

ISSN 0044-4537

Том 81, Номер 1

Январь 2007



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

*Российская академия наук*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 81 № 1 2007 Январь

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

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

*Главный редактор*  
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

## Вниманию авторов и читателей

“Журнал физической химии” вводит новую рубрику “Физическая химия нанокластеров и наноматериалов”, в которой будут публиковаться статьи, посвященные физико-химическим аспектам бурно развивающегося направления современной химии – нанохимии.

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 81, номер 1, 2007

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Стандартная энтальпия образования 1,2,3,4-тетрахлордibenzo-*n*-диоксина

*В. А. Лукьянова, Т. С. Папина, В. П. Колесов, Н. В. Человская,  
А. Н. Федотов, П. И. Демьянов, Н. В. Авраменко, В. П. Воробьева*

7

Диэлектрическая проницаемость воды  
и водяного пара в состояниях насыщения

*А. Д. Чистяков*

11

Фрагментные дескрипторы в методе QSPR:  
применение для расчета энтальпии испарения  
органических соединений

*Н. И. Жохова, В. А. Палюлин, И. И. Баскин, А. Н. Зефирова, Н. С. Зефирова*

15

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Электронно-возбужденные состояния кислорода в экзоэмиссии  
и гетерогенно-каталитических реакциях окисления

*И. В. Крылова*

19

Влияние среды на скорость взаимодействия  
N,N'-диоктилмочевины с *n*-октанолом

*А. А. Орлова, С. Н. Мантров*

24

Влияние природы поверхностно-активного вещества  
и дисперсионной среды на каталитический эффект  
обращенных мицеллярных систем

*Л. Я. Захарова, А. Р. Ибрагимова, Ф. Г. Валеева, Л. А. Кудрявцева*

29

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Расчет вязкости растворов метанол + *n*-гептан  
в области малых концентраций *n*-гептана

*Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер*

34

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Способ учета “эффекта кристалла” в ЯКР на примере  $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$

*Г. К. Семин, А. М. Раевский, С. И. Кузнецов, Е. В. Брюхова*

36

Потенциальные функции внутреннего вращения молекулы акрилоилхлорида  
в основном ( $S_0$ ) и возбужденном ( $S_1$ ) электронных состояниях

*Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев,  
С. В. Краснощеклов, Ю. А. Пентин*

40

О решении секулярных уравнений для полуцелочисленных спинов ( $I = 5/2, 7/2, 9/2$ ) в спектроскопии ЯКР <i>Г. К. Семин</i>	43
Электронно-колебательные $S_1 \leftarrow S_0$ спектры и строение молекул 2-метилпропаналя- $h_1$ ( $(CH_3)_2CHCHO$ ) и - $d_1$ ( $(CH_3)_2CHCDO$ ) <i>И. А. Годунов, С. Л. Лурье, Н. Н. Яковлев, В. А. Батаев</i>	52
Динамика неадиабатических переходов при столкновениях молекулы $I_2(E)$ с молекулой $I_2(X)$ <i>Ю. В. Сулейманов, Т. В. Щербуль, А. А. Бучаченко</i>	63
Метод получения сольватированных электронов в полярных растворителях <i>И. А. Мисуркин, С. В. Титов</i>	74
Кислородная нестехиометрия и дефектная структура незамещенного кобальтита $LaCoO_{3-\delta}$ <i>А. Ю. Зуев, А. Н. Петров, А. И. Вылков, Д. С. Цветков</i>	78

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция ароматических соединений из растворов в <i>n</i> -гептане модифицированными нанопористыми кремнеземами <i>Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков</i>	83
Исследование взаимодействия коричной кислоты с поверхностью кремнезема методом десорбционной масс-спектрометрии <i>Т. В. Кулик, В. Н. Барвинченко, Б. Б. Паляница, О. В. Смирнова, В. К. Погорельый, А. А. Чуйко</i>	88
Особенности формирования привитых виниловых и акриловых полимеров на поверхности пленки полипропилена по данным атомно-силовой микроскопии <i>Е. С. Кривых, В. А. Тимофеева, Н. А. Ерина, Т. А. Агеева, А. Б. Соловьева, В. А. Титов</i>	96
Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности компонентов системы GaAs–CdS <i>И. А. Кировская, А. Е. Земцов</i>	101

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Новые способы определения объемной скорости газа-носителя в колонке и времени удерживания несорбирующегося вещества в газовой хроматографии <i>С. Ю. Кудряшов, Ю. И. Арутюнов, Л. А. Онучак</i>	107
Равновесие обмена в системе Н-сульфокатионообменник КУ-2 × 8–фенилаланин–гистидин <i>Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Н. В. Домарева, Ю. А. Черенкова</i>	113

### ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние растворителя на спектры поглощения и протонирование анионов флуоресцеиновых красителей <i>Н. О. Мчедлов-Петросян, В. В. Иванов</i>	117
Расчет кинетики фотохимической реакции переноса атома водорода в молекулярном кристалле <i>М. В. Базилевский, В. А. Тихомиров</i>	122

### ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Современное состояние теории локальной электризации кавитационных пузырьков <i>М. А. Маргулис, И. М. Маргулис</i>	136
--	-----

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термическая диссоциация  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$

*А. М. Янкин, О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев, Ю. В. Голиков*

148

Квантово-химическое изучение нитрогуанидина  
и тетраметилнитрогуанидина: стабильные структуры,  
силовые поля и интерпретация колебательного спектра

*Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, Ю. В. Вишнеvский*

152

---

Авторский указатель тома 80, 2006 г.

155

Содержание к тому 80 за 2006 г.

166

---

**“The Russian Journal of Physical Chemistry” opens a new heading called  
“Physical Chemistry of Nanoclusters and Nanomaterials”  
which will be devoted to physico-chemical aspects of the explosively  
developing branch of modern chemistry, nanochemistry.**

## Contents

---

**Vol. 81, No. 1, 2007**

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

---

**CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY**

- The Standard Enthalpy of Formation of 1,2,3,4-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxine  
*V. A. Luk'yanova, T. S. Papina, V. P. Kolesov, N. V. Chelovskaya, A. N. Fedotov,  
P. I. Dem'yanov, N. V. Avramenko, and V. P. Vorob'eva* 7
- The Permittivity of Water and Water Vapor in Saturation States  
*A. D. Chistyakov* 11
- Fragment Descriptors in the QSPR Method:  
Their Use for Calculating the Enthalpies  
of Vaporization of Organic Substances  
*N. I. Zhokhova, V. A. Palyulin, I. I. Baskin,  
A. N. Zefirov, and N. S. Zefirov* 15
- 

**CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS**

- Electronically Excited Oxygen States in Exoemission  
and Heterogeneous Catalytic Oxidation Reactions  
*I. V. Krylova* 19
- The Influence of a Medium on the Rate of the Reaction  
between *N,N'*-Dioctylurea and *n*-Octanol  
*A. A. Orlova and S. N. Mantrov* 24
- The Influence of the Nature of Surfactants and Dispersion Medium  
on the Catalytic Effect of Reverse Micellar Systems  
*L. Ya. Zakharova, A. R. Ibragimova,  
F. G. Valeeva, and L. A. Kudryavtseva* 29
- 

**PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS**

- Calculation of the Viscosity of *n*-Heptane–Methanol Solutions  
at Low *n*-Heptane Concentrations  
*E. D. Totchasov, M. Yu. Nikiforov, and G. A. Al'per* 34
- 

**STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY**

- A Method for Including the “Crystal Effect”  
in NQR for the Example of  $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$   
*G. K. Semin, A. M. Raevskii, S. I. Kuznetsov, and E. V. Bryukhova* 36
- Internal Rotation Potential Functions of the Acryloyl Chloride Molecule  
in the Ground ( $S_0$ ) and Excited ( $S_1$ ) Electronic States  
*L. A. Koroleva, V. I. Tyulin, V. K. Matveev, S. V. Krasnoshchekov, and Yu. A. Pentin* 40
- On Solving Secular Equations for Half-Integer Spins  
( $I = 5/2, 7/2, \text{ and } 9/2$ ) in NQR Spectroscopy  
*G. K. Semin* 43

The $S_1 \leftarrow S_0$ Electronic-Vibrational Spectra and Structure of the $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHCDO}$ 2-Methylpropanal Molecules <i>I. A. Godunov, S. L. Lur'e, N. N. Yakovlev, and V. A. Bataev</i>	52
The Dynamics of Nonadiabatic Transitions in Collisions between the $\text{I}_2(E)$ and $\text{I}_2(X)$ Molecules <i>Yu. V. Suleimanov, T. V. Shcherbul', and A. A. Buchachenko</i>	63
A Method for the Generation of Solvated Electrons in Polar Solvents <i>I. A. Misurkin and S. V. Titov</i>	74
The Oxygen Nonstoichiometry and Defect Structure of Unsubstituted $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ Cobaltite <i>A. Yu. Zuev, A. N. Petrov, A. I. Vylkov, and D. S. Tsvetkov</i>	78

