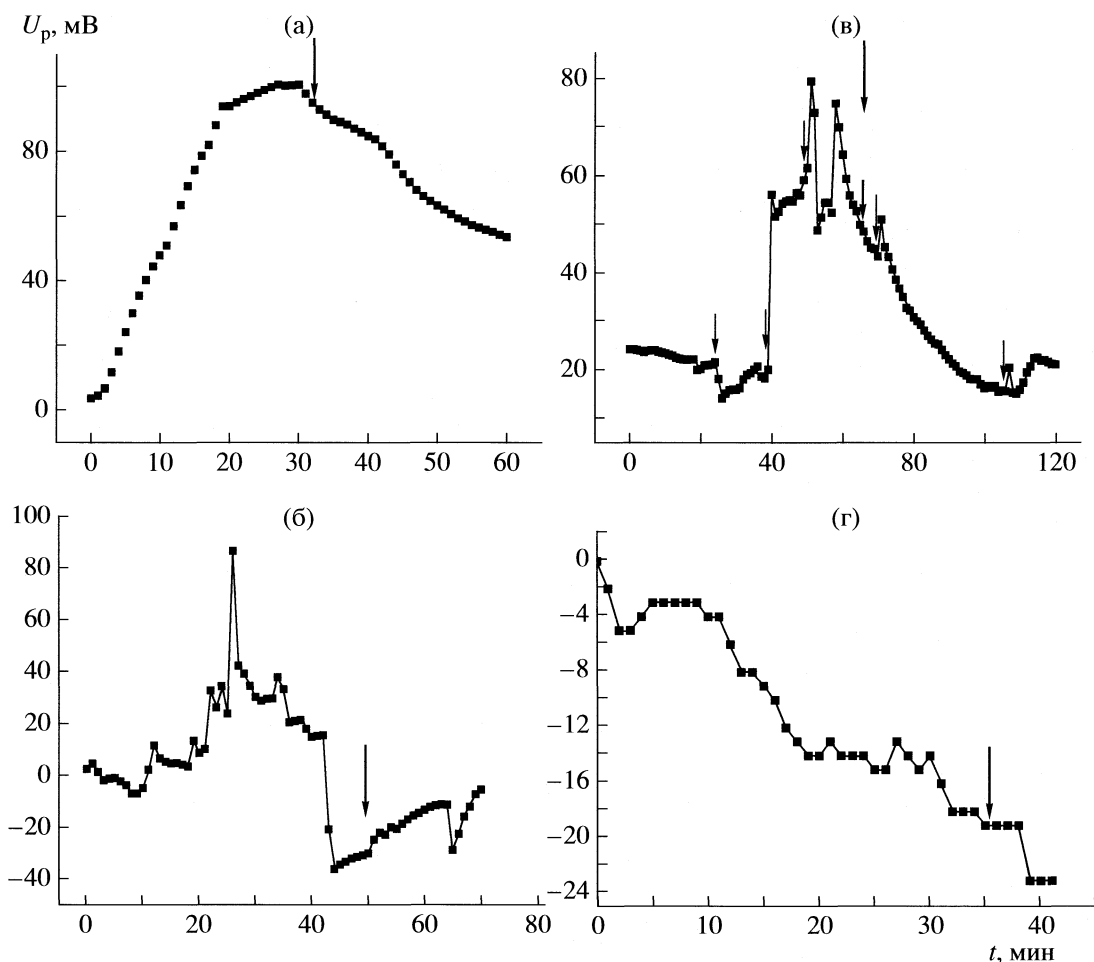
Характеристики фотохимических процессов в полимерно-солевых системах

Система	$c_{\text{соли}}, \%$ мас. %	$\alpha$	$\bar{k}, \text{мин}^{-1}$
Поливиниловый спирт–гептамолибдат аммония–вода	1	4.0	$0.059 \pm 0.007$
	2	16	
	3	30	
	4	46	
	5	62	
Поливинилпирролидон–гептамолибдат аммония–вода	2	1.8	$0.088 \pm 0.008$
	3	3.4	
	4	3.7	
	5	4.6	
Поливиниловый спирт–метаванадат аммония–вода	0.25	70	$0.038 \pm 0.005$
	0.5	165	
	0.75	385	
Поливинилпирролидон–додекавольфрамат аммония–вода	0.25	5.5	$0.016 \pm 0.003$
	0.5	8.4	
	0.75	20	
Поливиниловый спирт–Mo132–вода	0.015	2	0.023

Примечание. Для последней системы приведены данные для начального этапа процесса окисления Mo132 (концентрация поливинилового спирта 10 мас. %);  $\alpha$  – отношение активностей восстановленной формы  $d$ -металла в облучаемом и защищенном растворе,  $\bar{k}$  – средняя константа скорости накопления восстановленной формы  $d$ -металла.

показали ее большую склонность к протеканию указанных колебаний, что делает затруднительной оценку кинетики накопления восстановленной формы  $d$ -металла при относительно невысоких достигаемых значениях  $U_p$  в этой системе. Период колебаний в реакциях для каждой формы может быть различным, что и дает сложную картину изменения разности потенциалов электродов.

Указанная выше стабилизация процесса накопления восстановленных ионов  $d$ -металла после выдержки образцов может быть связана, вероятно, с постепенным переходом полианионов в равновесную форму, отвечающую данным условиям. Следует подчеркнуть также, что лабильность полимерно-солевых систем проявляется в том, что даже незначительные изменения температуры (охлаждение на 2–3 К) часто способны вывести их из состояния, в котором протекают квазистационарные процессы (рис. 2в). При этом наблюдаются скачки значения  $U_p$ , а характер отклика системы зависит, по-видимому, от того, в каком месте колебательного цикла она находится. По той же причине направление изменения  $U_p$  для предварительно облученных растворов может быть в ходе эксперимента различным.



**Рис. 2.** Временные зависимости фотогальванического потенциала для растворов гептамолибдат аммония (5 мас. %) – поливиниловый спирт (а), гептамолибдат аммония (1 мас. %) – поливиниловый спирт (свежеприготовленный раствор, б), додекавольфрамат аммония (0.5 мас. %) – поливинилпирролидон (в), Мо132 (0.015 мас. %) – поливиниловый спирт (г). Жирной стрелкой обозначен момент прекращения облучения, тонкими стрелками – температурное воздействие.

Композиция с полиоксометаллатом Мо132 вела себя отличным образом по сравнению с образцами, содержащими молибден, вольфрам, ванадий, с меньшей степенью конденсации полианионов. На рис. 2г приведены временные зависимости  $U_p$  от времени для водного раствора Мо132 с поливиниловым спиртом. Видно, что направление изменения значений  $U_p$  в данном случае имеет в целом противоположный знак. Это может свидетельствовать о процессе окисления имеющегося молибдена(V) при ультрафиолетовом облучении. Скорость процесса окисления Мо132 сравнима с процессами фотохимического восстановления более простых форм полиоксометаллатов (таблица). Нельзя исключить, что окислительный процесс приводит к деструкции полианиона, имеющего форму букибола, так как указанная структура стабилизируется за счет заданного соотношения молибдена(V) и молибдена(VI).

Разбавленные водные растворы Мо132 с поливиниловым спиртом приобретали при выдержке в течение 2 суток на свету с доступом воздуха синюю окраску вместо первоначальной коричневой. Соответствующие изменения фиксируются и в спектрах поглощения в ультрафиолетовой и видимой области. Это подтверждает возможность деструкции полианиона Мо132 в растворе, так как синяя окраска характерна для соединений молибдена(V) с более низкими степенями конденсации [10]. Затем происходило обесцвечивание раствора, свидетельствующее об окислении молибдена до шестивалентного состояния [10].

Авторы благодарят В.П. Федина за предоставленный образец полиоксометаллата Мо132, А.В. Клименко – за участие в проведении измерений фотоиницированной разности потенциалов, М.О. Тонкушину, А.Я. Голуба – за помощь в проведении спектрофотометрического анализа.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00362).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Герасимова Е.Л.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 3. С. 483.
2. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Артемов М.Ю. и др.* // Физико-химические процессы в неорганических материалах: Доклады IX междунар. конф., посв. 50-летию Кемеровского государственного университета, 22–25 сентября 2004. Т. 1. Кемерово: Кузбассвузиздат, 2004. С. 422–425.
3. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Герасимова Е.Л. и др.* // Матер. Рос. научно-практ. конф. “Полифункциональные химические материалы и технологии”. 21–22 октября 2004, Томск. Томск: Томский гос. ун-т, 2004. С. 57–58.
4. *Остроушко А.А., Вилкова Н.В.* // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 8. С. 1374.
5. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю.* // Там же. 2003. Т. 48. № 4. С. 655.
6. *Остроушко А.А., Решетникова Н.В.* // Там же. 2002. Т. 47. № 11. С. 1896.
7. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Глазырина Ю.А.* // Там же. 2007. Т. 52. № 2. С. 125.
8. *Меньшиков С.Ю., Сенников М.Ю., Романова Ю.В. и др.* // Журн. орган. химии. 2004. Т. 40. № 6. С. 830.
9. *Остроушко А.А., Рогачевских О.С., Сенников М.Ю.* // Матер. Всеросс. заочн. конф. “Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях”. Вып. 6. Тверь, 17 мая 2004. С. 20–21.
10. *Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 6. С. 923.
11. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Сычева Н.С.* // Там же. 2005. Т. 50. № 7. С. 1138.
12. *Yamase T., Ikawa T.* // Inorg. Chim. Acta. 1979. V. 37. P. L529.
13. *Yamase T.* // Ibid. 1982. V. 64. P. L155.
14. *Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 24. S. 3360.
15. *Müller A., Fedin V.P., Kuhlmann C. et al.* // Chem. Commun. 1999. P. 927.
16. *Остроушко А.А., Федин В.П., Сенников М.Ю. и др.* // Термодинамика и материаловедение: Тез. докл. VI Семинара СО РАН – УрО РАН. Екатеринбург, 17–19 октября 2006 г. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. С. 127.
17. *Поп М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты. Новосибирск: Наука, 1990. 232 с.
18. *Остроушко А.А., Вилкова Н.В., Могильников Ю.В.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 1. С. 3.
19. *Остроушко А.А., Вилкова Н.В., Попов К.А.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 4. С. 712.
20. *Спирт поливиниловый / ГОСТ 10779–78.* М.: Гос. комитет стандартов СССР, 1978. 14 с.
21. *Остроушко А.А., Могильников Ю.В., Попов К.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 8. С. 1402.
22. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Глазырина Ю.А.* // Там же. 2005. Т. 50. № 2. С. 322.
23. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.
24. *Сафронов А.П., Зырянова А.Н., Габдрафикова Ю.М., Остроушко А.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 2003. Т. 45А. № 10. С. 1740.
25. *Сенников М.Ю., Остроушко А.А., Сафронов А.П.* // Тез. докл. Всеросс. конф. “Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004” и семинара СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”. 25–28 октября 2004. Екатеринбург. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. С. 361.
26. *Остроушко А.А., Зубарев А.Ю., Бублик И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 7. С. 1123.
27. *Жаботинский А.М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 179 с.
28. *Мохосов М.В., Шевцова Н.А.* Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятск. книжн. изд-во, 1977. 168 с.
29. *Химия пентавалентного ванадия в водных растворах / Отв. редактор Г.П. Швейкин / Тр. Ин-та химии УНЦ АН СССР. Вып. 24.* Свердловск: АН СССР, Уральский научный центр, 1971. 191 с.

УДК 541.572.52

## ИОННО-ПАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЫ ИОДА С ИНЕРТНЫМИ ГАЗАМИ

© 2009 г. М. Е. Акоюн, С. С. Лукашов, С. А. Порецкий, А. М. Правилон

Научно-исследовательский институт им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета

E-mail: pravilov@photonics.phys.spbu.ru

Поступила в редакцию 08.10.2007 г.

Приведен анализ спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции, измеренных в смесях  $I_2 + Rg$ ,  $Rg = He, Ar, Xe$ ,  $p_{Rg} = 2-20$  Торр при комнатной температуре с использованием метода двойного оптического резонанса в спектральной области, соответствующей заселению уровней  $I_2(f0_g^+, v_f = 8,9)$ , и около нее. Обсуждены также экспериментальные данные и их интерпретация, в соответствии с которой, все спектры можно объяснить не оптическим заселением, люминесценцией и преддиссоциацией комплексов  $RgI_2$  в ионно-парном (ИП) состоянии, а процессами переноса энергии в промежуточном  $I_2(B0_u^+)$  и конечном  $I_2(f0_g^+)$  состояниях свободной молекулы иода. Показано, что для объяснения всех этих данных необходимо привлечь прямое оптическое заселение комплексов  $RgI_2$ (ИП).

Ван-дер-ваальсовские (ВДВ) комплексы, состоящие из молекул в валентных состояниях галогенов  $NaI_2(X0_g^+, B0_u^+)$  и атомов инертных газов  $Rg$ , привлекают внимание с момента их открытия в конце 70-х годов прошлого века [1], как объект для исследования структуры и динамики слабосвязанных систем [2–5]. Вплоть до начала 2005 г. в литературе были описаны только два примера наблюдения ВДВ-комплексов с молекулами галогенов в других состояниях, а именно, комплексов иода в ионно-парных (ИП) состояниях  $RgI_2$  (ИП) при однофотонном ( $\lambda = 193$  нм) возбуждении [6], а также  $NeICl(E0^+, \beta 1, D'2)$  при двухфотонном лазерном возбуждении [7, 8]. Все эти исследования были выполнены при использовании молекулярных пучков и при охлаждении смесей до нескольких К.

В 2005 г. мы привели первые спектральные доказательства образования комплексов  $RgI_2$ (ИП),  $Rg = He, Ar, Xe$ , при использовании двухфотонного лазерного возбуждения смесей  $I_2 + Rg$  в окрестности уровней  $I_2(f0_g^+, v_f = 8$  и  $9)$  (второй ярус ИП-состояний) в газовой фазе и при комнатной температуре [9]. Мы обнаружили, что спектры возбуждения  $I_2(f, v_f, J_f \leftarrow B, v_B, J_B)$  выглядят как квазиконтинуумы с наложенными на них полосами на длинах волн, соответствующих переходам в свободной молекуле иода. Мы предположили, что спектры люминесценции при возбуждении указанных смесей в квазиконтинуумах могут быть отнесены к комплексам  $RgI_2$ (ИП), образующимся в прямых оптических переходах или в неа-

батических переходах из комплексов  $RgI_2(f)$ , а также к свободным молекулам  $I_2(f, F0_u^+)$ , образующимся в результате колебательной преддиссоциации комплексов. Позже мы обнаружили образование  $RgI_2$ (ИП) в оптических переходах через ВДВ-комплексы валентных состояний  $RgI_2$ , сходящихся к третьему пределу диссоциации ( $I(^2P_{1/2}) + I(^2P_{1/2})$ ) при трехфотонном ( $532.24 + 1024.48 + 532.24$  нм) лазерном возбуждении смесей  $Rg + I_2$ ,  $Rg = He - Xe$  в широкой области давлений ( $2.7-100$  Торр) и при комнатной температуре [10, 11].

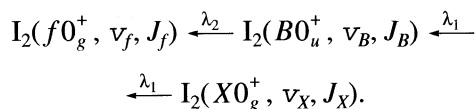
В начале 2007 г. Ридли и др. [12] предложили альтернативное объяснение экспериментальных данных, приведенных в нашей работе [9]. Они утверждают, что квазиконтинуум в спектре возбуждения является следствием столкновительных процессов в промежуточном состоянии  $I_2(B0_u^+)$ . Авторы [12] также полагают, что спектры люминесценции, приведенные в [9] и отнесенные к люминесценции комплексов и (или) свободных молекул иода, образующихся при их электронной и колебательной преддиссоциации, в действительности, являются спектрами излучения ионно-парных состояний свободной молекулы иода, заселяемых столкновительно из оптически заселяемого состояния.

Появление работы [12] заставило нас еще раз детально проанализировать ее результаты и полученные нами данные. Мы однозначно показали, что ни спектры возбуждения, ни спектры люминесценции, измеренные в обеих работах, не могут быть описаны в рамках конкуренции спонтанных

и столкновительных процессов в промежуточном (*B*) и (или) конечном (*f*) состояниях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для заселения выбранных ровибронных уровней состояния *f*, а также комплексов RgI<sub>2</sub>(ИФП) использовали технику двойного оптического резонанса:



Для возбуждения промежуточного состояния *B* и соответствующих комплексов мы использовали вторую гармонику излучения Nd : YAG-лазера ЛТИ-401,  $\lambda_1 = 532.24$  нм с полушириной  $\approx 2$  см<sup>-1</sup>. Для накачки I<sub>2</sub>(*f*,  $\nu_f$ , *J<sub>f</sub>*) и комплексов использовали вторую гармонику ( $\lambda_2 = 344\text{--}345.6$  нм) лазера ЛЖИ-501, работающего на красителе Pyridine-1. Согласно паспорту лазера, ширина линии излучения в этой области составляет 0.2 см<sup>-1</sup>.

Полуширина полос в спектре возбуждения свободных молекул иода в наших экспериментах была  $\sim 0.1$  нм, т.е.  $\approx 8$  см<sup>-1</sup> [9]. Это является следствием конструктивных особенностей нашего лазера, в резонатор которого введен интерферометр Фабри–Перо (ИФП) с плоскими зеркалами и базой  $d = 1.03 \pm 0.01$  мм, работающий в области спектра 550–680 нм. Длина волны излучения лазера жестко задается длиной волны максимумов пропускания ИФП, которые находятся на

$$\lambda_m = 2nd \cos \theta / m,$$

*n* – коэффициент преломления воздуха, *m* – порядок интерференции,  $\theta$  – угол между плоскостью ИФП и лазерным пучком. Интервал свободной дисперсии ИФП равен

$$\Delta \lambda = \lambda^2 / 2nd \cos \theta \approx 0.23 \text{ нм}$$

для  $\lambda = 2\lambda_2 \approx 680$  нм ( $\Delta \lambda / 2 = 0.115$  нм после удвоения частоты) и  $\cos \theta \approx 1$  [13].

Плавную подстройку длины волны излучения мы осуществляли путем небольшого изменения угла  $\theta$  при повороте ИФП вокруг оси, перпендикулярной оси поворота диспергирующей призмы лазера. Поворотом призмы мы имели возможность совместить максимум контура полосы усиления лазера  $2\lambda_2^{\max}$  с одним из максимумов пропускания ИФП (рис. 1). При этом генерация осуществляется только на одной длине волны, соответствующей данному максимуму. При повороте призмы с помощью шагового двигателя и неизменном положении ИФП длина волны излучения лазера меняется с шагом 0.115 нм, что и определяет разрешение в спектре возбуждения, приведенном в [9]. При ручной перестройке ИФП

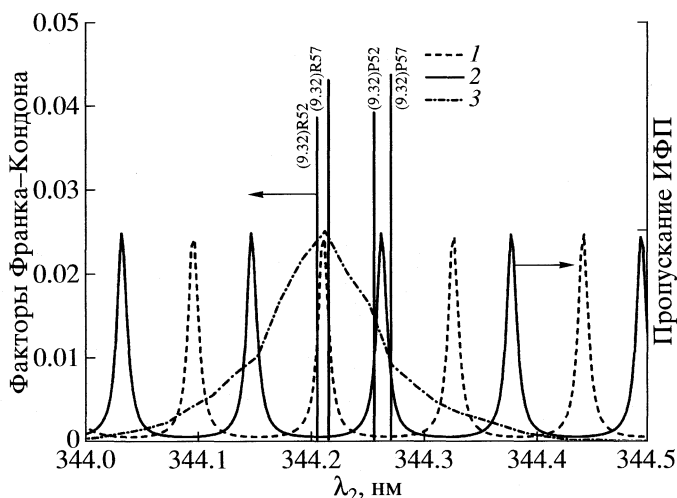
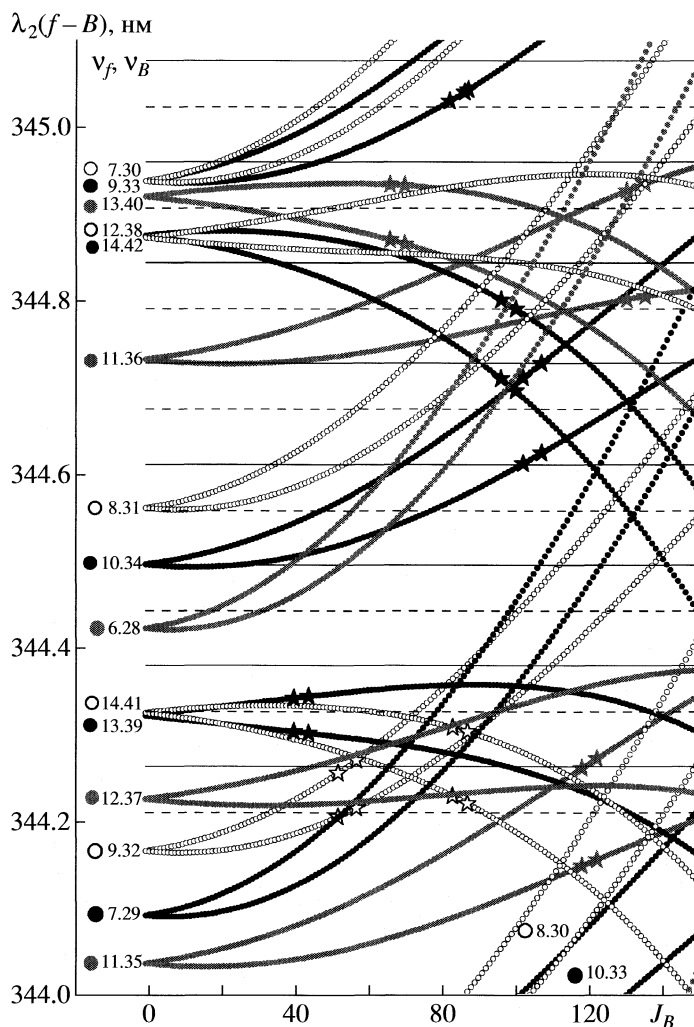


Рис. 1. Спектры пропускания при двух положениях ИФП, соответствующих настройке на R- (1) и P- (2) дублеты переходов *f*, 9,  $J_f = J_B \pm 1 \leftarrow B$ , 32,  $J_B = 53.56$  и контур усиления лазера (3).

и неизменном положении призмы мы имели возможность получать спектр возбуждения с разрешением, определяемым шириной аппаратной функции ИФП ( $\sim 0.01$  нм).

Мы юстировали положение  $\lambda_m$  и  $\lambda_2^{\max}$  перед каждой серией измерений, чтобы достигнуть максимума интенсивности люминесценции с ровибронных уровней *f*,  $9 \approx 55$ . В этом случае положения  $\lambda_m$  и  $\lambda_2^{\max}$  совпадают и соответствуют дублетам R- или P-перехода *f*, 9,  $J_f = J_B \pm 1 \leftarrow B$ , 32,  $J_B = 52, 57$  (рис. 1). Длины волн, соответствующие положению максимумов пропускания ИФП посередине между линиями дублетов P или R, помечены на рис. 2 сплошными и пунктирными линиями соответственно. Мы можем определить, на какие дублеты мы настроились, измеряя спектры возбуждения в чистых парах иода и сравнивая относительные интенсивности люминесценции на  $\lambda_2 \approx 344.21$  и  $\lambda_2 \approx 344.67$  нм, соответствующих возбуждению *f*, 9,  $\approx 55$  и *f*, 10,  $\approx 105$  (рис. 2). При настройке  $\lambda_m$  и  $\lambda_2^{\max}$  на дублеты P мы должны наблюдать полосу в спектре возбуждения, соответствующую уровням *f*, 10,  $\nu_f = 101, 106$  (сплошная линия пересекается со звездочками, соответствующими  $J_B \approx 105$ , точнее переходу *f*, 10,  $J_f = J_B - 1 \leftarrow B$ , 34,  $J_B = 102, 107$ ). В противном случае интенсивность люминесценции на этой длине волны возбуждения должна быть ничтожно мала. Эксперименты, результаты которых мы не приводим здесь из-за недостатка места, полностью подтвердили этот тезис. Мы всегда сохраняли неизменной юстировку ИФП во время проведения серии



**Рис. 2.** Длины волн всех возможных переходов  $f, v_f, J_f \leftarrow B, v_B, J_B$  из оптически и столкновительно заселяемых уровней  $B, v_B = 29-42, J_B = 0-150$  в спектральном диапазоне  $\lambda_2 = 344-345.1$  нм как функция  $J_B$ . Указаны колебательные квантовые числа состояний  $B$  и  $X$ ; пунктирные и сплошные линии – длины волн  $\lambda_2^{\max}$ , использованные в работе [9].

Ровибронные уровни промежуточного состояния  $B$ , с которых возможен переход  $f, v_f, J_f \leftarrow B, v_B, J_B$  в отсутствие вращательной или колебательно-вращательной релаксации в состоянии  $B$  (исходные уровни), отмечены звездочками. Для расчетов использованы кривые РКР и спектроскопические константы из работ, ссылки на которые приведены в [14, 15].

измерений спектров возбуждения и люминесценции.

Очень важно, что мы использовали сфокусированное лазерное излучение со средней мощностью  $>10^3$  МВт/см<sup>2</sup> ( $\lambda_1$ ) и  $>10$  МВт/см<sup>2</sup> ( $\lambda_2$ ) много большей, чем в работе [12].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Анализ спектров возбуждения, приведенных в работе [9]

Большое количество ровибронных уровней состояния  $B, v_B = 32-36, 40-42$ , заселяется в переходе  $B, v_B, J_B \leftarrow X, v_X, J_X$  при  $\lambda_1 = 532.24$  нм,  $v_1 =$

$= 18788.39$  см<sup>-1</sup>, если  $\Delta v_1 = 2$  см<sup>-1</sup> [16]. В смеси  $I_2 + Xe, p_{Xe} = 10$  Торр, относительная интенсивность квазиконтинуума составляет  $\sim 20\%$  от интенсивности полос, соответствующих возбуждению свободных молекул иода [9]. Авторы работы [12] полагают, что квазиконтинуум в спектре возбуждения вызван переходами с уровней, заселяемых за счет колебательно-вращательной релаксации в промежуточном состоянии  $B$ .

Проанализируем эту вопрос детально. Все ровибронные уровни состояния  $f$ , которые могут быть заселены во всех мыслимых переходах  $f, v_f, J_f \leftarrow B, v_B, J_B$  из оптически и столкновительно заселяемых уровней  $B, v_B = 29-42, J_B = 0-150$  в

спектральной области  $\lambda_2 = 344.0\text{--}345.1$  нм приведены на рис. 2. Уровни состояния  $B$ , которые оптически заселяются  $\lambda_1 = 532.24$  нм, т.е. в отсутствие релаксации, помечены звездочками. Переходы  $f, \nu_f, J_f \leftarrow B, \nu_B, J_B$  с других ровибронных уровней промежуточного состояния могут иметь место только, если они заселяются в процессах колебательной, вращательной или колебательно-вращательной релаксации.

Мы использовали данные о константах и сечениях релаксации, приведенные в [17], чтобы оценить заселенности интересующих нас уровней  $B, \nu_B = 28\text{--}42, J_B = 0\text{--}150$ . Относительные заселенности рассчитывались по формуле

$$[fin]/[par] = k_{par \rightarrow fin}[Rg]\Delta t, \quad (1)$$

а затем суммарная заселенность всех уровней, включая исходный, нормировалась на 1. Здесь  $par$  и  $fin$  – начальные (parent), т.е. оптически заселенные, и конечные уровни соответственно,  $k_{par \rightarrow fin}$  – константы скорости релаксационных процессов  $par \rightarrow fin$  [17],  $\Delta t$  – интервал времени, в котором этот процесс осуществляется. Постулируем для дальнейшего анализа, что  $\Delta t = 10$  нс, т.е. длительности лазерного импульса. К сожалению, константы скорости вращательной релаксации были измерены в интервале  $\Delta J = \pm 30$  [17]. Мы экстраполировали их вплоть до  $\Delta J = +65$  для  $Rg = Xe$ , поскольку этот случай наиболее интересен для нас.

При расчете заселенностей ровибронных уровней вследствие вращательной релаксации, имеющей большие интегральные (для заселения всех вращательных уровней) константы скорости:  $\approx 2.7 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с (Xe) –  $5.2 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с (He), [17] мы учитывали двойные и тройные столкновения [18]:

$$P_i = (Z\Delta t)^i/i! \exp(-Z\Delta t), \quad i = 0, 1, 2 \dots \infty. \quad (2)$$

Здесь  $P_i$  – вероятность того, что за время  $\Delta t$  произойдет  $i$  столкновений,  $Z = 4.6 \times 10^{16} k_{par \rightarrow fin} P_{Rg}$  (единицы давления – Торр);  $P_i = 0.18, 0.31, 0.27, 0.15$  для  $i = 0, 1, 2, 3, Rg = He$ ;  $0.41, 0.37, 0.16, 0.05, i = 0, 1, 2, 3, Rg = Xe$ , для констант скорости релаксации, приведенных в обзоре [17].

Анализ данных [17] показал, что относительная заселенность вращательных уровней при колебательно-вращательной релаксации ( $\Delta v = -1$ ) может быть оценена как произведение заселенностей соответствующих уровней при колебательной и вращательной релаксации. Мы учли этот факт при оценке заселенности интересующих нас уровней. Константы скорости вращательной релаксации значительно выше, чем константы скорости колебательной и колебательно-вращательной релаксации ( $\approx 0.8 \times 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с [17]), и вращательные уровни оптически заселяемых колебательных уровней, а именно,  $\nu_B = 32\text{--}36$  и  $40\text{--}42$  (см. рис. 2 и [16]) должны иметь много боль-

шую заселенность для одинаковых  $\Delta J_B$ , чем у уровней  $\nu_B < 32, = 37\text{--}38$  и  $> 42$ . Относительная заселенность уровней  $J_{fin} > J_{par} + 50$  меньше  $4 \times 10^{-3}$  для  $Rg = Xe$ .

Можно полагать поэтому, что в спектре возбуждения свободной молекулы иода в смеси  $I_2 + Rg$  даже, если  $p_{Rg} = 10$  Торр, есть “окна прозрачности”. В частности, уровни  $\nu_B = 32, J_B > 120, \nu_B = 39, J_B > 100$  и  $\nu_B = 34, J_B < 55$  имеют ничтожно малую заселенность (см. ниже), так что спектральная область  $344.45\text{--}344.55$  нм прозрачна для оптических переходов  $f, \nu_f, J_f \leftarrow_{\lambda_2} B, \nu_B, J_B$  свободной молекулы иода. Мы, однако, обнаружили в этой спектральной области интенсивный квазиконтинуум.

Проанализируем, какие ровибронные уровни состояния  $f$  свободной молекулы иода могут быть заселены при  $\lambda_2^{\max} \approx 344.2, 344.4, 344.6$  и  $344.9$  нм, использованных в нашей работе [9] и оценим их заселенность относительно заселенности уровней  $f, 9 \approx 55$ . Для того, чтобы сделать это, мы использовали данные по относительной заселенности исходных уровней  $\nu_B = 32\text{--}36, 40\text{--}42; J_B$  [16], уровней, заселенных вследствие вращательной релаксации (для исходных уровней) или колебательно-вращательной релаксации, а также коэффициенты Эйнштейна переходов  $f, \nu_f, J_f \leftarrow_{\lambda_2} B, \nu_B, J_B$ .

$\lambda_2^{\max} = 344.211$  нм, *R-ветвь*. Здесь имеют место оптические переходы из исходных уровней  $\nu_B = 32, J_B = 52, 57$  в  $\nu_f = 9, J_f = J_B + 1$  (*R-ветвь*). Относительные концентрации других, заселяемых вследствие релаксации в состоянии  $B$ , уровней  $\sim 2 \times 10^{-2}$  ( $\nu_f = 7, J_f \approx 52, 67$ ),  $1 \times 10^{-2}$  ( $\nu_f = 9, J_f \approx 34$ ),  $1 \times 10^{-4}$  ( $\nu_f = 10, J_f \approx 147$ ),  $2 \times 10^{-5}$  ( $\nu_f = 11, J_f \approx 100$ ),  $5 \times 10^{-4}$  ( $\nu_f = 14, J_f \approx 91$ ) и меньше, чем  $10^{-5}$  (другие уровни). В спектре люминесценции при возбуждении на этой длине волны наблюдаются только уровни  $\nu_f = 9, J_f = J_B + 1$  ( $J_B \approx 55$ ) (см. ниже).

$\lambda_2^{\max} = 344.442$  нм, *R-ветвь*. Переходы с уровней  $\nu_B = 32; J_B \approx 101, 124$  в  $\nu_f = 9, J_f = J_B + 1$  должны быть наиболее сильными на этой длине волны, однако заселенность верхних уровней не превышает  $2 \times 10^{-2}$  и  $8 \times 10^{-4}$  соответственно. Относительная концентрация других заселяемых вследствие колебательно-вращательной релаксации в состоянии  $B$  уровней составляет  $\sim 2 \times 10^{-4}$  ( $\nu_f = 7, J_f \approx 98$ ),  $2 \times 10^{-5}$  ( $\nu_f = 14, J_f \approx 150$ ) и меньше, чем  $10^{-5}$  (другие уровни).

$\lambda_2^{\max} = 344.675$  нм, *R-ветвь*. Переход  $f, \nu_f = 10, J_f \leftarrow_{\lambda_2} B, \nu_B = 34, J_B \approx 126$  должен быть наиболее интенсивным, и относительная заселенность уровней состояния  $f$  порядка  $1 \times 10^{-3}$ . Относитель-

ные заселенности других ровибронных уровней очень малы,  $\approx 9 \times 10^{-5}$  ( $v_f = 6, J_f \approx 79$ ),  $4 \times 10^{-5}$  ( $v_f = 6, J_f \approx 93$ ),  $1 \times 10^{-4}$  ( $v_f = 8, J_f \approx 50$ ),  $4 \times 10^{-4}$  ( $v_f = 8, J_f \approx 76$ ),  $8 \times 10^{-5}$  ( $v_f = 9, J_f \approx 145$ ),  $3 \times 10^{-4}$  ( $v_f = 10, J_f \approx 90$ ),  $4 \times 10^{-4}$  ( $v_f = 13, J_f \approx 148$ ),  $9 \times 10^{-5}$  ( $v_f = 14, J_f \approx 10^5$ ),  $3 \times 10^{-5}$  ( $v_f = 14, J_f \approx 132$ ) и меньше, чем  $10^{-5}$  (другие уровни).

$\lambda_2^{\max} = 344.906$  нм, *R-ветвь*. Здесь должны иметь место переходы из исходных ( $v_B = 36, 40$ ) уровней, а именно,  $v_f = 11, J_f = J_B + 1 \leftarrow v_B = 36, J_B \approx 116$  и  $v_f = 13, J_f = J_B + 1 \leftarrow v_B = 40; J_B \approx 30, 110$ , и относительная заселенность соответствующих уровней  $v_f, J_f \approx 3 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-4}$  и  $2 \times 10^{-4}$  соответственно. Другие ровибронные уровни состояния *B* заселяются в медленных процессах колебательно-вращательной релаксации из исходных уровней *B*,  $36, \approx 133$  и *B*,  $40, \approx 67$ , и относительная концентрация уровней состояния *f*  $\approx 1 \times 10^{-4}$  ( $v_f = 8, J_f \approx 128$ ),  $6 \times 10^{-5}$  ( $v_f = 12, J_f \approx 51$ ) и менее  $10^{-5}$  (другие уровни). *Вращательные уровни вибронного уровня  $v_f = 9$  не могут заселяться*. Тем не менее, как это будет показано ниже, люминесценция с уровней *f*,  $9, J_f = 15-40$  является наиболее интенсивной на этой  $\lambda_2^{\max}$ . Видно, что две последние длины волн находятся в "окне прозрачности", поскольку заселенности ровибронных уровней состояния *B* исключительно низки ( $\leq 10^{-3}$ ).

Похожие результаты были получены при анализе возбуждения на  $\lambda_2^{\max} = 344.263, 344.442, 344.675$  и  $344.844$  нм, соответствующих линиям *P*-ветви.

#### Спектры люминесценции в спектральной области $\lambda = 310-350$ нм

Проанализируем спектры люминесценции в переходах  $f, v_f, J_f \rightarrow B, v_B, J_B$ , измеренные в смеси  $I_2 + Rg, p_{Rg} = 10$  Торр, в нашей работе [9], а также не вошедшие в нее, и сравним их с приведенными данными выше.