---

### PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption of Aromatic Compounds from Solutions in <i>n</i> -Heptane by Modified Nanoporous Silica <i>N. A. Eltekova and Yu. A. Eltekov</i>	83
A Desorption Mass Spectrometry Study of the Interaction of Cinnamic Acid with a Silica Surface <i>T. V. Kulik, V. N. Barvinchenko, B. B. Palyanitsa, O. V. Smirnova, V. K. Pogorelyi, and <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">A. A. Chuiko</span></i>	88
An Atomic-Force Microscopy Study of the Formation of Vinyl and Acryl Graft Polymers on a Polypropylene Film Surface <i>E. S. Krivykh, V. A. Timofeeva, N. A. Erina, T. A. Ageeva, A. B. Solov'eva, and V. A. Titov</i>	96
Chemical Composition and Acid-Base Properties of the Surface of GaAs-CdS Solid Solutions <i>I. A. Kirovskaya and A. E. Zemtsov</i>	101

---

### PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

New Methods for Determining the Volumetric Flow Rate in the Column and the Retention Time of the Unretained Substance in Gas Chromatography <i>S. Yu. Kudryashov, Yu. I. Arutyunov, L. A. Onuchak</i>	107
Exchange Equilibrium in the H-Sulfocationite KU-2 $\times$ 8-Phenylalanine-Histidine System <i>D. L. Kotova, T. A. Krysanova, N. V. Domareva, and Yu. A. Cherenkova</i>	113

---

### PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Effect of the Solvent on the Absorption Spectra and Protonation of Fluorescein Dyes <i>N. O. Mchedlov-Petrosyan and V. V. Ivanov</i>	117
Calculation of the Kinetics of the Photochemical Reaction of Hydrogen Atom Transfer in a Molecular Crystal <i>M. V. Bazilevskii and V. A. Tikhomirov</i>	122

---

### OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Current State of the Theory of Local Electrification of Cavitation Bubbles <i>M. A. Margulis and I. M. Margulis</i>	136
--	-----

---

## SHORT COMMUNICATIONS

Thermal Dissociation of  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$

*A. M. Yankin, O. M. Fedorova, V. F. Balakirev, and Yu. V. Golikov*

148

A Quantum-Chemical Study of Nitroguanidine and Tetramethyl Nitroguanidine:  
Stable Structures, Force Fields, and the Interpretation of the Vibrational Spectrum

*L. S. Khaikin, O. E. Grikina, and Yu. V. Vishnevskii*

152

---

Author Index to Volume 80, 2006

155

Contents of Volume 80, 2006

166

---

---

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

### СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ 1,2,3,4-ТЕТРАХЛОРДИБЕНЗО-*n*-ДИОКСИНА

© 2007 г. В. А. Лукьянова\*, Т. С. Папина\*, В. П. Колесов\*, Н. В. Человская\*,  
А. Н. Федотов\*, П. И. Демьянов\*, Н. В. Авраменко\*, В. П. Воробьева\*\*

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

\*\*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

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

Поступила в редакцию 12.12.2005 г.

В калориметре с изотермической оболочкой и вращающейся платинированной бомбой определена энергия сгорания кристаллического 1,2,3,4-тетрахлордibenзо-*n*-диоксина ( $-5122.9 \pm 7.4$  кДж/моль), на основании которой вычислены энтальпии сгорания ( $-5120.4 \pm 7.4$  кДж/моль) и образования ( $-267.8 \pm 7.6$  кДж/моль) для кристаллического состояния. Энтальпия сублимации измерена в микрокалориметре Кальве при 411.15 К ( $116.0 \pm 2.6$  кДж/моль) и при пересчете к  $T = 298.15$  К равна  $118.7 \pm 2.6$  кДж/моль. Вычислена энтальпия образования 1,2,3,4-тетрахлордibenзо-*n*-диоксина в газообразном состоянии ( $-149.1 \pm 8.0$ ) кДж/моль.

Настоящая работа посвящена экспериментальному определению энтальпии образования 1,2,3,4-тетрахлордibenзо-*n*-диоксина (1,2,3,4-ТХДД). Она является продолжением термохимических исследований полихлорированных дibenзо-*n*-диоксинов (ПХДД), проводимых в лаборатории термохимии МГУ [1–3]. Целью этих работ является создание базы экспериментальных данных для разработки методов расчета энтальпий образования ПХДД.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Характеристика образцов.* Для определения энергии сгорания 1,2,3,4-тетрахлордibenзо-*n*-диоксина использовали три образца, синтезированные конденсацией динатриевой соли пирокатехина с гексахлорбензолом в гексаметилфосфортриамиде [4]. Каждый из образцов очищен хроматографированием на колонке с силикагелем (элюент–гексан) с последующей семикратной перекристаллизацией из гексана; остаток растворителя удаляли при вакууме  $10^2$  Па.

Образец I проанализирован с помощью капиллярной газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке DB-1 (J&W Scientific, 30 м) и методом хромато-масс-спектрометрии (хроматомасс-спектрометр HP-5989х с капиллярной колонкой HP-5 MS, 30 м). Проведенный анализ показал, что образец является хроматографически чистым, а его масс-спектр на 96% совпадал с библиотечным (Wiley-275 MS Library) масс-спектром 1,2,3,4-ТХДД.

По данным хроматомасс-спектрометрии, образцы II и III имели чистоту, соответственно рав-

ную 99.91 и 99.96 мол. % и содержали одинаковые примеси: 1,2,3- и 1,2,4-трихлордibenзо-*n*-диоксины и дихлордibenзо-*n*-диоксин с атомами хлора в одном и том же бензольном кольце (положение заместителей не установлено) в соотношении 2 : 2 : 1. Чистоту всех образцов определяли также по депрессии точки плавления с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-30 фирмы “Mettler”. Общее содержание примесей в образцах I, II и III найдено равным 0.08, 0.25 и 0.07 мол. % соответственно. Результаты этих определений и использовали для характеристики чистоты образцов, так как точность анализа весьма высока (в пределах 0.02 мол. %).

Температура и энтальпия плавления 1,2,3,4-ТХДД равны  $T_0 = 458.7 \pm 0.3$  К и  $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 27.52 \pm 0.40$  кДж/моль и получены в [5] при измерениях теплоемкости. Плотность 1,2,3,4-ТХДД ( $1.9$  г/см<sup>3</sup>) оценена из его мольного объема, вычисленного с использованием плотностей дibenзо-*n*-диоксина ( $1.36$  г/см<sup>3</sup>) и 2,7-дихлордibenзо-*n*-диоксина ( $1.647$  г/см<sup>3</sup>) [6]. Молекулярная масса C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (321.96976) вычислена по относительным атомным массам 1995 г., рекомендованным ИЮПАК [7].

*Аппаратура и методика.* Энергию сгорания 1,2,3,4-ТХДД определяли в водяном калориметре с изотермической оболочкой и вращающейся в двух взаимноперпендикулярных плоскостях платинированной бомбой [8]. Внутренний объем бомбы равен 0.120 дм<sup>3</sup>, крышка бомбы изготовлена из тантала. Подъем температуры в опытах определяли медным термометром сопротивления с помощью мостовой схемы; чувствительность измерения температуры  $\approx 5 \times 10^{-5}$  К.

**Таблица 1.** Результаты опытов по определению энергии сгорания  $C_{12}H_4O_2Cl_4$  при 298.15 К

№	$m$ , г	$W\Delta R_c$ , Дж	$q_{б.к.}$ , Дж	$q_{пл.}$ , Дж	$q_{As.}$ , Дж	$q_{Pt.}$ , Дж	$q_{HNO_3.}$ , Дж	$q_{зая.}$ , Дж	$q_c$ , Дж	$q_{ст.}$ , Дж	$[CO_2]$ , %	$-\Delta_c u^\circ$ , Дж/г
1	0.198532	13305.7	9767.2	295.0	43.3	1.8	1.7	1.3	0.0	37.3	100.05	15907
2	0.198745	13035.2	9487.9	294.8	41.2	1.6	1.7	1.6	0.2	36.4	99.99	15951
3	0.192103	13126.0	9717.9	282.4	36.2	1.5	1.1	1.6	0.9	36.8	99.99	15874
4	0.198388	13022.2	9521.6	269.7	43.5	1.6	1.1	1.4	1.6	36.5	99.97	15870
5	0.189055	13051.0	9684.6	277.3	36.8	2.3	1.1	1.7	0.6	36.6		15928
6	0.181346	12766.4	9465.5	335.5	38.5	4.0	1.1	1.9	0.7	35.8	99.99	15908
7	0.183590	12143.2	8912.3	224.4	42.4	3.7	1.1	1.8	0.6	34.0		15927
8	0.182078	12908.4	9682.2	245.2	41.8	3.7	1.1	1.8	0.0	36.2	99.99	15907
9	0.185338	13136.0	9783.5	308.9	42.4	3.7	1.1	1.9	0.1	36.8		15959
10	0.177143	12916.7	9760.1	256.0	44.4	3.8	1.1	1.9	0.0	36.3	100.00	15880

Обозначения:  $m$  – масса образца,  $W$  – тепловое значение калориметра с учетом теплоемкости продуктов сгорания образца,  $\Delta R$  – исправленный подъем температуры,  $q_{б.к.}$  и  $q_{пл.}$  – поправки на энергию сгорания бензойной кислоты и пленки,  $q_{As.}$  – поправка на окисление мышьяковистого ангидрида,  $q_{Pt.}$  – поправка на энергию образования раствора  $H_2PtCl_6$ ,  $q_c$  – поправка на энергию сгорания сажи,  $q_{ст.}$  – поправка на приведение к стандартному состоянию;  $\Delta_c u^\circ$  – удельная стандартная энергия сгорания 1,2,3,4-ТХДД,  $[CO_2]$  – отношение количества  $CO_2$ , найденного в опыте, к теоретическому. В опытах 1–5 сжигали образец I, в 6, 7 – образец II, в 8–10 – образец III;  $\langle -\Delta_c u^\circ(кр) \rangle = 15911 \pm 22$  Дж/г.

Тепловое значение калориметра ( $W$ ) установлено в сериях опытов по двум образцам эталонной бензойной кислоты марки К-1 из ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Один образец кислоты имел энергию сгорания в сертификатных условиях равную,  $-26434.0 \pm 2.2$  Дж/г, и использовался в работе с образцом I тетрахлордобензо-*n*-доксина, другой –  $-26432.5 \pm 1.9$  Дж/г и использовался в работе с образцами II, III. Тепловые значения калориметра с пустой бомбой найдены равными  $95384.0 \pm 21.9$  Дж/Ом (образец I) и  $95346.5 \pm 24.4$  Дж/Ом (образцы II, III).

Для калориметрических опытов вещество спрессовывали в таблетку ( $\sim 0.20$  г), помещали в ампулу из териленовой пленки, герметично запаивали и располагали в платиновом тигле на таблетке бензойной кислоты ( $\sim 0.36$  г), используемой как вспомогательное вещество. Для восстановления хлора, частично образующегося при сгорании вещества, в бомбу вводили 10.04 мл титрованного раствора мышьяковистого ангидрида. Все опыты проводили при начальном давлении кислорода в бомбе 3.5 МПа и начальной температуре  $298.15 \pm 0.02$  К; подъем температуры в опытах был  $\sim 0.7$  К. Поджигали вещество с помощью платиновой проволоки, накаливаемой при разряде конденсатора.

После калориметрических опытов определяли количество окисленного  $As_2O_3$  путем титрования аликвоты бомбового раствора 0.1 N раствором перманганата калия. Количество  $H_2PtCl_6(aq)$  определяли колориметрическим методом по реакции с  $SnCl_2$  [9]. Газообразные продукты сгорания анализировали на содержание  $CO_2$  по методу Россини

[10]. Отсутствие CO контролировали с помощью индикаторных трубок, чувствительность анализа  $6 \times 10^{-6}$  г CO. В семи опытах найдены следы сажи в Pt тигле, на энергию ее сгорания до  $CO_2$  вводили поправку.

Энтальпия сублимации измерена на микрокалориметре Кальве фирмы “Setaram” по стандартной методике [11]. Подготовленные стеклянные ампулы с веществом помещали в две ячейки микрокалориметра, после чего ячейки вакуумировали. При переходе калориметра в стационарный режим ампулу разбивали и регистрировали количество теплоты, соответствующее полному испарению навески. Опыт повторяли с другой ячейкой. Поправку на теплоту разбивания ампулы определяли в отдельных опытах. Калориметр калибровали по эффекту Джоуля и методом дроп-калориметрии по стандартному веществу.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты калориметрических опытов с тремя образцами 1,2,3,4-ТХДД приведены в табл. 1. Среднее значение  $[CO_2]$ , полученное из семи опытов, составило  $(100.00 \pm 0.02)\%$ ; в опытах 5.7 и 9 анализ на содержание диоксида углерода в газовой фазе не проводили (табл. 1).

Проведена оценка влияния примесей на величину энергии сгорания образцов. Даже для образца II, содержавшего наибольшее количество примесей (0.25 мол. %), поправка составляла всего  $\sim 0.05\%$  от измеренной  $\Delta_c u^\circ$ . Для ее оценки использовали экспериментальную энергию сгорания 2,3-дихлордобензо-*n*-диоксина [1] и рассчи-

**Таблица 2.** Результаты опытов по определению энтальпии сублимации  $C_{12}H_4O_2Cl_4$  при 411.15 К

№	$m$ , г	$(P/q) \times 10^6$ , Дж/(мм с)	$S$ , см <sup>2</sup>	$v$ , мм/мин	$Q$ , Дж	$\Delta_s H^\circ$ , кДж/моль
1	0.002888	13.079	26.70	2	1.0577	117.92
2	0.003720	25.045	42.70	5	1.2903	111.68
3	0.006767	62.614	32.20	5	2.4263	115.44
4	0.008641	65.396	39.20	5	3.0865	115.01
5	0.008503	62.614	41.40	5	3.1175	118.05
6	0.010084	65.396	46.80	5	3.6828	117.59

Обозначения:  $m$  – масса вещества,  $P/q$  – константа калориметра,  $S$  – площадь под участком кривой тепловыделения,  $v$  – скорость движения диаграммной ленты,  $Q = (P/q)(S/v) + \Delta$  – общее тепловыделение, где  $\Delta = 0.0024$  Дж – тепловой эффект разбивания ампулы,  $\Delta_s H^\circ = (Q/m)M$  – мольная энтальпия сублимации;  $\langle \Delta_s H^\circ \rangle = 116.0 \pm 2.6$  кДж/моль.

танные значения энтальпий сублимации и энтальпий образования 1,2,3- и 1,2,4-трихлордibenзо-*n*-диоксинов [12, 13].

Удельную энергию сгорания в каждом опыте вычисляли по формуле

$$-\Delta_c u^\circ = (W' \Delta R - q_{б.к.} - q_{пл} - q_{As} - q_{Pt} - q_{зак.} + q_c - q_{HNO_3} - q_{ст})/m.$$

Стандартные удельные энергии сгорания двух образцов бензойной кислоты, соответственно равные  $-26413.7 \pm 2.2$  Дж/г (образец I) и  $-26412.2 \pm \pm 1.9$  Дж/г (образец II), вычислены из приведенных выше сертификатных значений. Удельная энергия сгорания пленки ( $-22927.9 \pm 6.3$  Дж/г) и количество  $CO_2$ , образующееся из 1 г пленки ( $2.2897 \pm 0.0006$ ) определены в [14]. Энергию окисления  $As_2O_3$  рассчитывали как функцию от pH раствора [15]. Поправку на энергию зажигания вычисляли в каждом опыте исходя из емкости конденсатора и величины подаваемого на него напряжения.

Поправка  $q_{HNO_3}$  принята равной усредненной поправке на энергию образования  $HNO_3(aq)$  из калориметрических опытов. Поправку  $q_{ст}$  вычисляли по схеме Хью с соавт. [15]. При расчете поправок  $q_{Pt}$ ,  $q_c$  и  $q_{HNO_3}$  использовали значения энтальпии образования  $H_2PtCl_6(aq)$  из [16] и энтальпий образования  $CO_2(g)$  и  $HNO_3(aq)$  из [17]; значения энтальпий разбавления  $HNO_3$ , испарения  $H_2O$  и растворения  $O_2$  в воде – из справочника [16].

Как видно из табл. 1, найденные величины энергий сгорания образцов имеют близкие значения, что позволяет объединить опыты в одну серию. Среднее значение стандартной удельной энергии сгорания и воспроизводимость результатов из десяти опытов составляют  $\Delta_c u^\circ(кр) = -15911 \pm 22$  Дж/г (погрешность выражена 95%-ным доверительным интервалом). Учет погрешностей в величинах  $W'$ ,  $\Delta_c u^\circ$  вспомогательных ве-

ществ и энергии окисления  $As_2O_3$  приводит к суммарной погрешности, равной  $\pm 23$  Дж/г.

Для реакции:  $C_{12}H_4O_2Cl_4(кр) + 11O_2(g) + aq = 12CO_2(g) + 4HCl(p-p, HCl \cdot 600H_2O)$  получена мольная энергия сгорания  $\Delta_c U^\circ(кр) = -5122.9 \pm \pm 7.4$  кДж/моль, вычислены стандартные энтальпии сгорания и образования:  $\Delta_c H^\circ(кр) = -5120.4 \pm \pm 7.4$  кДж/моль и  $\Delta_f H^\circ(кр) = -267.8 \pm 7.6$  кДж/моль для кристаллического состояния. При расчете  $\Delta_f H^\circ$  использованы стандартные энтальпии образования  $CO_2(g)$ ,  $H_2O(ж)$ ,  $Cl^-(aq)$ , рекомендованные КОДАТА [17]; энтальпия разбавления  $HCl$  взята из [16].