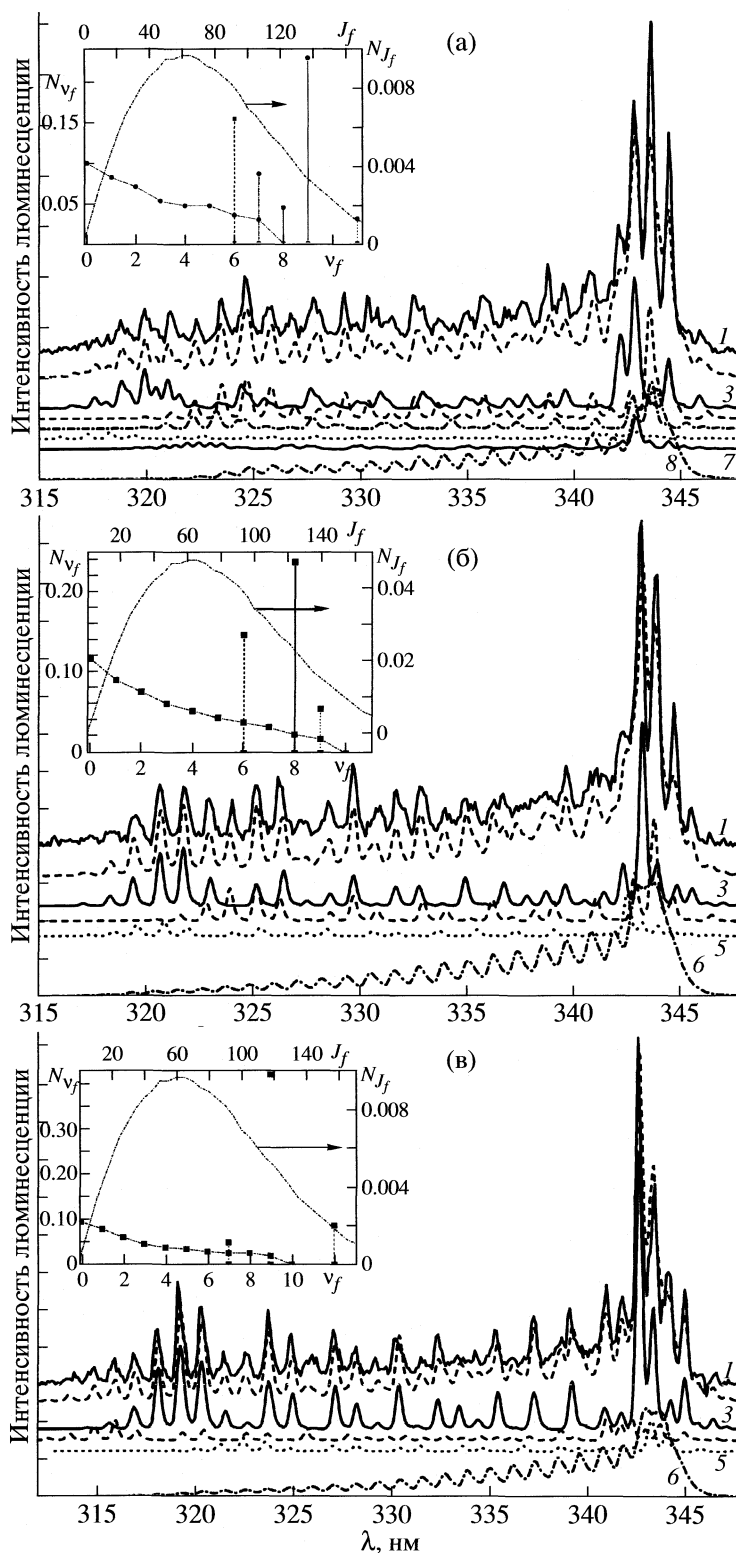
$\lambda_2^{\max} = 344.442$  нм, *Rg = Xe, R-ветвь*. Полосы этого спектра могут быть промоделированы переходами с уровней *f*,  $6, J_f = 15-50, f, 7, J_f \approx 90-130, f, 8, J_f \approx 130-170, f, 9, J_f \approx 100-125$  и *f*,  $11, J_f \approx 100-125$  с относительными заселенностями, указанными на вставке (рис. 3а). Как и в полосах других спектров, вращательное распределение колоколообразное с максимумом примерно в центре указанного выше диапазона  $J_f$  (отметим, что последнее относится ко всем распределениям по вращательным уровням дискретных уровней  $v_f$  при возбуждении на других длинах волн). Согласно данным предыдущего раздела, заселенность уровней *f*,  $6, J_f = 15-50$  должна быть ничтожно мала, что

совершенно не согласуется с экспериментом. Для воспроизведения квазиконтинуума необходимо использовать переходы с уровней с широкими колебательными и вращательными (квазибольцмановскими) заселенностями,  $v_f = 0-7, J_f = 0-170$ , представленными на вставке рис. 3. Отношение интенсивности квазиконтинуума к интенсивности полос  $J_{q-c}/J_{bands} = 0.7$ . Относительная заселенность других уровней, согласно оценкам, сделанным в предыдущем разделе, много меньше, чем приведенные на рис. 3а, а переходы с них не могут описать полос экспериментального спектра. Отметим, что широкое вращательное распределение колебательного квазиконтинуума на этом спектре характерно для всех квазиконтинуумов спектров, представленных на рис. 3.

$\lambda_2^{\max} = 344.675$  нм, *Rg = Xe, R-ветвь*. Полосы этого спектра могут быть промоделированы переходами с уровней *f*,  $6, J_f \approx 65-95, f, 8, J_f \approx 70-90$  и *f*,  $9, J_f \approx 135-155$  с относительными заселенностями, указанными на вставке рис. 3б. Отношение интенсивности квазиконтинуума к интенсивности полос  $J_{q-c}/J_{bands} = 1.3$ . Относительная заселенность уровней, упомянутых в предыдущем разделе, много меньше, чем заселенность уровней *f*,  $6, J_f \approx 65-95, f, 8, J_f \approx 70-90$  и *f*,  $9, J_f \approx 135-145$ , а переходы с них не могут описать ни положения полос, ни их интенсивностей в экспериментальном спектре. Согласно данным предыдущего раздела, переходы с уровней *f*,  $10, J_f \approx 126$  должны быть наиболее интенсивными, однако моделирование показывает, что их интенсивность пренебрежимо мала.

$\lambda_2^{\max} = 344.906$  нм, *Rg = Xe, R-ветвь*. Полосы этого спектра могут быть промоделированы переходами с уровней *f*,  $9, J_f = 15-40$  с небольшой примесью переходов с уровней *f*,  $7, J_f \approx 10-50$  и *f*,  $12, J_f \approx 95-125$  (рис. 3в). Отношение интенсивности квазиконтинуума к интенсивности полос  $J_{q-c}/J_{bands} = 0.8$ . Относительная заселенность уровней, упомянутых в предыдущем разделе, много меньше, чем заселенность уровней *f*,  $9, J_f \approx 15-40, f, 7, J_f \approx 10-50$  и *f*,  $12, J_f \approx 95-125$ , а переходы с них не могут описать ни положения полос, ни их интенсивностей в экспериментальном спектре. Как было показано в предыдущем разделе, вибронный уровень  $v_f = 9$  свободной молекулы *иода* не может быть заселен при  $\lambda_2^{\max} = 344.906$  нм.

$\lambda_2^{\max} = 344.906$  нм, *Rg = He, R-ветвь*. Полосы этого спектра могут быть промоделированы переходами с единственного вибронного уровня *f*,  $9, J_f = 40-65$  (рисунок, к сожалению, мы не можем привести из-за недостатка места). Он, однако, не может быть заселен при  $\lambda_2^{\max} = 344.906$  нм. Относительная интенсивность квазиконтинуума ро-



**Рис. 3.** Спектры люминесценции в спектральной области  $\lambda = 310\text{--}350$  нм, измеренные при возбуждении смеси  $\text{I}_2 + \text{Xe}$  в квазиконтинууме на  $\lambda_2^{\text{max}} = 344.442$  (а), 344.675 (б) и 344.906 нм (в);  $p_{\text{I}_2} = 0.2$  Торр,  $p_{\text{Xe}} = 10$  Торр. Спектральное разрешение 2.5 Å. Приведены также суммарные и парциальные спектры, полученные при моделировании для ровибронных уровней  $v_f, J_f$  указанных на вставках (см. текст); 1 – экспериментальный спектр, 2 – сумма модельных спектров переходов  $f, v_f \rightarrow B, v_B$  (а:  $v_f = 9$  (3), 6 (4), 7 (5), 8 (6) и 11 (7); б:  $v_f = 8$  (3), 6 (4) и 9 (5); в:  $v_f = 9$  (3), 12 (4) и 7 (5)), 8 (а) и 6 (б, в) – квазиконтинуумы. Относительные заселенности колебательных и вращательных уровней, соответствующие дискретным уровням и квазиконтинууму, приведены на вставках; колебательные уровни – левая шкала, вращательные – правая.

вибронных уровней очень велика  $J_{q-c}/J_{\text{bands}} = 2.6$ . Относительная заселенность уровней, упомянутых в предыдущем разделе, много меньше, чем заселенность уровней  $f, 9, J_f \approx 40-65$ , а переходы с них не могут описать ни положения полос, ни их интенсивностей в экспериментальном спектре. (К сожалению, имеется ошибка на рис. 2, 3 работы [9]). Спектры для Rg = He, приведенные в них, в действительности измерены на  $\lambda_2^{\text{max}} = 344.792$  нм.)

$\lambda_2^{\text{max}} = 344.906$  нм, Rg = Ar, R-ветвь. Полосы этого спектра могут быть промоделированы переходами с единственного вибронного уровня  $f, 9, J_f = 40-65$  с примесью переходов с уровней  $f, 6-8, 10; J_f = 30-80$  (рисунок, к сожалению, мы не можем привести из-за недостатка места). В соответствии с данными предыдущего раздела, вибронные уровни  $v_f = 6, 7, 9, 10$  не могут быть заселены при  $\lambda_2^{\text{max}} = 344.906$  нм. Относительная интенсивность квазиконтинуума велика,  $J_{q-c}/J_{\text{bands}} = 1.5$ . Относительная заселенность уровней, упомянутых в предыдущем разделе, много меньше, чем заселенность уровней  $f, 9, J_f \approx 40-65$ , а переходы с них не могут описать ни положения полос, ни их интенсивностей в экспериментальном спектре.

Таким образом, на  $\lambda_2^{\text{max}} = 344.906$  нм при Rg = He, Ar, Xe заселяются разные дискретные вибронные уровни состояния  $f$ , что противоречит данным предыдущего раздела.

#### Анализ данных, приведенных выше и в [12]

Представленный анализ показывает, что интенсивный квазиконтинуум в спектре возбуждения не может быть вызван переходами с уровней состояния  $B$ , заселяемых вследствие релаксации из исходных уровней этого состояния, помеченных звездочками на рис. 2. Ровибронные уровни, из которых имеют место оптические переходы  $f, v_f, J_f \rightarrow B, v_B, J_B$ , не соответствуют уровням, которые гипотетически могли быть бы заселены в оптических переходах из уровней состояния  $B$  в процессах релаксации (см. предыдущий раздел). Относительные интенсивности квазиконтинуумов  $J_{q-c}/J_{\text{bands}} = 0.7-2.6$  на порядки величин превышают те, которые можно было бы ожидать в случае возбуждения свободных молекул  $I_2(B)$ , претерпевших колебательно-вращательную релаксацию.

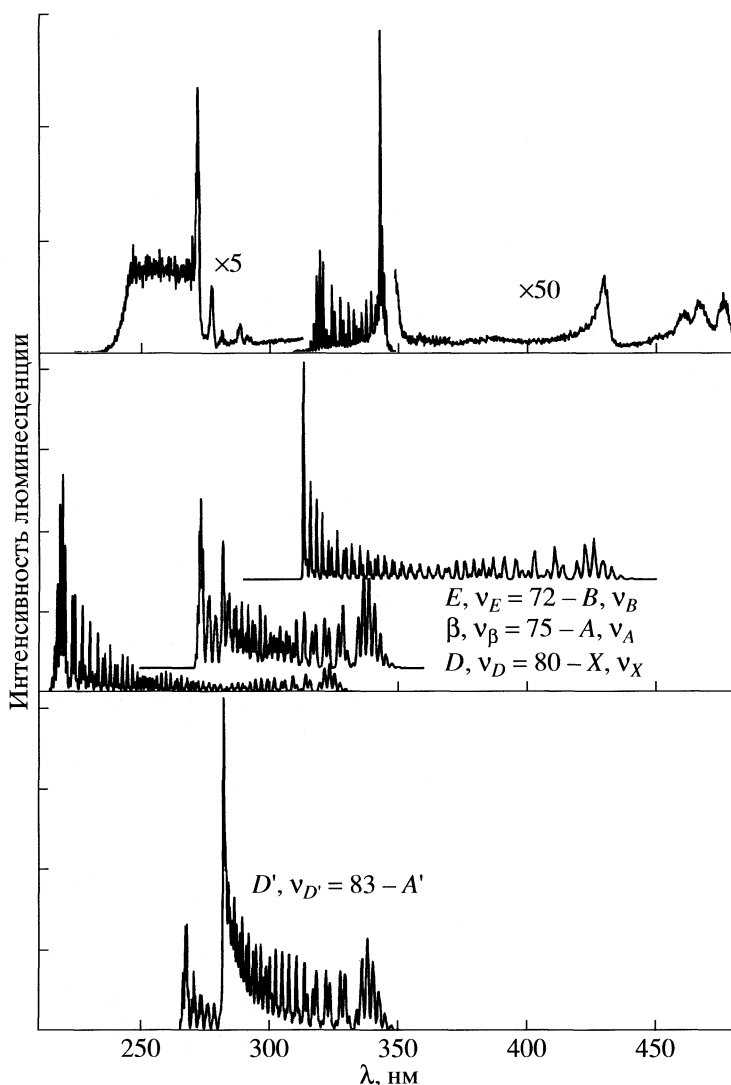
Нами было также обнаружено значительное (в 2.4 раза для He, Ar и в 1.5 раза для Xe) увеличение интегральной интенсивности люминесценции ( $\lambda = 200-500$  нм) при возбуждении уровней  $f, 9, J_f = 53, 58, \lambda_2^{\text{max}} = 344.211$  нм, и повышении давления инертных газов от 0 до 10 Торр (табл. 1 в работе [9]). Авторы [12] полагают, что увеличение интенсивности есть следствие “высокой плотности

ровибронных уровней, заселяемых столкновительно из исходных уровней”. Анализ, проведенный нами с помощью формул (1), (2) и данных обзора [17], показывает, что релаксация действительно приводит к “размыванию” заселенности по ровибронным уровням, так что при  $p_{\text{Rg}} = 10$  Торр на исходных уровнях остается только 24% (He) и 42% (Xe) заселенности, имеющей место в чистых парах иода. Другие ( $J_B \neq 53.58$ ) вращательные уровни исходного вибронного уровня  $v_B = 32$ , за исключением слабозаселенного уровня  $J_B \approx 34$  (относительная заселенность  $1 \times 10^{-2}$ , см. выше), не участвуют в поглощении на  $\lambda_2^{\text{max}} = 344.211$  нм, а колебательные уровни  $v_B \neq 32$  имеют очень низкую заселенность. Поэтому релаксация в пределах состояния  $B$  должна приводить к значительному уменьшению, а не увеличению, как полагают авторы работы [12], интегральной интенсивности люминесценции.

Профиль заселенности вибронных уровней состояния  $f$  не может быть также объяснен ни индуцированными столкновениями процессов  $f, v_f, J_f \xrightarrow{\text{Rg}} F, v_F, J_F$ , ни колебательной релаксацией в пределах состояния  $f$ .

Мы рассчитали скорости радиационного и столкновительного распада уровней состояния  $f$  для  $p_{\text{Xe}} = 10$  Торр, используя константы скорости, измеренные в работе [15], оценили скорость обратного процесса  $F \xrightarrow{\text{Xe}} f$  и сравнили ее со скоростью оптического заселения состояния  $f$ . Мы получили, что отношение скорости индуцированного столкновениями неадиабатического перехода (ИСНП):  $F \xrightarrow{\text{Xe}} f$  к скорости оптического заселения  $f, v_f, J_f \leftarrow B, v_B, J_B$  составляет  $\sim 0.05$ , т.е. много меньше, чем минимальное значение  $J_{q-c}/J_{\text{bands}} = 0.7-2.6$  (см. выше). Следовательно, эти ИСНП не могут объяснить появления квазиконтинуума в спектральной области, где должны иметь место оптические переходы  $f, v_f, J_f \rightarrow B, v_B, J_B$ .

Профиль заселенности, соответствующий квазиконтинуумам, и значения  $J_{q-c}/J_{\text{bands}}$  не могут быть также объяснены и в рамках релаксации в пределах состояния  $f$ . Константы скорости колебательной релаксации в пределах одного ИП-состояния много меньше, чем константы скорости ИСНП. Мы никогда не наблюдали ее проявления на фоне ИСНП, по крайней мере, вплоть до  $p_{\text{Rg}} = 10$  Торр. Как мы показали в работе [11], колебательная релаксация сдвигает заселенность вибронных уровней вниз к нулевому уровню. Для того, чтобы сформировать квазибольцмановскую заселенность и потерять за время жизни состояния  $f$  ( $\tau \approx 13.7$  нс) примерно  $800 \text{ см}^{-1}$  (разность между уровнями  $v_f = 9$  и  $v_f = 0$ ) необходимо давление инертного газа более 150 Торр. В любом случае, одновременное существование высоких дис-



**Рис. 4.** Спектры люминесценции в спектральной области  $\lambda = 225\text{--}500$  нм, измеренные при возбуждении смеси  $\text{I}_2 + \text{Xe}$  на  $\lambda_2 = 344.211$  нм, соответствующей возбуждению уровней  $f, 9, J_f = 53.58$ ;  $p_{\text{I}_2} = 0.2$  Торр,  $p_{\text{Xe}} = 10$  Торр. Спектральное разрешение  $2.5 \text{ \AA}$ . Приведены также модельные спектры переходов  $i, \nu_i, J_i = 55 \rightarrow j, \nu_j, J_j$  для  $\nu_i = 80$  ( $D$ ),  $83$  ( $D'$ ),  $75$  ( $\beta$ ) и  $72$  ( $E$ ), изоэнергетичных с  $\nu_j - 3, J_j = 55$ ;  $j = X$  для состояния  $D, A'$  ( $D'$ ),  $A$  ( $\beta$ ),  $B$  ( $E$ ).

кретных уровней и квазибольцмановского распределения невозможно [11].

Может ли быть объяснен квазиконтинуум в спектральной области  $\lambda = 310\text{--}350$  нм переходами из ровибронных уровней состояний первого яруса ( $D'2_g, \beta 1_g$  и  $\delta 2_u$ ), заселяемых в ИСНП из состояния  $f$ , как это предлагают авторы работы [12]? ИСНП в первом и втором ярусах ИП-состояний молекулы иода были предметом наших детальных исследований (см. [14, 15, 19] и ссылки там). Мы показали, в частности, что неадиабатические переходы из состояний второго яруса в первый имеют очень низкую вероятность [15]. Во всех разрешенных неадиабатических переходах, индуцированных столкновениями с атомами инертных га-

зов, имеют место достаточно узкие распределения колебательных уровней заселяемого электронного состояния, полуширины  $\Delta\nu_{1/2} \approx 2$  (He) – 7 (Xe), с максимумами распределений, находящимися рядом с исходными вибронными уровнями. Последнее обстоятельство позволяет нам рассчитать спектры из состояний первого яруса, если бы они заселялись столкновительно из состояния  $f$  (рис. 4).

Мы использовали для расчетов кривые потенциальной энергии, спектроскопические константы и дипольные моменты переходов, имеющиеся в литературе и измеренные в нашей лаборатории (см. [14, 15, 19, 20] и ссылки там). Функция дипольного момента перехода  $D', \nu_{D'} \rightarrow A', \nu_{A'}$  неизвестна, и мы приняли, что она не зависит от

межъядерного расстояния в интересующем нас интервале. Видно, что по положению полос расчетные спектры отличаются от экспериментальных. В частности, невозможно описать полосу с  $\lambda_{\max} = 431$  нм спектром перехода  $E, \nu_E \rightarrow B, \nu_B$  с любым распределением по  $\nu_E$ . Кроме того, длинноволновые полосы, соответствующие связанно-свободным переходам  $D', \nu_{D'} \rightarrow A', \nu_{A'}$  и  $\beta, \nu_{\beta} \rightarrow A, \nu_A$  совершенно не совпадают с соответствующей полосой экспериментального спектра,  $\lambda_{\max} \approx 344$  нм. Похожие результаты были получены при использовании более широких распределений по конечным состояниям,  $\nu_i = \nu_f \pm 10, i = D', \beta$ .

Мы проанализировали относительные интенсивности спектров на рис. 4 и получили верхний предел констант скорости ИСНП

$$f \xrightarrow{\text{Rg}} E0_g^+, D0_u^+, \quad (3)$$

$k_3 \leq 1 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с для состояний  $E$  и  $D$ . Пренебрежимо малые константы скорости  $k_3$  согласуются с выводами, следующими из моделей, представленных одним из авторов работы [12] (см. [21, 22], а также [14, 15]).

Как мы показали ранее, отношение интенсивности квазиконтинуума к интенсивности переходов с дискретных уровней  $f, \nu_f, J_f, J_{q-c}/J_{\text{bands}} = 0.7-2.6$ . Последнее невозможно даже, если состояния  $f$  и  $D'$  находятся в равновесии (коэффициент Эйнштейна перехода  $D' \rightarrow A'$  наибольший среди всех переходов из состояний первого яруса). Очевидно также, что это равновесие недостижимо при  $p_{\text{Rg}} = 10$  Торр и константах скорости ИСНП, близких к  $k_3 \leq 1 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с.

*При каких условиях можно наблюдать возбуждение комплексов RgI<sub>2</sub>(ИП) в газовой фазе и при комнатной температуре?*

При комнатной температуре и  $p_{\text{Rg}} = 3-10$  Торр концентрация столкновительных пар  $\{\text{Rg} + \text{I}_2(X, \nu_X, J_X)\}$  и  $\{\text{Rg} + \text{I}_2(B, \nu_B, J_B)\}$ , а также комплексов валентных состояний молекулы иода относительно мала [9-11], однако мы наблюдаем возбуждение RgI<sub>2</sub>(ИП) на фоне поглощения из ровибронных уровней промежуточного состояния  $B$ , заселяемых в процессах релаксации. Тому есть несколько причин.

1. Есть окна прозрачности в смеси  $\text{I}_2 + \text{Rg}$  в интервале времени  $\Delta t = 10$  нс, соответствующем длительности лазерного импульса даже при  $p_{\text{Rg}} = 10$  Торр. В них отсутствуют переходы  $f, \nu_f, J_f \xrightarrow{\lambda_2} B, \nu_B, J_B$  со столкновительно заселяемых уровней промежуточного состояния  $B$ .

2. Очень важно также, что при высокой плотности лазерного излучения  $\lambda_1 = 532$  нм время жизни  $\text{I}_2(B, \nu_B)$  уменьшается за счет процессов фотодиссоциации [10, 11]

$$\text{I}_2(0_g^+) \xleftarrow{532 \text{ нм}} \text{I}_2(B, \nu_B), \quad (4)$$

$$\text{I}_2(0_g^+) \rightarrow \text{I}(^2P_{1/2}) + \text{I}(^2P_{1/2}). \quad (5)$$

Если плотность излучения  $N_{\text{hv}}(532)/\tau_p > 2.7 \times 10^{27}$  фотон/(см<sup>2</sup> с) (см. выше), время жизни  $\text{I}_2(B, \nu_B)$  много меньше, чем длительность лазерного импульса  $\Delta t = 10^{-8}$  с. Если сечение поглощения процесса (4) близко к среднему сечению поглощения  $B \leftarrow X, \approx 10^{-18}$  см<sup>2</sup> [10], то скорость фотодиссоциации  $\text{I}_2(B, \nu_B) \geq 2.7 \times 10^{27} \times 10^{-18} = 2.7 \times 10^9$  с<sup>-1</sup>, т.е. в 20 раз больше, чем обратная длительность импульса. Концентрация уровней  $\text{I}_2(B, \nu_B, J_B)$ , заселяемых в процессах релаксации в этой временной шкале, значительно меньше, чем приведенная в экспериментальной части.

3. Важно также, что полуширина спектра излучения нашего неодимового лазера  $\lambda_1$ , довольно велика:  $\approx 2$  см<sup>-1</sup>. Доплеровская полуширина перехода  $B \leftarrow X$  изолированной молекулы иода ( $\approx 2 \times 10^{-2}$  см<sup>-1</sup>) много меньше, так что только малая часть излучения лазера используется в накачке  $B \leftarrow X$ . В случае поглощения столкновительной пары или комплекса используется практически вся полоса излучения лазера вследствие высокой плотности их ровибронных уровней. Плотность излучения в экспериментах, описанных в [9], была в  $\sim 240$  раз больше, чем в [12]. По нашему мнению, это обстоятельство определяет различную относительную интенсивность квазиконтинуумов в указанных работах.

Авторы [12] полагают, что все экспериментальные данные, приведенные в работе [9] могут быть объяснены столкновительным переносом энергии в промежуточном и конечном состояниях.

Приведенный анализ показал, что основные особенности спектров возбуждения и люминесценции, отмеченные в работах [9, 12], не могут быть объяснены индуцированными столкновениями переходами ни в промежуточном ( $B$ ), ни в ИП-состояниях. Для объяснения этих спектроскопических проявлений необходимо привлечь прямое оптическое возбуждение комплексов RgI<sub>2</sub>(ИП), что и было сделано в [9].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Levy V. // Adv. Chem. Phys. 1981. V. 47. P. 323.
2. Janda K.C. // Ibid. 1985. V. 60. P. 201.
3. Rohrbacher A., Williams J., Janda K.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 5263.
4. Rohrbacher A., Halberstadt N., Janda K.C. // Ann. Rev. Phys. Chem. 2000. V. 51. P. 405.
5. Buchachenko A.A., Halberstadt N., Lepetit B. et al. // Int. Rev. Phys. Chem. 2003. V. 22. P. 153.
6. Randall K.L., Donaldson D.J. // Chem. Phys. 1996. V. 211. P. 377.

7. Stephenson T.A., Hong Y., Lester M.I. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 159. P. 549.
8. Stephenson T.A., Hong Y., Lester M.I. // Dynamics of Polyatomic van der Waals Complexes / Ed. by N. Halberstadt and K.C. Janda. N. Y.: Plenum, 1990. P. 493.
9. Akopyan M.E., Novikova I.Yu., Poretsky S.A. et al. // Chem. Phys. 2005. V. 310. P. 287.
10. Akopyan M.E., Buchachenko A.A., Lukashov S.S. et al. // Chem. Phys. Letts. 2006. V. 427. P. 259.
11. Akopyan M.E., Buchachenko A.A., Lukashov S.S. et al. // Chem. Phys. 2007. V. 336. P. 109.
12. Ridley T., Lawley K.P., Donovan R.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 255.
13. Rabek J.F. // Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics. Chichester: Wiley Intersci. Publ., 1982.
14. Tscherbul T.V., Buchachenko A.A., Akopyan M.E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 3201.
15. Akopyan M.E., Novikova I.Yu., Poretsky S.A. et al. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 204 318.
16. Ubachs W., Aben I., Milan J.B. et al. // Chem. Phys. 1993. V. 184. P. 285.
17. Steinfeld J.I. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. P. 445.
18. Landau L.D. and Lifshits E.M. // Statistical Physics. Part I. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995.
19. Akopyan M.E., Buchachenko A.A., Lukashov S.S. et al. // Chem. Phys. Letts. 2007. V. 436. P. 1.
20. Akopyan M.E., Lukashov S.S., Maslennikova Yu.D. et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2007. V. 40. P. 1173.
21. Jewsbury P., Lawley K. // Chem. Phys. 1990. V. 141. P. 225.
22. Lawley K. // Ibid. 1988. V. 127. P. 363.

УДК 541.(64+183.12)

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭРИТРОМИЦИНА С ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ, “НАСТРОЕННЫМИ” НА МОЛЕКУЛУ АНТИБИОТИКА

© 2009 г. О. А. Писарев, Н. М. Ежова, И. С. Гаркушина

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

E-mail: pisarev@imc.macro.ru

Поступила в редакцию 11.09.2007 г.

Радикальной сополимеризацией метакриловой кислоты, метакрилата эритромицина и диметакрилата этиленгликоля в качестве сшивающего агента получены сшитые карбоксильные катиониты, “настроенные” на сорбцию антибактериального антибиотика эритромицина. При изучении сорбции и десорбции эритромицина показано, что настроенные сорбенты обладают выгодными равновесными и кинетическими характеристиками сорбции, а также способны обратимо десорбировать антибиотик.

Молекулярное “настраивание” представляет собой способ получения синтетических полимеров – носителей, в которых имеются специфические центры связывания, обладающие высокой селективностью по отношению к целевой молекуле [1–3]. Синтез настроенных сорбентов включает три стадии (рис. 1). Первая стадия состоит в функционализации мономера путем осуществления межмолекулярного взаимодействия между целевым объектом и мономером (это взаимодействие может быть как нековалентным, так и ковалентным). На второй стадии происходит синтез полимерной сетки, включающей мономер, функциональный мономер и сшивающий агент. Присутствие функционального мономера в полимеризационной смеси предотвращает образование препятствий для осуществления взаимодействия целевого компонента с функциональными группами полимера. Далее целевой объект удаляется из полимерной сетки путем разрушения его взаимодействий с мономером. При этом образуются адсорбционные центры, несущие “отпечаток” целевого объекта и сохраняющие молекулярную память о нем.

Полученные таким образом сорбенты способны высокоспецифично взаимодействовать с целевым объектом в присутствии других молекул. Молекулярно настроенные сорбенты успешно используются в настоящее время для разделения энантиомеров аминокислот [4]. В отечественной литературе описаны полимерные сорбенты на основе сополимера диэтилового эфира винилсульфоновой кислоты и акриловой кислоты с настроенным на сорбцию меди расположением макромолекул. Было осуществлено взаимодействие линейного полимера и сорбируемых ионов в растворе, когда звенья макромолекул имели достаточно подвижность с последующей фиксации

оптимальных для сорбции конформаций путем сшивания комплекса полимера с металлом и удаления целевых ионов из сшитой системы [5, 6]. Вместе с тем, неизвестны работы, в которых были бы исследованы сорбенты, настроенные на молекулы антибиотиков.

Антибиотик эритромицин обладает широким спектром антибактериального действия в сочетании с низкой токсичностью, является исходным сырьем для получения новых антибиотиков, иммуносупрессоров, противоопухолевых соединений [7, 8]. С физико-химической точки зрения, эритромицин представляет собой полигидроксилактон, в котором агликоновая часть (эритронолид) соединена двумя лабильными  $\beta$ -гликозидными связями с сахарами – дезозамином и кладинозой [9]. Эритромицин является органическим основанием с  $pK_a = 8.6$ . Молекулярная масса антибиотика 733 Да. Область химической устойчивости молекулы эритромицина находится в диапазоне значений pH от 3.0 до 10.0.

Существующая экстракционная схема получения антибиотика из культуральной жидкости предполагает использование значительных количеств органических растворителей (бутилацетата) и не позволяет получить антибиотик с достаточным выходом [10–12]. В связи с этим актуально изучение физико-химических и сорбционных свойств сорбентов, селективных по отношению к эритромицину.

Цель настоящей работы – синтез и изучение физико-химических свойств полимерных сорбентов нового типа, настроенных на пространственную структуру антибиотика, а также исследование равновесия, кинетики и обратимости сорбции эритромицина на синтезированных сорбентах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез метакрилата эритромицина.** В трехгорлую круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали 4.4 г (0.006 М) эритромицина основания, растворенного в 50 мл серного эфира. При интенсивном перемешивании к смеси прикапывали 15 мл серного эфира, содержащего 0.52 г (0.006 М) метакриловой кислоты (МАК) так, чтобы температура реакционной смеси, охлаждаемой баней с холодной водой, не превышала 5–6°C. По окончании прикапывания смесь перемешивали до достижения комнатной температуры еще 30 мин, затем полученный метакрилат эритромицина (МЭ) отфильтровывали, промывали серным эфиром, сушили. Выход МЭ составлял 4.4 г (90%).

**Синтез карбоксильных сорбентов, включающих МЭ.** На первом этапе подготовки к осуществлению сополимеризации МЭ с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ) определяли растворимость МЭ. Предварительными экспериментами установили, что подходящим растворителем для введения до 20 мол. % МЭ в мономерную смесь является 45%-ный водный *n*-пропанола, при концентрации мономеров в растворителе, равной 20%. Кроме того, в 45%-ном водном *n*-пропаноле эритромицин сохраняет свою нативную структуру [11].

Полимеризацию проводили в ампулах в токе аргона при комнатной температуре. Окислительно-восстановительную систему персульфат аммония–аскорбиновая кислота 1% использовали в качестве инициатора. За ходом полимеризации следили по экзотермической реакции. По окончании полимеризации осуществляли прогрев образцов сорбентов в течение 1 ч на кипящей водяной бане. Для разрушения МЭ (образование “отпечатка”) и перевода хлорида эритромицина в раствор образцы переносили в стаканы и заливали раствором 1 н. HCl на 10–12 ч. Затем раствор сливали, образцы промывали водой и последовательно обрабатывали 0.5 н. NaOH для удаления непрореагировавших мономеров водой, 0.5 н. HCl, отмывали до нейтральной реакции по метилоранжу, сушили и фракционировали. Для исследования физико-химических и сорбционных свойств использовали фракцию 100–200 мкм.

Синтезированная серия образцов является модификацией сорбента БДМ-12 [13], но отличается от него значительными изменениями в условиях синтеза (растворитель, концентрация мономеров, количество сшивающего агента) и, следовательно, структурной организацией полимерной сетки. Данная серия в дальнейшем именуется БДМ-0 (ненастроенный сорбент, полученный традиционным способом), БДМ-5, БДМ-10, БДМ-20.

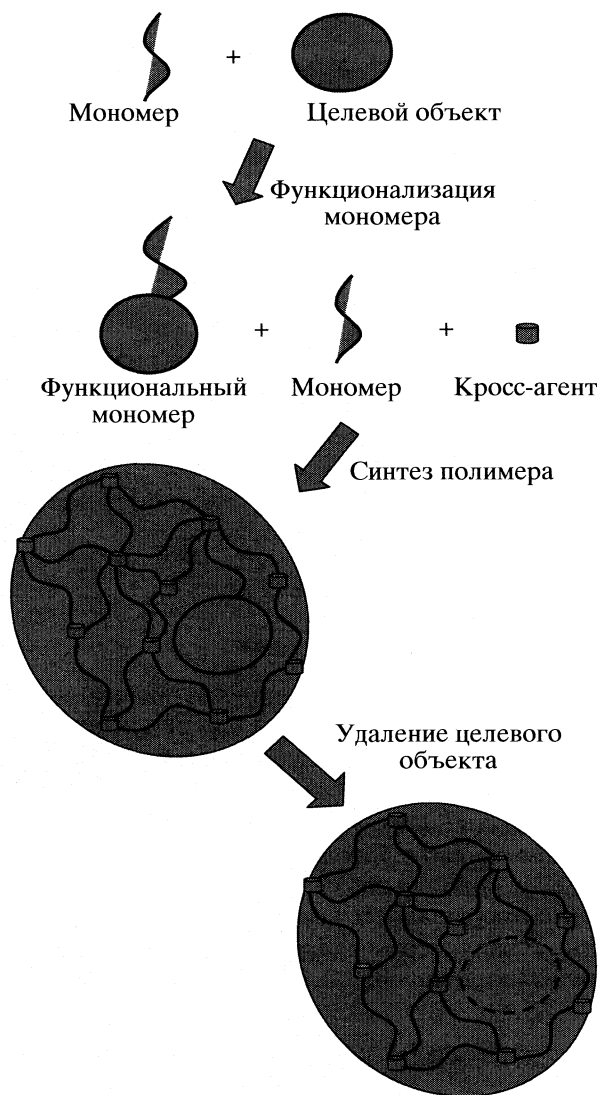


Рис. 1. Схематическое представление получения настроенных сорбентов.

Цифра обозначает содержание введенного в полимеризационную смесь МЭ мол. %.

**Физико-химические и сорбционные свойства сорбентов.** Потенциометрическое титрование сорбентов проводили методом отдельных навесок, определение полной обменной емкости (ПОЕ) – методом обратного титрования [14]. Кажущиеся константы ионизации ( $pK_a$ ) и параметр  $n$ , характеризующий кооперативность процесса ионизации определяли из уравнения Гендерсона–Гассельбаха. Концентрацию эритромицина в растворе определяли спектрофотометрически при  $\lambda = 210$  нм, используя предварительно построенную калибровочную кривую. Калибровочная кривая в области до  $c = 0.045$  мг/мл описывалась прямой  $D_{210} = 0.453c$  ( $c$  – концентрация эритромицина, мг/мл).