Результаты опытов по определению энтальпии сублимации приведены в табл. 2. Средний результат из шести опытов по измерению энтальпии сублимации при  $T = 411.15$  К равен  $116.0 \pm 2.6$  кДж/моль. Полученная величина пересчитана к  $T = 298.15$  К с использованием измеренной теплоемкости для кристаллического состояния,  $265.2 \pm 0.5$  Дж/(К моль) [5] и рассчитанной величины для газообразного состояния,  $241.2$  Дж/(К моль) [18] и равна  $\Delta_s H^\circ = 118.7 \pm 2.6$  кДж/моль. Отсюда для газообразного состояния получена  $\Delta_f H^\circ(g) = -149.1 \pm 8.0$  кДж/моль. Стандартная энергия образования Гиббса  $\Delta_f G^\circ(кр) = -66.8$  кДж/моль вычислена с использованием стандартных энтропий 1,2,3,4-ТХДД [5] и  $S$  (кр, графит),  $H_2(g)$ ,  $O_2(g)$ ,  $Cl_2(g)$  из справочника [17]. Результаты измерений и рассчитанные из них величины для  $C_{12}H_4O_2Cl_4$ , при 298.15 К приведены ниже:

$$\Delta_c U^\circ(кр) = -5122.9 \pm 7.4 \text{ кДж/моль}, \Delta_c H^\circ(кр) = -5120.4 \pm 7.4 \text{ кДж/моль}, \Delta_f H^\circ(кр) = -267.8 \pm 7.6 \text{ кДж/моль}, \Delta_s H^\circ = 118.7 \pm 2.6 \text{ кДж/моль}, \Delta_f H^\circ(g) = -149.1 \pm 8.0 \text{ кДж/моль}, S^\circ = 307 \text{ Дж/(К моль)} [5], \Delta_f G^\circ(кр) = -66.8 \text{ кДж/моль}.$$

Полученное в настоящей работе значение  $\Delta_f H^\circ(g)(C_{12}H_4O_2Cl_4)$  отличается на 19 кДж/моль от результата квантовомеханического расчета энтальпии образования,  $-130 \pm 15$  кДж/моль, приведенного в [13]. Такого же порядка расхождение опытных данных с рассчитанными энтальпиями

**Таблица 3.** Экспериментальные (А) и рассчитанные (В) энтальпии образования (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(\text{A})$	$-\Delta_f H^\circ(\text{B})$ [13]	$\Delta$
1-ХДД	$88.2 \pm 4.8$ [1]	$69 \pm 8$	19.2
2-ХДД	$90.7 \pm 3.8$ [2]	$76 \pm 41$	15.0
2,3-ДХДД	$111.9 \pm 6.9$ [1]	$94 \pm 5$	17.9

образования в [13] наблюдается и для исследованных ранее 1-ХДД, 2-ХДД и 2,3-ДХДД [1, 2] (табл. 3). Таким образом, оценки энтальпий образования пока еще недостаточно надежны для таких сложных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-33138)

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolesov V.P., Dorofeeva O.V., Iorish V.S. et al. // *Mendeleev Commun.* 1999. V. 4. P. 143.
2. Lukyanova V.A., Papina T.S., Kolesov V.P. et al. // *J. Chem. Thermodyn.* 2003. V. 35. P. 1507.
3. Pimenova S.M., Melkanova C.V., Kolesov V.P. et al. // *Ibid.* 2002. V. 34. P. 385.
4. Кунцевич А.Д., Головков В.Ф., Чернов С.А. и др. // *Докл. РАН* 1993. Т. 332. С. 461.
5. Lebedev B.V., Smirnova N.N., Tsvetkova L.Ya. et al. // *J. Chem. Thermodyn.* 2001. V. 33. P. 389.
6. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Erg. III/IV. Auf. Berlin: Springer, 1977. B. 19/1. S. 336.
7. Atomic Weights of the Elements 1995, IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances // *Pure Appl. Chem.* 1996. V. 68. P. 2339.
8. Колесов В.П., Славуцкая Г.М., Алехин С.П., Скуратов С.М. // *Журн. физ. химии.* 1972. Т. 46. С. 2138.
9. Сендел Е. Колориметрическое определение следов металлов. М.: Мир, 1964. С. 653.
10. Rossini F.D. *Experimental Thermochemistry* / Ed. by F.D. Rossini. N.Y., L.: Interscience, 1956. V. 1. Ch. 4. P. 59.
11. Воробьева В.П., Мирошниченко Е.А., Воробьев А.Б. и др. // *Термодинамика органических соединений.* Межвуз. сб. Горьковского гос. ун-та, 1977. № 6. С. 77.
12. Iorish V.S., Dorofeeva O.V., Moiseeva N.F. // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. V. 46. P. 286.
13. Dorofeeva O.V., Yungman V.S. // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. P. 2848.
14. Папина Т.С., Пименова С.М., Лукьянова В.А., Колесов В.П. // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. С. 2148.
15. Hu A.T., Sinke G.C., Månsson M., Ringner B. // *J. Chem. Thermodyn.* 1972. V. 4. P. 283.
16. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. Вып. I–VII. М.: Наука, 1968–1974.
17. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.; L.: Hemisphere, 1989. 271 p.
18. Dorofeeva O.V., Iorish V.S., Moiseeva N.F. // *J. Chem. Eng. Data.* 1999. V. 44. P. 516.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 548.1

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДЫ И ВОДЯНОГО ПАРА  
В СОСТОЯНИЯХ НАСЫЩЕНИЯ

© 2007 г. А. Д. Чистяков

Поступила в редакцию 21.12.2005 г.

Проведен анализ применимости ряда известных уравнений, предназначенных для описания зависимости относительной диэлектрической проницаемости жидкой воды и водяного пара от их плотностей и температуры. Предложено оригинальное полуэмпирическое уравнение, связывающее значения диэлектрических проницаемостей равновесных паровой и жидкой фаз. Установлены температурные интервалы наилучшей согласованности рассмотренных уравнений с данными эксперимента и с учетом этого составлены таблицы вычисленных значений диэлектрических проницаемостей воды и водяного пара в состояниях насыщения.

Относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  является мерой полярности диэлектрика и показывает, во сколько раз увеличивается емкость конденсатора, если вместо пустоты между его обкладками находится данный диэлектрик. Значение  $\epsilon$  характеризует также кратность ослабления электростатического поля в веществе по сравнению с полем в вакууме. Относительная диэлектрическая проницаемость является безразмерной величиной.

Экспериментальные исследования диэлектрической проницаемости жидкой воды, насыщенного и перегретого пара, а также пара в сверхкритической области дают довольно обширный материал по зависимости значений  $\epsilon$  от температуры и плотности воды. Интерполяционное уравнение Ямацу, Гардера и Франка [1] описывает имевшиеся на 1976 год экспериментальные данные со стандартным отклонением 0.33 единицы  $\epsilon$ . Это уравнение действительно в диапазоне температур  $273.15 \text{ K} \leq T \leq 823.15 \text{ K}$  и в диапазоне плотностей  $0 \leq \rho \leq 1150 \text{ кг/м}^3$ , что отвечает примерному диапазону давлений  $0 \leq p \leq 500 \text{ МПа}$ . Расчетная диэлектрическая проницаемость воды в критическом состоянии равна 5.34. Основной недостаток уравнения [1] – значительная относительная погрешность аппроксимации экспериментальных данных в случае невысоких значений  $\epsilon$ , что не всегда может обеспечить запросы исследователей.

В настоящей работе в основу описания диэлектрической проницаемости воды и ее пара положено уравнение Кирквуда [2], применимость которого к воде изучалась Квистом и Маршаллом [3]. Уравнение Кирквуда целесообразно преобразовать к удобному для использования виду:

$$\epsilon = \frac{1+b}{4} + \left[ \left( \frac{1+b}{4} \right)^2 + 0.5 \right]^{0.5}, \quad (1)$$

где

$$b = \frac{12\pi N\rho}{M} \left( \alpha + \frac{\mu^2 q}{3kT} \right),$$

$N$  – число Авогадро,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – термодинамическая температура,  $\rho$  – плотность воды;  $M$ ,  $\alpha$  и  $\mu$  – соответственно молекулярная масса, оптическая полярность и дипольный момент изолированной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $q$  – корреляционный фактор Кирквуда. С использованием принятых в работе [3] численных значений находим

$$\frac{1+b}{4} = 0.25 + \left( 0.498196 + 761.262 \times 10^{36} \frac{\mu^2 q}{T} \right) \rho,$$

где дипольный момент выражен в единицах СГСЭ, а плотность – в  $\text{г/см}^3$ , величина  $b$  не имеет размерности.

Авторы [3] для вычисления квадрата эффективного дипольного момента использовали полиномы, подобранные по экспериментальным значениям диэлектрической проницаемости воды. Для жидкой воды в состояниях насыщения предложены два полинома:

а) в интервале 273–623 К

$$\mu^2 q = [3.5 + (43.0462\rho + 43.3064\rho^2 - 14.7365\rho^3) T^{-0.318561}] \times 10^{-36}, \quad (2)$$

средняя относительная погрешность расчетов диэлектрической проницаемости составляет ~0.12%;

б) в интервале 383–623 К

$$\mu^2 q = [3.50 + (12.2\rho + 13.7\rho^2 - 9.8\rho^3) \exp(-0.00113T)] \times 10^{-36}. \quad (3)$$

С использованием этого полинома описываются данные [4].

Для насыщенного водяного пара использовали полином

$$\mu^2 q = [3.5 + (11\rho + 167\rho^2 - 94\rho^3)T^{-0.35}] \times 10^{-36}. \quad (4)$$

Расчеты, выполненные нами в интервале 513–613 К с применением полинома (4), дают хорошее согласие с данными [5].

Дальнейшее изложение посвящено методике выбора уравнений, позволяющей достигать наилучшего согласия с известными результатами эксперимента. Значение диэлектрической проницаемости воды в ее критической точке по данным [6] составляет  $\sim 5.38$ . Наибольшее приближение к этой величине достигается применением полинома (3), обеспечивающего значение  $\epsilon_{кр} = 5.3951$ . С учетом этого температурный диапазон существования жидкой воды, равновесной с насыщенным водяным паром, целесообразно разбить на два интервала: в первом ( $T = 273.16$ – $433.15$  К) расчет диэлектрической проницаемости жидкости производится по уравнению (1) с использованием полинома (2); во втором ( $T = 433.15$ – $647.14$  К) диэлектрическая проницаемость жидкости рассчитывается по уравнению (1) с применением полинома (3). При стыковочной температуре (433.15 К,  $\rho_{ж} = 0.907490$  кг/дм<sup>3</sup>) оба полинома приводят к практически одинаковому результату: значения вычисленной диэлектрической проницаемости соответственно равны 41.963 и 41.967.