**Таблица 1.** Состав и физико-химические свойства традиционного и настроенных сорбентов ( $\eta$  – выход сорбента)

Сорбент	МАК, %	МЭ, %	$K_H$	$K_{Na}$	$\rho$ , мг/мл	ПОЕ, мг-экв/г	$pK_a$	$n$	$\eta$ , %
БДМ-0	100	0	4.8	9.2	0.71	7.3	6.6	1.12	96
БДМ-5	95	5	4.0	9.8	0.71	6.0	6.7	1.21	82
БДМ-10	90	10	2.8	10.2	0.71	6.0	6.3	1.69	71
БДМ-20	80	20	2.3	16.4	0.73	6.0	6.6	1.80	34

Примечание. Содержание ДМЭГ в сополимерах – 12%.

Эксперименты по кинетике сорбции проводили методом ограниченного объема. Эффективные коэффициенты диффузии  $\bar{D}$  и среднее время сорбции  $\bar{t}$  определяли по формулам Бойда, справедливым для внутридиффузионной кинетики сорбции из ограниченного объема:

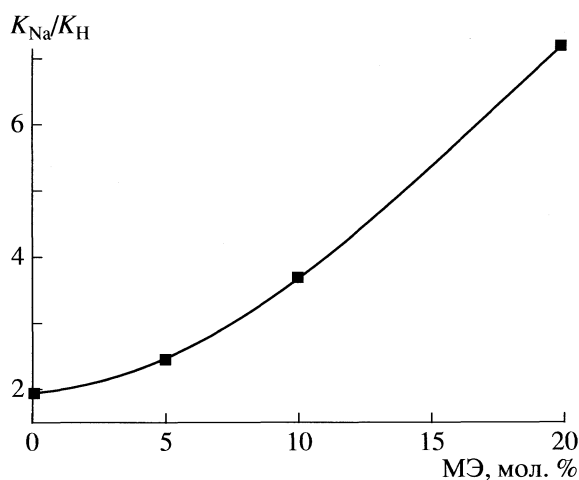
$$\bar{D} = Ad^2 \operatorname{tg}^2 \alpha,$$

$$\bar{t} = d^2/60\bar{D},$$

где  $A$  – числовой коэффициент, зависящий от формы зерен сорбента; для сферических зерен  $A = \pi/144$ ;  $\operatorname{tg} \alpha$  – тангенс угла наклона линейного участка зависимости  $F = f(t^{1/2})$ , где  $F$  – степень заполнения сорбента,  $t$  – время эксперимента, мин;  $d$  – диаметр набухших частиц сорбента, см. Внутридиффузионный характер сорбции доказан опытами с прерыванием контакта фаз, а также линейным характером зависимости  $F = f(t^{1/2})$  до степеней заполнения 0.3–0.4.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированные образцы сорбентов были охарактеризованы по ряду параметров: выход



**Рис. 2.** Влияние количества метакрилата эритромицина, участвовавшего в синтезе, на структурную устойчивость настроенных сорбентов.

при сополимеризации, насыпная плотность, набухание в  $H^+$ - и  $Na^+$ -форме, полная обменная емкость. Как видно из табл. 1, максимальный выход в реакции сополимеризации наблюдался для образца БДМ-0. С увеличением вводимого МЭ выход и прочность полимера снижаются. Сополимер БДМ-20 уже представляет собой слабосшитый гель, на поверхность которого вследствие сжатия выделяется порошкообразный эритромицин. По этой причине дальнейшее увеличение содержания МЭ не проводили.

Следует также отметить, что с увеличением вводимого при полимеризации МЭ увеличивался определяемый из уравнения Гендерсона–Гассельбаха параметр  $n$ , который характеризует кооперативность процесса ионизации фиксированных групп. Это свидетельствует о пространственном “сближении” ионогенных карбоксильных групп в настроенных сорбентах.

На рис. 2 представлена зависимость структурной устойчивости сорбентов от количества МЭ в реакционной смеси, которая оценивалась как отношение коэффициента набухания образца в полностью ионизированной  $Na$ -форме к коэффициенту набухания в  $H$ -форме. Увеличение содержания МЭ до 20% наряду с уменьшением выхода приводило к образованию резко изменяющей свой объем при переходе к ионизированной форме слабосшитой полимерной сетки (вследствие значительных стерических затруднений и неполного вхождения кросс-агента).

Препаративная и индустриальная хроматография включает процессы избирательной сорбции и избирательной десорбции целевых веществ в колоночном режиме. Создание эффективных режимов динамической селективной сорбции и десорбции состоит в нахождении физико-химических условий, при которых образуются резкие границы зон разделяемых веществ. Нахождение этих условий основано на проведении равновесно-кинетического анализа процесса взаимодействия целевого биологически активного вещества с определенным сорбентом [15–17]. Первый этап этого анализа – определение зависимости сорбционной емкости целевого компонента от  $pH$  равновесного раствора.

Эритромицин неустойчив в сильнокислотных и сильнощелочных средах, поэтому диапазон исследования ограничили значениями pH 3–10. Изучение равновесной сорбции проводили в 0.06 н. фосфатном буфере. Равновесие сорбции устанавливалось в течение суток. На рис. 3 представлены pH-зависимости сорбции эритромицина на изученных сорбентах. Максимальные абсолютные значения сорбционных емкостей эритромицина на настроенных сорбентах превышали значения сорбционных емкостей, характерных для традиционного сорбента, при этом оптимальные значения pH сорбции эритромицина при использовании настроенных сорбентов находятся в диапазоне 4.0–4.5. Максимумы емкости сорбции эритромицина на настроенных сорбентах по отношению к традиционному сорбенту сдвигаются в область более кислых значений pH.

Наличие максимумов на кривых отражает взаимное влияние ионизации смолы и диссоциации антибиотика на характер распределения сорбата между раствором и сорбентами и характерно для сорбции однозарядных органических катионов на карбоксильных катионитах [14]. В кислой области по мере роста pH сорбционные ёмкости увеличиваются, что, по всей видимости, связано с ростом степени ионизации функциональных групп ионита. Дальнейшее увеличение pH раствора приводило к сдвигу равновесия диссоциации антибиотика в сторону преимущественного образования недиссоциированной формы и соответственно к снижению ион-ионного притяжения сорбентов и эритромицина и уменьшению величин сорбционных емкостей.

Следует отметить, что как при pH 2.0 (неионизированная форма сорбентов, полностью диссоциированные молекулы антибиотика), так и при pH 9.6 (полностью ионизированная форма сорбентов, недиссоциированные молекулы антибиотика) величины сорбционных емкостей оставались довольно большими. Это свидетельствовало о наличии неионных взаимодействий в системе сорбент–сорбат. Кинетические данные сорбции эритромицина в оптимальном равновесном интервале изменения pH приведены в табл. 2. Как видно, абсолютные значения эффективных коэффициентов диффузии увеличивались, а средних времен сорбции антибиотика уменьшались с увеличением количества МЭ, используемого при синтезе.

Таким образом, увеличение количества “отпечатков” эритромицина в пространственной сетке полимерных сорбентов приводило к увеличению кинетической проницаемости сорбционных систем и уменьшению времени установления сорбционного равновесия. В табл. 3 приведены физико-химические условия и величины степени десорб-

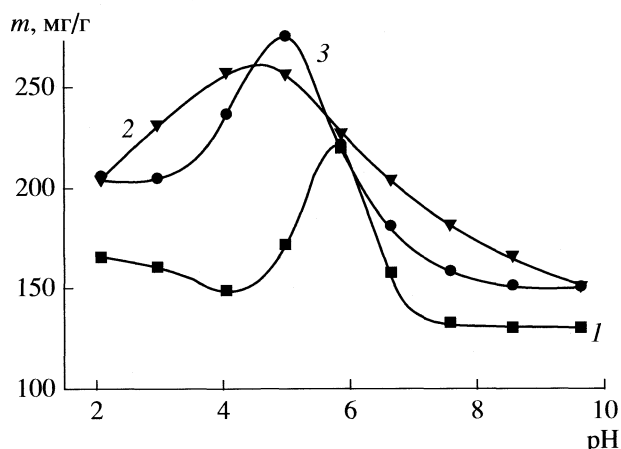


Рис. 3. Зависимости от pH емкости сорбции эритромицина: 1 – БДМ-0, 2 – БДМ-5, 3 – БДМ-10.

ции эритромицина с традиционного и настроенных сорбентов.

Для всех исследованных десорбирующих агентов выход эритромицина с настроенных сорбентов выше, чем с традиционного. Вместе с тем, простое увеличение ионной силы или изменение pH в область, где аминогруппа эритромицина не диссоциирована, не приводило к полной десорбции эритромицина. Для разрыва гидрофобных связей сорбент–сорбат использовали 20 об. % изопропиловый спирт (ИПС), однако полной десорбции эритромицина при таких условиях достигнуть также не удалось. Дальнейшее увеличение содержания ИПС было невозможно из-за выпадения соли в осадок. Поэтому была реализована конкурентно-вытеснительная десорбция с использованием ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , которая позволила достигнуть 100%-ный выход эритромицина с настроенных сорбентов, в то время как с традиционного сорбента при таких условиях десорбции выход антибиотика достигал только 70%.

Таким образом, методом радикальной сополимеризации метакриловой кислоты, метакрилата эритромицина и диметакрилата этиленгликоля синтезированы селективные сорбенты, настроенные на молекулу эритромицина. Использование настроенных сорбентов с фиксированным количе-

Таблица 2. Кинетические параметры сорбции эритромицина

Сорбент	$\bar{D} \times 10^{-8}, \text{см}^2/\text{с}$	$t, \text{мин}$
БДМ-0	3.9	32.2
БДМ-5	6.6	1.9
БДМ-10	15.7	0.8

**Таблица 3.** Степень десорбции (%) эритромицина для БДМ-0 (I), БДМ-5 (II) и БДМ-10 (III)

Десорбирующий раствор	pH	I	II	III
0.4 н. фосфатный буфер	7.5	50	55	60
20 об. % ИПС в 0.4 н. фосфатном буфере	7.5	70	60	80
0.4 н. фосфатный буфер	9.6	50	60	80
20 об. % ИПС в 0.4 н. фосфатном буфере	9.6	50	55	80
0.2 н. фосфатный буфер + + 0.2 н. CaCl <sub>2</sub>	6.8	60	80	95
0.2 н. фосфатный буфер + + 0.4 н. CaCl <sub>2</sub>	6.8	70	100	100

ством “отпечатков” целевого объекта позволяет существенно улучшить равновесные, кинетические и динамические характеристики сорбции и десорбции эритромицина на полимерных сорбентах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00786).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kempe M., Mosbach K.* // J. Chromatogr. 1995. V. A 691. № 2. P. 317.
- Andersson L.I.* // Ibid. 2000. V. B 745. № 1. P. 3.
- Kaczmariski K., Cavasini A., Szabelsky P. et al.* // Ibid. 2002. V. A 957. № 1. P. 111.
- Kim H., Kaczmariski K., Guiochon G.* // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. № 6. P. 1122.
- Кабанов В.А., Эфендиев А.А., Оруджев Д.Д.* // Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. В19. № 2. С. 91.
- Кабанов В.А., Эфендиев А.А., Оруджев Д.Д.* // Там же. 1979. Т. 21А. № 3. С. 589.
- Vanuffel P., Cocito C.* // Drugs. 1996. V. 51. № 1. P. 20.
- Stanton J., Wilkinson B.* // Chem. Rev. 1997. V. 97. № 7. P. 2611.
- Holzbaaur I., Harris R.* // Chem. Biol. 1999. V. 6. № 2. P. 189.
- Ribeiro M.H., Ribeiro I.A.* // Bioprocess Biosyst. Eng. 2003. V. 26. № 1. P. 49.
- Ribeiro M.H., Ribeiro I.A.* // Sep. Purification. Technol. 2005. V. 45. № 2. P. 232.
- Гаркушина И.С., Ежова Н.М., Писарев О.А.* // Прикл. биохимия и микробиология. 2006. Т. 42. № 4. С. 409.
- Писарев О.А., Глазова Н.В., Быченкова О.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1634.
- Либинсон Г.С.* Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979. 184 с.
- Pisarev O.A., Glasova N.V.* // J. Chromatogr. 2003. V. 1018. № 2. P. 127.
- Toshchevikova A.Y., Pisarev O.A.* // Ibid. 2003. V. 1006. № 1–2. P. 121.
- Polyakova I.V., Pisarev O.A.* // Ibid. 2005. V. 1092. № 1. P. 135.

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1-143:534.22

### АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ФТОРИДОВ И БРОМИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОГРАНИЧЕННОЙ СМЕШИВАЕМОСТЬЮ

© 2009 г. В. И. Минченко, В. П. Степанов

*Российская академия наук, Уральское отделение,*

*Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург*

*E-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 27.09.2007 г.

Измерена скорость ультразвука в расслаивающихся ионных расплавах фторида лития с бромидами калия, рубидия и цезия. Обсуждена роль размерного и температурного факторов в явлении расслаивания систем с преимущественно кулоновским взаимодействием частиц.

Исследования распространения ультразвука в жидких средах вызывают повышенный интерес во всем мире, так как скорость звука дает информацию о характере межчастичных связей и процессах ассоциации в конденсированных системах. В обзорах [1, 2] приведены результаты измерения скорости звука в различных органических веществах: предельных и галогенозамещенных углеводородах, ароматических углеводородах и их производных, а также спиртах. Эти данные использованы для расчета важнейших теплофизических и упругих свойств этих объектов, необходимых для построения молекулярно-кинетической модели жидкостей и решения обостряющихся проблем энергетики.

Достаточно подробно изучены акустические свойства и в расплавах галогенидов щелочных металлов [3, 4]. Совокупность этих данных дала возможность установить, что смешение расплавов этих галогенидов происходит не по идеальному закону вследствие образования в солевых смесях комплексных ионных группировок. Прочность комплексов, а значит, и отклонения от идеальности оказались тем большими, чем значительнее были различия в размерах смешиваемых ионов. Это относится к системам с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге. Для двухфазных систем с ионными расплавами акустические методы ранее не использовались. Между тем, необходимость расширения и углубления исследований в этой области диктуется перспективами использования расплавленных сред в качестве теплоносителей ядерных реакторов на расплавленных солях, установок накопителей тепловой энергии в энергетических установках. Эти результаты необходимы также для построения теории конденсированных ионных жидкостей в критических условиях, в том числе при фазовом переходе смешивание–расслоение.

Критические явления в ионных системах привлекают в последнее время все возрастающий интерес со стороны теоретиков [5, 6], но до сих пор не выработано единого мнения о типе критичности и роли флуктуаций заряда при фазовых переходах типа жидкость–пар и жидкость–жидкость. Причина кроется в разногласиях относительно правомерности учета короткодействующих сил. Эта дискуссия базируется на фактическом материале, полученном в основном для растворов электролитов.

Ионные расплавы, являющиеся объектом настоящего исследования, в отличие от растворов, не содержат молекулярного растворителя. Для них теоретическая интерпретация экспериментальных диаграмм с жидкофазным куполом несмешиваемости дана в рамках модели заряженных твердых сфер [7]. Специфика галогенидных расплавов здесь рассмотрена на примере смеси примитивных электролитов, в которых ионы имеют одинаковые заряды, но различаются размерами. Кулоновский характер взаимодействия частиц в этих системах позволяет применить для описания распада в расплаве приближение Дебая–Хюккеля с учетом сил исключенного объема. Анализ вкладов этих составляющих в обменный химический потенциал позволил установить природу расслаивания ионных расплавов. Она, как оказалось, связана с различной экранирующей способностью ионов: чем меньше радиус иона, тем лучше он экранирует электростатическое взаимодействие. В результате этого катион и анион с маленькими размерами стремятся к сегрегации, приводящей к расслаиванию системы на две фазы с разной концентрацией компонентов.

Такие теоретические представления хорошо описывают зависимость критических температуры и концентрации от разности в размерах ионов, передаваемую диаграммами состояния [8]. Что касается экспериментальных исследований дру-

гих важнейших физико-химических свойств ионных расплавов с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, то имеется одна работа [9], где приведены экспериментальные данные о плотностях фаз расплавленных расслаивающихся смесей фторида лития с бромидами щелочных металлов и межфазных натяжениях на границах сосуществующих жидких фаз этих расплавов, которые подтвердили роль размерного фактора в поведении систем.

Цель настоящего исследования – установить влияния температуры и соотношения размеров ионов на скорость ультразвука и сжимаемость для расплавов фторида лития с бромидами калия, рубидия и цезия в области расслаивания, для которых известны фазовые диаграммы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения скорости и поглощения звука использовали импульсно-временной метод. Установка включала три основных части: электронную, механическую и нагревательную [10]. Электронная часть состоит из приемника и передатчика звуковых импульсов, генератора электрических импульсов сравнения с прецизионным аттенуатором, источника временных сдвигов, блока измерения интервала времени, осциллографа, синхронного усилителя, индикатора нуля и блока управления. Передатчик собран по стандартной схеме. Автогенератор формирует импульсы синусоидального напряжения с несущей частотой 5 МГц. Они подаются на пьезоэлемент из ниобата лития, где преобразуются в импульсы звуковых колебаний с теми же несущими частотами. Эти импульсы проходят через исследуемые солевые расплавы и попадают на пьезоэлемент приемника, где преобразуются опять в электрические импульсы напряжения. Для определения скорости звука в схему введены блок измерения интервалов времени и прецизионный источник временных сдвигов, позволяющие измерять приращение времени  $t - t_0$  при прохождении звуком заданного отрезка пути  $h - h_0$  в исследуемом веществе с точностью не хуже  $\pm 10^{-8}$  с. Такая высокая точность измерений обеспечивается разработанной нами электронной схемой, фиксирующей моменты совпадения фронтов измерительного и эталонного импульсов.

Требования к механической части экспериментальной установки по своей сути сводятся к возможно более точному измерению отрезка пути звука  $h - h_0$ . В случае солевых расплавов при высоких температурах конструкция механической части установки усложняется вследствие того, что становится невозможным их непосредственный контакт с пьезоэлементами, которые неминуемо при этом разрушаются. Возникает не-

обходимость введения в схему прибора дополнительных звуководов между исследуемыми расплавами и пьезоэлементами, которые передают и принимают звуковые импульсы. Материалы верхних звуководов и других контактирующих с солевым расплавом элементов ячейки должны быть химически устойчивы по отношению к исследуемым веществам. В настоящем исследовании они изготовлены из оксида бериллия или плавленного корунда. Звуководы перемещаются по вертикали коаксиально по отношению к нижнему звуководу при помощи катетометра на определенное расстояние с точностью до 0.01 мм.

Газовое пространство над расплавами отделяется от внешней атмосферы цилиндром из жаропрочной стали, в торцах которого имеются круглые отверстия для звуководов и термопары. Они герметизированы охлаждаемыми манжетами из вакуумной резины. Через патрубков замкнутое газовое пространство прибора можно эвакуировать и заполнять инертным газом (чистым гелием или аргоном).

Нагревательная часть экспериментальной установки представляет собой трубчатую электрическую печь сопротивления с тремя нихромовыми обмотками. Они питаются токами разной силы, чтобы создать в зазоре между торцами звуководов в исследуемых расплавах изотермическую зону нагрева (не хуже 1 град) протяженностью не менее 50 мм по вертикали.

В качестве объекта настоящего исследования выбраны смеси (в мольных долях)  $0.7\text{LiF}-0.3\text{KBr}$ ,  $0.8\text{LiF}-0.2\text{RbBr}$  и  $0.7\text{LiF}-0.3\text{CsBr}$ , состав которых отвечает максимуму купола несмешиваемости [8]. Соли готовили следующим образом. Фторид лития марки “ос. ч.” сушили под вакуумом при 673 К в течение 4 ч, затем медленно доводили до температуры на 50 К выше точки плавления (1118 К), охлаждали и загружали в ячейку. Бромиды щелочных металлов марки “х. ч.” сушили, переплавляли под атмосферой аргона, а затем подвергали шестикратной зонной очистке в токе Ar.

Методика измерения скорости звука в расплавленных галогенидах металлов состояла в следующем. После загрузки солей в прибор его газовое пространство эвакуируется и заполняется гелием или аргоном, очищенным от следов влаги и кислорода воздуха пропусканием через активированный уголь при температуре жидкого азота и стружку металлического циркония, нагретую до 1070 К.

Импульсы звуковых волн от передатчика через нижний звуковод поступали в расслоившийся на два слоя расплав солей и через подвижный верхний звуковод попадали на приемный пьезоэлемент и далее для обработки в приемник. Сначала измеряли время прохождения импульсом всего акустического тракта  $t_0$  при начальном положении верхнего звукоида  $h_0$  в одной из фаз.

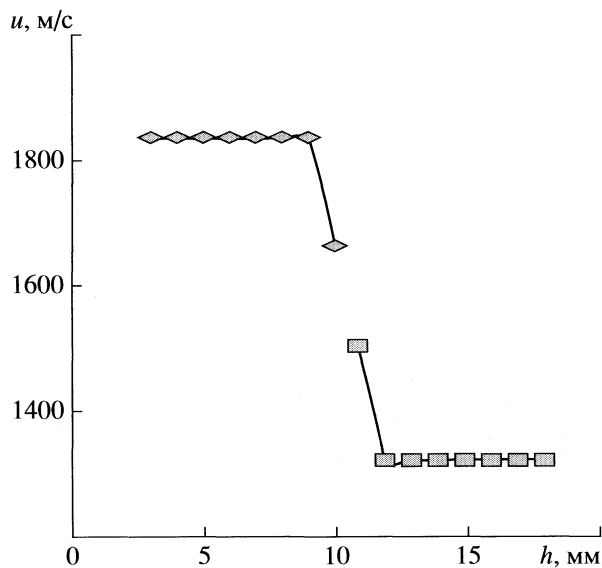


Рис. 1. Зависимость скорости звука в верхней и нижней фазах расплава  $0.7\text{LiF} + 0.3\text{KBr}$  при  $1185\text{ K}$  от глубины погружения звуковода.

Затем звуковод перемещали внутри этой фазы на произвольное расстояние  $\Delta h = h - h_0$  и снова определяли общее время  $t$ . Изменения расстояния фиксировали катетометром. Скорость звука определяли по формуле:  $u = (h - h_0)/(t - t_0)$ . Измерения скорости в пределах фазы проводили на разных высотах. При достижении межфазной границы сигнал резко искажался и уменьшался. После этого звуковод погружали во вторую фазу и аналогичным образом находили в ней скорость звука.

Источниками погрешностей в измерении скорости звука являются неточности в определении длины его пути в исследуемом расплаве, промежуток времени, за который звук проходит этот путь, а также погрешности, возникающие в процессе регулирования и поддержания температуры среды. Относительная погрешность определения расстояния, проходимого звуком, лежит в пределах от 0.1 до 0.05%. Применение высокоточного эталонного генератора временных меток дает возможность измерять отрезки времени длительностью  $(6-14) \times 10^{-6}$  с с погрешностью, не превышающей  $10^{-8}$  с. Следовательно, ее относительная величина в этих измерениях лежит в интервале от 0.06 до 0.17%. Относительная погрешность измерений, связанная с неточностью определения температуры, составляет для скорости звука 0.04–0.06%. Общая приборная относительная погрешность определения скорости звука лежит в пределах 0.15–0.33%.

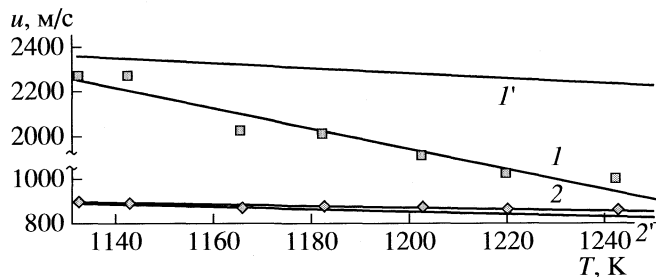


Рис. 2. Скорость ультразвука в верхней (1) и нижней (2) фазах расплавленной системы  $\text{LiF}-\text{CsBr}$ , а также в индивидуальных расплавах  $\text{LiF}$  (1') и  $\text{CsBr}$  (2').

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего необходимо было получить ответ на вопрос о протяженности и состоянии сосуществующих фаз. С этой целью зондированию подверглась вся толща жидкой системы  $\text{LiF}-\text{KBr}$  с малыми перемещениями верхнего звуковода. На рис. 1 показано, как при  $1183\text{ K}$  меняется скорость ультразвука по мере погружения звуковода в расплав. График демонстрирует неизменность скорости звука в каждой из фаз на некотором расстоянии от границы раздела, что свидетельствует о достижении системой термодинамического равновесия. Картина полностью воспроизводится при обратном перемещении звуковода. Толщина межфазного слоя, где наблюдается градиент скорости, достигает 0.5 до 3 мм и проявляет тенденцию к увеличению по мере роста температуры. Во всех изученных системах в легкой фазе, обогащенной фторидом лития, звук распространяется с большей скоростью, чем в тяжелой.

На рис. 2 в качестве примера приведены результаты измерения скорости ультразвука в двухфазной системе  $\text{LiF}-\text{CsBr}$  на линии насыщения в зависимости от температуры. Как видно, с ростом  $T$  скорость звука в каждой из фаз уменьшается. Напомним, что характер этих зависимостей определяется как уменьшением энергии межчастичного взаимодействия в каждой из насыщенных фаз, так и изменением составов фаз в результате взаимного растворения в фазах компонентов расплавов. Температурный наклон зависимости  $u-T$  для верхней фазы, обогащенной более легким фторидом лития, довольно значителен по сравнению с таковым для тяжелой фазы. Это обусловлено уменьшением скорости с ростом температуры и вследствие ослабления межионных связей, и в результате увеличения в фазе концентрации бромидов цезия, скорость звука в котором низка (ее температурная зависимость для индивидуального расплава  $\text{CsBr}$ , взятая из [3], показана на рис. 2, прямая 2'). Температурная зависимость скорости в тяжелой фазе, обогащенной бромидом цезия, также обусловлена наложением двух процессов: ослабление связи катион-анион по мере роста

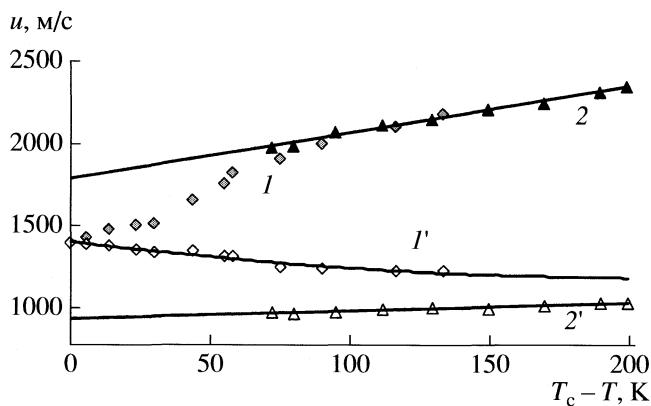


Рис. 3. Зависимости скорости ультразвука в расплавах LiF-KBr (1, 1') и LiF-RbBr (2, 2') от разности текущей и критической температур; 1, 2 – верхняя фаза; 1', 2' – нижняя.

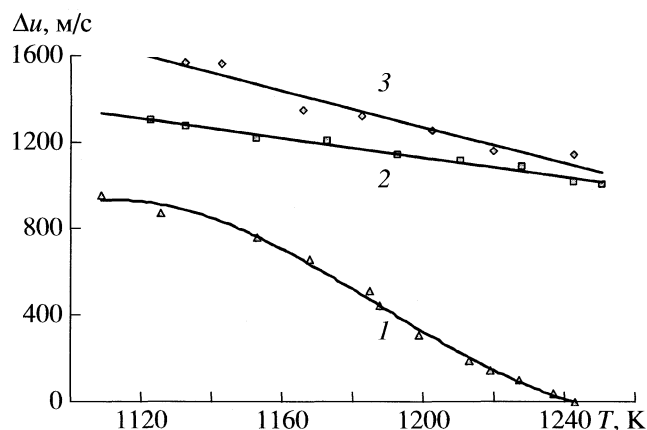


Рис. 4. Температурные зависимости разности скоростей на линии насыщения в двухфазных расплавах LiF-KBr (1), LiF-RbBr (2) и LiF-CsBr (3).

температуры приводит к снижению скорости распространения звука, тогда как увеличение концентрации в нижней фазе фторида лития вызывает увеличение скорости звука (скорость [11] показана прямой 1').

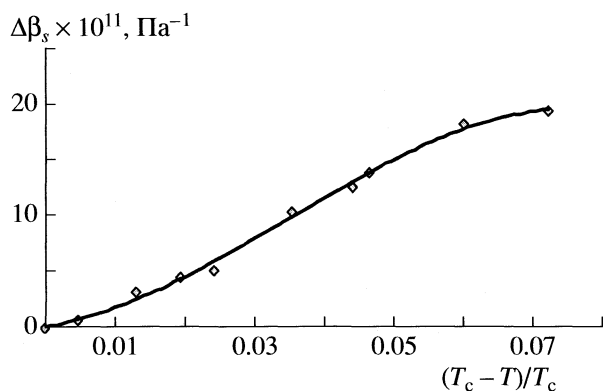
Рост температуры во всех случаях сопровождается сближением скоростей в равновесных фазах вследствие выравнивания их составов. Особенно ярко это проявилось в калиевых и рубидиевых расплавах (рис. 3), когда удалось вплотную приблизиться к критической точке смешивания  $T_c$ . Обращает на себя внимание монотонный характер зависимости для тяжелых фаз вдали от точки смешивания и вблизи нее. Практически одинаков он и для легкой фазы при температурах, далеких от критической. Однако температурная зависимость скорости резко меняется при приближении к  $T_c$ , что видно на примере калиевого расплава. Здесь темп снижения скорости резко возрастает, по-видимому, благодаря существенному увеличению в верхней фазе концентрации бромидов тяжелого щелочного металла. Этот процесс, скорее всего, и определяет тип критичности системы, которая будет рассмотрена ниже.

Разность скоростей в равновесных фазах уменьшается с ростом температуры, о чем свидетельствуют данные рис. 4. В области низких температур характер зависимостей практически одинаков и хорошо передается прямыми. Он в значительной степени меняется при подходе к критической точке смешивания, что проявляется в поведении калиевого расплава.

При одной и той же температуре разность скоростей в соприкасающихся фазах системы LiF-CsBr выше, чем для расплавов LiF-RbBr, и еще в большей степени, чем для системы LiF-KBr. Это свидетельствует о меньшей взаимной растворимости компонентов в цезиевом расплаве, где различие в размерах катионов существенно больше,

чем в рубидиевой и калиевой системах. Данный экспериментальный факт находится в хорошем соответствии с теоретическими представлениями об ограниченной взаимной растворимости ионных солевых расплавов, различающихся размерами ионов [7]. Для расплавов LiF-KBr при 1243 К скорости звука в сосуществующих фазах полностью сравниваются, и система превращается в однофазную. Указанная температура, следовательно, соответствует критической точке фазового перехода. Она оказалась на 17 К выше сообщаемой в [8]. Ранее такое же несоответствие найдено при измерении плотности указанных расплавов [9]. По-видимому, заниженные величины критических точек, найденные в [8], связаны с особенностями фиксирования ими точки перехода.

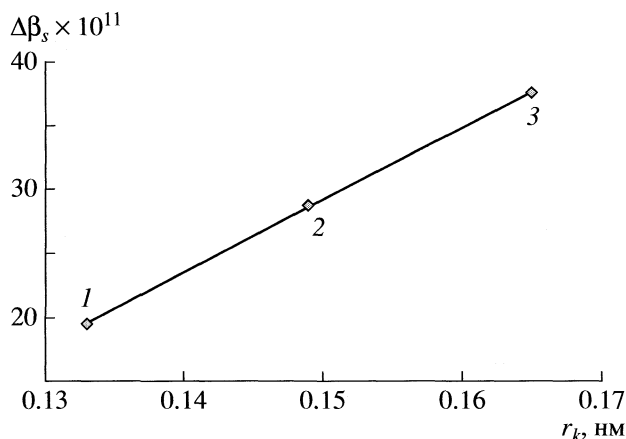
Полученные данные по скорости ультразвука  $u$  и плотности  $\rho$  [9] фторидно-бромидных расплавов дают возможность вычислить их адиабатическую сжимаемость  $\beta_s$  по известному соотношению:  $\beta_s = u^{-2}\rho^{-1}$ . Как и ожидалось, при далеких от критической точки температурах сжимаемости фаз существенно различаются. Так, при 1150 К они равны ( $\beta_s \times 10^{11}$ , Па<sup>-1</sup>): 13.7 и 33.1 у LiF-KBr; 10.4 и 39.0 у LiF-RbBr; 9.5 и 47.0 у LiF-CsBr для верхней и нижней фаз соответственно. Рост температуры всегда приводит к увеличению сжимаемости легкой фазы. Это, в принципе, ожидаемо, ибо и рост температуры, и увеличение при этом концентрации бромидов щелочного металла способствуют этому. Несколько неожиданно выглядит довольно сильное увеличение сжимаемости нижней фазы рубидиевых и цезиевых расплавов, где преимущественно находится тяжелый галогенид щелочного металла. Растворение в нем менее сжимаемого фторида лития должно бы сопровождаться снижением сжимаемости.



**Рис. 5.** Температурная зависимость разности адиабатической сжимаемости взаимно насыщенных фаз в системе LiF–KBr.

Возможно, причина эффекта кроется в протекающей обменной реакции  $\text{LiBr} + \text{CsF} \longleftrightarrow \text{LiF} + \text{CsBr}$ . При исследовании акустических свойств подобного этому расплава из фторида натрия и иодида цезия в однофазной области, богатой по тяжелому галогениду, обнаружено большое положительное отклонение сжимаемости от аддитивных значений [12]. Быть может, именно это обстоятельство приводит к тому, что разность сжимаемостей фаз рубидиевой и цезиевой систем почти не меняется в исследованном интервале температур, далеких от критической точки. На плато выходит и подобная зависимость для калиевой системы (рис. 5) при низких температурах. Существенно иной характер она приобретает лишь за 50–70 град до критической точки растворимости. При подходе к критической температуре сжимаемости фаз сближаются и становятся неразличимыми в критической точке. Как и подобает параметру порядка,  $\Delta\beta_s$  стремится к нулю при приближении к критической температуре. Вблизи критической точки эта зависимость описывается уравнением  $\Delta\beta_s/\beta_{s,c} = [(T_c - T)/T_c]^v$ , для которого показатель степени оказался равным 1.42, что близко к среднеполовому значению [13].

На рис. 6 разность сжимаемостей насыщенных фаз изученных фторидно-бромидных расплавов для 1150 К отложена относительно радиуса катиона тяжелого катиона. График демонстрирует определяющую роль размеров частиц в упругих свойствах расплавов в области ограниченной смешиваемости. Видно, что разность сжимаемостей при одинаковых температурах больше в системе с



**Рис. 6.** Соотношение между радиусом катиона тяжелого галогенида и разностью сжимаемостей насыщенных фаз в расплавах LiF–KBr (1), LiF–RbBr (2) и LiF–CsBr (3) при 1150 К.