При расчетах диэлектрической проницаемости насыщенного пара область применения полинома (4) должна быть ограничена некоторым верхним температурным пределом, так как этот полином приводит к величине  $\epsilon_{кр} = 4.9654$ , существенно меньшей установленного в работе [6] значения 5.38. Следует отметить, что околокритическая область температур и плотностей воды вследствие медленной стабилизации параметров состояния наиболее трудна для экспериментального исследования [7], и здесь для выполнения расчетов пока нет обоснованных уравнений. Поэтому излагаемый ниже материал представляет несомненный интерес.

Анализ свойств воды и пара на линии насыщения, проведенный автором данной работы, выявил любопытную закономерность: при всех температурах выражения

$$(\epsilon_n^{-1} - \epsilon_{ж}^{-1})$$

и

$$p(V_n - V_{ж})/RT$$

очень близки по величине. Здесь  $p$  – давление насыщенного пара, Па;  $V_n$  и  $V_{ж}$  – соответственно молярные объемы водяного пара и жидкой воды в состояниях насыщения, м<sup>3</sup>/моль ( $V = v[\text{м}^3 \text{кг}^{-1}]/55.5084 [\text{моль кг}^{-1}]$ );  $\epsilon_n$  и  $\epsilon_{ж}$  – соответственно диэлектрические проницаемости равно-

весных пара и жидкости;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.31441 Дж/(моль К));  $T$  – термодинамическая температура, К.

Выявленная закономерность побудила автора к поиску аналитических уточнений. В результате было установлено, что при всех температурах на линии насыщения достаточно строго выполняется соотношение

$$p(V_n - V_{ж}) = RT(\epsilon_n^{-1} - \epsilon_{ж}^{-1}) + \sigma \left( \frac{V_{ж}}{\delta} \right) - bRT \ln \left( \frac{V_n}{V_{ж}} \right) - \Delta(T), \quad (5)$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения воды, Дж/м<sup>2</sup>;  $\delta$  – толщина поверхностного слоя воды, м;  $b$  – безразмерный коэффициент;  $\Delta(T)$  – линейная функция температуры, Дж, действительная в интервале температур  $273.16 \leq T \leq 390.15$  К. Численные значения постоянных  $b$  и  $\delta$ , а также выражение для функции  $\Delta(T)$ , приведены ниже:

$$b = 0.0276, \quad \delta = 16.772 \times 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Delta(T) = 0.176706(390.15 - T) \exp[\beta(1 - T/390.15)^{0.5}],$$

где  $\beta$  – бесконечно малое действительное число, которое при температурах ниже 390.15 К обеспечивает равенство экспоненты единице, а при температурах выше 390.15 К функция  $\Delta(T)$  переходит в разряд мнимых величин, не принимаемых во внимание при расчетах.

Вычисленное значение толщины поверхностного слоя  $\delta$  приблизительно равно шести диаметрам молекулы воды. Полученный результат может представить интерес для специалистов по коллоидной химии, так как определение толщины поверхностного слоя является важным при исследовании поверхностных явлений [8, с. 56].

Выражению (5) можно придать некоторое теоретическое истолкование. Так как работа расширения  $p(V_n - V_{ж})$  в обратимом процессе испарения одного моля воды производится за счет подводимой извне теплоты, группа слагаемых

$$RT(\epsilon_n^{-1} - \epsilon_{ж}^{-1}) - bRT \ln(V_n/V_{ж}) - \Delta(T)$$

должна, по-видимому, выражать ту часть теплоты, которая затрачивается на изменение конфигурации системы при переводе одного моля жидкой воды в насыщенный пар. В частности, функция  $\Delta(T)$ , вероятно, связана с долей незаполненных пустот в элементах льдоподобного каркаса жидкой воды [9, с. 183]. Более определенным представляется физический смысл слагаемого  $\sigma(V_{ж}/\delta)$ . Это – теплота, затрачиваемая на преодоление сил поверхностного натяжения при испарении одного моля воды. Отношение  $V_{ж}/\delta$  – площадь поверхности испарения, отвечающая одному молю жидкости.

**Таблица 1.** Сопоставление вычисленной диэлектрической проницаемости насыщенного водяного пара с экспериментом

T, К	Эксперимент			Расчеты по уравнениям	
	[5]	[6]	[12]	(1) + (4)	(6)
513.15	1.133	–	–	1.1331	1.135
523.15	1.157	–	–	1.1571	1.1590
533.15	1.185	–	1.22	1.1850	1.1868
543.15	1.217	–	1.22	1.2177	1.2191
553.15	1.255	–	1.27	1.2559	1.2568
563.15	1.301	–	1.34	1.3011	1.3014
573.15	1.355	–	1.37	1.3550	1.3544
583.15	1.421	1.408	1.44	1.4209	1.4196
593.15	1.504	1.493	1.50	1.5022	1.5001
603.15	1.609	1.602	1.62	1.6063	1.6029
613.15	1.751	1.744	1.75	1.7426	1.7404
623.15	–	1.942	1.92	1.9368	1.9368
633.15	–	2.246	2.29	2.2473	2.2583
638.15	–	2.518	2.50	2.5150	2.5468
643.15	–	3.009	–	2.9472	3.0174
644.15	–	3.184	–	3.0970	3.1791
645.15	–	3.418	–	3.2900	3.3966
646.15	–	3.795	–	3.5950	3.7464
647.14	–	5.38	–	4.9654	5.3951

Расчеты работ расширения по уравнению (5), осуществленные с использованием значений  $\sigma$  из [10] и со значениями  $\epsilon$ , вычисленными по уравнению (1): в случае жидкой воды – по принятой вы-

ше методике, в случае насыщенного пара – с использованием полинома (4), дают в диапазоне температур 273–623 К практически полное совпадение с величинами работ расширения, вычисленными непосредственно по справочным данным [11]. В околоритической области температур сходимость расчетов несколько ухудшается, что можно частично объяснить ростом допусков на справочные значения давлений, удельных объемов и коэффициентов поверхностного натяжения. Но главная причина – растущие с приближением к критической температуре погрешности расчетов диэлектрической проницаемости насыщенного пара при использовании полинома (4). Поэтому для вычисления уточненных значений  $\epsilon_n$  вполне оправданным представляется применение преобразованного уравнения (5):

$$\epsilon_n = \left[ \frac{1}{\epsilon_{ж}} + \frac{p(V_n - V_{ж})}{8.31441T} + 0.0276 \ln \left( \frac{V_n}{V_{ж}} \right) - \frac{\sigma V_{ж}}{0.013945 \times 10^{-6} T} + \frac{\Delta(T)}{8.31441T} \right]^{-1}, \quad (6)$$

где при  $T \leq 390.15$  К

$$\frac{\Delta(T)}{8.31441T} = -0.021253 + \frac{8.291845}{T}.$$

При  $T > 390.15$  К значение функции  $\Delta(T)$  принимается равным нулю.

В области температур ниже 423 К расчеты диэлектрических проницаемостей насыщенного пара по уравнениям (1) + (4) и (6) практически совпадают (максимальное расхождение ~0.01%). При 473.15 К отклонение также незначительное и составляет 0.12%. Для области более высоких

**Таблица 2.** Диэлектрическая проницаемость жидкой воды и водяного пара в состояниях насыщения, отвечающая принятой системе расчетов

T, К	$\epsilon_{ж}$	$\epsilon_n$	T, К	$\epsilon_{ж}$	$\epsilon_n$
273.16	87.8111	1.0000664	548.15	23.268	1.2361
278.15	85.9060	1.0000914	573.15	19.842	1.3550
283.15	84.0109	1.000124	583.15	18.484	1.4209
288.15	82.1380	1.000167	593.15	17.1198	1.5022
293.15	80.2924	1.000221	598.15	16.4292	1.5510
298.15	78.4781	1.000290	603.15	15.728	1.6963
323.15	69.9350	1.000969	613.15	14.285	1.7426
348.15	62.2962	1.002632	623.15	12.742	1.9368
373.15	55.4950	1.00610	633.15	10.990	2.2473
398.15	49.4267	1.01249	638.15	9.8560	2.5150
423.15	43.9850	1.02330	643.15	8.572	3.0174
448.15	39.1097	1.0402	644.15	8.2106	3.1791
473.15	34.683	1.0657	645.15	7.784	3.3966
498.15	30.6126	1.1031	646.15	7.210	3.7464
523.15	26.831	1.1571	647.14	5.3951	5.3951

**Таблица 3.** Диэлектрическая проницаемость жидкой воды и водяного пара в состояниях насыщения при “круглых” значениях плотностей ( $\rho$ , кг/дм<sup>3</sup>), отвечающая принятой системе расчетов

$\rho$	$\epsilon$	$\rho$	$\epsilon$	$\rho$	$\epsilon$
0.05	1.3853	0.40	7.1935	0.75	22.5348
0.10	1.8092	0.45	8.5230	0.80	26.9249
0.15	2.3163	0.50	10.0478	0.85	32.6443
0.20	2.9911	0.55	11.7864	0.90	40.5123
0.25	3.8295	0.60	13.8011	0.95	52.6752
0.30	4.8981	0.65	16.1888	1.00	86.3072
0.35	6.0077	0.70	19.0428	–	–

температур сопоставление расчета и эксперимента дано в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что в интервале 513–638 К расчетные методы дают очень близкие результаты, хотя уравнение (1) с полиномом (4) обеспечивает все же несколько лучшую сходимостъ с экспериментом. Зато в непосредственной близости от критической точки воды, в интервале 643.15–647.14 К, результаты эксперимента значительно точнее, со средним отклонением 0.52%, описываются уравнением (6). К тому же при критических параметрах уравнение (6) автоматически обеспечивает тождественное равенство диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{ж}$  и  $\epsilon_{п}$ .

В табл. 2 и 3 приведены результаты расчета диэлектрических проницаемостей воды и пара с использованием наиболее оправданной комбинации рассмотренных уравнений: жидкая вода в интервале 273–433 К – уравнение (1) с полиномом (2); жидкая вода в интервале температур 433–647.14 К – уравнение (1) с полиномом (3); насыщенный пар в интервале 273–638 К – уравнение (1) с полиномом (4) и в интервале температур 643–647.14 К – уравнение (6).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынова О.И. // Теплоэнергетика. 1979. № 7. С. 74.
2. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 911.
3. Quist A S., Marshall W.L. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3165.
4. Akerlof G.C., Oshry H.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 2844.
5. Мулев Ю.В., Смирнов С.Н., Нигматулин Б.И. и др. // Теплоэнергетика. 1994. № 10. С. 54.
6. Лукашов Ю.М., Щербаков В.Н. // Там же. 1980. № 3. С. 70.
7. Мулев Ю.В., Смирнов С.Н. // Там же. 1992. № 8. С. 70.
8. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974. 352 с.
9. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 304 с.
10. Варгафтик Н.Б., Волков Б.Н., Воляк Л.Д. // Теплоэнергетика. 1979. № 5. С. 73.
11. Скелетные таблицы удельного объема и энтальпии воды и водяного пара // Там же. 1987. № 3. С. 71.
12. Свистунов Е.П., Голубев Б.П., Смирнов С.М. // Там же. 1974. № 6. С. 69.

**ФРАГМЕНТНЫЕ ДЕСКРИПТОРЫ В МЕТОДЕ QSPR:  
ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

© 2007 г. Н. И. Жохова, В. А. Палюлин, И. И. Баскин, А. Н. Зефирова, Н. С. Зефирова

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

E-mail zhokhova@org.chem.msu.ru; zefirov@org.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 29.12.2005 г.

Методом QSPR исследована энтальпия испарения при 25°C для 65 органических соединений, представителей 13 различных классов. Как альтернатива зависимости энтальпии испарения от температуры кипения предложена нейросетевая QSPR-модель, позволяющая прогнозировать это свойство, исходя из дескрипторов, учитывающих фрагментный состав молекулы.

Методология QSAR/QSPR в последнее десятилетие развивается чрезвычайно бурными темпами [1–10]. Хотя QSAR/QSPR исключительно успешно применялся для большого числа различных физико-химических свойств [3], наибольшие перспективы ожидаются при использовании этой методологии для предсказания плохо формализуемых свойств, таких как физиологическая активность [1, 2, 4] или параметров, характеризующих взаимодействие лекарственных веществ и организма (ADME) [5, 6].

Суть методологии QSAR/QSPR заключается в следующем: 1) определяется набор соединений и для каждого из них экспериментально определяется величина (либо число, либо ранг) какого-либо свойства; 2) полученный набор делится на две части (либо случайно, либо по специальным правилам [7]), а именно на обучающую и контрольную выборки; 3) для каждого из соединений рассчитываются или определяются дескрипторы химической структуры [8–10] – специфические величины или параметры, характеризующие химическую структуру; 4) методами статистики находится корреляция между свойствами и дескрипторами для структур обучающей выборки. Результатом этого является построение QSAR/QSPR-уравнения; 5) полученное QSAR/QSPR-уравнение проверяется на предсказательную способность с использованием контрольной выборки. После этого в принципе можно использовать QSAR/QSPR-уравнение для предсказания данного свойства тех соединений, которые не входят в первоначальный общий набор структур.

Данная работа была стимулирована появлением публикации [11]. Авторы этой работы отмечают, что “энтальпия парообразования является важнейшей термодинамической характеристикой фазового перехода жидкость–пар... и широко

используется на практике в различных термодинамических расчетах.” И действительно, энтальпия испарения используется, например, в экологических исследованиях для определения распределения веществ в системах почва : вода, воздух : вода или при разработке технологических процессов в химической промышленности [12].

Далее авторы [11] делают попытку найти зависимость энтальпии испарения,  $\Delta_{\text{vap}}H$ , от температуры кипения в соответствии с литературными данными. Они установили полиномиальный характер такой зависимости, но для каждого класса органических соединений эти зависимости имеют собственные параметры и, таким образом, универсальное уравнение не было получено [11]. Более того, температура кипения – не расчетный, а экспериментально определяемый параметр, что затрудняет использование полученных закономерностей для прогноза величин  $\Delta_{\text{vap}}H$  для других, особенно неизвестных соединений.

В связи с этим нам представлялось интересным попытаться применить QSPR-методологию для получения универсального, имеющего предсказательную силу, QSPR-уравнения на экспериментальном материале по величинам  $\Delta_{\text{vap}}H$ , взятым из работы [11]. Отметим, что в литературе имеются примеры применения методов QSPR для расчета  $\Delta_{\text{vap}}H$  с использованием физико-химических, топологических и структурных дескрипторов [13–16]. В работе [17] нами были предложены новый топологический индекс и QSPR-уравнение для расчета неспецифической сольватации органических неэлектролитов.

В работах [18–24] мы широко использовали фрагментные (подграфовые) дескрипторы, как для QSPR-прогнозирования физико-химических свойств органических соединений самых разных классов (хроматографических индексов удержи-

Энтальпия испарения (эксперимент и прогноз) для соединений выборки независимого прогноза [28], кДж/моль

Класс соединения [11]	Соединение	Эксперимент	Прогноз
I	<i>n</i> -нонан	46.4	46.8
II	метилциклопентан	31.8	32.4
III	метилциклогексан	35.4	37.2
IV	1-гексен	30.7	32.4
V	1-бутин	23.3	22.8
VI	этилбензол	43.5	42.0
VII	1-гептанол	67.8	66.0
VIII	метаналь	20.6	18.9
IX	бутанон	34.6	33.4
X	пентановая кислота	69.4	66.9
XI	этилацетат	35.4	32.4
XII	этиламин	26.6	26.1
XIII	1-хлорбутан	33.2	32.9

вания [18], температуры кипения [18], энтальпии сублимации [19], поляризуемости [20], температуры вспышки [21], диамагнитной восприимчивости [22], сродства красителей к целлюлозному волокну [23], вязкости, плотности, давления насыщенных паров [24]), так и для целей QSAR [25, 26]. Следует отметить, что любой топологический индекс может быть заменен набором фрагментных дескрипторов, если количество соединений в выборке достаточно для построения статистически значимой модели [27]. Преимуществом фрагментных дескрипторов также является наглядность и легкая структурная интерпретация результатов QSPR/QSAR. В настоящей работе мы исследовали применение фрагментных дескрипторов для QSPR-рассмотрения энтальпии испарения  $\Delta_{\text{vap}}H$ .

В качестве модельной базы были взяты экспериментальные значения  $\Delta_{\text{vap}}H$ , отнесенные к стандартным условиям (25°C), для 52 соединений из работы [11]. Подчеркнем, что этот набор достаточно представительен и включает органические соединения тринадцати различных классов, такие как алканы, циклоалканы, олефины, ацетилены, спирты, карбонильные соединения, карбоновые кислоты, амины. Отметим, что в некоторых QSPR-исследованиях [19] использованы экспериментальные величины  $\Delta_{\text{vap}}H$ , полученные при температурах кипения. База была разделена на обучающую (39 соединений) и контрольную (13 соединений, по одному соединению из каждо-

го класса: соединения номер 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34, 38, 42, 46, 50 в табл. 1 из [11]) выборки. Для оценки предсказательной способности модели мы использовали независимую контрольную выборку, в которую были включены значения  $\Delta_{\text{vap}}H$  для тринадцати соединений [28], каждое из которых представляло один из классов модельной базы и которые не участвовали в построении модели (таблица 1). База была сформирована и проверена с помощью программ MEOW и BASTED<sup>1</sup>.

Моделирование QSPR проводили с использованием разработанной нами программы NASAWIN [25, 29–31], включающей блок FRAGMENT, который позволяет генерировать наборы фрагментов с учетом кратных связей, гетероатомов, функциональных групп и т.д. [25, 31, 32]. Построение QSPR-модели методом пошаговой регрессии осуществляли на основе предварительного расчета фрагментных дескрипторов и последующего отбора среди взаимно скоррелированных ( $R > 0.9$ ) дескрипторов, наиболее коррелирующих со свойством. Рассчитывали фрагменты с максимальным размером от одного до шести атомов.