наибольшим различием в радиусах ионов, в полном согласии с теоретическими выкладками [7].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32539).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ноздрев В.Ф. Применение ультразвуки в молекулярной физике. М.: ГИФМЛ, 1958.
2. Неручев Ю.А., Болотников М.Ф., Зотов В.В. // Теплофизика высоких температур. 2005. Т. 43. № 2. С. 274.
3. Smirnov M.V., Minchenko V.I., Stepanov V.P. // Silicates Industries. 1976. V. 41. № 3. P. 113.
4. Smirnov M.V., Minchenko V.I., Bukharov A.N. // Electrochim. Acta. 1988. V. 33. № 2. P. 213.
5. Fisher M.E. // J. Stat. Phys. 1994. V. 75. № 1/2. P. 1.
6. Stell G.S. // Ibid. 1995. V. 78. № 1/2. P. 197.
7. Ткачев Н.К. // Расплавы. 1999. № 4. С. 90.
8. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. // Z. Naturforsch. 1973. Bd. 28a. S. 1329.
9. Рукавишникова И.В., Локетт В.Н., Бурухин А.С., Степанов В.П. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 12. С. 1.
10. Минченко В.И., Степанов В.П., Лоскутов Е.О. // Расплавы. 2007. № 3. С. 14.
11. Минченко В.И., Смирнов М.В., Коновалов Ю.В., Бухаров А.Н. // Там же. 1987. № 4. С. 117.
12. Смирнов М.В., Минченко В.И., Коновалов Ю.В. // Тез. докл. 8 Всес. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Л., 1983. Т. 1. С. 122.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, Т. 5. С. 486–554.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.32

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ИОННАЯ СУБЛИМАЦИЯ ТРИБРОМИДА ЭРБИЯ

© 2009 г. М. Ф. Бутман\*, Л. С. Кудин\*, В. Б. Моталов\*, А. С. Крючков\*,  
А. Е. Гришин\*, К. В. Кремер\*\*

\*Ивановский государственный химико-технологический университет

\*\*Бернский университет, Швейцария

E-mail: butman@isuct.ru

Поступила в редакцию 14.01.2008 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучен молекулярный и ионный состав пара над трибромидом эрбия в условиях сублимации из эффузионной камеры Кнудсена и с открытой поверхности монокристалла. Определены парциальные давления молекул  $\text{ErBr}_3$  и  $\text{Er}_2\text{Br}_6$  в насыщенном паре и соотношение их коэффициентов сублимации в условиях свободного испарения. Рассчитаны энтальпии и энергии активации сублимации кристаллов  $\text{ErBr}_3$  в виде мономеров и димеров. При исследовании ионной сублимации в обоих режимах зарегистрирована эмиссия отрицательных ионов  $\text{ErBr}_4^-$  и  $\text{Er}_2\text{Br}_7^-$ . Определены энтальпии образования газообразных молекул и ионов.

В наших публикациях [1, 2] положено начало систематическому масс-спектрометрическому изучению закономерностей молекулярной и ионной сублимации трибромидов лантанидов как в равновесных условиях с использованием эффузионного метода Кнудсена, так и в условиях свободного испарения с открытой поверхности монокристаллов  $\text{LnBr}_3$  (метод Ленгмюра). Подобный комбинированный подход применен впервые, и результаты исследований для трибромидов лантана [1] и лютеция [2] продемонстрировали, в частности, возможность увеличения надежности получаемых термодинамических величин, а также позволили сделать некоторые предположения о механизмах сублимации молекул и ионов. С целью выявления закономерностей в изменении термодинамических и кинетических параметров в лантанидной серии исследования сублимации продолжаются нами в настоящее время для других кристаллов  $\text{LnBr}_3$ .

В данном сообщении приведены результаты для трибромидов эрбия. Методики измерений и синтеза препаратов подробно изложены в [1].

*Молекулярная сублимация*

Температурные зависимости масс-спектров ионизации электронами, измеренные в режимах Кнудсена и Ленгмюра, приведены на рисунке. Как видно, основное отличие между этими масс-спектрами выражается в существенно меньшей доле комплексных ионов (содержащих два и более атома эрбия), зарегистрированных в условиях сублимации с открытой поверхности монокристалла по сравнению с равновесными условиями. Анализ масс-спектров по принятой методике [1,

2] позволяет заключить, что ионы  $\text{Er}^+$ ,  $\text{ErBr}^+$ ,  $\text{ErBr}_2^+$ ,  $\text{ErBr}_3^+$ ,  $\text{Er}^{2+}$ ,  $\text{ErBr}^{2+}$ ,  $\text{ErBr}_2^{2+}$  образуются преимущественно из мономерных молекул  $\text{ErBr}_3$ . Комплексные ионы  $\text{Er}_2\text{Br}_5^+$  и  $\text{Er}_2\text{Br}_4^+$  являются продуктами ионизации димерных молекул  $\text{Er}_2\text{Br}_6$ , а  $\text{Er}_3\text{Br}_8^+$  – тримерных молекул  $\text{Er}_3\text{Br}_9$ .

Парциальные давления молекул в паре рассчитывались по соотношению [1]

$$p_i = \frac{kT}{\sigma_i^{\text{mol}}} I_i, \quad (1)$$

где  $k$  – константа чувствительности прибора (определена в отдельном эксперименте при испарении серебра),  $T$  – температура ячейки,  $\sigma_i^{\text{mol}}$  – полное сечение ионизации  $i$ -й молекулы при рабочей энергии ионизирующих электронов (рассчитано на основе сечений ионизации атомов  $\sigma^{\text{at}}$  [3] по выражению  $\sigma^{\text{mol}} = 0.75 \sum_j \sigma_j^{\text{at}}$  [4]),  $I_i$  – полный ионный ток всех типов ионов, образующихся из молекулы  $i$ .

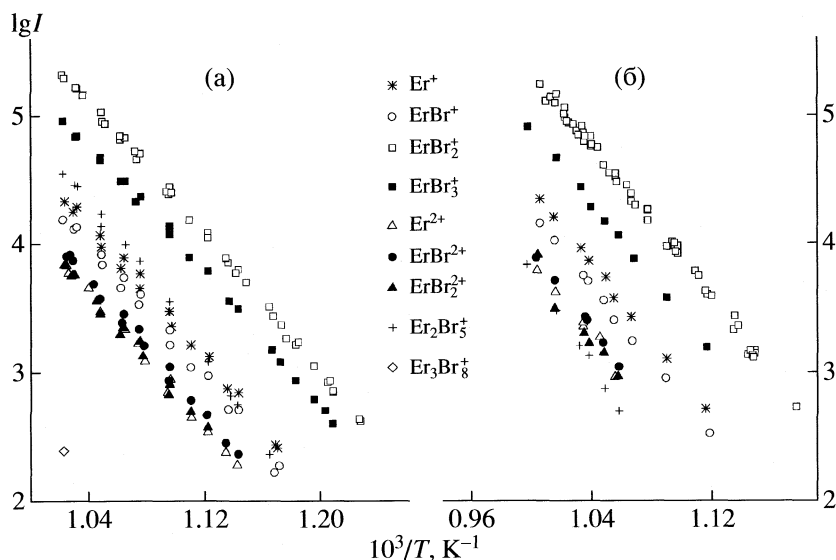
Экспериментальные данные по давлению  $p$  (Па) насыщенного пара мономерных и димерных молекул аппроксимированы уравнениями:

$$\begin{aligned} \lg p(\text{ErBr}_3) = & (-13.456 \pm 0.078) \times 10^3/T + \\ & + (13.646 \pm 0.088), \end{aligned} \quad (2)$$

815–979 К;

$$\begin{aligned} \lg p(\text{Er}_2\text{Br}_6) = & (-15.855 \pm 0.293) \times 10^3/T + \\ & + (14.938 \pm 0.318), \end{aligned} \quad (3)$$

859–979 К.



Температурные зависимости ионных токов в масс-спектрах ионизации электронами: а – режим Кнудсена, б – режим Ленгмюра.

Со знаком  $\pm$  дано стандартное отклонение.

Энтальпии сублимации трибромида эрбия в виде мономерных и димерных молекул определены на основе температурных зависимостей парциальных давлений компонент насыщенного пара с использованием методики обработки экспериментальных данных по II и III законам термодинамики. Необходимые для вычислений термодинамические функции  $\text{ErBr}_3$  в конденсированном состоянии рассчитаны Г.А. Бергманом (ОИВТ РАН). Термодинамические функции  $\text{ErBr}_3$  в газообразном состоянии рассчитаны нами в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” по молекулярным постоянным [5]. Функции для димерных молекул  $\text{Er}_2\text{Br}_6$  оценены нами сравнительным методом по методике, изложенной в [2]. Используемые в расчетах функции приведены в табл. 1.

Результаты обработки всей совокупности экспериментальных данных по давлению насыщенного пара, включая литературные, по методикам

II и III законов термодинамики на основе единого набора термодинамических функций представлены в табл. 2. Оригинальные данные работ [6, 7], в которых определено общее давление пара, скорректированы нами на парциальные давления мономерных молекул с учетом состава пара на основе соотношения  $p(\text{ErBr}_3)/p(\text{Er}_2\text{Br}_6)$  по результатам настоящего исследования.

Как видно из табл. 2, величины энтальпии сублимации в виде мономерных молекул, рассчитанные по II и III законам на основе измерений давления пара, выполненных разными авторами, вполне удовлетворительно согласуются друг с другом. Более детальный анализ результатов проведен нами на основе выявления температурного хода рассчитанных по III закону энтальпий сублимации и сравнения энтропий сублимации, определенных экспериментально (II закон) и вычисленных теоретически (III закон) [2]. Это позволило получить средневзвешенную величину  $\Delta_s H^\circ(\text{ErBr}_3, 298.15) = 275 \pm 10$  кДж/моль, рекомендованную для ис-

**Таблица 1.** Термодинамические функции  $\Phi^\circ(T)$ , Дж/(моль К), и  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , кДж/моль

T, К	$\Phi^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$\Phi^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
	ErBr <sub>3</sub> (кр.)		ErBr <sub>3</sub> (г)		ErBr <sub>4</sub> <sup>-</sup> (г)		Er <sub>2</sub> Br <sub>7</sub> <sup>-</sup> (г)	
298.15	125.00	26.00	338.51	20.40	369.87	26.42	545.69	51.01
800	216.79	79.00	410.01	61.62	463.74	80.09	723.86	155.52
900	228.51	90.24	419.38	69.89	475.58	90.86	746.74	176.48
1000	239.15	101.70	427.81	78.18	486.25	101.64	767.36	197.45
1100	248.91	113.38	435.40	86.47	495.97	112.42	786.08	218.44
1196	257.59	124.80	442.00	94.43	504.54	122.78	802.53	238.60

**Таблица 2.** Энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) сублимации  $\text{ErBr}_3$  в виде мономеров и димеров и энтальпии ионно-молекулярных реакций

$\Delta T, \text{K}$	$N$	$T_{\text{ср}}$	II закон			III закон	Ссылка
			$\Delta_s H^\circ(T_{\text{ср}})$	$\Delta_s S^\circ(T_{\text{ср}})$	$\Delta_s H^\circ(298.15)$	$\Delta_s H^\circ(298.15)$	
$\text{ErBr}_3(\text{кр.}) = \text{ErBr}_3$							
815–979	39	893	$257.5 \pm 1.5$	$165.3 \pm 1.7$	$272.1 \pm 1.5$	$274.9 \pm 12.0$	Данная работа
826–1035	98	919	$278.1 \pm 3.6$	$192.6 \pm 3.4$	$293.4 \pm 3.6$	$270.3 \pm 12.0$	[11]
919–1058	58	991	$269.8 \pm 2.9$	$170.1 \pm 3.8$	$287.4 \pm 2.9$	$282.7 \pm 12.0$	[6]
1242–1506		1361	$186.7 \pm 2.1$	$110.5 \pm 2.7$	$271.7 \pm 2.1$	$269.3 \pm 12.0$	[7]
938–1048		993	$266 \pm 4$		$282 \pm 5$	$281 \pm 2$	[12]
$2\text{ErBr}_3(\text{кр.}) = \text{Er}_2\text{Br}_6$							
859–979	14	922	$304 \pm 6$	$190 \pm 6$	$324 \pm 6$	$344 \pm 40$	Данная работа
826–1035	98	919	$339 \pm 5$	$235 \pm 5$	$359 \pm 5$	$338 \pm 40$	[11]
938–1048		993	$317 \pm 13$		$337 \pm 14$	$337 \pm 20$	[12]
$\text{ErBr}_3 + \text{LaBr}_4^- = \text{ErBr}_4^- + \text{LaBr}_3$							
959–1038	15	1006	$-18.2 \pm 23$		$-17.6 \pm 23$	$-15.1 \pm 5$	Данная работа
$\text{Er}_2\text{Br}_7^- = \text{ErBr}_4^- + \text{ErBr}_3(\text{кр.})$							
936–1085	25	1012	$-72.8 \pm 8$		$-82.2 \pm 8$	$-77.5 \pm 40$	Данная работа

Обозначения:  $N$  – число измерений,  $T_{\text{ср}}$  – средняя гармоническая температура.

Для величин, рассчитанных по II закону, со знаком “ $\pm$ ” приведено стандартное отклонение; по III закону – предельная погрешность, учитывающая статистическую погрешность и систематические погрешности в температуре, давлении и функциях приведенной энергии Гиббса. Данные из [12] приведены в оригинальном виде.

пользования. Для димерных молекул согласие величин энтальпии сублимации также можно считать удовлетворительным. Для дальнейших расчетов рекомендована величина  $\Delta_s H^\circ(\text{Er}_2\text{Br}_6, 298.15) = 341 \pm 30$  кДж/моль (среднее из значений, определенных по III закону в данной работе и в [11]).

На основе рекомендованных значений энтальпий сублимации трибромид эрбия с привлечением литературной величины  $\Delta_f H^\circ(\text{ErBr}_3, \text{кр}, 298.15 \text{ K}) = -837.1 \pm 3.0$  кДж/моль [8] получаем  $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$  газообразных молекул мономеров и димеров, равные  $-562 \pm 12$  кДж/моль и  $-1333 \pm 30$  кДж/моль соответственно. Для молекул  $\text{ErBr}_3$  полученное нами значение существенно отличается от величины  $-505 \pm 17$  кДж/моль, оцененной авторами [9] в приближении модели валентного состояния “атома в молекуле”.

Энергии активации сублимации кристалла трибромид эрбия в виде мономеров и димеров определялись по коэффициентам регрессии зависимостей  $\lg(\sum_j I_j T / a_j \gamma_j) - 1/T$ ;  $j$ :  $\text{Er}^+$ ,  $\text{ErBr}^+$ ,  $\text{ErBr}_2^+$ ,  $\text{ErBr}_3^+$ ,  $\text{Er}^{2+}$ ,  $\text{ErBr}^{2+}$  и  $\text{ErBr}_2^{2+}$ ) и  $\lg I_{\text{Er}_2\text{Br}_6} T - 1/T$  и составили:  $E_s(\text{ErBr}_3, 931 \text{ K}) = 290 \pm 2$  кДж/моль и  $E_s(\text{Er}_2\text{Br}_6, 970 \text{ K}) = 360 \pm 10$  кДж/моль соответственно. Полученные значения несколько превышают соответствующие им энтальпии сублимации трибромид эрбия, определенные в данной

работе. Такое различие сходно с ситуацией, наблюдаемой нами ранее при сравнении энергетических характеристик сублимации кристалла трибромид лютетия [2], и предположительно объясняется изменением структуры кинков (изломов ступеней испарения) на поверхности кристалла в разных режимах сублимации, либо может являться следствием температурной зависимости коэффициентов сублимации.

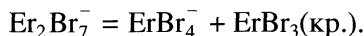
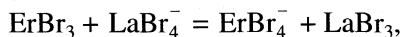
Анализ относительного изменения коэффициентов сублимации, проведенный на основе сравнения отношения потоков молекул  $j(\text{Er}_2\text{Br}_6)/j(\text{ErBr}_3)$  с поверхности  $\text{ErBr}_3$  в условиях Кнудсена и Ленгмюра, показал, что при 1000 К это отношение составляет  $1.17 \times 10^{-1}$  и  $1.67 \times 10^{-2}$  соответственно. Такое уменьшение доли сублимирующих молекул димеров при переходе от динамически равновесных условий сублимации к сублимации с открытой поверхности позволяет оценить отношение коэффициентов сублимации для димеров и мономеров  $\alpha_s(\text{Er}_2\text{Br}_6)/\alpha_s(\text{ErBr}_3)$  фактором 7.

#### Ионная сублимация

По аналогии с предыдущими исследованиями трибромидов лантана и лютетия [1, 2] в обоих режимах сублимации обнаружена термическая эмиссия отрицательных ионов вида  $\text{ErBr}_4^-$  и  $\text{Er}_2\text{Br}_7^-$ . Кроме того, в режиме Кнудсена в масс-спектре

зарегистрированы в малых количествах более сложные ионы-олигомеры  $\text{Er}_3\text{Br}_{10}^-$  и  $\text{Er}_4\text{Br}_{13}^-$ , а также ионы  $\text{Br}^-$ , имеющие неравновесное происхождение [1, 2].

С целью получения энтальпий образования ионов  $\text{ErBr}_4^-$  и  $\text{Er}_2\text{Br}_7^-$  по ранее описанной методике [10] определены энтальпии (табл. 2) ионно-молекулярных реакций



(Первая из этих реакций исследована в дополнительном эксперименте с системой  $\text{LaBr}_3\text{--ErBr}_3$ .)

На основе принятых значений энтальпий реакций

(III закон) получены величины  $\Delta_f H^\circ(\text{ErBr}_4^-, \text{г},$

$298.15 \text{ К}) = -1098 \pm 22 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta_f H^\circ(\text{Er}_2\text{Br}_7^-, \text{г},$

$298.15 \text{ К}) = -1876 \pm 47 \text{ кДж/моль}$ . Для расчетов

термодинамических функций ионов  $\text{LaBr}_4^-$ ,  $\text{ErBr}_4^-$

и  $\text{Er}_2\text{Br}_7^-$  (табл. 1) использованы подходы, аналогичные описанным ранее [1, 2].

В расчетах использованы следующие литературные данные по энтальпиям образования  $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К})$ , кДж/моль:

$-584 \pm 10$  ( $\text{LaBr}_3$ ) [1, 8],  $-1105 \pm 14$  ( $\text{LaBr}_4^-$ ) [1].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32496).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутман М.Ф., Моталов В.Б., Кудин Л.С. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 227.
2. Бутман М.Ф., Кудин Л.С., Моталов В.Б. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 4. С. 631.
3. Mann J.B. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1646.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
5. Kovács A., Konings R.G.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2004. V. 33. № 1. P. 377.
6. Brunetti B., Piacente V., Scardala P. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 946.
7. Махмадмуродов А., Темурова М., Шарипов А. // Изв. АН Таджикской ССР. Отд. физ-мат., хим. и геолог. наук. 1989. Т. 111. № 1. С. 39.
8. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. P. 17.
9. Сапегин А.М., Балыев А.В., Чаркин О.П. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 2. С. 318.
10. Кудин Л.С., Воробьев Д.Е., Моталов В.Б. // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 12. С. 1510.
11. Gietmann C., Gigli G., Niemann U., Hilpert K. // Electrochemical Society Proceedings 1997, V. 97–39 (High Temperature Materials Chemistry), Electrochemical Society, Inc., P. 657.
12. Пелипец О.В., Гиричев Г.В., Гиричева Н.И. и др. // Матер. докл. II Междунар. симпозиума по высокотемпературной масс-спектрометрии, 7-10 июля 2003, Плещ, Россия / Под ред. Л.С. Кудина, М.Ф. Бутмана, А.А. Смирнова. Иваново: ИГХТУ, 2003. С. 172.

УДК 541.11:536.7

## ТЕПЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ L-ГЛУТАМИНА И L-ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ С КОН И HNO<sub>3</sub> В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2009 г. С. Н. Гридчин\*, П. А. Ромодановский\*, Д. Ф. Пырэу\*\*

\*Ивановский государственный химико-технологический университет,

\*\*Ивановский государственный университет

E-mail: sergei\_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2008 г.

Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты протолитических равновесий L-глутамина и L-глутаминовой кислоты при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 (KNO<sub>3</sub>). Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики исследованных равновесий.

Константы ступенчатой диссоциации L-глутамина и L-глутаминовой кислоты определялись рядом авторов [1–38]. В целом исследования выполнены на высоком экспериментальном уровне. Найденные величины  $pK$  хорошо согласуются между собой. Константы ступенчатой диссоциации указанных аминокислот определены при различных значениях ионной силы, создаваемой различными “фоновыми” электролитами. В качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант диссоциации могут быть приняты следующие величины:  $pK^\circ(H_2L^+) = 2.17 \pm 0.03$ ,  $pK^\circ(HL) = 9.21 \pm 0.06$  для L-глутамина и  $pK^\circ(H_3L^+) = 2.15 \pm 0.02$ ,  $pK^\circ(H_2L) = 4.38 \pm 0.02$ ,  $pK^\circ(HL^-) = 10.03 \pm 0.02$  для L-глутаминовой кислоты. В то же время в литературе отсутствует достоверная информация о концентрационной зависимости тепловых эффектов соответствующих реакций. Исследования [36–41] выполнены при единственном значении ионной силы (табл. 1). Влияние ионной силы на величины тепловых эффектов не рассматривалось. Отсутствие этой важной информации обуславливает необходимость дополнительного исследования протолитических равновесий L-глутамина и L-глутаминовой кислоты. Цель настоящей работы – прямое калориметрическое измерение тепловых эффектов реакций протонирова-

ния и нейтрализации указанных аминокислот при нескольких значениях ионной силы и определение стандартных термодинамических характеристик соответствующих равновесий.

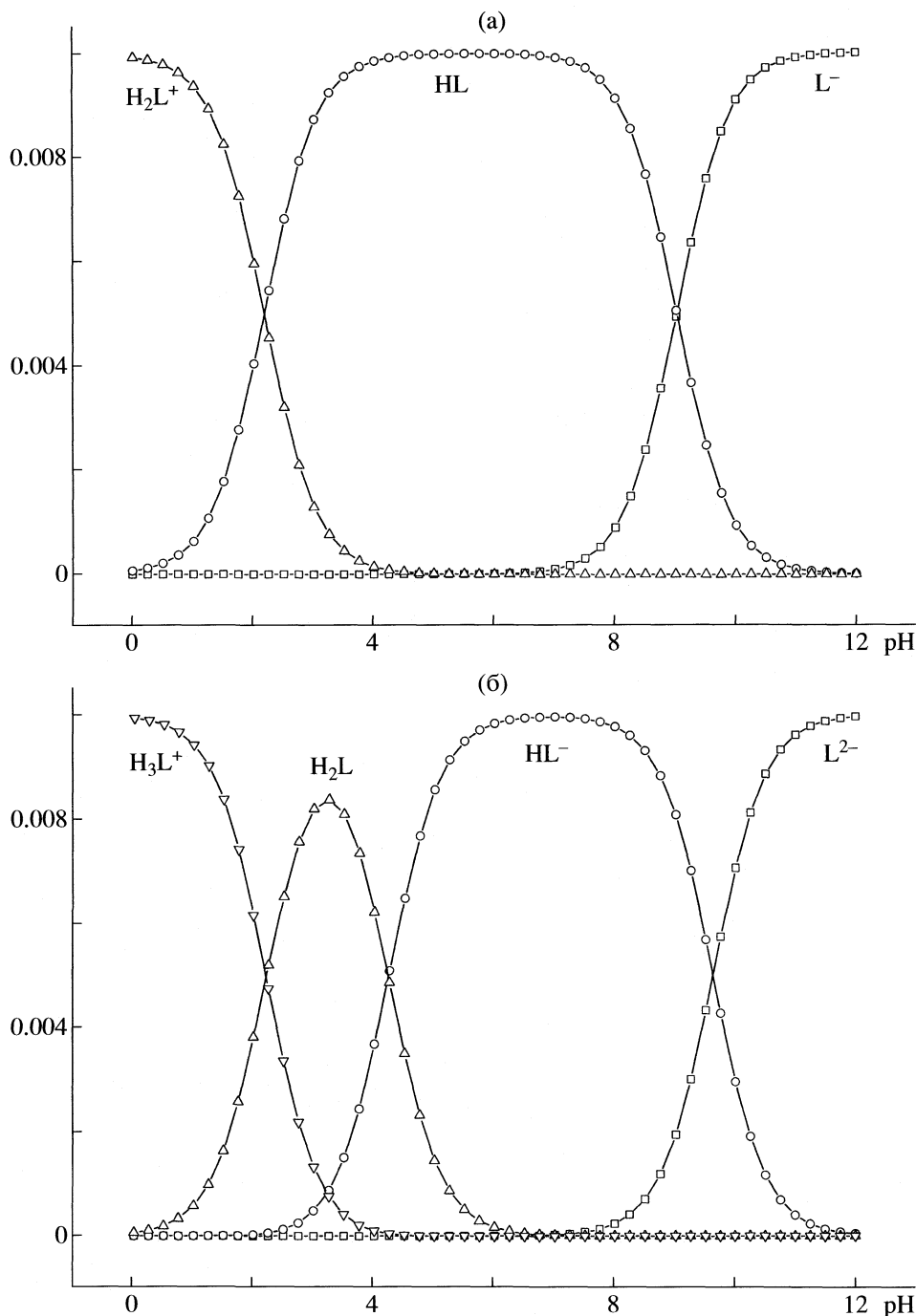
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали L-глутамин квалификации “х.ч.” и L-глутаминовую кислоту квалификации “ч.д.а.” (Reanal, Венгрия). Растворы аминокислот готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном бидистилляте непосредственно перед проведением опыта. Растворы КОН и HNO<sub>3</sub> готовили из реактивов “х.ч.” Концентрацию рабочих растворов устанавливали обычными титриметрическими методами. Реактив KNO<sub>3</sub> (“ч.д.а.”), используемый для создания ионной силы, предварительно дважды перекристаллизовывали из бидистиллята.

Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени. Работу калориметра проверяли по теплоте растворения хлорида калия в воде. Согласование экспериментально измеренных величин с наиболее надежными литератур-

**Таблица 1.** Литературные данные по тепловым эффектам реакций протонирования L-глутамина и L-глутаминовой кислоты при 298.15 К (кДж/моль)

I (электролит)	L-глутамин		L-глутаминовая кислота		
	$-\Delta_{\text{prot}}H(L^-)$	$-\Delta_{\text{prot}}H(HL)$	$-\Delta_{\text{prot}}H(L^{2-})$	$-\Delta_{\text{prot}}H(HL^-)$	$-\Delta_{\text{prot}}H(H_2L)$
0.2 (KCl)	41.6 [36]	3.4 [36]	40.5 [37]	3.3 [37]	3.3 [37]
0.1 (KNO <sub>3</sub> )	39.2 [38]	2.4 [38]	41.8 [39]	–	–
3.0 (NaClO <sub>4</sub> )	50.9 [40]	4.4 [40]	–	–	–
0.0	40.8 [41]	2.8 [41]	–	–	–



Диаграммы протолитических равновесий L-глутамина (а) и L-глутаминовой кислоты (б) при 298.15 К и  $I = 0.1$  ( $\text{KNO}_3$ ).

ными данными [42] свидетельствовало об отсутствии заметных систематических ошибок в работе калориметра.

Для определения тепловых эффектов реакций протонирования и нейтрализации измеряли теплоты взаимодействия растворов  $\text{HNO}_3$  (0.9470 моль/кг раствора) и  $\text{KOH}$  (2.9736 моль/кг раствора) с 0.01–0.02 М растворами аминокислот. Теплоты протонирования измеряли при 298.15 К и  $I = 0.1, 0.5,$

1.0 моль/л в областях рН 3.2 → 2.2, 9.4 → 8.8 для L-глутамина и 3.3 → 2.2, 6.2 → 4.3, 10.0 → 9.2 для L-глутаминовой кислоты, теплоты нейтрализации – при 298.15 К и  $I = 0.3, 0.5, 1.0$  моль/л в области рН 8.5 → 9.8 для L-глутамина и 8.9 → 10.1 для L-глутаминовой кислоты. В качестве “фонового” электролита использовали нитрат калия. Для внесения необходимых поправок определяли также теплоты разведения растворов азотной кисло-

**Таблица 2.** Тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах L-глутамина и L-глутаминовой кислоты при 298.15 К и  $I = 0.1-1.0$  (KNO<sub>3</sub>)

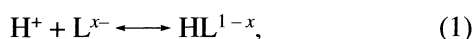
Процесс	$-\Delta H$ , кДж/моль			
	$I = 0.1$	$I = 0.3$	$I = 0.5$	$I = 1.0$
L-глутамин				
$H^+ + HL \rightleftharpoons H_2L^+$	$2.78 \pm 0.13$	–	$3.47 \pm 0.12$	$4.16 \pm 0.13$
$H^+ + L^- \rightleftharpoons HL$	$41.32 \pm 0.22$	$41.51 \pm 0.43$	$42.18 \pm 0.24$	$42.95 \pm 0.16$
$HL + OH^- \rightleftharpoons L^- + H_2O$	–	$15.28 \pm 0.15$	$14.73 \pm 0.20$	$13.90 \pm 0.16$
L-глутаминовая кислота				
$H^+ + H_2L \rightleftharpoons H_3L^+$	$3.43 \pm 0.17$	–	$4.45 \pm 0.20$	$5.33 \pm 0.19$
$H^+ + HL^- \rightleftharpoons H_2L$	$2.94 \pm 0.11$	–	$3.60 \pm 0.13$	$4.36 \pm 0.13$
$H^+ + L^{2-} \rightleftharpoons HL^-$	$40.92 \pm 0.23$	$41.22 \pm 0.44$	$41.91 \pm 0.20$	$42.87 \pm 0.17$
$HL^- + OH^- \rightleftharpoons L^{2-} + H_2O$	–	$15.57 \pm 0.18$	$15.27 \pm 0.15$	$14.06 \pm 0.20$

Примечание. При  $I = 0.5$  и  $1.0$  приведены средние взвешенные величины  $\Delta_{\text{prot}}H(L^{x-})$  из результатов, полученных с использованием альтернативных методик.

ты и гидроксида калия в растворе “фонового” электролита при соответствующих значениях температуры и ионной силы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значительное различие в константах ступенчатой диссоциации исследуемых аминокислот позволяет провести независимое калориметрическое определение тепловых эффектов реакций

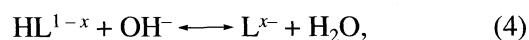


Из диаграмм протолитических равновесий аминокислот (рисунок) видно, что тепловые эффекты протонирования частиц  $L^{x-}$  и  $HL^{1-x}$  могут быть найдены как разности соответствующих теплот смешения и разведения:

$$\Delta_{\text{prot}}H = (\Delta_{\text{mix}}H_H - \Delta_{\text{dil}}H_H)/\alpha_H, \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_H$  – тепловой эффект смешения раствора HNO<sub>3</sub> с раствором аминокислоты в присутствии “фонового” электролита в соответствующей области pH;  $\Delta_{\text{dil}}H_H$  – тепловой эффект разведения раствора HNO<sub>3</sub> в “фоновом” электролите при том же значении ионной силы;  $\alpha_H$  – полнота протекания реакций протонирования частиц  $L^{x-}$  и  $HL^{1-x}$ ;  $\Delta_{\text{prot}}H(L^-) = -41316 \pm 218, -42180 \pm 278, -43092 \pm 239$  Дж/моль,  $\Delta_{\text{prot}}H(HL) = -2776 \pm 129, -3470 \pm 116, -4159 \pm 134$  Дж/моль для L-глутамина и  $\Delta_{\text{prot}}H(L^{2-}) = -40917 \pm 226, -41994 \pm 232, -43059 \pm 236$  Дж/моль,  $\Delta_{\text{prot}}H(HL^-) = -2940 \pm 109, -3602 \pm 126, -4358 \pm 133$  Дж/моль для L-глутаминовой кислоты соответственно при  $I = 0.1, 0.5, 1.0$  (KNO<sub>3</sub>). Тепло-

вой эффект реакций (1) может быть рассчитан также по тепловым эффектам реакций:

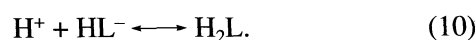
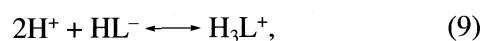
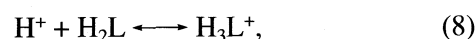


$$\Delta_{\text{neut}}H(HL^{1-x}) = (\Delta_{\text{mix}}H_{OH} - \Delta_{\text{dil}}H_{OH})/\alpha_{OH}, \quad (6)$$

$$-\Delta_{\text{prot}}H(L^{x-}) = \Delta_{\text{neut}}H(HL^{1-x}) + \Delta_wH, \quad (7)$$

где  $\Delta_{\text{mix}}H_{OH}$  – тепловой эффект смешения раствора KOH с раствором аминокислоты;  $\Delta_{\text{dil}}H_{OH}$  – тепловой эффект разведения раствора KOH в “фоновом” электролите;  $\alpha_{OH}$  – полнота протекания реакции нейтрализации  $HL^{1-x}$ ;  $\Delta_{\text{neut}}H(HL)$ ,  $\Delta_wH$  – тепловые эффекты реакций (4) и (5) (величины  $\Delta_wH$  при соответствующих значениях ионной силы и температуры приведены в работе [43]);  $\Delta_{\text{neut}}H(HL) = -15280 \pm 153, -14728 \pm 204, -13902 \pm 163$  Дж/моль,  $\Delta_{\text{prot}}H(L^-) = -41506 \pm 429, -42172 \pm 449, -42818 \pm 222$  Дж/моль для L-глутамина и  $\Delta_{\text{neut}}H(HL^-) = -15569 \pm 178, -15271 \pm 153, -14064 \pm 200$  Дж/моль,  $\Delta_{\text{prot}}H(L^{2-}) = -41217 \pm 438, -41629 \pm 428, -42656 \pm 250$  Дж/моль для L-глутаминовой кислоты соответственно при  $I = 0.3, 0.5, 1.0$  (KNO<sub>3</sub>).

При взаимодействии растворов азотной и L-глутаминовой кислот в области pH 3.2  $\rightarrow$  2.0 имеют место следующие равновесия:



**Таблица 3.** Стандартные термодинамические характеристики протолитических равновесий L-глутамина и L-глутаминовой кислоты

Процесс	lgK°	-ΔG°, кДж/моль	-ΔH°, кДж/моль	ΔS°, Дж/(моль К)
L-глутамин				
H <sup>+</sup> + HL ↔ H <sub>2</sub> L <sup>+</sup>	2.17 ± 0.03	12.39 ± 0.17	2.65 ± 0.13	32.6 ± 0.7
H <sup>+</sup> + L <sup>-</sup> ↔ HL	9.21 ± 0.06	52.57 ± 0.34	40.66 ± 0.24	39.9 ± 1.4
L-глутаминовая кислота				
H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> L ↔ H <sub>3</sub> L <sup>+</sup>	2.15 ± 0.02	12.27 ± 0.11	3.28 ± 0.20	30.1 ± 0.8
H <sup>+</sup> + HL <sup>-</sup> ↔ H <sub>2</sub> L	4.38 ± 0.02	25.00 ± 0.11	2.39 ± 0.13	75.8 ± 0.6
H <sup>+</sup> + L <sup>2-</sup> ↔ HL <sup>-</sup>	10.03 ± 0.02	57.25 ± 0.11	40.06 ± 0.23	57.6 ± 0.8

Тепловой эффект реакции (8) протонирования H<sub>2</sub>L может быть рассчитан на основании уравнения:

$$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{H}} - \Delta_{\text{dil}}H_{\text{H}} = (\Delta[\text{H}_3\text{L}^+] \Delta_{\text{prot}}H(\text{H}_2\text{L}) - \Delta[\text{HL}^-] \Delta_{\text{prot}}H(\text{HL}^-)) / c(\text{HNO}_3), \quad (11)$$

где Δ[H<sub>3</sub>L<sup>+</sup>], Δ[HL<sup>-</sup>] – изменение равновесных концентраций соответствующих частиц в ходе калориметрического опыта; c(HNO<sub>3</sub>) – аналитическая концентрация азотной кислоты с учетом разведения до объема калориметрической жидкости; Δ<sub>prot</sub>H(H<sub>2</sub>L) = -3429 ± 174, -4446 ± 203, -5326 ± 191 Дж/моль соответственно при I = 0.1, 0.5, 1.0 (KNO<sub>3</sub>).

Найденные величины ΔH при фиксированных значениях ионной силы (табл. 2) позволяют рассчитать стандартные термодинамические характеристики исследуемых равновесий. Для экстраполяции концентрационных тепловых эффектов на нулевое значение ионной силы использовано уравнение с одним индивидуальным параметром [44]:

$$\Delta_{\text{prot}}H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_{\text{prot}}H^{\circ} + bI, \quad (12)$$

где Δ<sub>prot</sub>H и Δ<sub>prot</sub>H<sup>°</sup> – энтальпии реакции соответственно при конечной и нулевой ионных силах; Δz<sup>2</sup> – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц; Ψ(I) – функция ионной силы, вычисленная теоретически (значения потенциала Ψ(I) при различных значениях ионной силы и температуры табулированы в работе [44]); b – эмпирический коэффициент. Величины стандартных термодинамических характеристик протолитических равновесий L-глутамина и L-глутаминовой кислоты приведены в табл. 3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Berthon G. // Pure Appl. Chem. 1995. V. 67. № 7. P. 1117.
- Monajjemi M., Moniri E., Panahi H. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 1249.
- Khalil M., Attia A. // Ibid. 2000. V. 45. P. 1108.
- Anwar Z., Azab H. // Ibid. 1999. V. 44. P. 1151.
- Boraei A., Ibrahim S., Mohamed A. // Ibid. 1999. V. 44. P. 907.
- Patel R., Pandey H., Pandeya K. // Indian J. Chem. 1999. V. 38A. P. 850.
- Zhang F., Yajima T., Yamauchi O. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 278. P. 136.
- Фомина Т.А., Добрынина Н.А., Николаева Л.С. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 49.
- Kiss T., Sovago I., Toth I. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997. P. 1967.
- Janarthanam M., Sivasankar B., Nair M. // Indian J. Chem. 1995. V. 34A. P. 201.
- Jackson G., Toit J. // S. Afr. J. Chem. 1992. V. 45. P. 82.
- Rey F., Varela A., Arce F. // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. P. 35.
- Burger K., Sipos P., Veber M., Horvath I. // Inorg. Chim. Acta. 1988. V. 152. P. 233.
- Kovalova D., Demertzis M. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1988. P. 793.
- Prasad K., Rao A., Mohan M. // J. Coord. Chem. 1987. V. 16. P. 251.
- Maslowska J., Chruscinski L. // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 1131.
- Daniele P., Amico P., Ostacoli G. // Ann. Chim. 1984. V. 74. P. 105.
- Gowda R., Venkatappa M. // J. Electrochem. Soc. India. 1981. V. 30. P. 336.
- Claridge R., Kilpatrick J. // Australian J. Chem. 1980. V. 33. P. 2757.
- Khan M., Hussain A. // Indian J. Chem. 1980. V. 19A. P. 44.
- Saxena R., Khandelwal G. // J. Indian Chem. Soc. 1980. V. 57. P. 116.
- Sakurai T., Yamauchi O., Nakahara A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. P. 3203.
- Brookes G., Pettit L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. P. 1918.
- Борисова А.П., Савич И.А. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 3. С. 641.
- Heijne G., Linden W. // Talanta. 1975. V. 22. P. 923.
- Кульба Ф.Я., Ушакова В.Г., Яковлев Ю.Б. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 1. С. 79.
- Kruck T., Sarkar B. // Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 3549.

28. *Singh M., Srivastava M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 567.
29. *Scheidegger H., Felty W., Leussing D.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 808.
30. *Nyberg M., Cefola M.* // Arch. Biochem. Biophys. 1965. V. 111. P. 321.
31. *Ritsma J., Wiegers G., Jellinek F.* // Rec. Trav. Chim. 1965. V. 84. P. 1577.
32. *Rao G., Subrahmanya R.* // Proc. Indian Acad. Sci. 1964. V. 60. P. 165.
33. *Feldman I., Koval L.* // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 145.
34. *Perrin D.* // J. Chem. Soc. 1958. P. 3120.
35. *Lumb R., Martell A.E.* // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 690.
36. *Gergely A., Nagypal I., Farkas E.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P. 551.
37. *Nagypal I., Gergely A., Farkas E.* // Ibid. 1974. V. 36. P. 699.
38. *Arena G., Conato C., Contino A., Pulidori F.* // Ann. Chim. 1998. V. 88. P. 1.
39. *Barnes D., Pettit L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. P. 2177.
40. *Baxter A.C., Williams D.R.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 1117.
41. *Rodante F., Fantauzzi F.* // Thermochim. Acta. 1989. V. 141. P. 297.
42. *Parcker W.B.* Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS, 1965. B. 2. P. 342.
43. *Лобанов Г.А., Васильев В.П.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т.12. № 6. С. 740.
44. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 82, 2008 г.

- Абакумов Г.А. 236–240, 2007–2010 (172–176, 1797–1800)  
Абдинов Д.Ш. 2185–2186 (1967–1968)  
Абдинова Г.Дж. 2185–2186 (1967–1968)  
Абрамов И.Г. 2058–2061 (1847–1850)  
Абрамова М.Б. 2058–2061 (1847–1850)  
Абрамович А.И. 2062–2067 (1851–1856)  
Агельменев М.Е. 902–907 (784–788)  
Аграновский И.Е. 1168–1172, 1950–1958, 1959–1972, 2325–2331 (1031–1034, 1748–1755, 1756–1768, 2097–2102)  
Адамсон С.О. 896–901 (778–783)  
Азанова О.О. 1734–1737 (1545–1548)  
Азатян В.В. 65–70 (56–61)  
Айзенштадт А.М. 303–308 (237–241)  
Акимбаева А.М. 387–389, 478–481 (315–317, 397–400)  
Акопова О.Б. 337–343, 1019–1027 (269–275, 893–901)  
Аксененко Е.В. 1692–1698 (1506–1511)  
Аксенова Н.А. 1759–1764 (1570–1574)  
Алдошин С.М. 2081–2088 (1870–1877)  
Алекина Е.В. 1187–1189, 2068–2073 (1048–1050, 1857–1862)  
Александрийская Е.В. 1364–1367 (1211–1214)  
Александрийский В.В. 1364–1367 (1211–1214)  
Александров А.В. 1670–1675 (1484–1489)  
Александров К.А. 1331–1336 (1179–1183)  
Алексеев Н.И. 843–847, 926–930 (728–731, 807–811)  
Алексеев Ю.В. 1899–1907 (1699–1707)  
Алексеева В.И. 980–983 (860–863)  
Алиева Т.Д. 2185–2186 (1967–1968)  
Алферова Н.И. 1207–1211 (1061–1065)  
Альпер Г.А. 77–79, 80–83, 287–292, 1419–1422 (68–70, 71–74, 222–227, 1258–1261)  
Альтман И.С. 2325–2331 (2097–2102)  
Аляутдин Р.Н. 2170–2175 (1952–1957)  
Амиршахи Н. 2170–2175 (1952–1957)  
Аникеев В.И. 71–76, 1059–1063 (62–67, 928–932)  
Аникин Г.В. 2230–2234 (2005–2009)  
Аношкин И.В. 322–325 (254–257)  
Антина Е.В. 827–831, 2255–2259 (713–716, 2030–2034)  
Антипенко Э.Е. 1275–1281, 2271–2276 (1126–1131, 2045–2050)  
Антонова О.А. 299–302, 1738–1743 (233–236, 1549–1554)  
Арапов О.В. 407–409, 843–847, 870–874, 1183–1186, 1483–1492, 2193–2196 (329–331, 728–731, 753–757, 1045–1047, 1318–1326, 1975–1978)  
Арапова А.В. 236–240 (172–176)  
Арефьев И.М. 312–315 (245–248)  
Аркатова Л.А. 271–275 (206–210)  
Арсланов В.В. 725–731, 1501–1510 (623–629, 1334–1342)  
Арымбаева А.Т. 920–925 (801–806)  
Астанкова А.П. 2126–2134 (1913–1920)  
Астапов А.В. 721–724, 739–744, 960–963 (619–622, 637–642, 841–844)  
Атоян В.А. 1796–1800 (1605–1609)  
Атякшева Л.Ф. 984–990, 2164–2169 (864–869, 1947–1951)  
Ахундова Н.М. 2185–2186 (1967–1968)  
Бабин Ю.В. 104–111 (94–100)  
Бабкин В.А. 1566–1570 (1393–1396)  
Бабкина О.В. 2341–2347 (2111–2116)  
Баделин В.Г. 789–791, 1359–1363, 1744–1748, 2296–2300 (683–685, 1206–1210, 1555–1559, 2069–2073)  
Бадыкова Л.А. 1566–1570 (1393–1396)  
Баев А.К. 1427–1434 (1266–1272)  
Бажанов А.В. 863–869 (746–752)  
Баженов А.В. 1310–1314 (1159–1163)  
Базилевский М.В. 612–620 (517–525)  
Базыкина О.С. 322–325 (254–257)  
Байдичева О.В. 384–386 (312–314)  
Байрамов М.Р. 1382–1384 (1229–1231)  
Балакирев В.Ф. 245–247 (181–183)  
Баланкина Е.С. 1252–1258 (1104–1109)  
Баранова Е.К. 1137–1144 (1002–1009)  
Барвинченко В.Н. 1995–1998 (1790–1793)  
Баскаков С.А. 1310–1314 (1159–1163)  
Басова Т.В. 221–226 (159–163)  
Батов Д.В. 486–491 (405–409)  
Батурин А.С. 1589–1592 (1415–1418)  
Бахтырева М.С. 1168–1172 (1031–1034)  
Белашенко Д.К. 443–455, 1288–1294, 1445–1452 (364–375, 1138–1144, 1283–1289)  
Беликов А.Е. 908–919 (789–800)  
Белослудов В.Р. 1467–1473 (1303–1308)  
Белоусов О.В. 749–753 (647–650)  
Белоусова В.Н. 271–275 (206–210)  
Бельшева Т.В. 1921–1926 (1721–1725)  
Беляев Е.Г. 1571–1576 (1397–1402)  
Белякова Л.А. 293–298, 940–944, 1527–1532 (228–232, 821–825, 1357–1362)  
Белякова Л.Д. 503–507 (420–423)  
Бережковский А.М. 2265–2270 (2039–2044)  
Березин Б.Д. 282–286 (217–221)  
Березин М.Б. 282–286, 827–831 (217–221, 713–716)

- Березкин В.В. 1124–1130 (990–995)  
 Березкин В.Г. 497–502, 1350–1354, 1556–1559 (415–419, 1197–1201, 1384–1387)  
 Березовская И.С. 1624–1628 (1442–1446)  
 Бесараб Л.Н. 940–944 (821–825)  
 Беседин Д.В. 258–265, 2096–2107 (193–200, 1885–1895)  
 Беспятов М.А. 621–624 (526–529)  
 Бестужева Т.А. 1927–1933 (1726–1732)  
 Бехтерев В.Н. 1100–1104 (967–971)  
 Бирюков Ю.Г. 1959–1972 (1756–1768)  
 Блинникова З.К. 519–524 (434–438)  
 Блохина С.В. 1749–1753 (1560–1564)  
 Бобров М.Ф. 1458–1466, 2332–2340 (1295–1302, 2103–2110)  
 Богданов В.И. 2179–2180 (1961–1962)  
 Боголицын К.Г. 303–308 (237–241)  
 Бограчев Д.А. 2154–2159 (1938–1942)  
 Боженко К.В. 59–64 (50–55)  
 Бойцов В.Н. 1151–1155, 1397–1400 (1015–1019, 1243–1246)  
 Бойченко А.П. 1654–1659 (1470–1474)  
 Болдырев В.В. 1212–1216 (1066–1070)  
 Болдырева О.Ю. 1638–1641 (1456–1459)  
 Болодьян И.А. 65–70 (56–61)  
 Большов Л.А. 2179–2180 (1961–1962)  
 Бондарева Л.П. 1552–1555 (1380–1383)  
 Борисевич В.Д. 1392–1396 (1239–1242)  
 Борисов И.М. 1566–1570 (1393–1396)  
 Борисов Ю.А. 2319–2324 (2092–2096)  
 Борисова Н.В. 2120–2125 (1908–1912)  
 Боровикова Л.Н. 702–707, 1131–1136 (603–607, 996–1001)  
 Бочкарев А.В. 838–842 (723–727)  
 Братухин С.М. 902–907 (784–788)  
 Бродская Е.Н. 1467–1473 (1303–1308)  
 Бронников С.В. 651–654, 2025–2029 (554–557, 1814–1818)  
 Брук М.А. 1852–1860, 1943–1949 (1655–1662, 1742–1747)  
 Брылева Е.Ю. 1614–1618 (1434–1437)  
 Брюханов В.В. 326–330 (258–262)  
 Брюхова Е.В. 587–589 (499–501)  
 Бубнов М.П. 236–240 (172–176)  
 Бугерко Л.Н. 362–367 (292–297)  
 Бузько В.Ю. 832–837 (717–722)  
 Булавин В.И. 1681–1684 (1495–1498)  
 Булавченко А.И. 920–925 (801–806)  
 Буракова Е.Н. 1708–1714 (1521–1526)  
 Бурбело В.М. 587–589 (499–501)  
 Бурмистров В.А. 1364–1367 (1211–1214)  
 Бурова М.В. 1577–1580 (1403–1406)  
 Бурюкин Ф.А. 1734–1737 (1545–1548)  
 Буряк А.К. 1007–1011, 1033–1038 (881–885, 906–910)  
 Бутман М.Ф. 227–235, 545–550, 631–640, 885–890, 2190–2192 (164–171, 459–464, 535–543, 767–772, 1972–1974)  
 Бучаченко А.Л. 132–134 (119–121)  
 Быкова Е.И. 949–953 (830–834)  
 Бычковская Г.И. 492–496 (410–414)  
 Валуева С.В. 702–707, 1131–1136 (603–607, 996–1001)  
 Вальковская Т.М. 1593–1594 (1419–1420)  
 Вандышев В.Н. 1089–1092 (956–959)  
 Варварин А.М. 293–298 (228–232)  
 Варламова Т.М. 2235–2238 (2010–2013)  
 Варфоломеева В.В. 1033–1038 (906–910)  
 Василёв В.А. 1217–1220, 1270–1274 (1071–1074, 1121–1125)  
 Васильев В.П. 426–432, 662–667 (348–354, 565–570)  
 Величкина Л.М. 708–712 (608–611)  
 Венсковский Н.У. 1829–1835 (1633–1639)  
 Веревкин С.П. 1708–1714 (1521–1526)  
 Виноградова И.С. 456–459 (376–379)  
 Власенко Е.В. 2388–2391 (2152–2155)  
 Волегова И.А. 1943–1949 (1742–1747)  
 Волков В.И. 1337–1341 (1184–1188)  
 Волков В.Я. 759–767 (655–662)  
 Волкова Е.С. 2353–2357 (2122–2125)  
 Володин В.Н. 1221–1226 (1075–1079)  
 Воробьев Д.Е. 631–640 (535–543)  
 Воронова М.И. 486–491 (405–409)  
 Ворох А.С. 1282–1287 (1132–1137)  
 Восмериков А.В. 708–712 (608–611)  
 Вусихис А.С. 2030–2034, 2035–2038 (1819–1823, 1824–1827)  
 Выдрин Е.П. 382–383, 578–579, 780–781 (310–311, 490–491, 675–676)  
 Вылков А.И. 975–979 (855–859)  
 Выскребенцев А.С. 863–869 (746–752)  
 Высоких Т.А. 792–795 (686–689)  
 Вьюгин А.И. 827–831, 2058–2061 (713–716, 1847–1850)  
 Вьюнник И.Н. 1665–1669, 1681–1684 (1480–1483, 1495–1498)  
 Гагарин А.Н. 2074–2080 (1863–1869)  
 Гагина И.А. 590–593 (502–505)  
 Галактионова Л.В. 271–275 (206–210)  
 Галанов С.И. 708–712 (608–611)  
 Галимуллин Д.З. 2312–2318 (2085–2091)  
 Гальперн Е.Г. 1116–1119 (982–985)  
 Гарькин В.П. 1007–1011 (881–885)  
 Гафуров М.М. 1374–1377 (1221–1224)  
 Гвоздева Е.Е. 2395–2398 (2159–2162)  
 Георгиева М.К. 1708–1714 (1521–1526)  
 Герасимов Г.Н. 1921–1926 (1721–1725)  
 Герасимова Г.В. 2235–2238 (2010–2013)  
 Гибалов В.И. 1156–1160 (1020–1023)  
 Гильман А.Б. 1934–1942 (1733–1741)

- Гиричев Г.В. 216–220 (154–158)  
 Глаголев Н.Н. 1759–1764 (1570–1574)  
 Глазкова Е.Н. 1633–1637 (1451–1455)  
 Глебов И.О. 684–689 (586–591)  
 Глебова О.В. 1019–1027 (893–901)  
 Глуховской Е.Г. 1387–1391 (1234–1238)  
 Гога С.Т. 1633–1637 (1451–1455)  
 Годымчук А.Ю. 2126–2134 (1913–1920)  
 Голиков Ю.В. 245–247 (181–183)  
 Голобоков Н.Н. 271–275 (206–210)  
 Головкин А.В. 655–661 (558–564)  
 Голубев Н.В. 1501–1510 (1334–1342)  
 Гонтарь И.В. 1124–1130 (990–995)  
 Горбова Н.С. 303–308 (237–241)  
 Горбунов В.А. 2179–2180 (1961–1962)  
 Горбунова Е.И. 271–275 (206–210)  
 Горенберг А.А. 1765–1769 (1575–1579)  
 Горин Д.А. 316–321 (249–253)  
 Горохов П.В. 1908–1914, 1915–1920 (1708–1714, 1715–1720)  
 Гостев Б.В. 1821–1828 (1626–1632)  
 Григорьев Ф.В. 612–620 (517–525)  
 Гридчин С.Н. 48–52, 681–683 (41–44, 583–585)  
 Гринин А.П. 112–119 (101–107)  
 Гришин А.Е. 227–235, 545–550, 631–640, 2190–2192 (164–171, 459–464, 535–543, 1972–1974)  
 Гришина Е.П. 1246–1251 (1098–1103)  
 Грознов И.Н. 1765–1769 (1575–1579)  
 Громов А.А. 2126–2134 (1913–1920)  
 Громов В.Ф. 1921–1926 (1721–1725)  
 Громов М.Д. 1908–1914 (1708–1714)  
 Груздев М.С. 1246–1251 (1098–1103)  
 Гусева Г.Б. 827–831 (713–716)  
 Гусева Л.Н. 1770–1779 (1580–1588)  
 Гут И.Н. 1638–1641 (1456–1459)  
 Гутенев М.С. 870–874, 1183–1186 (753–757, 1045–1047)
- Даванков В.А. 519–524 (434–438)  
 Давлятшин Д.И. 655–661 (558–564)  
 Давыдов А.Д. 2154–2159 (1938–1942)  
 Давыдова Е.Г. 721–724 (619–622)  
 Дагдуг Л. 2265–2270 (2039–2044)  
 Дармаев М.В. 1385–1386 (1232–1233)  
 Даценко В.В. 1676–1680 (1490–1494)  
 Дворянчиков В.И. 782–785 (677–679)  
 Дейнека В.И. 120–124, 1028–1032 (108–111, 902–905)  
 Дементьев А.И. 896–901 (778–783)  
 Денисов Н.Н. 1765–1769 (1575–1579)  
 Денисова С.А. 786–788, 1180–1182 (680–682, 1042–1044)  
 Дергачев А.А. 713–720 (612–618)  
 Дзидзигури Э.Л. 1327–1330 (1175–1178)  
 Дзябченко А.В. 875–884, 1861–1870 (758–766, 1663–1671)  
 Диденко А.В. 745–748 (643–646)
- Дильман В.В. 1378–1381 (1225–1228)  
 Дмитриева Н.Г. 681–683 (583–585)  
 Добрян М.А. 1676–1680 (1490–1494)  
 Добровольский Ю.А. 433–442 (355–363)  
 Долгарева А.П. 1665–1669 (1480–1483)  
 Долгонос А.М. 931–939, 2306–2311 (812–820, 2079–2084)  
 Домрачева Л.Г. 2218–2223 (1993–1998)  
 Доронин С.Ю. 645–650 (548–553)  
 Дорофеева О.В. 151–153, 1064–1069 (136–137, 933–937)  
 Дорохова Л.И. 749–753 (647–650)  
 Драчев А.И. 1934–1942 (1733–1741)  
 Дробилова О.М. 1729–1733 (1540–1544)  
 Дрозд С.Н. 1927–1933 (1726–1732)  
 Дубына А.М. 1670–1675 (1484–1489)  
 Дуров В.А. 93–98, 2049–2057 (83–88, 1838–1846)  
 Дыбовская Ю.Н. 554–561 (468–474)  
 Дышин А.А. 1419–1422 (1258–1261)  
 Дэнил де Намор А.Ф. 1527–1532 (1357–1362)  
 Дюсенгалиев А.К. 2319–2324 (2092–2096)  
 Дюсенгалиев К.И. 2319–2324 (2092–2096)
- Евтюгина Г.Н. 1124–1130 (990–995)  
 Егоров Г.И. 1175–1179, 1982–1988, 2285–2291 (1037–1041, 1778–1784, 2058–2064)  
 Ежов Ю.С. 309–311, 575–577 (242–244, 487–489)  
 Ежовский Ю.К. 1304–1309 (1154–1158)  
 Елисеева О.В. 1419–1422 (1258–1261)  
 Емельяненко В.Н. 1708–1714 (1521–1526)  
 Ергожин Е.Е. 478–481 (397–400)  
 Еремин В.В. 684–689 (586–591)  
 Еремич Д.В. 2395–2398 (2159–2162)  
 Еркимбаев А.О. 20–31 (15–25)  
 Ермаков А.Е. 708–712 (608–611)  
 Ермакова А. 71–76, 1059–1063 (62–67, 928–932)  
 Ершов Б.Г. 1423–1426 (1262–1265)  
 Ершов Д.Ю. 702–707 (603–607)  
 Ершов Ю.А. 1770–1779 (1580–1588)  
 Ершова А.В. 415–420 (337–342)  
 Ефименко А.П. 1560–1565 (1388–1392)  
 Ефимов М.Н. 1327–1330 (1175–1178)  
 Ефимова Н.А. 465–469 (385–389)  
 Ефимова Ю.А. 2007–2010 (1797–1800)
- Жабин С.Н. 612–620 (517–525)  
 Жарков С.М. 749–753 (647–650)  
 Желудева С.И. 725–731 (623–629)  
 Жиброва Ю.А. 996–998 (875–877)  
 Житнев Ю.Н. 157–160 (140–143)  
 Жихарев Е.Н. 1943–1949 (1742–1747)  
 Журавлев В.И. 382–383, 578–579, 780–781, 1973–1981 (310–311, 490–491, 675–676, 1769–1777)
- Загайнов В.А. 1168–1172, 1950–1958, 1959–1972, 2325–2331 (1031–1034, 1748–1755, 1756–1768, 2097–2102)

- Задорожная А.Н. 551–553, 2160–2163, 2392–2394 (465–467, 1943–1946, 2156–2158)
- Зайковский В.И. 796–800 (690–693)
- Зайченко Н.Л. 1759–1764 (1570–1574)
- Залетова Н.В. 1577–1580 (1403–1406)
- Заливин С.Н. 398–400 (325–327)
- Западинский Б.И. 1759–1764 (1570–1574)
- Зарипилова М.М. 782–785 (677–679)
- Зарипов А. 1120–1123 (986–989)
- Зауэр Е.А. 1539–1541 (1368–1370)
- Захаров А.Г. 486–491 (405–409)
- Зверев О.М. 492–496, 739–744 (410–414, 637–642)
- Земцов Л.М. 1327–1330 (1175–1178)
- Зенитова Л.А. 2224–2229 (1999–2004)
- Зенкевич И.Г. 807–816, 1012–1018 (695–703, 886–892)
- Зицерман В.Ю. 20–31, 2265–2270 (15–25, 2039–2044)
- Златкин А.Т. 2135–2139 (1921–1924)
- Знойко С.А. 2058–2061 (1847–1850)
- Золотухина Е.В. 525–530, 1493–1500 (439–444, 1327–1333)
- Зубарева Н.А. 2358–2366 (2126–2133)
- Зуев А.Ю. 975–979 (855–859)
- Зуймач Е.А. 1754–1758 (1565–1569)
- Зяблов А.Н. 384–386, 996–998 (312–314, 875–877)
- Ибраев Н.Х. 980–983 (860–863)
- Иванов А.И. 374–381, 1161–1167 (303–309, 1024–1030)
- Иванов А.М. 326–330 (258–262)
- Иванов В.Л. 132–134 (119–121)
- Иванов Д.А. 885–890 (767–772)
- Иванов М.Н. 1196–1200 (1056–1060)
- Иванов С.А. 1836–1846 (1640–1649)
- Иванов Ю.Н. 456–459 (376–379)
- Иванова Ю.Б. 266–270 (201–205)
- Ивановская М.И. 141–147 (127–132)
- Игнатъев А.Н. 1240–1245, 2277–2284 (1093–1097, 2051–2057)
- Игуменов И.К. 221–226 (159–163)
- Изаак Т.И. 2341–2347 (2111–2116)
- Ильин А.П. 2126–2134 (1913–1920)
- Ильин К.К. 421–425, 2260–2264 (343–347, 2035–2038)
- Ионкин В.Н. 374–381 (303–309)
- Исакова Р.А. 1221–1226 (1075–1079)
- Исхакова Л. Д. 2292–2295 (2065–2068)
- Кабо Г.Я. 1321–1326, 1586–1588 (1170–1174, 1412–1414)
- Кабулов Б.Д. 1054–1058 (924–927)
- Кадышевич Е.А. 1821–1828 (1626–1632)
- Казачек М.В. 754–758 (651–654)
- Калач А.В. 384–386 (312–314)
- Калева Г.М. 1829–1835, 1836–1846 (1633–1639, 1640–1649)
- Калинина М.А. 725–731, 1501–1510 (623–629, 1334–1342)
- Калиничев А.И. 538–544, 1533–1538 (452–458, 1363–1367)
- Калинкин А.М. 331–336, 482–485 (263–268, 401–404)
- Калиновская И.В. 551–553, 2160–2163, 2392–2394 (465–467, 1943–1946, 2156–2158)
- Калугин О.Н. 1665–1669 (1480–1483)
- Кальнов В.А. 1852–1860, 1943–1949 (1655–1662, 1742–1747)
- Камалова Д.И. 2312–2318 (2085–2091)
- Камениченко Е.И. 1196–1200 (1056–1060)
- Каминский В.А. 1368–1373 (1215–1220)
- Капралова В.М. 531–537 (445–451)
- Карасев В.Е. 551–553, 754–758, 2160–2163, 2392–2394 (465–467, 651–654, 1943–1946, 2156–2158)
- Карасева Э.Т. 754–758 (651–654)
- Каратевский В.Г. 1479–1482 (1314–1317)
- Карелин А.И. 433–442 (355–363)
- Карпачева Г.П. 1327–1330 (1175–1178)
- Карпушенкова Л.С. 1321–1326 (1170–1174)
- Карякин Н.В. 2213–2217, 2218–2223 (1988–1992, 1993–1998)
- Касацкий Н.Г. 271–275 (206–210)
- Каток К.В. 1619–1623 (1438–1441)
- Каширская О.А. 1378–1381 (1225–1228)
- Керножицкая С.А. 926–930 (807–811)
- Кескинов В.А. 407–409, 843–847, 870–874, 1183–1186 (329–331, 728–731, 753–757, 1045–1047)
- Кизин А.Н. 891–895 (773–777)
- Киппер А.И. 702–707, 1131–1136 (603–607, 996–1001)
- Кировская И.А. 732–738, 949–953 (630–636, 830–834)
- Киселев М.Г. 1419–1422 (1258–1261)
- Киселева И.А. 154–156, 1074–1077 (138–139, 942–945)
- Киселева Я.С. 1105–1110 (972–977)
- Клеменкова З.С. 668–673 (571–575)
- Клепиков В.В. 1183–1186 (1045–1047)
- Климов Б.Н. 316–321 (249–253)
- Клингер А.В. 398–400 (325–327)
- Клинов А.В. 53–58, 1407–1412 (45–49, 1247–1251)
- Клочихина А.В. 1852–1860 (1655–1662)
- Клюев В.А. 590–593 (502–505)
- Клюев М.В. 1233–1239 (1086–1092)
- Клюева М.Е. 1233–1239 (1086–1092)
- Князев А.В. 415–420, 1703–1707 (337–342, 1516–1520)
- Кобелев М.А. 148–150 (133–135)
- Кобзев Г.А. 20–31 (15–25)
- Ковалев М.К. 1355–1358 (1202–1205)
- Ковалева Н.В. 2388–2391 (2152–2155)
- Ковалева С.С. 2074–2080 (1863–1869)
- Коваленко В.И. 1315–1320 (1164–1169)
- Кожевников И.В. 1059–1063 (928–932)
- Кожевникова Н.С. 1282–1287 (1132–1137)
- Кожевникова Т.А. 2348–2352 (2117–2121)
- Козан В. 2025–2029 (1814–1818)
- Козин А.В. 344–350 (276–281)
- Козлов Ю.Н. 1765–1769 (1575–1579)

- Козлова М.С. 2213–2217, 2218–2223 (1988–1992, 1993–1998)
- Козлова Н.В. 1852–1860 (1655–1662)
- Колганов В.П. 2376–2381 (2142–2146)
- Колкер А.М. 857–862, 2285–2291 (740–745, 2058–2064)
- Колодяжный В.А. 2353–2357 (2122–2125)
- Колтунов А.М. 863–869 (746–752)
- Кольцов Е.К. 221–226 (159–163)
- Кольцова Л.С. 1759–1764 (1570–1574)
- Колядко И.М. 2312–2318 (2085–2091)
- Комаров В.Н. 2395–2398 (2159–2162)
- Комилов К. 1120–1123, 1989–1994 (986–989, 1785–1789)
- Конев Д.В. 538–544, 1533–1538 (452–458, 1363–1367)
- Кононова Е.А. 774–779 (669–674)
- Кононова О.Н. 513–518 (429–433)
- Копылов В.Б. 1331–1336 (1179–1183)
- Копылова В.Д. 492–496, 739–744, 960–963 (410–414, 637–642, 841–844)
- Кормишкина Е.В. 497–502, 1556–1559 (415–419, 1384–1387)
- Корнеева О.И. 645–650 (548–553)
- Коробко А.П. 1927–1933 (1726–1732)
- Коровникова Н.И. 1670–1675 (1484–1489)
- Королев А.А. 344–350 (276–281)
- Королев В.В. 312–315 (245–248)
- Королев В.П. 299–302, 1738–1743, 2039–2043 (233–236, 1549–1554, 1828–1832)
- Коростелева П.О. 954–959 (835–840)
- Кортов В.С. 580–582 (492–494)
- Корчагин Д.В. 2081–2088 (1870–1877)
- Косарева О.В. 1233–1239 (1086–1092)
- Косыгина И.М. 508–512 (424–428)
- Косяков В.И. 1453–1457 (1290–1294)
- Косяков Д.С. 303–308 (237–241)
- Котиков Д.А. 141–147 (127–132)
- Котов В.В. 1337–1341 (1184–1188)
- Котова Д.Л. 721–724 (619–622)
- Кочергина Л.А. 426–432, 662–667, 1729–1733 (348–354, 565–570, 1540–1544)
- Кошечев А.П. 1908–1914, 1915–1920 (1708–1714, 1715–1720)
- Кравченко Т.А. 525–530, 538–544, 1493–1500, 1533–1538 (439–444, 452–458, 1327–1333, 1363–1367)
- Краснощеков С.В. 690–701 (592–602)
- Красных Е.Л. 2250–2254 (2025–2029)
- Крашенинников С.В. 1927–1933 (1726–1732)
- Кремер К.В. 227–235, 631–640, 885–890, 2190–2192 (164–171, 535–543, 767–772, 1972–1974)
- Криницын Д.О. 513–518 (429–433)
- Крутов Д.В. 662–667 (565–570)
- Крутова О.Н. 426–432, 662–667 (348–354, 565–570)
- Крылов А.С. 513–518 (429–433)
- Крылова Е.А. 2135–2139 (1921–1924)
- Крылова И.В. 1715–1720, 2140–2146 (1527–1532, 1925–1931)
- Крысанов В.А. 525–530, 538–544, 1493–1500 (439–444, 452–458, 1327–1333)
- Крысанова Т.А. 721–724 (619–622)
- Крысенко Д.А. 1692–1698 (1506–1511)
- Крючков А.С. 227–235, 545–550, 631–640, 2190–2192 (164–171, 459–464, 535–543, 1972–1974)
- Кувшинова С.А. 1364–1367 (1211–1214)
- Кудин Л.С. 84–92, 227–235, 545–550, 631–640, 885–890, 2190–2192 (75–82, 164–171, 459–464, 535–543, 767–772, 1972–1974)
- Кудинов Д.З. 2030–2034, 2035–2038 (1819–1823, 1824–1827)
- Кудинова А.Н. 503–507 (420–423)
- Кудряшов С.Ю. 337–343, 1518–1526 (269–275, 1349–1356)
- Кудряшова З.А. 2292–2295 (2065–2068)
- Кудряшова О.С. 786–788, 1180–1182 (680–682, 1042–1044)
- Кузина С.И. 2081–2088 (1870–1877)
- Кузнецов Д.А. 2170–2175 (1952–1957)
- Кузнецов М.А. 207–215 (145–153)
- Кузнецов С.И. 587–589 (499–501)
- Кузнецова И.В. 960–963 (841–844)
- Кузубов А.А. 2348–2352 (2117–2121)
- Куликов А.В. 1479–1482 (1314–1317)
- Куликов А.Ю. 1654–1659 (1470–1474)
- Куликов Б.А. 1264–1269 (1115–1120)
- Куликова Н.В.** 1264–1269 (1115–1120)
- Кулова Т.Л. 1852–1860 (1655–1662)
- Кулыгина З.П. 1264–1269 (1115–1120)
- Куни Ф.М. 112–119 (101–107)
- Курбатова С.В. 2147–2153 (1932–1937)
- Курганов А.А. 344–350 (276–281)
- Курдюков А.И. 2224–2229 (1999–2004)
- Курина Л.Н. 271–275 (206–210)
- Курский В.Ф. 421–425, 2260–2264 (343–347, 2035–2038)
- Кусков И.В. 1275–1281, 2271–2276 (1126–1131, 2045–2050)
- Кустов А.В. 299–302, 395–397, 1738–1743, 2039–2043 (233–236, 322–324, 1549–1554, 1828–1832)
- Кустов Л.М. 713–720 (612–618)
- Лагутова М.С. 470–477 (390–396)
- Лалаян С.С. 351–361 (282–291)
- Ламухин Э.М. 1959–1972 (1756–1768)
- Ланин С.Н. 2388–2391 (2152–2155)
- Ланшина Л.В. 2062–2067 (1851–1856)
- Лapidус А.Л. 713–720, 1821–1828 (612–618, 1626–1632)
- Ларин В.И. 1676–1680 (1490–1494)
- Ларин С.В. 1374–1377 (1221–1224)
- Ларина В.Н. 2213–2217, 2218–2223 (1988–1992, 1993–1998)
- Ларионов О.Г. 503–507 (420–423)
- Ларионова А.О. 503–507 (420–423)
- Лебедев Ю.А. 891–895 (773–777)
- Лебедева Н.Ш. 2058–2061 (1847–1850)