На первом этапе работы мы получили единое линейно-регрессионное QSPR-уравнение для соединений базы с использованием обучающей и контрольной выборки:

$$\Delta_{\text{vap}}H^{\text{расч}} = 3.73 + 5.24 \text{fr}1 + 7.91 \text{fr}2 + 5.68 \text{fr}3 + 23.93 \text{fr}4 + 4.79 \text{fr}5. \quad (1)$$

Уравнение построено на пяти одноатомных дескрипторах и имеет следующие параметры: число соединений в обучающей выборке – 38, число соединений в контрольной выборке – 13, квадрат коэффициента корреляции для обучающей выборки  $R^2 = 0.993$ , квадрат коэффициента корреляции для контрольной выборки  $R^2_{\text{контр}} = 0.982$ , стандартное отклонение  $s = 1.785$ , критерий Фишера  $F = 908.19$ , среднеквадратичная ошибка для обучающей выборки  $RMS_{\text{обуч}} = 1.64$ . В уравнении (1) *fr*1 равно числу следующих фрагментов в молекулах: *fr*1 – Cl, *fr*2 – NH<sub>2</sub>, *fr*3 – =O, *fr*4 – OH, *fr*5 – общее число неводородных атомов в молекуле.

Наибольшее отклонение в обучающей и контрольной выборках наблюдается для 1-гептина (3.7 кДж/моль) и ди-*n*-бутилкетона (–4.1 кДж/моль). На величине энтальпии испарения наиболее существенным образом отражается наличие гидроксильных групп в молекуле, что, очевидно, связано с образованием водородных связей. Прогнозирующие свойства фрагментной модели оценивали с помощью независимой выборки, составленной по

<sup>1</sup> Эти программы сделаны для ручного ввода, сортировки и поиска дубликатов в структурных базах для QSPR-исследований. Полученные базы могут работать с программой NASAWIN либо конвертируются в другие форматы, включая .sdf. Эти программы доступны по запросу у авторов.

данным [28], включающей 13 соединений (таблица):  $R^2_{\text{прогн}} = 0.988$ ,  $RMS_{\text{прогн}} = 1.57$ . Диаграммы разброса расчетных и экспериментальных значений энтальпии парообразования для обучающей выборки (а) и независимой выборки для прогноза (б) для этой модели представлены на рисунке. В отличие от уравнений, предложенных в работе [11] и представляющих собой частные случаи для расчета этого свойства для каждой группы из тридцати классов, включающей по четыре соединения базы, полученная линейно-регрессионная QSPR-модель является единым уравнением для расчета энтальпии испарения исследованных соединений. Модель позволяет избежать использования таких экспериментальных параметров, как температура кипения, и ограничиться только знанием структурной формулы соединения.

С целью аппроксимации возможных нелинейных отклонений зависимости энтальпии испарения от фрагментного состава молекулы для построения QSPR-модели мы применили искусственные нейронные сети. Использовали набор фрагментных дескрипторов и выборки соединений, идентичные взятым для линейно-регрессионной QSPR-модели (1). Для построения нейросетевой модели была использована трехслойная однонаправленная нейронная сеть, реализованная в рамках программы NASAWIN [31, 33]. Обучение нейросети осуществляли методом обратного распространения ошибки (feed-forward backpropagation neural network). Входной слой включал пять нейронов (и один псевдонейрон смещения) в соответствии с числом предварительно отобранных дескрипторов. Во внутренний слой было помещено два нейрона. Выходной слой состоял из одного нейрона, соответствующего прогнозируемому свойству. В качестве алгоритма обучения было взято обобщенное "дельта-правило" [34], параметр скорости обучения 0.25, значение параметра "момента" обучения 0.9. Процесс обучения был остановлен по достижению наименьшей ошибки прогноза на независимой выборке. Параметры нейросетевой модели ( $R^2 = 0.995$ ,  $RMS_{\text{обуч}} = 1.35$ ,  $RMS_{\text{прогн}} = 1.77$ ) незначительно отличаются от характеристик линейно-регрессионной модели, что свидетельствует о линейном характере зависимости энтальпии испарения от количества одноатомных фрагментных дескрипторов.

Таким образом, применение метода QSPR/QSAR позволяет получить общую модель для расчета и прогноза энтальпии испарения исследованных органических соединений различных классов только на основе знания структурной формулы соединения. Фрагментная модель является альтернативой набору уравнений зависимости энтальпии испарения от температуры кипения, предложенному для расчета энтальпии испарения органических соединений авторами [11].

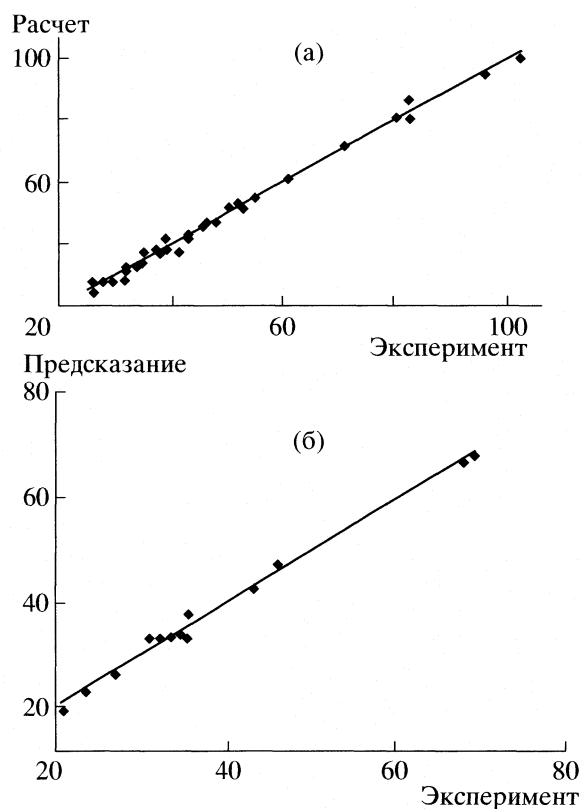


Диаграмма разброса экспериментальных и расчетных значений энтальпии испарения для обучающей выборки (а) и выборки для независимого прогноза (б) согласно модели 1.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hansch C., Leo A.* Exploring QSAR. Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology. Washington, DC: ACS, 1995. 542 p.
2. *QSAR: Rational approaches to the design of bioactive compounds / Ed. by C. Silipo, A. Vittoria.* Amsterdam: Elsevier, 1991. 560 p.
3. *Katritzky A.R., Maran U., Lobanov V.S., Karelson M.* // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2000. V. 40. P. 1.
4. *Gringauz A.* Introduction to Medicinal Chemistry. N.Y.: Wiley-VCH, 1996. 697 p.
5. *Hou T.J., Zhang W., Xia K. et al.* // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2004. V. 44. P. 1585.
6. *Horing M., Klamt A.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2005. V. 45. P. 1169.
7. *Golbraikh A., Min Shen, Zhiyan Xiao et al.* // *J. Comp.-Aided Mol. Design.* 2003. V. 17. № 2–4. P. 241.
8. *Todeschini R., Consonni V.* Handbook of Molecular Descriptors. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 667 p.
9. *Раевский О.А.* // *Успехи химии.* 1999. Т. 68. С. 555.
10. *Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефирова Н.С.* // Там же. 1988. Т. 57. С. 337.
11. *Сагдеев Е.В., Барабанов В.П.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 12. С. 2119.
12. *Basak S.C., Mills D.* // *ARKIVOC.* 2005. № 10. С. 308.

13. *Toporov A., Toporova A., Ismailov T., Bonchev D.* // J. Mol. Str. (THEOCHEM). 1998. V. 424. P. 237.
14. *Ivanciuc O., Ivanciuc T., Klein D.J. et al.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2001. V. 41. P. 536.
15. *Chalk A.J., Beck B, Clark T.* // Ibid. 2001. V. 41. P. 1053.
16. *Wei Wenyung, Han Jinyu, Xu Wen* // Ibid. 2004. V. 44. P. 1436.
17. *Антипин И.С., Арсланов Н.А., Палюлин В.А. и др.* // Докл. АН. 1993. Т. 331. № 2. С. 173.
18. *Zefirov N.S., Palyulin V.A.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2001. V. 41. P. 1022.
19. *Жохова Н.И., Баскин И.И., Палюлин В.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 56. № 12. С. 1966.
20. *Жохова Н.И., Палюлин В.А., Баскин И.И. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 5. С. 1005.
21. *Жохова Н.И., Баскин И.И., Палюлин В.А. и др.* // Там же. 2003. № 9. С. 1787.
22. *Жохова Н.И., Баскин И.И., Палюлин В.А. и др.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 4. С. 660.
23. *Жохова Н.И., Баскин И.И., Палюлин В.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 6. С. 1034.
24. *Артеменко Н.В., Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефирова Н.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 1. С. 19.
25. *Zefirov N.S., Palyulin V.A.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2002. V. 42. P. 1112.
26. *Зефирова Н.С., Петелин Д.Е., Палюлин В.А., Мак-Фарланд Дж.* // Докл. АН. 1992. Т. 327. С. 504.
27. *Baskin I.I., Skvortsova M.I., Stankevich I.V., Zefirov N.S.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1995. V. 35. P. 527.
28. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.
29. *Baskin I.I., Palyulin V.A., Zefirov N.S.* // QSAR and Molecular Modelling: Concepts, Computational Tools and Biological Applications / Ed. by F. Sanz, J. Giraldo, F. Manaut. Barcelona: Prous Science Publishers, 1995. P. 30.
30. *Baskin I.I., Palyulin V.A., Zefirov N.S.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1997. V. 37. P. 715.
31. *Артеменко Н.В., Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефирова Н.С.* // Докл. АН. 2001. Т. 381. С. 203.
32. *Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефирова Н.С.* // Тез. докл. Межвузовск. конф. "Молекулярные графы в химических исследованиях". Калинин, 1990. С. 5.
33. *Baskin I.I., Halberstam N.M., Artemenko N.V. et al.* // Abstr. the 14<sup>th</sup> European Symposium on Quantitative Structure-Activity Relationships. Bournemouth, 2002. P. 173.
34. *Zupan J., Gasteiger J.* Neural Networks in Chemistry and Drug Design. Sec. Ed. / Weinheim: Wiley-VCH Publishers, 1999. 380 p.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 537.533.2.541.124

ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДА  
В ЭКЗОЭМИССИИ И ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

© 2007 г. И. В. Крылова

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

E-mail: krylova@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 07.12.2005 г.