- Лебедь В.И. 1607 (1427)  
 Левакова И.В. 1927–1933 (1726–1732)  
 Леванов А.В. 1275–1281, 2271–2276 (1126–1131, 2045–2050)  
 Леванова С.В. 2250–2254 (2025–2029)  
 Левин Я.А. 2224–2229 (1999–2004)  
 Левшин Н.Л. 2135–2139 (1921–1924)  
 Ленина О.Ф. 1270–1274 (1121–1125)  
 Леонов В.В. 407–409 (329–331)  
 Леонтьев Л.И. 2030–2034, 2035–2038 (1819–1823, 1824–1827)  
 Леснов А.Е. 786–788, 1180–1182 (680–682, 1042–1044)  
 Лесняк В.В. 1638–1641 (1456–1459)  
 Липковская Н.А. 1995–1998 (1790–1793)  
 Лиш С.В. 2250–2254 (2025–2029)  
 Литвиненко В.Э. 607–611 (513–516)  
 Литинский Г.Б. 1660–1664 (1475–1479)  
 Лифанова Н.В. 382–383, 578–579, 780–781, 1973–1981 (310–311, 490–491, 675–676, 1769–1777)  
 Лищук В.В. 407–409, 843–847 (329–331, 728–731)  
 Логинов Б.А. 1852–1860 (1655–1662)  
 Логинова Л.П. 1654–1659 (1470–1474)  
 Лознецова Н.Н. 590–593 (502–505)  
 Локетт В.Н. 241–244 (177–180)  
 Ломова Т.Н. 216–220, 674–680, 1233–1239 (154–158, 576–582, 1086–1092)  
 Ломовская Н.Ю. 1571–1576 (1397–1402)  
 Ломовской В.А. 1571–1576 (1397–1402)  
 Лось А.С. 1264–1269 (1115–1120)  
 Лось Е.Б. 1264–1269 (1115–1120)  
 Лотхов В.А. 1378–1381 (1225–1228)  
 Лундин А.Г. 456–459 (376–379)  
 Лунин В.В. 157–160, 258–265, 583–586, 792–795, 796–800, 1156–1160, 1240–1245, 1275–1281, 1577–1580, 2271–2276, 2277–2284 (140–143, 193–200, 495–498, 686–689, 690–693, 1020–1023, 1093–1097, 1126–1131, 1403–1406, 1980–1981, 2045–2050, 2051–2057)  
 Луценко А.О. 1168–1172 (1031–1034)  
 Луценко Л.В. 1642–1646 (1460–1463)  
 Лушников А.А. 1168–1172, 1950–1958, 1959–1972 (1031–1034, 1748–1755, 1756–1768)  
 Лысенко В.А. 1413–1418 (1252–1257)  
 Лыткин А.И. 607–611 (513–516)  
 Любовцева Ю.С. 1950–1958 (1748–1755)  
 Лямина Г.В. 2341–2347 (2111–2116)  
 Ляхов Б.Ф. 1571–1576 (1397–1402)  
 Лященко А.К. 668–673 (571–575)
- Магеррамов А.М. 1382–1384 (1229–1231)  
 Мазняк Н.В. 513–518 (429–433)  
 Маишев Ю.П. 1943–1949 (1742–1747)  
 Майзлиш В.Е. 1364–1367, 2058–2061 (1211–1214, 1847–1850)  
 Макаров Д.М. 1175–1179, 1982–1988 (1037–1041, 1778–1784)  
 Макаров И.Е. 2044–2048 (1833–1837)
- Макарова С.П. 2255–2259 (2030–2034)  
 Малеванная (Пикарь) И.А. 1754–1758 (1565–1569)  
 Маличенко В.В. 1264–1269 (1115–1120)  
 Малкин А.И. 590–593 (502–505)  
 Малкова А.С. 999–1000, 1173–1174 (878–879, 1035–1036)  
 Малыгин А.В. 53–58, 1407–1412 (45–49, 1247–1251)  
 Малышкина И.А. 59–64 (50–55)  
 Мамедов И.Г. 1382–1384 (1229–1231)  
 Мамченко А.В. 508–512 (424–428)  
 Мантатов В.В. 1385–1386 (1232–1233)  
 Марголин А.Д. 351–361 (282–291)  
 Маргулис М.А. 135–140, 1581–1585 (122–126, 1407–1411)  
 Мардаleyшвили И.Р. 1759–1764 (1570–1574)  
 Маринина Л.Е. 980–983 (860–863)  
 Маркин А.В. 2218–2223 (1993–1998)  
 Марков И.И. 1196–1200 (1056–1060)  
 Марочкина М.Н. 415–420, 1703–1707 (337–342, 1516–1520)  
 Мартыненко В.М. 1310–1314, 1479–1482 (1159–1163, 1314–1317)  
 Маслов А.К. 1168–1172 (1031–1034)  
 Матвеев В.К. 1973–1981 (1769–1777)  
 Матвеева Н.А. 702–707 (603–607)  
 Матвиенко А.А. 1212–1216 (1066–1070)  
 Матузенко М.Ю. 870–874, 1183–1186 (753–757, 1045–1047)  
 Матюк В.М. 1589–1592 (1415–1418)  
 Махновский Ю.А. 2265–2270 (2039–2044)  
 Медведева Е.Н. 1566–1570 (1393–1396)  
 Межевой И.Н. 789–791 (683–685)  
 Мельгунов М.С. 1355–1358 (1202–1205)  
 Мельниченко Н.А. 863–869, 1721–1728 (746–752, 1533–1539)  
 Мельчакова Л.В. 154–156, 1074–1077 (138–139, 942–945)  
 Мечковский С.А. 1435–1438 (1273–1276)  
 Микенин П.Е. 71–76, 1059–1063 (62–67, 928–932)  
 Милехин Ю.М. 1927–1933 (1726–1732)  
 Миргород Ю.А. 465–469 (385–389)  
 Миронова Е.В. 949–953 (830–834)  
 Мирошник Л.В. 1670–1675 (1484–1489)  
 Мисуркин И.А. 460–464, 1871–1879 (380–384, 1672–1680)  
 Михайлов А.И. 1387–1391, 2081–2088 (1234–1238, 1870–1877)  
 Михайлов М.Н. 713–720 (612–618)  
 Михайлова В.А. 1161–1167 (1024–1030)  
 Михайлова М.С. 999–1000, 1173–1174 (878–879, 1035–1036)  
 Михаленко И.И. 774–779 (669–674)  
 Михеев Ю.А. 1770–1779 (1580–1588)  
 Мишин И.В. 713–720 (612–618)  
 Моисеева Н.Ф. 151–153, 1064–1069 (136–137, 933–937)  
 Монаков Ю.Б. 1566–1570 (1393–1396)

- Мороз В.В. 1647–1653 (1464–1469)  
 Морозов Ю.Г. 1310–1314, 1479–1482 (1159–1163, 1314–1317)  
 Москвин Д.Н. 1039–1044 (911–915)  
 Мосунов А.В. 1836–1846 (1640–1649)  
 Моталов В.Б. 227–235, 631–640, 885–890, 2190–2192 (164–171, 535–543, 767–772, 1972–1974)  
 Моторина Е.В. 674–680 (576–582)  
 Мугтасимов А.В. 583–586 (495–498)  
 Мударисова Р.Х. 1566–1570 (1393–1396)  
 Музафаров Н.Р. 2197 (1979)  
 Мулдахметов З.М. 902–907 (784–788)  
 Муравьева Г.П. 1577–1580 (1403–1406)  
 Мурашева В.В. 1829–1835 (1633–1639)  
 Муштакова С.П. 2235–2238 (2010–2013)  
 Мчедлов-Петросян Н.О. 1607, 1614–1618, 1633–1637 (1427, 1434–1437, 1451–1455)  
 Мыслицкая Н.А. 326–330 (258–262)
- Навценья В.Ю. 65–70 (56–61)  
 Надточенко В.А. 1765–1769 (1575–1579)  
 Назмутдинов А.Г. 1187–1189, 2068–2073 (1048–1050, 1857–1862)  
 Найбороденко Ю.С. 271–275 (206–210)  
 Наслузова О.И. 456–459 (376–379)  
 Насонов А.Г. 651–654, 2025–2029 (554–557, 1814–1818)  
 Науменко И.И. 1560–1565 (1388–1392)  
 Наумов В.Н. 621–624 (526–529)  
 Невешкин А.А. 316–321 (249–253)  
 Негматов С.С. 1054–1058 (924–927)  
 Недозоров П.М. 945–948 (826–829)  
 Нестерова Т.Н. 2068–2073 (1857–1862)  
 Нетесова Г.А. 1337–1341 (1184–1188)  
 Никитин Н.Ю. 1445–1452 (1283–1289)  
 Никифоров М.Ю. 77–79, 287–292 (68–70, 222–227)  
 Никифорова Е.М. 1614–1618 (1434–1437)  
 Николайчук А.Г. 1665–1669 (1480–1483)  
 Николенко Ю.М. 551–553 (465–467)  
 Никонова В.Ю. 1542–1546, 1547–1551 (1371–1375, 1376–1379)  
 Нисельсон Л.А. 2011–2017 (1801–1807)  
 Нифантьев И.Э. 2096–2107 (1885–1895)  
 Новиков А.Н. 1217–1220, 1270–1274 (1071–1074, 1121–1125)  
 Новиков И.В. 1364–1367 (1211–1214)  
 Новоселова О.В. 968–974 (849–854)  
 Новскова Т.А. 668–673 (571–575)  
 Носикова Л.А. 2292–2295 (2065–2068)  
 Нурғалиева А.А. 53–58, 1407–1412 (45–49, 1247–1251)
- Обвинцева Н.Ю. 1368–1373 (1215–1220)  
 Обыночный А.А. 368–373 (298–302)  
 Овсянникова Д.В. 1552–1555 (1380–1383)  
 Овчинников В.В. 2197 (1979)  
 Огородова Л.П. 154–156, 1074–1077 (138–139, 942–945)  
 Одинаев С. 1120–1123, 1989–1994 (986–989, 1785–1789)
- Олексенко Л.П. 1642–1646 (1460–1463)  
 Ольхович М.В. 1749–1753 (1560–1564)  
 Онучак Л.А. 337–343, 745–748, 1019–1027, 1511–1517 (269–275, 643–646, 893–901, 1343–1348)  
 Опенько В.В. 1479–1482 (1314–1317)  
 Оранская Е.И. 293–298 (228–232)  
 Орлик Д.Р. 141–147 (127–132)  
 Орлов А.П. 2170–2175 (1952–1957)  
 Орлов Ю.Д. 891–895 (773–777)  
 Орлова Т.Д. 681–683 (583–585)  
 Осипов Ю.Г. 926–930 (807–811)  
 Островский В.Е. 1821–1828 (1626–1632)  
 Островский О.И. 443–455 (364–375)  
 Отт У. 1908–1914 (1708–1714)
- Павлечко Е.В. 1586–1588 (1412–1414)  
 Павлычева Н.А. 2058–2061 (1847–1850)  
 Пак В.Г. 902–907 (784–788)  
 Панич Н.М. 1423–1426 (1262–1265)  
 Панкина Г.В. 583–586, 796–800, 1083–1088 (495–498, 690–693, 951–955)  
 Панченко В.Г. 1665–1669 (1480–1483)  
 Панюшкин В.Т. 832–837 (717–722)  
 Паренаго О.П. 1124–1130, 2115–2119 (990–995, 1903–1907)  
 Парфенюк В.И. 1111–1115 (978–981)  
 Патрушев Ю.В. 1355–1358 (1202–1205)  
 Пашинкин А.С. 999–1000, 1173–1174 (878–879, 1035–1036)  
 Певзнер Л.З. 2239–2243 (2014–2018)  
 Пелипец О.В. 216–220 (154–158)  
 Перегудов Ю.С. 739–744, 960–963 (637–642, 841–844)  
 Перов А.А. 1908–1914, 1915–1920 (1708–1714, 1715–1720)  
 Песков Н.В. 796–800, 1083–1088 (690–693, 951–955)  
 Петренко Н.Ю. 1915–1920 (1715–1720)  
 Петренко Т.В. 708–712 (608–611)  
 Петров А.Н. 975–979 (855–859)  
 Петров Б.И. 2007–2010 (1797–1800)  
 Петров И.А. 891–895 (773–777)  
 Петров О.А. 266–270 (201–205)  
 Пешков С.В. 525–530, 1493–1500 (439–444, 1327–1333)  
 Пилипенко О.С. 984–990 (864–869)  
 Пименова А.М. 1246–1251 (1098–1103)  
 Пинаков Д.В. 1207–1211 (1061–1065)  
 Пиотровская Е.М. 1467–1473 (1303–1308)  
 Писарева А.В. 433–442 (355–363)  
 Писаренко Ю.А. 5–19 (1–14)  
 Пискарев И.М. 1754–1758 (1565–1569)  
 Платонов И.А. 745–748 (643–646)  
 Пляшкевич В.А. 221–226 (159–163)  
 Погорелый В.К. 1995–1998 (1790–1793)  
 Погребная А.Н. 531–537 (445–451)  
 Погребная Т.П. 84–92 (75–82)  
 Погребной А.М. 84–92 (75–82)

- Подвязников М.Л. 1542–1546, 1547–1551 (1371–1375, 1376–1379)
- Поденко Л.С. 2230–2234 (2005–2009)
- Подкосов К.В. 316–321 (249–253)
- Поликарпов В.В. 902–907 (784–788)
- Политова Е.Д. 1829–1835, 1836–1846 (1633–1639, 1640–1649)
- Полищук А.В. 754–758 (651–654)
- Половцев С.В. 926–930 (807–811)
- Полозников А.А. 2170–2175 (1952–1957)
- Полторак О.М.** 984–990, 2164–2169 (864–869, 1947–1951)
- Поляков В.Е. 1692–1698 (1506–1511)
- Полянский Л.Н. 525–530 (439–444)
- Попов М.Н. 2348–2352 (2117–2121)
- Попова Г.В. 1458–1466 (1295–1302)
- Попова М.А. 786–788 (680–682)
- Попова Т.В. 1045–1048, 1049–1053 (916–919, 920–923)
- Попова Т.П. 344–350 (276–281)
- Потапов В.В. 1137–1144 (1002–1009)
- Потапов В.К. 1589–1592 (1415–1418)
- Почекутова Т.С. 2007–2010 (1797–1800)
- Преображенский А.А. 2154–2159 (1938–1942)
- Присяжнюк А.В. 104–111 (94–100)
- Прокаева М.А. 1511–1517, 1518–1526 (1343–1348, 1349–1356)
- Пронкин А.А. 407–409 (329–331)
- Проскураина О.В. 870–874, 1183–1186 (753–757, 1045–1047)
- Протасова Е.Л. 2044–2048 (1833–1837)
- Прудковский А.Г. 931–939 (812–820)
- Пряхин А.Н. 1240–1245, 2277–2284 (1093–1097, 2051–2057)
- Пуртов П.А. 368–373 (298–302)
- Путищев Д.Н. 1474–1478, 2018–2024 (1309–1313, 1808–1813)
- Путинцев Н.М. 1474–1478, 2018–2024 (1309–1313, 1808–1813)
- Пушкин Д.В. 1511–1517, 1518–1526 (1343–1348, 1349–1356)
- Пяртман А.К. 407–409, 843–847, 870–874, 1183–1186 (329–331, 728–731, 753–757, 1045–1047)
- Рабданов Г.А. 782–785 (677–679)
- Рабданов К.Ш. 1374–1377 (1221–1224)
- Рабинович А.Б. 1884–1898 (1685–1698)
- Разова О.Б. 1078–1082 (946–950)
- Райтман О.А. 1501–1510 (1334–1342)
- Раклеш К. 651–654 (554–557)
- Раков Э.Г. 322–325 (254–257)
- Ракова Е.В. 322–325 (254–257)
- Рамазанов А.Ш. 1374–1377 (1221–1224)
- Рамазанова А.Г. 312–315 (245–248)
- Раменская Л.М. 1246–1251, 2301–2305 (1098–1103, 2074–2078)
- Ревина А.А. 1137–1144 (1002–1009)
- Ремизов А.Б. 2312–2318 (2085–2091)
- Роганов Г.Н. 1708–1714 (1521–1526)
- Рогинская Ю.Е. 1852–1860 (1655–1662)
- Родин И.А. 1039–1044 (911–915)
- Родина Т.А. 1007–1011 (881–885)
- Родникова М.Н. 1593–1594, 2244–2249 (1419–1420, 2019–2024)
- Рознятовский В.А. 132–134 (119–121)
- Романов А.Н. 612–620 (517–525)
- Ромодановский П.А. 681–683 (583–585)
- Рошаль А.Д. 1647–1653 (1464–1469)
- Рощина Т.М. 470–477, 2358–2366 (390–396, 2126–2133)
- Рудаков А.М. 848–856 (732–739)
- Рудакова М.А. 562–569 (475–481)
- Руднев В.С. 945–948 (826–829)
- Рукавишникова И.В. 241–244 (177–180)
- Румянцев Е.В. 2255–2259 (2030–2034)
- Румянцева С.С. 316–321 (249–253)
- Русаков В.С. 1836–1846 (1640–1649)
- Русанов А.И. 112–119 (101–107)
- Русанова Т.Ю. 316–321 (249–253)
- Русин А.Д. 1190–1195, 1595–1600, 2011–2017 (1051–1055, 1421–1426, 1801–1807)
- Рыбакова Л.Ф. 1847–1851 (1650–1654)
- Рыжкина И.С. 316–321 (249–253)
- Рыжова О.Н. 1064–1069 (933–937)
- Рязанов М.А. 1999–2000 (1794–1795)
- Сабурова Е.А. 554–561 (468–474)
- Саввина Л.П. 980–983 (860–863)
- Савилов С.В. 792–795 (686–689)
- Садовская Н.В. 1847–1851 (1650–1654)
- Салахов М.Х. 2312–2318 (2085–2091)
- Салихов К.М. 368–373 (298–302)
- Салтыков Ю.В. 749–753 (647–650)
- Сальникова О.И. 71–76 (62–67)
- Самонин В.В. 1542–1546, 1547–1551 (1371–1375, 1376–1379)
- Самуилов А.Я. 2224–2229 (1999–2004)
- Самуилов Я.Д. 2224–2229 (1999–2004)
- Самусев И.Г. 326–330 (258–262)
- Сандитов Б.Д. 1385–1386 (1232–1233)
- Сандитов Д.С. 1385–1386 (1232–1233)
- Санкевич Н.А. 1435–1438 (1273–1276)
- Саркисова В.С. 1187–1189 (1048–1050)
- Сафонова Л.П. 857–862 (740–745)
- Сафроненко М.Г. 1829–1835 (1633–1639)
- Светличный В.А. 2341–2347 (2111–2116)
- Светлов А.А. 1342–1349 (1189–1196)
- Светлов Д.А. 968–974, 1342–1349 (849–854, 1189–1196)
- Свешникова Д.А. 1374–1377 (1221–1224)
- Седов И.А. 817–822, 1259–1263 (704–708, 1110–1114)
- Седой В.С. 708–712 (608–611)
- Селектор С.Л. 1501–1510 (1334–1342)

- Селеменев В.Ф. 384–386, 996–998, 1552–1555 (312–314, 875–877, 1380–1383)  
 Селемир В.Д. 1754–1758 (1565–1569)  
 Семейкин А.С. 282–286 (217–221)  
 Семенов К.Н. 843–847, 870–874, 1183–1186, 1483–1492, 2193–2196 (728–731, 753–757, 1045–1047, 1318–1326, 1975–1978)  
 Семенюк Д.В. 508–512 (424–428)  
 Семесько Д.Г. 1439–1444 (1277–1282)  
 Семин Г.К. 587–589 (499–501)  
 Семянников П.П. 221–226 (159–163)  
 Серафимов Л.А. 1078–1082 (946–950)  
 Сергеев Д.Н. 545–550 (459–464)  
 Сергеев Е.В. 1331–1336 (1179–1183)  
 Сергиевский В.В. 848–856 (732–739)  
 Сердобинцев А.А. 316–321 (249–253)  
 Серебренников Л.В. 655–661 (558–564)  
 Сержкин В.Н. 1511–1517, 1518–1526 (1343–1348, 1349–1356)  
 Сержкина Л.Б. 1511–1517, 1518–1526 (1343–1348, 1349–1356)  
 Серёгин А.А. 2108–2114 (1896–1902)  
 Серёгина Е.А. 2108–2114 (1896–1902)  
 Сериков Т.П. 2319–2324 (2092–2096)  
 Сидельников А.А. 1212–1216 (1066–1070)  
 Сидельников В.Н. 1355–1358 (1202–1205)  
 Сидорова Е.Н. 1327–1330 (1175–1178)  
 Сизов В.В. 1467–1473 (1303–1308)  
 Синегубова С.И. 421–425 (343–347)  
 Сирик С.М. 362–367 (292–297)  
 Сироткин А.К. 926–930 (807–811)  
 Скородумова Н.А. 236–240 (172–176)  
 Скундин А.М. 1852–1860 (1655–1662)  
 Слесарев А.И. 580–582 (492–494)  
 Слизнев В.В. 885–890 (767–772)  
 Смирнов А.К. 1045–1048 (916–919)  
 Смирнов В.И. 1359–1363, 1744–1748, 2296–2300 (1206–1210, 1555–1559, 2069–2073)  
 Смирнов П.В. 745–748 (643–646)  
 Смирнова Н.Л. 299–302, 395–397, 1738–1743 (233–236, 322–324, 1549–1554)  
 Смирнова Н.Н. 236–240, 415–420, 1703–1707 (172–176, 337–342, 1516–1520)  
 Смит М.А. 908–919 (789–800)  
 Смоленков А.Д. 1039–1044 (911–915)  
 Смотровина Т.В. 1045–1048 (916–919)  
 Соболева В.К. 1560–1565 (1388–1392)  
 Солдатов А.П. 1124–1130, 2115–2119 (990–995, 1903–1907)  
 Соловова Н.В. 1007–1011 (881–885)  
 Соловьев Л.А. 749–753 (647–650)  
 Соловьева А.Б. 1759–1764 (1570–1574)  
 Соломонов Б.Н. 817–822, 1259–1263 (704–708, 1110–1114)  
 Солонина М.А. 1593–1594 (1419–1420)  
 Спирин А.В. 1943–1949 (1742–1747)  
 Спириков Г.М. 1754–1758 (1565–1569)  
 Спицын Б.В. 503–507 (420–423)  
 Стабников П.А. 621–624 (526–529)  
 Станкевич И.В. 1116–1119 (982–985)  
 Степанов В.П. 241–244 (177–180)  
 Степанов Н.Ф. 690–701 (592–602)  
 Степанова Р.Ф. 337–343, 1019–1027 (269–275, 893–901)  
 Степанова Т.П. 531–537 (445–451)  
 Стерхов Н.В. 964–967 (845–848)  
 Стужин П.А. 266–270 (201–205)  
 Стужина О.В. 216–220 (154–158)  
 Субботин О.С. 1467–1473 (1303–1308)  
 Сулаберидзе Г.А. 1392–1396 (1239–1242)  
 Сулимов В.Б. 612–620 (517–525)  
 Сунцов Ю.К. 390–394, 410–414, 625–630 (318–321, 332–336, 530–534)  
 Суоров О.В. 486–491 (405–409)  
 Суровой Э.П. 362–367, 2120–2125 (292–297, 1908–1912)  
 Сухно И.В. 832–837 (717–722)  
 Суховский А.А. 456–459 (376–379)  
 Сухоруков Б.И. 554–561 (468–474)  
 Сырбу С. А. 2292–2295 (2065–2068)  
 Сырцова Д.А. 2115–2119 (1903–1907)  
 Сыщенко А.Ф. 395–397 (322–324)  
 Тарарыкина Т.В. 1364–1367 (1211–1214)  
 Тарасевич Ю.И. 1692–1698 (1506–1511)  
 Тарасов В.В. 594–600 (506–511)  
 Тарзиманов А.А. 53–58, 1407–1412 (45–49, 1247–1251)  
 Татарчук В.В. 920–925 (801–806)  
 Твардовский А.В. 398–400 (325–327)  
 Твердохлебов В.П. 1734–1737 (1545–1548)  
 Тверитинова Е.А. 157–160 (140–143)  
 Телешов Э.Н. 1943–1949 (1742–1747)  
 Терентьев А.В. 1033–1038 (906–910)  
 Терещенко Е.Ю. 725–731 (623–629)  
 Тертых В.А. 1619–1623, 1624–1628 (1438–1441, 1442–1446)  
 Тетенкова Е.В. 1734–1737 (1545–1548)  
 Тимашев П.С. 1759–1764 (1570–1574)  
 Тимашев С.Ф. 570–574, 1880–1883, 1959–1972 (482–486, 1681–1684, 1756–1768)  
 Тимошенко О.Т. 732–738, 949–953 (630–636, 830–834)  
 Титов С.В. 460–464, 1871–1879 (380–384, 1672–1680)  
 Тихоненко С.А. 554–561 (468–474)  
 Ткачев А.Г. 580–582 (492–494)  
 Ткачев Н.К. 148–150 (133–135)  
 Ткаченко И.С. 1156–1160 (1020–1023)  
 Товбин Ю.К. 1805–1820, 1884–1898, 2395–2398 (1611–1625, 1685–1698, 2159–2162)  
 Токмачев М.Г. 2074–2080 (1863–1869)  
 Томашпольский Ю.Я. 1847–1851 (1650–1654)  
 Топоров Ю.П. 590–593 (502–505)  
 Тотчасов Е.Д. 77–79, 80–83, 287–292 (68–70, 71–74, 222–227)

- Трахтенберг Л.И. 1589–1592, 1921–1926 (1415–1418, 1721–1725)
- Трифонов А.Н. 1435–1438 (1273–1276)
- Троицкий В.М. 1593–1594 (1419–1420)
- Трофимова А.А. 59–64 (50–55)
- Трофимова М.А. 2193–2196 (1975–1978)
- Троценко А.В. 1070–1073 (938–941)
- Трошагина А.С. 562–569 (475–481)
- Трубин С.В. 221–226 (159–163)
- Тугазаков Р.Я. 1884–1898 (1685–1698)
- Туракулова А.О. 1577–1580 (1403–1406)
- Туровцев В.В. 891–895 (773–777)
- Турыгин Д.С. 725–731, 1501–1510 (623–629, 1334–1342)
- Уймин М.А. 708–712 (608–611)
- Улитин М.В. 954–959 (835–840)
- Урицкая А.А. 1282–1287 (1132–1137)
- Усачева Т.М. 382–383, 578–579, 780–781, 1973–1981 (310–311, 490–491, 675–676, 1769–1777)
- Усольцева Н.В. 1749–1753 (1560–1564)
- Устинов Е.А. 2367–2375 (2134–2141)
- Устынюк Л.Ю. 258–265, 351–361, 2096–2107 (193–200, 282–291, 1885–1895)
- Устынюк Ю.А. 104–111, 132–134, 258–265 (94–100, 119–121, 193–200)
- Ушканов В.А. 1754–1758 (1565–1569)
- Фадеев А.Ю. 470–477 (390–396)
- Файзуллин М.З. 1699–1702 (1512–1515)
- Фам Тиен Зунг 2388–2391 (2152–2155)
- Фатыхов А.А. 1566–1570 (1393–1396)
- Федоров А.С. 2348–2352 (2117–2121)
- Федоров В.А. 1734–1737 (1545–1548)
- Федорова А.В. 1734–1737 (1545–1548)
- Федорова О.М. 245–247 (181–183)
- Федотова М.В. 2181–2184 (1963–1966)
- Федушак Т.А. 708–712 (608–611)
- Федюкина Г.Н. 759–767 (655–662)
- Федянина Т.В. 1995–1998 (1790–1793)
- Ферапонтов Н.Б. 2074–2080 (1863–1869)
- Фертиков В.В. 1533–1538 (1363–1367)
- Феськов С.В. 374–381 (303–309)
- Филатова Т.Н. 732–738, 949–953 (630–636, 830–834)
- Филиппов А.В. 562–569 (475–481)
- Филиппов Д.В. 954–959 (835–840)
- Финкельштейн Е.Е. 2147–2153 (1932–1937)
- Фокин Л.Р. 20–31 (15–25)
- Фомкин А.А. 398–400 (325–327)
- Фортальнова Е.А. 1829–1835 (1633–1639)
- Фролкова А.В. 1078–1082 (946–950)
- Фурсова Т.Н. 1310–1314 (1159–1163)
- Фушман Э.А. 351–361 (282–291)
- Хайкин Г.И. 2044–2048 (1833–1837)
- Халдояниди К.А. 2207–2212 (1983–1987)
- Хаматгалимов А.Р. 1315–1320 (1164–1169)
- Хамылов В.К. 2007–2010 (1797–1800)
- Харитонов О.В. 2147–2153 (1932–1937)
- Харламов В.Ф. 641–644 (544–547)
- Хатилов С.А. 1915–1920 (1715–1720)
- Хоботова Э.Б. 1676–1680 (1490–1494)
- Ходаков А.Ю. 1083–1088 (951–955)
- Холин Ю.В. 1607 (1427)
- Холкин В.Ю. 1304–1309 (1154–1158)
- Холмогоров А.Г. 513–518 (429–433)
- Холопова С.Ю. 1847–1851 (1650–1654)
- Хора О.В. 293–298 (228–232)
- Хоркин Е.Е. 1310–1314 (1159–1163)
- Хохлова С.С. 1161–1167 (1024–1030)
- Хохлова Т.Д. 2358–2366 (2126–2133)
- Храпунов В.Е. 1221–1226 (1075–1079)
- Хрынина Е.И. 1196–1200 (1056–1060)
- Хурсан С.Л. 1439–1444 (1277–1282)
- Цветков Д.С. 975–979 (855–859)
- Цирельсон В.Г. 1458–1466, 2332–2340 (1295–1302, 2103–2110)
- Цюрупа М.П. 519–524 (434–438)
- Чабан И.А. 2244–2249 (2019–2024)
- Чайка М.Ю. 538–544, 1493–1500 (452–458, 1327–1333)
- Чайников Е.П. 59–64 (50–55)
- Чалый А.Г. 1647–1653 (1464–1469)
- Чанкина Т.И. 1111–1115 (978–981)
- Чапышев С.В. 2081–2088 (1870–1877)
- Чарыков Н.А. 407–409, 843–847, 870–874, 926–930, 1183–1186, 1483–1492, 2193–2196 (329–331, 728–731, 753–757, 807–811, 1045–1047, 1318–1326, 1975–1978)
- Чвалун С.Н. 1927–1933 (1726–1732)
- Челнакова П.Н. 2353–2357 (2122–2125)
- Челюскина Т.В. 1078–1082 (946–950)
- Чепкасова А.В. 1180–1182 (1042–1044)
- Червоная Н.А. 32–47, 248–257 (26–40, 184–192)
- Червоный А.Д. 32–47, 248–257 (26–40, 184–192)
- Черемисина О.В. 2382–2387 (2147–2151)
- Черкасов В.К. 236–240 (172–176)
- Черкасов Д.Г. 421–425, 2260–2264 (343–347, 2035–2038)
- Чернавский П.А. 583–586, 796–800, 1083–1088 (495–498, 690–693, 951–955)
- Чернова О.М. 1019–1027 (893–901)
- Чернова Р.К. 645–650 (548–553)
- Черноруков Н.Г. 415–420 (337–342)
- Чернявская Н.В. 607–611 (513–516)
- Чехова Г.Н. 1207–1211 (1061–1065)
- Чжан Дун Сян 594–600 (506–511)
- Чибирова Ф.Х. 2187–2189 (1969–1971)
- Чибиряев А.М. 71–76, 1059–1063 (62–67, 928–932)
- Чижик С.А. 1212–1216 (1066–1070)
- Чижков В.П. 964–967, 1151–1155, 1397–1400 (845–848, 1015–1019, 1243–1246)

- Чиркст Д.Э. 2382–2387 (2147–2151)  
 Чистяков А.А. 2382–2387 (2147–2151)  
 Чой М. 2325–2331 (2097–2102)  
 Чу Вей 1083–1088 (951–955)  
 Чубуков П.А. 1765–1769 (1575–1579)  
 Чупрунов К.О. 1327–1330 (1175–1178)  
 Чухрай Е.С. 984–990, 2164–2169 (864–869, 1947–1951)
- Шабанова З.Э. 1374–1377 (1221–1224)  
 Шабловский Я.О. 276–281 (211–216)  
 Шакарова Д.Ш. 1054–1058 (924–927)  
 Шаповалов С.А. 1105–1110, 1685–1691 (972–977, 1499–1505)  
 Шапошников Г.П. 2058–2061 (1847–1850)  
 Шарапова А.В. 1749–1753 (1560–1564)  
 Шашкова В.Т. 1759–1764 (1570–1574)  
 Швец А.Н. 1527–1532 (1357–1362)  
 Шебеко Ю.Н. 65–70 (56–61)  
 Шевельков В.Ф. 655–661 (558–564)  
 Шевкунов С.В. 2089–2095 (1878–1884)  
 Шевчук С.Л. 1943–1949 (1742–1747)  
 Шейман М.С. 2213–2217, 2218–2223 (1988–1992, 1993–1998)  
 Шестаков А.Ф. 1310–1314 (1159–1163)  
 Шестаков В.А. 1453–1457 (1290–1294)  
 Шиенок А.И. 1759–1764 (1570–1574)  
 Шилов Г.В. 433–442, 1310–1314, 1765–1769, 2081–2088 (355–363, 1159–1163, 1575–1579, 1870–1877)  
 Шилов И.Ю. 93–98, 2049–2057 (83–88, 1838–1846)  
 Ширяева В.Е. 344–350 (276–281)  
 Шишов Н.И. 1927–1933 (1726–1732)  
 Шмуклер Л.Э. 857–862 (740–745)  
 Шония Н.К. 470–477, 2358–2366 (390–396, 2126–2133)  
 Шорина Н.В. 303–308 (237–241)  
 Шпигун О.А. 1039–1044, 1054–1058 (911–915, 924–927)  
 Штыков С.Н. 316–321 (249–253)  
 Шубенкова Е.Г. 732–738 (630–636)  
 Шубин Ю.В. 1207–1211 (1061–1065)  
 Шульга Ю.М. 1310–1314, 1479–1482 (1159–1163, 1314–1317)  
 Шурига Т.Н. 1074–1077 (942–945)
- Щеглова Н.В. 1045–1048, 1049–1053 (916–919, 920–923)  
 Щёкин А.К. 112–119 (101–107)
- Эстемирова С.Х. 245–247 (181–183)
- Юдин С.Г. 2135–2139 (1921–1924)  
 Юе Чень 1642–1646 (1460–1463)  
 Юсупова А.А. 1374–1377 (1221–1224)
- Ягодовская Т.В. 59–64, 792–795 (50–55, 686–689)  
 Ягодовский В.Д. 59–64, 774–779 (50–55, 669–674)  
 Яковлева О.А. 902–907 (784–788)  
 Янишпольский В.В. 1619–1623, 1624–1628 (1438–1441, 1442–1446)
- Яровая Т.П. 945–948 (826–829)  
 Яцимирский В.К. 1638–1641, 1642–1646 (1456–1459, 1460–1463)  
 Яшкин С.Н. 968–974, 1145–1150, 1342–1349 (849–854, 1010–1014, 1189–1196)
- Abderrabba M. 1227–1232 (1080–1085)  
 Ajeetha N. 99–103 (89–93)  
 Amatore C. 1608–1613 (1428–1433)  
 An-guo Zhang 1295–1303 (1145–1153)  
 Ayadi S. 1227–1232 (1080–1085)
- Ben-jing Chen 1787–1791 (1596–1600)
- Grozdić T.D. 2176–2178 (1958–1960)
- Ilić M.A. 991–995 (870–874)
- Jong-Wook Park 1629–1632 (1447–1450)
- Klymenko O. 1608–1613 (1428–1433)  
 Kralj M.B. 768–773 (663–668)  
 Krinulović K. 768–773 (663–668)  
 Krinulović K.S. 991–995 (870–874)  
 Krstić D. 768–773 (663–668)  
 Kwon Taek Lim 1629–1632 (1447–1450)
- Ling-ping Zhou 1787–1791 (1596–1600)  
 Lokhande R.S. 1780–1786 (1589–1595)
- Magerl A. 1282–1287 (1132–1137)  
 Maksić A.D. 2176–2178 (1958–1960)  
 Mei Qin 1295–1303 (1145–1153)
- Nayan Vekariya 1792–1795 (1601–1604)  
 Nirmal Pandya 1792–1795 (1601–1604)
- Ojha D.P. 99–103 (89–93)  
 Oleinick A. 1608–1613 (1428–1433)
- Čolović M. 768–773 (663–668)
- Pavelkić V.M. 991–995 (870–874)  
 Prabhavalkar T.S. 1780–1786 (1589–1595)
- Roy M.N. 1093–1099 (960–966)  
 Rui-yan Hou 1295–1303 (1145–1153)
- Sang Youl Kim 1629–1632 (1447–1450)  
 Sarkar B.K. 1093–1099 (960–966)  
 Savić J.Z. 991–995 (870–874)  
 Sharma D. 125–131 (112–118)  
 Sharma P. 125–131 (112–118)  
 Shipra Baluja 1792–1795 (1601–1604)  
 Singare P.U. 1780–1786 (1589–1595)  
 Sinha B. 1093–1099 (960–966)  
 Sovilj S.P. 823–826 (709–712)

- Srinivas G. 99–103 (89–93)  
Stojić D.Lj. 823–826, 2176–2178 (709–712)  
Sung-Ho Jin 1629–1632 (1447–1450)  
Svir I. 1608–1613 (1428–1433)
- Tomar R. 125–131 (112–118)  
Trebše P. 768–773 (663–668)
- Umićević B. 2176–2178 (1958–1960)
- Vasić V. 768–773, 823–826 (663–668, 709–712)  
Verma S. 125–131 (112–118)
- Wen-feng Wang 1787–1791 (1596–1600)  
Won Seok Lyoo 1629–1632 (1447–1450)
- Won-Chul Lee 1629–1632 (1447–1450)  
Xin-yuan Sun 1787–1791 (1596–1600)  
Yeong-Soon Gal 1629–1632 (1447–1450)  
Zhao-kun Jia 1295–1303 (1145–1153)  
Zheng-yu Zhou 1295–1303 (1145–1153)
- Авторский указатель тома 81, 2007 г. 161  
Содержание к тому 81 за 2007 г. 173  
Памяти Владимира Ивановича Горшкова (17 ноября  
1930 г. – 13 февраля 2008 г.) 2198 (1980)  
Михаил Исаакович Темкин (1908–1991) 2399 (2163)  
Самуил Яковлевич Пшежецкий (1908–1997) 2400  
(2164)

---

---

## СОДЕРЖАНИЕ к ТОМУ 82 за 2008 г.

---

---

### Номер 1

---

---

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. Зицерман, 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 лэннард-джонсовых систем в рамках теории интегральных уравнений для частичных функций распределения <i>А. А. Тарзيمانов, А. В. Клинов, А. В. Мальгин, А. А. Нурғалиева</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 $\alpha$ -пинена в сверхкритическом водно-спиртовом растворителе <i>А. Ермакова, А. М. Чибиряев, П. Е. Микенин, О. И. Сальникова, В. И. Анисеев</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

*Ю. В. Бабин, А. В. Присяжнюк, Ю. А. Устынюк*

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. Устынюк, 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. Котилов, 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

## Номер 2

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Энтропия *n*-гептана, *n*-октана, *n*-нонана и *n*-ундекана в широкой области жидкого и газового состояний

*М. А. Кузнецов*

207

Термодинамика сублимации комплексов алюминия и индия с тетрафенилпорфином по данным высокотемпературной масс-спектрометрии

*О. В. Стужина, Т. Н. Ломова, О. В. Пелипец, Г. В. Гиричев*

216

Давление пара некоторых фталоцианинов металлов <i>П. П. Семянников, Т. В. Басова, С. В. Трубин, Е. К. Кольцов, В. А. Пляшкевич, И. К. Игуменов</i>	221
Масс-спектрометрическое исследование молекулярной и ионной сублимации трибромиды лантана <i>М. Ф. Бутман, В. Б. Моталов, Л. С. Кудин, А. Е. Гришин, А. С. Крючков, К. В. Кремер</i>	227
Термодинамические свойства ( $\alpha, \alpha'$ -дипиридил)бис(4-метокси-3,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>о</i> -бензосемихинон)кобальта между $T \rightarrow 0$ И 320 К <i>Г. А. Абакумов, М. П. Бубнов, В. К. Черкасов, Н. А. Скородумова, А. В. Арапова, Н. Н. Смирнова</i>	236
Плотность фторидно-йодидных расплавов с ограниченной взаимной растворимостью компонентов <i>В. Н. Локетт, И. В. Рукавишников, В. П. Степанов</i>	241
Границы области гомогенности манганита празеодима $Pt_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ на воздухе <i>О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев, С. Х. Эстемирова, Ю. В. Голиков</i>	245
Стандартные термодинамические свойства дихлоридов 4f-элементов <i>А. Д. Червонный, Н. А. Червонная</i>	248

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Гидрогенолиз и гидроизомеризация неопентана на гидридах титана и циркония, стабилизированных на поверхности $SiO_2$ . Теоретическое исследование методом функционала плотности <i>Д. В. Беседин, Л. Ю. Устынюк, Ю. А. Устынюк, В. В. Лукин</i>	258
Кинетическая устойчивость октафенилтетрапиразинопорфирина в системе азотистое основание – диметилсульфоксид <i>О. А. Петров, П. А. Стужин, Ю. Б. Иванова</i>	266
Fe-Содержащие интерметаллиды как катализаторы углекислотной конверсии метана <i>Л. В. Галактионова, Л. А. Аркатова, Л. Н. Курина, Е. И. Горбунова, В. Н. Белоусова, Ю. С. Найбороденко, Н. Г. Касацкий, Н. Н. Голобоков</i>	271

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамические закономерности мицеллообразования в водных растворах поверхностно-активных веществ <i>Я. О. Шабловский</i>	276
Электронные эффекты и особенности сольватации алкил- и гидроксизамещенных тетрафенилпорфина и их комплексов с цинком <i>М. Б. Березин, А. С. Семейкин, Б. Д. Березин</i>	282
Кинематическая вязкость бинарных жидких смесей <i>n</i> -нонана с пропан-1-олом, бутан-1-олом и пентан-1-олом в интервале температур 293.15–313.15 К <i>Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер</i>	287
Взаимодействие $\beta$ -циклодекстрина с бензойной кислотой <i>Л. А. Белякова, А. М. Варварин, О. В. Хора, Е. И. Оранская</i>	293
Энтальпии и теплоемкости растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в метаноле, формамиде и этиленгликоле <i>А. В. Кустов, Н. Л. Смирнова, О. А. Антонова, В. П. Королев</i>	299
Кислотность и сольватация родственных лигнину фенолов в смесях воды с 1,4-диоксаном <i>К. Г. Боголицын, Д. С. Косяков, Н. С. Горбова, А. М. Айзенштадт, Н. В. Шорина</i>	303

### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Особенности строения молекул производных силана и дисилана <i>Ю. С. Ежов</i>	309
---	-----

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

- Магнетокалорический эффект и теплоемкость суспензий высокодисперсного феррита самария  
*В. В. Королев, И. М. Арефьев, А. Г. Рамазанова* 312
- Влияние ионов металлов на формирование и свойства монослоев и наноразмерных пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе дифильных аминотетрагидрофурановых калликс[4]резорцинарендов  
*А. А. Невешкин, Т. Ю. Русанова, С. С. Румянцева, А. А. Сердобинцев, К. В. Подкосов, С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Д. А. Горин, И. С. Рыжжина* 316
- Водные дисперсии тонких многослойных углеродных нанотрубок  
*И. В. Аношкин, О. С. Базыкина, Е. В. Ракова, Э. Г. Раков* 322
- Аномальная диффузия наночастиц в воде вблизи пористой поверхности  
*В. В. Брюханов, И. Г. Самусев, А. М. Иванов, Н. А. Мыслицкая* 326

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

- Механосорбция диоксида углерода перовскитом  $\text{CaTiO}_3$ . Структурно-химические изменения  
*А. М. Калинин* 331
- Термодинамические параметры сорбции и селективность хирального нематического жидкого кристалла терефталиден-бис-2-метилбутилового эфира *n*-аминобензойной кислоты  
*Л. А. Онучак, Р. Ф. Степанова, С. Ю. Кудряшов, О. Б. Акопова* 337

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

- Влияния природы газа-носителя и природы стационарной фазы на разделяющие свойства монолитных капиллярных колонок в газодсорбционной хроматографии  
*А. В. Козин, А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов* 344

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

- Электрохимическое зондирование полиметилалюмоксана пиридином  
*Э. А. Фушман, С. С. Лалаян, А. Д. Марголин, Л. Ю. Устынюк* 351

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

- Закономерности формирования продуктов фотолиза азидов серебра  
*Э. П. Суровой, С. М. Сирик, Л. Н. Бугерко* 362
- Особенности химической поляризации ядер в бирадикалах при фотолизе алифатических циклических кетонов в газовой фазе  
*А. А. Обычный, П. А. Пуртов, К. М. Салихов* 368
- Ускорение рекомбинации фотовозбужденных донорно-акцепторных комплексов высокочастотной колебательной модой  
*А. И. Иванов, В. Н. Ионкин, С. В. Феськов* 374

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

- Диэлектрические свойства 1,3-бутандиола  
*В. И. Журавлев, Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, Е. П. Выдрин* 382
- Энергии активации вязкого течения и коэффициенты диффузии дипептидов и аминокислот в водных растворах  
*А. Н. Зяблов, О. В. Байдичева, А. В. Калач, В. Ф. Селеменев* 384
- Твердофазное взаимодействие природного цеолита с аминокислотной кислотой  
*А. М. Акимбаева* 387
- Фазовые равновесия жидкость–пар многокомпонентных систем, образованных нормальными спиртами и сложными эфирами этановой кислоты  
*Ю. К. Сунцов* 390

Энтальпии растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в водных растворах гексаметилфосфортриамида при 328.15 К <i>А. В. Кустов, Н. Л. Смирнова, А. Ф. Сыщенко</i>	395
Расчет адсорбционной деформации микропористого адсорбента <i>С. Н. Заливин, А. В. Твардовский, А. В. Клиггер, А. А. Фомкин</i>	398

### Номер 3

#### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Фазовые равновесия в системе фуллерен C <sub>60</sub> –фуллерен C <sub>70</sub> –гексан– <i>o</i> -ксилол–диметилформамид <i>В. А. Кескинов, А. К. Пяртман, Н. А. Чарыков, О. В. Арапов, А. А. Пронкин, В. В. Лищук, В. В. Леонов</i>	407
Корреляционные зависимости термодинамических свойств жидких галогенаренов и их бинарных растворов <i>Ю. К. Сунцов</i>	410
Термодинамические свойства уранобората бария и его дигидрата <i>Н. Г. Черноуков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, А. В. Ершова</i>	415
Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия–вода–диэтиламин <i>К. К. Ильин, В. Ф. Курский, Д. Г. Черкасов, С. И. Синегубова</i>	421

#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Теплоты смешения водных растворов дипептидов с растворами азотной кислоты и гидроксида калия в интервале температур 288.15–308.15 К <i>Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, О. Н. Крутова</i>	426
--	-----

#### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Дигидрат фенол-2,4-дисульфокислоты: строение и свойства <i>А. В. Писарева, Г. В. Шилов, А. И. Карелин, Ю. А. Добровольский</i>	433
Кристаллизация никеля при больших переохлаждениях по данным молекулярной динамики <i>Д. К. Белашенко, О. И. Островский</i>	443
ЯМР высокого разрешения ядер <sup>77</sup> Se в кристаллах пироселенита аммония (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <i>И. С. Виноградова, А. А. Суховский, Ю. Н. Иванов, О. И. Наслузова, А. Г. Лундин</i>	456
Энергии резонансов в атомах и ионах с тремя электронами <i>И. А. Мисуркин, С. В. Титов</i>	460

#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Синтез суперпарамагнитных наногбридов Pt/Ni в прямых мицеллах катионных ПАВ <i>Ю. А. Миргород, Н. А. Ефимова</i>	465
---	-----

#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция паров насыщенных и ароматических углеводородов на кремнеземах с химически привитыми перфторгексильными группами <i>Т. М. Рощина, Н. К. Шония, М. С. Лагутова, А. Ю. Фадеев</i>	470
Кинетика сорбции ионов свинца на <i>n</i> -форме клиноптилолита <i>А. М. Акимбаева, Е. Е. Ергожин</i>	478
Кинетика сорбции CO <sub>2</sub> перовскитом CaTiO <sub>3</sub> и степень разложения перовскита азотной кислотой после его механической активации <i>А. М. Калинин</i>	482

Адсорбция индивидуальных компонентов бинарных водно-органических смесей на целлюлозе <i>М. И. Воронова, О. В. Суров, Д. В. Батов, А. Г. Захаров</i>	486
Статика и кинетика взаимодействия кислот и щелочей с волокнистым пиридинсодержащим хемосорбентом ВИОН АН-1 <i>В. Д. Копылова, Г. И. Бычкова, О. М. Зверев</i>	492

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

Двумерная планарная хроматография с закрытым сорбционным слоем <i>В. Г. Березкин, Е. В. Кормишкина</i>	497
Исследование поверхностных свойств ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии <i>Л. Д. Белякова, А. Н. Кудинова, А. О. Ларионова, О. Г. Ларионов, Б. В. Спицын</i>	503
Равновесный обмен $H^+$ - $Ca^{2+}$ на полиакриловых катионитах <i>А. В. Мамченко, Д. В. Семенюк, И. М. Косыгина</i>	508
Ионообменное извлечение тиоцианатных комплексов золота (I) некоторыми анионитами <i>Д. О. Крилицын, О. Н. Кононова, А. С. Крылов, Н. В. Мазняк, А. Г. Холмогоров</i>	513
Разделение модельной смеси $CaCl_2$ - $HCl$ на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле в статических и динамических условиях <i>В. А. Даванков, М. П. Цюрупа, З. К. Блинникова</i>	519
Устойчивость ультрадисперсной меди в сульфокатионообменной матрице <i>Е. В. Золотухина, Л. Н. Полянский, С. В. Пешков, Т. А. Кравченко, В. А. Крысанов</i>	525

### **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Дипольный момент и молекулярная подвижность холестерилсодержащих мономеров в растворах. Ассоциация и гелеобразование <i>Т. П. Степанова, А. Н. Погребная, В. М. Капралова</i>	531
Коэффициент диффузии молекулярного кислорода в макропористом сульфокатионообменнике <i>Д. В. Конев, Т. А. Кравченко, А. И. Калинин, М. Ю. Чайка, В. А. Крысанов</i>	538
Работа выхода электрона для кристаллов $LnBr_3$ ( $Ln = La, Ce, Er, Ho, Lu$ ) по данным термоионной эмиссии <i>М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин, А. Е. Гришин, А. С. Крючков, Д. Н. Сергеев</i>	545

### **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Флуоресцентные свойства разнолигандных циннаматов европия <i>И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, Ю. М. Николенко, В. Е. Карасев</i>	551
---	-----

### **БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Изменения активности и структуры уреазы при взаимодействии с полиэлектролитами <i>Е. А. Сабурова, С. А. Тихоненко, Ю. Н. Дыбовская, Б. И. Сухоруков</i>	554
--	-----

### **ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Латеральная диффузия липидов и диффузия воды через липидные бислои в присутствии эфиров 1,1-диметил-3-оксобутилфосфоновой кислоты <i>М. А. Рудакова, А. С. Трошагина, А. В. Филиппов</i>	562
О природе неравновесных степенных распределений (законы Ципфа и Гуттенберга-Рихтера) <i>С. Ф. Тимашев</i>	570

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Расчет термодинамических свойств и моделирование процесса термолиза производных силана и дисилана <i>Ю. С. Ежов</i>	575
Диэлектрические свойства 1,4-бутандиола <i>В. И. Журавлев, Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, Е. П. Выдрин</i>	578
Экзоэлектронная эмиссия углеродного наноматериала <i>В. С. Кортков, А. И. Слесарев, А. Г. Ткачев</i>	580
Низкотемпературное окисление наночастиц кобальта парами воды <i>А. В. Мугтасимов, П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, В. В. Лунин</i>	583
ЯКР $^{35}\text{Cl}$ , $^{93}\text{Nb}$ , $^{181}\text{Ta}$ и $^{121}\text{Sb}$ комплексов $\text{Cl}_5\text{M}^{\text{V}} \cdot \text{OPCl}_3$ ( $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{P}$ ) <i>Е. В. Брюхова, С. И. Кузнецов, В. М. Бурбело, Г. К. Семин</i>	587
Взаимодействие водорода с кремнием в процессе механоактивации <i>А. И. Малкин, Ю. П. Топоров, И. А. Гагина, Н. Н. Лознецова, В. А. Клюев</i>	590

**МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Влияние электростатического поля на массообмен щавелевой кислоты и ди-2-этилгексилфосфата меди <i>Чжан Дун Сян, В. В. Тарасов</i>	594
--	-----

**Номер 4****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Стандартные энтальпии образования кристаллической диэтилентриамин-N,N,N',N'',N'''-пентауксусной кислоты и продуктов ее диссоциации <i>А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, В. Э. Литвиненко</i>	607
Расчет энергии гиббса образования полостей в воде <i>Ф. В. Григорьев, М. В. Базилевский, С. Н. Жабин, А. Н. Романов, В. Б. Сулимов</i>	612
Корреляция энтропии и структурных характеристик для трис-ацетилацетонатов металлов <i>М. А. Беспятов, В. Н. Наумов, П. А. Стабников</i>	621
Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства бинарных растворов <i>n</i> -алкилбензолов <i>Ю. К. Сунцов</i>	625
Масс-спектрометрическое исследование сублимации трибромиды лютеция в режимах кнудсена и ленгмюра <i>М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин, В. Б. Моталов, Д. Е. Воробьев, А. Е. Гришин, А. С. Крючков, К. В. Кремер</i>	631

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Кинетическое ограничение в каталитических реакциях <i>В. Ф. Харламов</i>	641
Кинетические аспекты взаимодействия нитрит-иона с сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином в водных и мицеллярных средах <i>О. И. Корнеева, Р. К. Чернова, С. Ю. Доронин</i>	645
Кинетика выделения нематической фазы при охлаждении изотропной фазы мезогенного силоксан-азометинового полиэфира <i>А. Г. Насонов, С. В. Бронников, К. Раклеш</i>	651
Реакции β-диоксосоединений с пероксидом водорода при низких температурах <i>Л. В. Серебрянников, А. В. Головкин, Д. И. Давлятшин, В. Ф. Шевельков</i>	655

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Влияние температуры на тепловые эффекты кислотно-основного взаимодействия в водном растворе лимонной кислоты

*Л. А. Кочергина, [В. П. Васильев], Д. В. Крутов, О. Н. Крутова* 662

ИК-спектры поглощения водных растворов диметилсульфоксида в области 50–300 см<sup>-1</sup> и подвижность молекул воды

*З. С. Клеменкова, Т. А. Новскова, А. К. Лященко* 668

Ступенчатое комплексообразование в системе дихлор(5,10,15,20-тетрафенилпорфинат)гафний(IV)–пиридин–толуол

*Е. В. Моторина, Т. Н. Ломова* 674

Тепловые эффекты диссоциации малоновой кислоты

*Т. Д. Орлова, П. А. Ромодановский, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин* 681

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Влияние диссипации на колебательную динамику в системе двух взаимодействующих электронных состояний

*И. О. Глебов, В. В. Еремин* 684

Ангармонические силовые поля и теория возмущений в интерпретации колебательных спектров многоатомных молекул

*С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов* 690

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Влияние компонентов комплекса полимер–селен и молекулярной массы ионогенной полимерной матрицы на морфологические характеристики селеносодержащих наноструктур

*С. В. Валуева, А. И. Киппер, Л. Н. Боровикова, Д. Ю. Ершов, Н. А. Матвеева* 702

Физико-химические свойства поверхности нанопорошков меди, полученных электровзрывным и газозрывным методами

*Т. А. Федущак, А. Е. Ермаков, М. А. Уймин, С. И. Галанов, Л. М. Величкина, В. С. Седой, А. В. Восмериков, Т. В. Петренко* 708

Роль Ga–Pt-наночастиц в ароматизации низших алканов на цеолитах ZSM-5

*М. Н. Михайлов, А. А. Дергачев, И. В. Мишин, Л. М. Кустов, А. Л. Липидус* 713

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Микрокалориметрическое исследование тепловых эффектов сорбции иминокислот на н-сульфокаатионообменнике КУ-2 × 8

*Д. Л. Котова, Е. Г. Давыдова, Т. А. Крысанова, А. В. Астапов* 721

Влияние иммобилизации макроциклического тетрамина в монослоях ленгмюра на селективность комплексообразования

*М. А. Калинина, В. В. Арсланов, Д. С. Турьгин, Е. Ю. Терещенко, С. И. Желудева* 725

Кислотно-основные свойства и химический состав поверхности системы InSb–ZnTe

*И. А. Кировская, Е. Г. Шубенкова, О. Т. Тимошенко, Т. Н. Филатова* 732

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

Энтальпия и кинетика сорбционных процессов с участием волокнистых хемосорбентов вион

*В. Д. Копылова, О. М. Зверев, А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов* 739

Влияние температуры на газохроматографическое удерживание *n*-алканов, аренов и алканолов на открытой капиллярной колонке типа PLOT с аэросилом

*Л. А. Онучак, И. А. Платонов, П. В. Смирнов, А. В. Диденко* 745

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**Зависимость потенциала электрода  $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$  от дисперсности металлического палладия*О. В. Белоусов, Ю. В. Салтыков, Л. И. Дорохова, Л. А. Соловьев, С. М. Жарков*

749

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Фотохимическое поведение налидиксовой кислоты

*А. В. Полищук, М. В. Казачек, Э. Т. Карасева, В. Е. Карасев*

754

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Гидратные свойства и подвижность молекул в системах белок–дисахариды при малой влажности

*Г. Н. Федюкина, В. Я. Волков*

759

The Influence of Malathion and Its Decomposition Products on Free and Immobilized Acetylcholinesterase

*D. Krstić, M. Čolović, M. B. Kralj, P. Trebše, K. Krinulović, V. Vasić*

768

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Изменение состояния частиц серебряного золя после низкотемпературных обработок

*Е. А. Кононова, И. И. Михаленко, В. Д. Ягдовский*

774

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Диэлектрические свойства диолов и триолов: 2,3-бутандиол

*В. И. Журавлев, Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, Е. П. Выдрин*

780

Термическое разложение спиртов в окрестности критической точки

*В. И. Дворянчиков, М. М. Зарипилова, Г. А. Рабаданов*

782

Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода–неорганический высаливатель–алкиловые эфиры полиэтиленгликоля

*О. С. Кудряшова, С. А. Денисова, А. Е. Леснов, М. А. Попова*

786

Энтальпии растворения и сольватации L-серина в водно-спиртовых растворах при 298.15 К

*И. Н. Межевой, В. Г. Баделин*

789

Экспериментальное моделирование процессов образования клатратных гидратов озона в верхних слоях атмосферы

*Т. А. Высоких, Т. В. Ягдовская, С. В. Савилов, В. В. Лунин*

792

Образование сферических полостей при окислении наночастиц Со

*П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, В. И. Зайковский, Н. В. Песков, В. В. Лунин*

796

**Номер 5****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Рекуррентные соотношения для аппроксимации физико-химических констант гомологов

*И. Г. Зенкевич*

807

Метод расчета энергии Гиббса неспецифической сольватации

*И. А. Седов, Б. Н. Соломонов*

817

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Reduction of Hexanitrocobaltate(III) Ion in the Presence of Hexadecyltrimethylammonium Bromide

*S. P. Sovilj, V. M. Vasić, D. Lj. Stojić*

823

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

- Влияние структурных факторов на сольватацию и координационную ненасыщенность металлокомплексов ряда структурнородственных алкилзамещенных дипирролилметенов-2,2' и порфина  
*Е. В. Антина, Г. Б. Гусева, А. И. Вьюгин, М. Б. Березин* 827
- Физико-химические характеристики гетероассоциатов в системе N,N-диметилформамид – вода  
*И. В. Сухно, В. Ю. Бузько, В. Т. Панюшкин* 832
- Влияние противоиона на изотопные свойства ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Li}^+$  в водных растворах  
*А. В. Бочкарев* 838
- Растворимость фуллеренов в масляной и энантовой кислотах в интервале 20–80°C  
*К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, А. К. Пяртман, В. А. Кескинов, О. В. Арапов, Н. И. Алексеев, В. В. Лищук* 843
- Модифицированное уравнение Робинсона–Стокса для описания термодинамических свойств водных растворов 1–1-электролитов  
*А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский* 848
- Термодинамические характеристики растворов  $\text{Bu}_4\text{NI}$  в диметилсульфоксиде в широкой области концентраций  
*Л. П. Сафонова, Л. Э. Шмуклер, А. М. Колкер* 857
- Температурная зависимость растворимости кислорода в морской воде по данным метода импульсного ЯМР  
*Н. А. Мельниченко, А. М. Колтунов, А. С. Выскребенцев, А. В. Бажанов* 863
- Растворимость  $\text{C}_{70}$  в ряду *n*-алканолов-1 ( $\text{C}_1$ – $\text{C}_{11}$ ) в интервале температур 20–80°C  
*К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, О. В. Арапов, В. А. Кескинов, А. К. Пяртман, М. С. Гутенев, О. В. Проскураина, М. Ю. Матузенко* 870

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

- Мультипольная аппроксимация электростатического потенциала молекул  
*А. В. Дзябченко* 875
- Термодинамическая стабильность иона  $\text{LaBrg}_4^-$   
*М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин, В. Б. Моталов, Д. А. Иванов, В. В. Слизнев, К. В. Кремер* 885
- Расчет физико-химических свойств формамидильных радикалов методом функционала плотности  
*В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов, И. А. Петров, А. Н. Кизин, Ю. А. Лебедев* 891
- Интерференция резонансных состояний модельных одномерных систем  
*С. О. Адамсон, А. И. Дементьев* 896
- Компьютерное моделирование поведения арилпропаргильных эфиров фенолов  
*М. Е. Агельменев, З. М. Мулдахметов, С. М. Братухин, В. Г. Пак, В. В. Поликарпов, О. А. Яковлева* 902
- Реакции ионов  $\text{NBrg}^+$  в квантовых состояниях  $^2\Pi_j$ ,  $v^+$  с молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{NBrg}$   
*А. Е. Беликов, М. А. Смит* 908

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

- Кинетика синтеза и механизм коагуляции наночастиц золота в обратных мицеллах TRITON N-42  
*А. И. Булавченко, А. Т. Арымбаева, В. В. Татарчук* 920
- Оптимизация получения углеродных нанотрубок в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: влияние катализаторов и реагентов  
*Н. И. Алексеев, Ю. Г. Осипов, С. В. Половцев, С. А. Керножицкая, А. К. Сироткин, Н. А. Чарыков* 926

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

- Барьеры внутримолекулярного вращения по температурной зависимости константы Генри в области нарушения жесткости адсорбированной молекулы  
*А. М. Долгонос, А. Г. Прудковский* 931
- Влияние строения поверхности функциональных органокремнеземов на адсорбцию холевой кислоты  
*Л. А. Белякова, Л. Н. Бесараб* 940
- Плазменно-электролитическое формирование церийсодержащих поверхностных структур на титане и алюминии  
*В. С. Руднев, Т. П. Яровая, П. М. Недозоров* 945
- Адсорбционные и электрофизические исследования чувствительности и селективности поверхности системы InSb–CdTe по отношению к токсичным газам  
*И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Е. И. Быкова, О. Т. Тимошенко, Т. Н. Филатова* 949
- Термодинамические характеристики процессов, протекающих в поверхностных слоях скелетного никеля с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода  
*Д. В. Филиппов, М. В. Улитин, П. О. Коростелева* 954

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

- Гидратация натриевой и медной форм карбоксилсодержащего ионообменного волокна  
*А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов, В. Д. Копылова, И. В. Кузнецова* 960
- Термодинамическая интерпретация оптимальных условий разделения компонентов смеси при дистилляции разбавленных растворов  
*В. П. Чижков, Н. В. Стерхов* 964
- Термодинамические характеристики адсорбции и закономерности удерживания производных адамантана на графитированной термической саже в условиях газоадсорбционной хроматографии  
*С. Н. Яшкин, О. В. Новоселова, Д. А. Светлов* 968

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

- Диффузия кислорода и ионный перенос в кобальтите лантана  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$   
*Д. С. Цветков, А. И. Вылков, А. Ю. Зуев, А. Н. Петров* 975

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

- Влияние взаимодействия хромофоров на спектрально-люминесцентные свойства димеров оксазиновых красителей  
*Н. Х. Ибраев, В. И. Алексеева, Л. Е. Маринина, Л. П. Саввина* 980

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Общность и различие механизмов термоинактивации  $\beta$ -галактозидаз из различных источников  
*Л. Ф. Атякшиева, О. С. Пилипенко, Е. С. Чухрай, О. М. Полторац* 984
- Malathion Induced Inhibition of Human Plasma Cholinesterase Followed by Fluorescence Spectroscopy Method  
*V. M. Pavelkić, K. S. Krinulović, J. Z. Savić, M. A. Ilić* 991

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

- Гидратация слабоосновного анионообменника MG-1 в основной и цитратной формах  
*Ю. А. Жиброва, А. Н. Зяблов, В. Ф. Селеменев* 996
- Теплоемкость твердого теллурида сурьмы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$   
*А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова* 999

**Номер 6****МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ  
“ХРОМАТОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ”**

Обращенно-фазовая жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием некоторых теллурорганических соединений <i>В. П. Гарькин, Т. А. Родина, Н. В. Соловова, А. К. Буряк</i>	1007
Применение рекуррентных соотношений в хроматографии <i>И. Г. Зенкевич</i>	1012
Термодинамические параметры сорбции и энантиоселективность хирального смектического жидкого кристалла 2-метилбутилового эфира 4-(4-децилоксисбензилиденамино)-коричной кислоты <i>Л. А. Онучак, Р. Ф. Степанова, О. Б. Аकोпова, О. В. Глебова, О. М. Чернова</i>	1019
“Распределение или адсорбция” как основная дилемма ОФ ВЭЖХ <i>В. И. Дейнека</i>	1028
Влияние внутримолекулярной водородной связи на адсорбционные свойства ароматических спиртов и тиолов <i>В. В. Варфоломеева, А. В. Терентьев, А. К. Буряк</i>	1033
Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах <i>И. А. Родин, Д. Н. Москвин, А. Д. Смоленков, О. А. Шпигун</i>	1039
Спин-решеточная релаксация в биополимерных сорбентах в присутствии воды <i>Т. В. Смотрина, А. К. Смирнов, Т. В. Попова, Н. В. Щеглова</i>	1045
Применение двухколоночной ионной хроматографии для изучения равновесных процессов в растворах комплексных соединений <i>Н. В. Щеглова, Т. В. Попова</i>	1049
Нанокompозитный хитозан-кремнеземный сорбент для тонкослойной хроматографии алкалоидов <i>Б. Д. Кабулов, Д. Ш. Шакарова, О. А. Шпигун, С. С. Негматов</i>	1054

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Особенности фазового равновесия бинарных смесей $\alpha$ -пинен–вода в до- и сверхкритическом состояниях <i>А. Ермакова, А. М. Чибиряев, И. В. Кожевников, П. Е. Микенин, В. И. Анисеев</i>	1059
Использование квантово-химических расчетов для определения групповых вкладов в термодинамические свойства фосфорорганических соединений <i>О. В. Дорофеева, О. Н. Рыжова, Н. Ф. Моисеева</i>	1064
Термодинамические соотношения для изобарной и изохорной теплоемкостей чистых веществ в критической точке <i>А. В. Троценко</i>	1070
Термодинамические характеристики природных железисто-литиевых слюд <i>Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова, Т. Н. Шурига</i>	1074
Закон Гиббса–Коновалова в простых особых точках диаграмм двухфазных многокомпонентных систем <i>Л. А. Серафимов, О. Б. Разова, А. В. Фролкова, Т. В. Челюскина</i>	1078

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Влияние температуры прокаливания на распределение частиц Со по размерам в катализаторе Со/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> синтеза Фишера–Тропша <i>П. А. Чернавский, Чу Вей, А. Ю. Ходаков, Г. В. Панкина, Н. В. Песков</i>	1083
---	------

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

- Калориметрические и спектроскопические исследования растворов нитратов меди(II) и никеля(II) в смесях воды с карбамидом при 298.15 К  
*В. Н. Вандышев* 1089
- Ion–Solvent and Ion–Ion Interactions of Sodium Molybdate and Sodium Tungstate in Mixtures of Acetonitrile and Water at 298.15, 308.15 AND 318.15 K  
*В. К. Sarkar, В. Sinha and M. N. Roy* 1093
- Закономерности парофазной экстракции карбоновых кислот и фенолов из водных растворов  
*В. Н. Бехтерев* 1100
- Ассоциация катионов цианиновых красителей с анионами фенолового красного в водных растворах  
*С. А. Шаповалов, Я. С. Киселева* 1105
- Особенности сольватации ионов натрия, калия и брома в водно-метанольных смесях  
*Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк* 1111

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

- Чашеобразные ароматические углеводородные предшественники фуллеренов как  $\eta^6$ - $\pi$ -лиганды в комплексах переходных металлов: комплексы на основе производных суманена  $C_{21}H_{12}$   
*Е. Г. Гальперн, И. В. Станкевич* 1116
- Частотная дисперсия динамических коэффициентов переноса и модулей упругости магнитных жидкостей  
*С. Одинаев, К. Комилов, А. Зарипов* 1120

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

- Кнудсеновский режим диффузии метана в порах неорганических мембран: кинетика и глубина нанесения пироуглерода, его влияние на транспортные свойства  
*А. П. Солдатов, В. В. Березкин, И. В. Гонтарь, Г. Н. Евтюгина, О. П. Паренаго* 1124
- Влияние соотношения компонентов комплекса селен : поливинилпирролидон на формирование и морфологические характеристики наноструктур  
*С. В. Валуева, Л. Н. Боровикова, А. И. Киппер* 1131
- Оптические свойства нанодисперсного кремнезема в гидротермальных растворах  
*В. В. Потапов, А. А. Ревина, Е. К. Баранова* 1137

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

- Адсорбция молекул тетраметилсилана на поверхности базисной грани графита  
*С. Н. Яшкин* 1145

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

- Термодинамическая интерпретация обратимого процесса разделения компонентов идеального газового раствора в многоступенчатом каскаде  
*В. П. Чижков, В. Н. Бойцов* 1151

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

- Пробой и формирование канала микроразряда в поверхностном барьерном разряде  
*В. И. Гибалов, И. С. Ткаченко, В. В. Лунин* 1156

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

- Влияние изменения дипольного момента реагента на скорость фотоиндуцированного переноса электрона  
*С. С. Хохлова, В. А. Михайлова, А. И. Иванов* 1161

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Динамика установления стационарных режимов в конденсирующейся аэродисперсной системе с источником и стоком

*В. А. Загайнов, А. А. Лушников, А. К. Маслов, И. Е. Аграновский, М. С. Бахтырева, А. О. Луценко*

1168

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Теплоемкость твердого селенида сурьмы

*А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова*

1173

Коэффициенты сжимаемости смеси вода – 2-пропанол в интервалах температур 278–323.15 К и давлений 1–1000 бар

*Г. И. Егоров, Д. М. Макаров*

1175

Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода–хлорид аммония–синтаид-5

*А. Е. Леснов, О. С. Кудряшова, С. А. Денисова, А. В. Чепасова*

1180

Растворимость фуллерена  $C_{70}$  в ряду одноосновных карбоновых кислот  $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$  ( $n = 1-9$ ) в интервале температур 20–80°C

*К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, О. В. Арапов, В. А. Кескинов, А. К. Пяртман, М. С. Гутенев, О. В. Проскура, М. Ю. Матузенко, В. В. Клепиков*

1183

Зависимость критических температур (жидкость–пар) бинарных смесей 1,3,5-триметиладамантан – 1,3-диметиладамантан от состава

*В. С. Саркисова, А. Г. Назмутдинов, Е. В. Алекина*

1187

**МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Повышение точности измерения давления пара кварцевым мембранным манометром

*А. Д. Русин*

1190

**ДИСКУССИИ**

О характере температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения жидкой фазы

*И. И. Марков, Е. И. Хрынина, Е. И. Камениченко, М. Н. Иванов*

1196

**Номер 7****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Клатратообразование и фазовые равновесия в системе тиомочевина–бромформ

*Г. Н. Чехова, Ю. В. Шубин, Д. В. Пинаков, Н. И. Алферова*

1207

Взаимодействие метастабильной фазы теофиллина с парами воды

*А. А. Матвиенко, В. В. Болдырев, А. А. Сидельников, С. А. Чижик*

1212

Теплоемкость и плотность растворов диодидов кадмия и ртути в метилпирролидоне при 298.15 К

*А. Н. Новиков, В. А. Василёв*

1217

Давление насыщенного пара в системе таллий–кадмий

*В. Н. Володин, В. Е. Храпунов, Р. А. Исакова*

1221

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Theoretical Study of Normal and Inverse Electron Demand Cycloaddition Reactions between Cyclohexadiene with 2-Aryl-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxides

*S. Ayadi, M. Abderrabba*

1227

Кинетика диспропорционирования пероксида водорода в присутствии палладий(II)порфиринов с закономерно изменяющейся структурой макроцикла

*Т. Н. Ломова, М. Е. Клюева, О. В. Косарева, М. В. Клюев*

1233

Уравнение скорости газожидкостной реакции первого порядка

*А. Н. Пряхин, А. Н. Игнатьев, В. В. Лунин*

1240

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

- Влияние воды на физико-химические характеристики ионной жидкости бромиды 1-бутил-3-метилимидазола  
*Л. М. Раменская, Е. П. Гришина, А. М. Пименова, М. С. Груздев* 1246
- Влияние размера и упаковки молекул на объемно-термические свойства растворов  
*Е. С. Баланкина* 1252
- Метод расчета энергий Гиббса гидрофобного эффекта и специфического взаимодействия неэлектролитов в водных растворах  
*Б. Н. Соломонов, И. А. Седов* 1259
- Кинетика и механизм растворения кристаллов фторида свинца в воде  
*Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, [Н. В. Куликова], А. С. Лось, З. П. Кульгица, В. В. Маличенко* 1264
- Зависимость плотности растворов галогенидов щелочных металлов от состава смешанного растворителя метилпирролидон–вода  
*А. Н. Новиков, О. Ф. Ленина, В. А. Василёв* 1270
- Растворимость озона в водных растворах серной, фосфорной и хлорной кислот  
*А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Лунин* 1275
- Синтез структур ядро–оболочка Cd(OH)<sub>2</sub>/CdS методом химического осаждения из водных растворов  
*А. С. Ворох, Н. С. Кожевникова, А. А. Урицкая, А. Магерл* 1282

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

- Применение модели погруженного атома к расплаву свинца  
*Д. К. Белащенко* 1288
- Density Functional Theory Study on the Interaction between Formamide and Guanine  
*An-guo Zhang, Mei Qin, Zheng-yu Zhou, Zhao-kun Jia, and Rui-yan Hou* 1295

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

- Получение и свойства нанослоев оксидов хрома на полупроводниковых матрицах  
*Ю. К. Ежовский, В. Ю. Холкин* 1304
- Фуллерит C<sub>60</sub>, интеркалированный фреоном CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>  
*Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, Г. В. Шилов, Е. Е. Хоркин, Т. Н. Фурсова, А. В. Баженов, А. Ф. Шестаков, Ю. Г. Морозов* 1310
- Структура фуллерена C<sub>66</sub>, не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, и эндодрального металлофуллерена Sc<sub>2</sub>@C<sub>66</sub>: квантово-химические расчеты  
*А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко* 1315
- Термодинамические свойства гидридов фуллеренов C<sub>60</sub>H<sub>2n</sub>  
*Л. С. Карпушенкова, Г. Я. Кабо* 1321
- Формирование наночастиц сплава Pt–Ru в углеродной матрице в условиях ИК-пиролиза  
*М. Н. Ефимов, Э. Л. Дзидзигури, Е. Н. Сидорова, К. О. Чупрунов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева* 1327

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

- Дефекты и особенности структуры и свойств оксидов алюминия  
*В. Б. Копылов, К. А. Александров, Е. В. Сергеев* 1331
- Самодиффузия воды и предельных алифатических спиртов в катионообменных мембранах  
*В. И. Волков, В. В. Котов, Г. А. Нетесова* 1337

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

- Термодинамические характеристики удерживания изомерных молекул трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декана на сорбентах различной природы в условиях газовой хроматографии  
*С. Н. Яшкин, А. А. Светлов, Д. А. Светлов* 1342

Нетрадиционные варианты тонкослойной хроматографии <i>В. Г. Березкин</i>	1350
Капиллярная газохроматографическая колонка с пористым слоем на основе мезофазного мезопористого материала <i>Ю. В. Патрушев, В. Н. Сидельников, М. К. Ковалев, М. С. Мельгунов</i>	1355

### БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Термохимия растворения L- $\alpha$ -аланил-L- $\alpha$ -аланина в смесях вода–спирты при 298.15 К <i>В. И. Смирнов, В. Г. Баделин</i>	1359
--	------

### ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Особенности влияния немезоморфных замещенных бензонитрилов на диэлектрические свойства жидкокристаллических цианобифенилов <i>Е. В. Александрийская, С. А. Кувшинова, И. В. Новиков, В. В. Александрийский, Т. В. Тарарькина, В. Е. Майзлис, В. А. Бурмистров</i>	1364
Испарение жидкости в условиях конвективной неустойчивости в газовой фазе <i>В. А. Каминский, Н. Ю. Обвинцева</i>	1368

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние высоковольтного импульсного электрического разряда на адсорбцию ионов на активированных углях <i>М. М. Гафуров, Д. А. Свеишников, С. В. Ларин, К. Ш. Рабаданов, З. Э. Шабанова, А. А. Юсупова, А. Ш. Рамазанов</i>	1374
Определение коэффициента молекулярной диффузии барометрическим методом <i>О. А. Каширская, В. А. Лотхов, В. В. Дильман</i>	1378
Молекулярная подвижность производных 2-пропенилфенола, способных к образованию водородной связи <i>А. М. Магеррамов, М. Р. Байрамов, И. Г. Мамедов</i>	1382
Температура плавления и ангармонизм колебаний решетки твердых тел <i>Б. Д. Сандитов, М. В. Дармаев, Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов</i>	1385

### МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика исследования сорбции паров этанола мономолекулярной пленкой Ленгмюра–Блуджетт арахидиновой кислоты <i>А. И. Михайлов, Е. Г. Глуховской</i>	1387
--	------

### ДИСКУССИИ

О разделительной способности и термодинамической работе разделения для трехпоточного устройства при равновесном разделении бинарной газовой смеси <i>Г. А. Сулаберидзе, В. Д. Борисевич</i>	1392
О термодинамической работе разделения компонентов бинарной смеси <i>В. П. Чижков, В. Н. Бойцов</i>	1397

## Номер 8

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Избыточные термодинамические функции трехкомпонентных лэннард-джонсовых систем на основе бинарных функций распределения <i>А. А. Тарзиманов, А. В. Клинов, А. В. Мальгин, А. А. Нургалиева</i>	1407
Термодинамическое описание фаз в системе неодим–барий–медь–кислород <i>В. А. Лысенко</i>	1413

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

- Объемные характеристики растворения нафталина в растворах гептан–этанол при 298.15 К  
*А. А. Дышин, О. В. Елисеева, М. Г. Киселев, Г. А. Альпер* 1419
- Растворимость и кинетика разложения озона в водных растворах нитратов  
*Н. М. Панич, Б. Г. Ершов* 1423
- Термодинамические характеристики растворов системы диэтилцинк–диэтилсера  
*А. К. Баев* 1427
- Влияние природы растворителя и коиона на свойства ионообменных систем  
*С. А. Мечковский, Н. А. Санкевич, А. Н. Трифонова* 1435
- 

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

- Квантово-химический расчет структуры триоксильных радикалов  
*Д. Г. Семесько, С. Л. Хурсан* 1439
- Применение модели погруженного атома к жидкому цезию  
*Д. К. Белащенко, Н. Ю. Никитин* 1445
- Стабильность плотнейших упаковок леннард-джонсовых частиц с подрешетками вакансий при отрицательных давлениях  
*В. А. Шестаков, В. И. Косяков* 1453
- Моно- и дифеноксизамещенные циклотрифосфазены: молекулярная структура и атомные взаимодействия  
*М. Ф. Бобров, Г. В. Попова, В. Г. Цирельсон* 1458
- Изучение механизма самоконсервации газовых гидратов методами компьютерного моделирования  
*О. С. Субботин, В. Р. Белослудов, Е. Н. Бродская, Е. М. Пиотровская, В. В. Сизов* 1467
- Метод прогнозирования поляризации веществ  
*Д. Н. Путинцев, Н. М. Путинцев* 1474
- 

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

- Влияние вакуумного отжига на концентрацию радикалов в фуллерите C<sub>60</sub>  
*Ю. М. Шульга, А. В. Куликов, В. М. Мартыненко, В. В. Опенько, В. Г. Каратевский, Ю. Г. Морозов* 1479
- Растворимость фуллеренов в ряду *n*-алкановых спиртов  
*К. Н. Семенов, Н. А. Чарьков, О. В. Арапов* 1483
- Стабилизация нанодисперсного серебра в сульфокатионообменнике  
*С. В. Пешков, Е. В. Золотухина, М. Ю. Чайка, В. А. Крысанов, Т. А. Кравченко* 1493
- Композитные пленки Ленгмюра–Блоджетт для селективного определения кальция в водных растворах  
*М. А. Калинина, О. А. Райтман, Д. С. Турыгин, С. Л. Селектор, Н. В. Голубев, В. В. Арсланов* 1501
- 

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

- Взаимосвязь пространственной структуры молекул насыщенных углеводородов с теплотами их адсорбции  
*В. Н. Сержкин, М. А. Прокаева, Д. В. Пушкин, Л. Б. Сержкина, Л. А. Онучак* 1511
- Взаимосвязь пространственной структуры молекул ненасыщенных углеводородов с теплотами их адсорбции  
*В. Н. Сержкин, М. А. Прокаева, Д. В. Пушкин, Л. Б. Сержкина, С. Ю. Кудряшов* 1518
- Адсорбция ртути (II) на поверхности кремнезема, модифицированного β-циклодекстрином  
*Л. А. Белякова, А. Н. Швец, А. Ф. Дэнил де Намор* 1527

Обратная задача кинетики редокс-сорбции с учетом размера ультрадисперсных частиц металла в электронообменнике <i>Д. В. Конев, В. В. Фертников, Т. А. Кравченко, А. И. Калинин</i>	1533
Микрокалориметрическое исследование сорбции меди(II) на карбоксильном катионите КБ-4 <i>Е. А. Зауэр</i>	1539
Сорбционные свойства модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к катионам меди, серебра и свинца в водных растворах <i>В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, М. Л. Подвязников</i>	1542
Селективность модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к смесям катионов цветных металлов в водных растворах <i>В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, М. Л. Подвязников</i>	1547
Энтальпия сорбции глицина из водных растворов на карбоксильных катионитах в медной и смешанных формах <i>Д. В. Овсянникова, Л. П. Бондарева, В. Ф. Селеменев</i>	1552

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

Конусная тонкослойная хроматография <i>В. Г. Березкин, Е. В. Кормишкина</i>	1556
Спиральные поликапиллярные колонки <i>А. П. Ефименко, И. И. Науменко, В. К. Соболева</i>	1560

### **БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Взаимодействия поли- и олигосахаридов на основе арабиногалактана с 5-аминосалициловой кислотой <i>Р. Х. Мударисова, Л. А. Бадыкова, И. М. Борисов, А. А. Фатыхов, Е. Н. Медведева, В. А. Бабкин, Ю. Б. Монаков</i>	1566
---	------

### **ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Диффузия атомов водорода и спектр внутреннего трения системы PdH <sub>x</sub> <i>В. А. Ломовской, Б. Ф. Ляхов, Н. Ю. Ломовская, Е. Г. Беляев</i>	1571
Получение и физико-химические свойства биоморфных волокон оксида циркония <i>А. О. Туракулова, Н. В. Залетова, Г. П. Муравьева, М. В. Бурова, В. В. Лунин</i>	1577
Кинетические уравнения электронно-диффузионной модели пространственно-временного распределения радикалов в кавитационном поле <i>М. А. Маргулис</i>	1581

### **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Теплоемкость и фазовые переходы смеси ионных жидкостей [C <sub>2</sub> mim]NTf <sub>2</sub> + [C <sub>6</sub> mim]NTf <sub>2</sub> <i>Е. В. Павлечко, Г. Я. Кабо</i>	1586
Адсорбция водорода пленочными наноструктурами палладия <i>В. К. Потапов, В. М. Матюк, А. С. Батулин, Л. И. Трахтенберг</i>	1589
Объемная вязкость этиленгликолевых растворов тетраметилмочевины малых концентраций в интервале давлений 0.1–300 МПа <i>В. М. Троицкий, М. Н. Родникова, Т. М. Вальковская, М. А. Солонина</i>	1593

### **МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Газовый термометр для тензиметрических измерений <i>А. Д. Русин</i>	1595
--	------

---



---

**Номер 9**


---



---

**МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
“Modern Physical Chemistry for Advanced Materials”**

## Предисловие

*В.И. Лебедь, Н.О. Мчедлов-Петросян, Ю.В. Холин* 1607

## A New Approach to the Determination of a Stellate Neuron Activity Function in Rat's Brain

*O. Klymenko, A. Oleinick, C. Amatore, I. Svir* 1608

## Распределение анионной и цвиттер-ионной форм метилоранжа между дисперсной псевдофазой микроэмульсии и непрерывной водной фазой

*Е. М. Никифорова, Е. Ю. Брылева, Н. О. Мчедлов-Петросян* 1614

## Восстановление наночастиц золота в поверхностном слое модифицированного кремнезема

*В. А. Тертых, К. В. Каток, В. В. Янишпольский* 1619

## Мезопористые кремнеземы: контроль морфологии и темплатный синтез в порах силикагеля

*И. С. Березовская, В. В. Янишпольский, В. А. Тертых* 1624

## Electro-Optical and Electrochemical Properties of an Ionic Conjugated Polymer: Poly(2-ethynylpyridinum-n-benzoylsulfonate)

*Yeong-Soon Gal, Sung-Ho Jin, Won-Chul Lee, Jong-Wook Park, Kwon Taek Lim, Won Seok Lyoo, Sang Youl Kim* 1629

## Термодинамические характеристики растворения и сольватации перхлората цетилтриметиламмония в системе вода–пропан-2-ол

*С. Т. Гога, Е. Н. Глазкова, Н. О. Мчедлов-Петросян* 1633

Влияние водородсодержащих молибденовых и вольфрамовых бронз на каталитическую активность палладиевых композитных катализаторов реакций окисления  $H_2$ ,  $CO$  и  $CH_4$ 

*В. В. Лесняк, В. К. Яцимирский, И. Н. Гут, О. Ю. Болдырева* 1638

## Влияние условий формирования нанесенных цеолитных Ag–Co-систем на их активность в реакции окисления монооксида углерода

*В. К. Яцимирский, Л. П. Олексенко, Л. В. Луценко, Юе Чень* 1642

## Свойства 4'-N,N-диметиламинофлавонола в основном и возбужденном состояниях

*В. В. Мороз, А. Г. Чальый, А. Д. Рошаль* 1647

## Модификация модели удерживания Мураками в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии для мицеллярных хроматографических разделений

*Л. П. Логинова, А. П. Бойченко, А. Ю. Куликов* 1654

## Статистическая термодинамика смесей полярных жидкостей в модели заторможенного вращения молекул

*Г. Б. Литинский* 1660

## Электрическая проводимость и ионная ассоциация перхлоратов лития и натрия в тетрагидрофуране

*О. Н. Калугин, В. Г. Панченко, А. П. Долгарева, А. Г. Николайчук, И. Н. Вьюнник* 1665

## Влияние набухания целлюлозного комплексида на его протолитические свойства в водно-органических смесях

*Л. В. Мирошник, Н. И. Коровникова, А. В. Александров, А. М. Дубына* 1670

## Химическое пассивирование меди в аммиачных хлоридсодержащих растворах

*В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова, В. В. Даценко, М. А. Добриян* 1676

## Межионные взаимодействия в спиртовых растворах галогеноводородов

*В. И. Булавин, И. Н. Вьюнник* 1681

## Оценка устойчивости гетероассоциатов красителей, образующихся в водных растворах

*С. А. Шаповалов* 1685

Теплоты ионного обмена переходных металлов на Na-форме клиноптилолита <i>Ю. И. Тарасевич, Д. А. Крысенко, В. Е. Поляков, Е. В. Аксененко</i>	1692
<b>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ</b>	
Граница устойчивости кристаллов ионных соединений при изотермическом растяжении <i>М. З. Файзуллин</i>	1699
Низкотемпературная теплоемкость ураноборатов щелочных и щелочно-земельных металлов <i>М. Н. Марочкина, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев</i>	1703
Термодинамические свойства 4-пентеновой кислоты <i>В. Н. Емельяненко, С. П. Веревкин, Е. Н. Буракова, Г. Н. Роганов, М. К. Георгиева</i>	1708
<b>ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ</b>	
Экзоэмиссия, сопровождающая разложение метанола на оксиде цинка <i>И. В. Крылова</i>	1715
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ</b>	
Растворимость кислорода в морской воде и водных растворах электролитов по данным импульсного метода ЯМР на протонах <i>Н. А. Мельниченко</i>	1721
Термодинамические параметры реакций комплексообразования иона меди(II) с β-аланином в водном растворе <i>Л. А. Кочергина, О. М. Дробилова</i>	1729
Растворимость ацетилферроцена и диацетилферроцена в диметилсульфоксиде и его смесях с водой <i>Ф. А. Бурюкин, В. П. Твердохлебов, В. А. Федоров, Е. В. Тетенкова, А. В. Федорова, О. О. Азанова</i>	1734
Термодинамические характеристики растворения и межчастичные взаимодействия в системах вода–формамид–Et <sub>4</sub> NBr и метанол–формамид–Et <sub>4</sub> NBr <i>А. В. Кустов, Н. Л. Смирнова, О. А. Антонова, В. П. Королев</i>	1738
Энтальпии растворения L-α-аланил-L-α-аланина в смесях вода–органический растворитель при 298.15 К <i>В. И. Смирнов, В. Г. Баделин</i>	1744
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ</b>	
Фазовые равновесия в жидкокристаллических системах на основе полипропилениминового дендримера <i>С. В. Блохина, Н. В. Усольцева, М. В. Ольхович, А. В. Шаропова</i>	1749
<b>КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ</b>	
Образование озона и УФ-излучение мощных импульсных электрических разрядов <i>И. М. Пискарев, В. А. Ушканов, В. Д. Селемир, Г. М. Спиров, И. А. Малеванная (Пикарь), Е. А. Зуймач</i>	1754
<b>ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ</b>	
Люминесцентные характеристики жидкофазных систем и полимерных композиций, содержащих солюбилизованные плурониками β-дикетонаты европия <i>Н. А. Аксенова, Н. Н. Глаголев, В. Т. Шашкова, Н. Л. Зайченко, Л. С. Кольцова, А. И. Шиенок, И. Р. Мардалейшвили, П. С. Тимашев, Б. И. Западский, А. Б. Соловьева</i>	1759
Фотокаталитическая активность диоксида титана, модифицированного тиомочевинной, под действием видимого света <i>П. А. Чубуков, Н. Н. Денисов, А. А. Горенберг, Г. В. Шилов, Ю. Н. Козлов, И. Н. Грознов, В. А. Надточенко</i>	1765

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

- Оптические свойства молекул и хромогенов трифенилметановых красителей  
*Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Ершов* 1770
- Application of Radioactive Tracer Technique to Study the Kinetics of Bromide Isotopic Exchange Reaction Using Strongly Basic Anion Exchange Resin Indion Ff- $\text{I}p$   
*R. S. Lokhande, P. U. Singare, T. S. Prabhavalkar* 1780
- Effect of Tungsten-Coverage on the Properties of Diamond Thick Films  
*Xin-yuan Sun, Ling-ping Zhou, Wen-feng Wang, Ben-jing Chen* 1787

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

- Thermal Study of Some Schiff Bases Derived from  $\alpha$ -Naphthyl Amine  
*Shipra Baluja, Nirmal Pandya, Nayan Vekariya* 1792
- О применимости закона соответственных состояний к жидкому метилгептилкетону  
*В. А. Атоян* 1796

**Номер 10****НОМЕР ПОСВЯЩЕН 90-ЛЕТИЮ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА ИМ. Л.Я. КАРПОВА**

- Расслаивание адсорбата в узкопористых материалах  
*Ю. К. Товбин* 1805
- Адсорбционно-калориметрическое исследование взаимодействия водорода с оксидом хрома  
*В. Е. Островский, Е. А. Кадышевич, Б. В. Гостев, А. Л. Ланидус* 1821
- Фазовые переходы и электрофизические свойства твердых электролитов BIMEVOX  
*Е. А. Фортальнова, В. В. Мурашева, М. Г. Сафроненко, Н. У. Венсковский, Г. М. Калева, Е. Д. Политова* 1829
- Особенности кристаллической структуры и свойств смешанно-проводящих оксидов на основе галлата лантана  
*Е. Д. Политова, С. А. Иванов, Г. М. Калева, А. В. Мосунов, В. С. Русаков* 1836
- Формирование структуры пленок сверхпроводника иттрий-бариевого купрата, полученных из растворов метакрилатов на подложках алюмината лантана  
*Ю. Я. Томашипольский, Л. Ф. Рыбакова, Н. В. Садовская, С. Ю. Холопова* 1847
- Строение и свойства нового типа наноструктурированных композитных Si/C-электродов для литий-ионных аккумуляторов  
*Ю. Е. Рогинская, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, М. А. Брук, А. В. Клочихина, Н. В. Козлова, В. А. Кальнов, Б. А. Логинов* 1852
- От молекулы к твердому телу: предсказание структур органических кристаллов  
*А. В. Дзябченко* 1861
- Теория элементарных фотофизических процессов с участием избыточных электронов в полярных жидкостях  
*И. А. Мисуркин, С. В. Титов* 1871
- Особенности переноса компонентов через барьерные мембранные слои  
*С. Ф. Тимашев* 1880
- Специфика молекулярного транспорта в каналах нанометрового диапазона  
*Ю. К. Товбин, А. Б. Рабинович, Р. Я. Тугазаков* 1884
- Выбор статистических объектов при физико-химическом моделировании электрохимических и коррозионных систем  
*Ю. В. Алексеев* 1899
- Химия поверхности модифицированных детонационных наноалмазов различных типов  
*А. П. Кощев, П. В. Горюхов, М. Д. Громов, А. А. Перов, У. Отт* 1908

Термодесорбционная масс-спектрометрия политетрафторэтилена, модифицированного радиационным воздействием при повышенных температурах <i>А. П. Коцеев, П. В. Горохов, А. А. Перов, Н. Ю. Петренко, С. А. Хатинов</i>	1915
Сенсорные свойства пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ : детектирование низких концентраций озона в воздухе <i>Т. В. Бельшева, Г. Н. Герасимов, В. Ф. Громов, Л. И. Трахтенберг,</i>	1921
Поверхностные свойства частиц 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазадициклооктана после ограничения растворения в нитроэфирах <i>А. П. Коробко, С. Н. Дрозд, С. В. Крашенинников, И. В. Левакова, С. Н. Чвалун, Ю. М. Милехин, Н. И. Шишов, Т. А. Бестужева</i>	1927
Синтез полупроводящих полимеров в низкотемпературной плазме <i>А. И. Драчев, А. Б. Гильман</i>	1934
Прямое безрезистное нанесение изображения литографической маски электронно-лучевым осаждением из паровой фазы <i>М. А. Брук, Е. Н. Жихарев, С. Л. Шевчук, И. А. Волегова, А. В. Спирин, Э. Н. Телешов, В. А. Кальнов, Ю. П. Машиев</i>	1943
Физико-химические процессы образования атмосферных аэрозолей <i>А. А. Лушников, В. А. Загайнов, И. Е. Аграновский, Ю. С. Любовцева</i>	1950
Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе динамики атмосферного аэрозоля <i>С. Ф. Тимашев, В. А. Загайнов, А. А. Лушников, Ю. Г. Бирюков, И. Е. Аграновский, Э. М. Ламухин</i>	1959

#### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Корреляция между равновесными и релаксационными диэлектрическими свойствами 1,2-этандиола <i>Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев</i>	1973
--	------

#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Объемные свойства смеси этиленгликоль – диметилсульфоксид в интервале температур 278–323 К при $p = 0.1$ МПа <i>Г. И. Егоров, Д. М. Макаров</i>	1982
--	------

#### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Термоупругие свойства и структурная релаксация магнитных жидкостей <i>С. Одинаев, К. Комилов</i>	1989
---	------

#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Адсорбционное взаимодействие комплекса рутин–биополимер с наночастицами диоксида кремния <i>Т. В. Федянина, В. Н. Барвинченко, Н. А. Липковская, В. К. Погорелый</i>	1995
---	------

#### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Об индикаторном методе изучения кислотно-основных свойств частиц суспензий <i>М. А. Рязанов</i>	1999
--	------

### Номер 11

#### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Температурная зависимость давления насыщенного пара пивалоилтрифторацетонатных комплексов щелочно-земельных элементов <i>Ю. А. Ефимова, Г. А. Абакумов, Б. И. Петров, Т. С. Почекутова, В. К. Хамылов</i>	2007
Сложные равновесия в ненасыщенном паре $\text{AlBr}_3$ <i>А. Д. Русин, Л. А. Нисельсон</i>	2011

Поляризация водяного пара <i>Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев</i>	2018
Кинетика роста размеров нематической фазы при фазовом переходе изотропного расплава жидкокристаллического азометинового димера <i>А. Г. Насонов, В. Козан, С. В. Бронников</i>	2025

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Моделирование кинетики совместного восстановления железа и никеля из многокомпонентного оксидного расплава водородом в барботируемом слое <i>А. С. Вусихис, Д. З. Кудинов, Л. И. Леонтьев</i>	2030
Моделирование кинетики восстановления никеля из многокомпонентного оксидного расплава газом-восстановителем <i>А. С. Вусихис, Д. З. Кудинов, Л. И. Леонтьев</i>	2035

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Термодинамика растворения L- $\alpha$ -гистидина и L- $\alpha$ -фенилаланина в воде при 273–373 К <i>А. В. Кустов, В. П. Королев</i>	2039
Кинетика радикальных реакций при радиолизе водных растворов органических нитросоединений <i>И. Е. Макаров, Е. Л. Протасова, Г. И. Хайкин</i>	2044
Моделирование надмолекулярной организации и диэлектрической проницаемости метанола в широком интервале параметров состояния, включая сверхкритическую область <i>В. А. Дуров, И. Ю. Шилов</i>	2049
Термогравиметрическое и спектральное исследование реакции бензотриазолилпроизводных фталодинитрилов с ацетатом меди(II) <i>Н. А. Павлычева, Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников, С. А. Знойко, И. Г. Абрамов, М. Б. Абрамова</i>	2058
Зависимость параметров молекулярных взаимодействий в системе хлорбензол– <i>o</i> -хлортолуол от состава растворов <i>Л. В. Ланшина, А. И. Абрамович</i>	2062
Концентрационные зависимости критических температур бинарных смесей с неводными компонентами <i>А. Г. Назмутдинов, Е. В. Алекина, Т. Н. Нестерова</i>	2068
Свойства воды в набухших сшитых полистиролсульфоуксидных <i>А. Н. Гагарин, М. Г. Токмачев, С. С. Ковалева, Н. Б. Ферантов</i>	2074

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Свойства квинтетных динитренов в кристаллах 2,4,6-триазидо-3,5-дихлорпиридина <i>С. И. Кузина, Д. В. Корчагин, Г. В. Шилов, А. И. Михайлов, С. В. Чапышев, С. М. Алдошин</i>	2081
Структура гидратной оболочки ионизированной молекулы HCl в парах воды <i>С. В. Шевкунов</i>	2089
Исследования полимеризации этилена на моноциклопентадиенильных соединениях Ti(III) методом функционала плотности <i>Д. В. Беседин, Л. Ю. Устынюк, И. Э. Нифантьев</i>	2096
Квантовая модель сольватированного электрона в простых средах <i>А. А. Серёгин, Е. А. Серёгина</i>	2108

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Влияние глубины нанесения нанокристаллитов пироуглерода в поры ультрафильтрационных мембран на их производительность <i>А. П. Солдатов, Д. А. Сырцова, О. П. Паренаго</i>	2115
Термопревращения в наноразмерных слоях MoO <sub>3</sub> <i>Э. П. Суровой, Н. В. Борисова</i>	2120

О кинетике саморазогрева в реакции нанопорошка алюминия с жидкой водой <i>А. П. Астанкова, А. Ю. Годымчук, А. А. Громов, А. П. Ильин</i>	2126
<hr/>	
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ</b>	
Структурный фазовый переход в лангмюровских пленках фталоцианина ванадила <i>Н. Л. Левшин, С. Г. Юдин, Е. А. Крылова, А. Т. Златкин</i>	2135
Формирование поверхности оксида алюминия, активной в реакции разложения метанола, и экзотермия при термоциклических испытаниях <i>И. В. Крылова</i>	2140
<hr/>	
<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ</b>	
Особенности удерживания некоторых азолов в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии <i>С. В. Курбатова, О. В. Харитонова, Е. Е. Финкельштейн</i>	2147
<hr/>	
<b>КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ</b>	
Неустойчивость Рэлея–Бенара в плоском слое раствора электролита между двумя горизонтальными ионоселективными мембранами <i>Д. А. Богачев, А. А. Преображенский, А. Д. Давыдов</i>	2154
<hr/>	
<b>ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ</b>	
Люминесцентные свойства полиэтиленовых пленок с добавками люминофоров на основе соединений европия <i>И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, В. Е. Карасев</i>	2160
<hr/>	
<b>БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b>	
Каталитические свойства щелочных фосфатаз в различных условиях <i>Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак</i>	2164
Фуллерен C <sub>60</sub> в основе лиганда стационарной фазы для аффинной хроматографии мембранных порфиринасвязывающих белков <i>Н. Амиршахи, Р. Н. Аляутдин, А. П. Орлов, А. А. Полозников, Д. А. Кузнецов</i>	2170
<hr/>	
<b>ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ</b>	
Comparison of alkaline and proton exchange membrane electrolyzers <i>D. Lj. Stojić, T. D. Grozdić, B. Umićević, A. D. Maksić</i>	2176
<hr/>	
<b>КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ</b>	
Статистическая термодинамика малоконцентрированных расплавов золота в меди <i>Л. А. Большов, В. И. Богданов, В. А. Горбунов</i>	2179
Структурные параметры водного раствора NaCl в сверхкритическом состоянии с высокой плотностью <i>М. В. Федотова</i>	2181
Адгезионные и электрические свойства границы раздела кристаллов Pb <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Te со сплавом In–Ag–Au <i>Т. Д. Алиева, Г. Дж. Абдинова, Н. М. Ахундова, Д. Ш. Абдинов</i>	2185
Особенности перестройки дефектной структуры магнетита в вихревом магнитном поле по данным мессбауэровской спектроскопии <i>Ф. Х. Чибирова</i>	2187
Скачкообразное изменение коэффициента сублимации монокристалла PrBr <sub>3</sub> в точке полиморфного превращения <i>М. Ф. Бутман, В. Б. Моталов, Л. С. Кудин, А. С. Крючков, А. Е. Гришин, К. В. Кремер</i>	2190

Растворимость легких фуллеренов в стироле в интервале температур 20–80°C <i>К. Н. Семенов, Н. А. Чарьков, О. В. Арапов, М. А. Трофимова</i>	2193
Расчет энтальпии сгорания и образования 2-гидрокси-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоцикланов <i>В. В. Овчинников, Н. Р. Музафаров</i>	2197

**ХРОНИКА**

Памяти Владимира Ивановича Горшкова (17 ноября 1930 г. – 13 февраля 2008 г.)	2198
---	------

**Номер 12****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Диаграммы состояния с критической и трикритической точками расслоения жидкой фазы в тройной системе <i>К. А. Халдоянц</i>	2207
Стандартная энтальпия образования и низкотемпературная теплоемкость 1,1',3,3'-тетра-( <i>трет</i> -бутил)ферроцена <i>М. С. Козлова, В. Н. Ларина, Н. В. Карякин, М. С. Шейман</i>	2213
Термодинамические свойства бис-( $\eta^5$ -циклопентадиенил)железодикарбонила <i>М. С. Козлова, А. В. Маркин, В. Н. Ларина, Л. Г. Домрачева, М. С. Шейман, Н. В. Карякин</i>	2218
Термодинамические параметры реакций фенилизотиоцианата с ассоциатами метанола <i>А. Я. Самуилов, Л. А. Зенитова, Я. А. Левин, А. И. Курдюков, Я. Д. Самуилов</i>	2224
Кинетика гетерогенной нуклеации в присутствии ионов при фазовых переходах пар–жидкость <i>Г. В. Аникин, Л. С. Поденко</i>	2230
Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе иод–йодид калия–вода–пропанол-2 <i>Г. В. Герасимова, Т. М. Варламова, С. П. Муштакова</i>	2235
Преобразования свойств термодинамических систем с сохранением проективных инвариантов <i>Л. Э. Певзнер</i>	2239
Теплоемкость вблизи недостижимой критической точки расслаивания <i>И. А. Чабан, М. Н. Родникова</i>	2244
Давления насыщенных паров и энтальпии испарения дициклогексильных эфиров дикарбоновых кислот <i>С. В. Липп, Е. Л. Красных, С. В. Леванова</i>	2250
Термодинамические характеристики образования моно- и биядерных биладиеновых хелатов Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II) в диметилформамидных растворах <i>С. П. Макарова, Е. В. Румянцев, Е. В. Антина</i>	2255
Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия–вода–диэтиламин <i>К. К. Ильин, В. Ф. Курский, Д. Г. Черкасов</i>	2260

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Диффузия в пористой среде с застойными зонами: анализ методами теории диффузионно-контролируемых реакций <i>В. Ю. Цицерман, Ю. А. Махновский, Л. Дагдуг, А. М. Бережковский</i>	2265
Растворимость и кинетика химических реакций озона в водных растворах хлорида натрия <i>А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Лунин</i>	2271
Уравнение скорости газожидкостной бимолекулярной реакции при малых концентрациях газа <i>А. Н. Пряхин, А. Н. Игнатьев, В. В. Лунин</i>	2277

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Термические свойства растворов вода–N,N-диметилформамид при температурах 278–323.15 К и давлениях 0.1–100 МПа

*Г. И. Егоров, А. М. Колкер*

2285

Мезоморфные и диэлектрические свойства жидкокристаллической системы *n*-*n*-гексилосибензойная кислота – *n*-*n*-гептилоксибензойная кислота

*Л. А. Носикова, З. А. Кудряшова, Л. Д. Исхакова С. А. Сырбу*

2292

Зависимость энтальпии растворения DL- $\alpha$ -аланил-DL- $\alpha$ -валина от состава бинарных растворителей вода–спирты при 298.15 К

*В. И. Смирнов, В. Г. Баделин*

2296

Образование протонированных комплексов меди(II) с 8-оксихинолином в водном растворе

*Л. М. Раменская*

2301

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Зависимость атомного радиуса и потенциала ионизации от атомного номера, согласно теории “многокомпонентного электронного газа”

*А. М. Долгонос*

2306

Локальная динамика полиэфиримидов: конформационные зонды, ИК-Фурье-спектры, квантово-химические расчеты

*Д. И. Камалова, И. М. Колядко, А. Б. Ремизов, Д. З. Галимуллин, М. Х. Салахов*

2312

Электрофильное присоединение тиолов к олефинам.

Теоретическое и экспериментальное исследование

*Ю. А. Борисов, А. К. Дюсенгалиев, К. И. Дюсенгалиев, Т. П. Сериков*

2319

К теории гомогенной нуклеации: энергия кластера

*И. С. Альтман, И. Е. Аграновский, М. Чой, В. А. Загайнов*

2325

Роль amino- и карбоксигрупп при формировании геометрического и электронного строения феноксизамещенных циклофосфазенов

*М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон*

2332

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Формирование пористых никельсодержащих полиакрилатных нанокомпозитов

*Т. И. Изаак, О. В. Бабкина, Г. В. Лямина, В. А. Светличный*

2341

Теоретическое исследование процесса диссоциативной хемосорбции водорода на углеродных нанотрубках

*А. А. Кузубов, М. Н. Попов, А. С. Федоров, Т. А. Кожевникова*

2348

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Определение устойчивости ионитных комплексов при сорбции катионов меди слабоосновным анионитом АМ-7

*П. Н. Челнакова, В. А. Колодяжный, Е. С. Волкова*

2353

Химия поверхности, структурные и адсорбционные свойства фторированного углеродного волокна и адсорбента на его основе

*Н. А. Зубарева, Т. М. Рощина, Т. Д. Хохлова, Н. К. Шония*

2358

Особенности равновесной адсорбции аргона на однородных и неоднородных поверхностях

*Е. А. Устинов*

2367

Расчет коэффициентов подобия характеристических кривых адсорбции веществ на различных формах цеолитов

*В. П. Колганов*

2376

Влияние температуры на термодинамические параметры сорбции германия на анионите

*Д. Э. Чиркст, О. В. Черемисина, А. А. Чистяков*

2382

Адсорбционные свойства диоксида титана

*С. Н. Ланин, Е. В. Власенко, Н. В. Ковалева, Фам Тиен Зунг*

2388

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Дисперсность и распределение люминофоров в полиэтилене высокого давления

*И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, В. Е. Карасев*

2392

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Оценка возможности определения функции, характеризующей связанность пор разного размера, из адсорбционных измерений

*Ю. К. Товбин, Д. В. Еремич, В. Н. Комаров, Е. Е. Гвоздева*

2395

Михаил Исаакович Темкин (1908–1991)

2399

Самуил Яковлевич Пшежецкий (1908–1997)

2400

В 2008 г. был издан дополнительный тематический номер  
Russian Journal of Physical Chemistry A.  
Содержание номера смотрите на сайте издательства  
(<http://www.mauk.ru>)

## К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия “Журнала физической химии” **принимает в печать:**

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов публикуются в русской и английской версиях журнала на английском языке. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

**Авторам следует оформить Договор о передаче авторского права.**

“Журнал физической химии” издается одновременно на русском и английском языках. Просим авторов одновременно с рукописью направлять в редакцию договор о передаче авторского права на использование материалов. Заполненные и подписанные авторские договоры (один экземпляр для русской версии, два экземпляра – для английской) должны быть переданы в редакцию лично или направлены по почте. Текст договора для русской версии см. сайт Издательства “Наука” – [www.nauka.ru](http://www.nauka.ru), для английской версии см. сайт – [www.maik.ru](http://www.maik.ru), название журнала – Russian Journal of Physical Chemistry A.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением **следующих правил.**

Статьи должны быть тщательно отредактированы. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 12 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи

(на отдельных страницах). Рекомендуемое количество рисунков – не более 5 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка.

При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом.

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи. В конце статьи ставятся подписи авторов.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), а также относительные атомные массы элементов по шкале  $^{12}\text{C}$ . В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследований необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество, почтовый адрес с индексом, E-mail, домашний и служебный телефоны). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Для ознакомления с подготовленной к набору статьей авторам **по электронной** или обычной почте высылается **корректур**. Корректур должна быть просмотрена и срочно возвращена в редакцию. Все исправления в корректуре должны быть четкими и ясными. Необходимые объяснения следует приложить на отдельном листе. Исправления корректуры по e-mail также должны быть четкими.

После выхода журнала в свет авторам высылается **электронная версия оттисков** статьи при наличии электронного адреса.

**Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”**

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.

2. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.

3. Гонорар можно получать по доверенности.