Рассмотрена роль электронно-возбужденного кислорода в явлениях экзоэмиссии и гетерогенного катализа. Результаты исследования термостимулированной экзоэмиссии (ТСЭ) с поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  сопоставлены с данными термопрограммированной десорбции (ТПД) синглетного кислорода  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  с поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и цеолитов HZSM5 с разным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обсуждена роль электронно-возбужденных состояний кислорода в гетерогенном катализе с учетом собственных и литературных данных. Результаты регистрации ТСЭ после действия потока электронов рассмотрены с учетом явлений электронно-стимулированной десорбции (ЭСД) и имеющихся данных в области исследований роли электронной бомбардировки в катализе.

Для определения форм энергии возбуждения (поступательной, колебательной, электронной) реагирующих веществ, наиболее эффективных для ускорения гетерогенно-каталитических реакций (преодоления потенциального барьера) необходимы исследования в неравновесных условиях их проведения [1]. Подчеркивая повышенную реакционную способность электронно-возбужденных частиц, авторы [1] отмечают, что исследования реакционной способности этих частиц в адсорбции и катализе находятся еще в зачаточном состоянии. О генерации электронных возбуждений в экзотермических процессах на поверхности свидетельствует в то же время образование электронно-возбужденных молекул при гетерогенной рекомбинации атомов [2], адсорболоуминесценции [3] неравновесной электропроводности [4], экзоэмиссии [5].

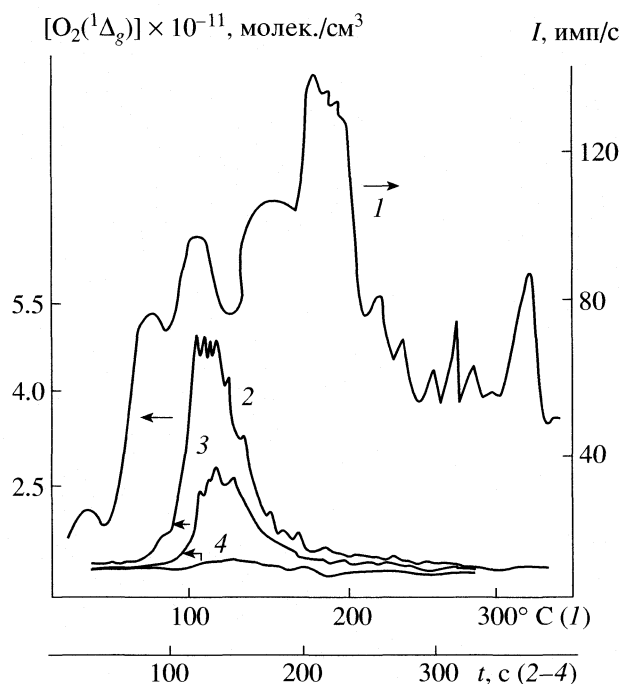
Настоящая работа посвящена рассмотрению роли электронно-возбужденных состояний кислорода  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в окислительных и др. гетерогенно-каталитических реакциях и экзоэмиссии. Участие синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$  в окислительном катализе было обнаружено еще в 70-х гг. прошлого столетия [6]. Генерация  $^1\text{O}_2$  с энергией возбуждения над основным состоянием 23 ккал/моль может играть основную роль в процессах окисления углеводородов и их синтеза [6]. Предполагалось, что этот кислород образуется на оксидах переходных металлов из пероксида  $\text{O}_2^-$ , и его термическая генерация катализатором может быть эффективным источником электронно-возбужденных состояний в ряде гетерогенно-каталитических реакций. Кислород  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  был обнаружен

при термогенерации на V–Mo/NiO, NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и катализаторах окислительной дегидрогенизации Sn–P и LiSnP. Однако механизм образования синглетного кислорода оставался неясным.

Термическая генерация и эмиссия  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в процессах нагревания частично восстановленных оксидов ванадия, молибдена и вольфрама была обнаружена в [7]. Полное окисление (например, до  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) приводило к исчезновению эмиссии  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ; появление эмиссии объяснялось образованием новой фазы ряда оксидов состава  $\text{V}_n\text{O}_{2-n}$  (фазы Магнелли) и связывалось с их структурной перестройкой.

В [8] с использованием ИК-спектроскопии высокого разрешения на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , корунда, а также  $\text{SiO}_2$  (кварца, силикагеля) [9] обнаружены хорошо разрешенные полосы поглощения и эмиссия кислорода в различном, в том числе в электронно-возбужденном, состоянии  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ . С поверхности кварца, силикагеля, аэросила в интервале 298–1270 К обнаружена кривая термоэмиссии синглетного кислорода с тремя пиками, что, согласно [9], определяется неравновесными процессами в приповерхностном слое с участием ионных состояний.

Генерация равновесного синглетного кислорода в атмосфере воздуха обнаружена на цеолите ZSM-5 при  $t > 140^\circ\text{C}$ . В связи с поставленной в настоящем исследовании задачей наибольший интерес представляет работа [10], в которой генерация  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  на цеолите HZSM-5 с различным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  обнаружена в неравновесных условиях термопрограммируемой десорбции (ТПД), позволяющих сравнить ее с данными по термо-



**Рис. 1.** “Спонтанная” ТСЭ с образца  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , прокаленного на воздухе при  $600^\circ\text{C}$  (1) по нашим данным и ТПД синглетного кислорода  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  с цеолитов HZSM-5 с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$  (2), 100 (3) и 400 (4) в соответствии с [10].

стимулированной экзоэмиссии (ТСЭ) отрицательных зарядов по нашим данным.

Экзоэмиссия (ЭЭ) – неравновесная нестационарная низкотемпературная (4–700 К) эмиссия ионов и электронов – происходит с твердых тел в результате их “возбуждения”: механических, радиационных воздействий или физико-химических превращений на поверхности (адсорбции, десорбции, окисления, гетерогенно-каталитических и др. реакций). После релаксации “возбуждений”, сопровождающейся послеэмиссией (ПЭ), при нагревании в линейном режиме происходит ТСЭ зарядов и термостимулированная десорбция (ТСД) нейтральных частиц. Ввиду малых токов ЭЭ ( $\sim 10^{-17}$  А) ее регистрируют в импульсном режиме газопоточным счетчиком Гейгера или в вакууме вторично-электронным умножителем (ВЭУ) [11].

Для решения поставленной задачи – выяснения роли электронно-возбужденных состояний кислорода в явлениях ЭЭ с оксидов и в катализе – результаты регистрации ТСЭ были сопоставлены с результатами исследований ТПД синглетного кислорода по данным [10].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

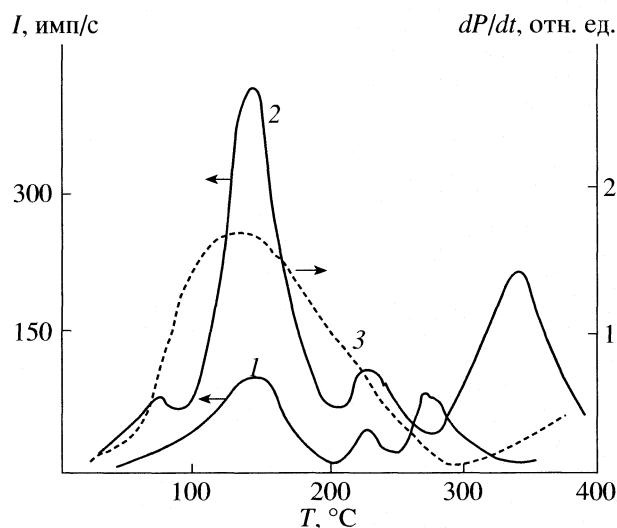
Основными объектами исследований ТСЭ были  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (порошок, монокристалл),  $\text{SiO}_2$  (силикагель, кварц). Регистрацию ЭЭ произ-

водили как в вакууме (ВЭУ), так и газопоточным счетчиком, модифицированным нами для измерений ТСЭ [11]. При подаче на детектор положительного потенциала регистрировали отрицательные заряды. Выбор объектов и предварительная обработка были обусловлены обнаруженной в [10] ТПД синглетного кислорода с поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и цеолитов HZSM-5. Образцы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при измерениях “спонтанной” ТСЭ предварительно прокаливали при  $600^\circ\text{C}$  (№ 1) или возбуждали потоком электронов от электронно-пушки (E = 1500 эВ) (№ 2), а в случае монокристалла корунда –  $\beta$ -излучением  $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$  (E = МэВ) (№ 3);  $\text{TiO}_2$  – модельное соединение – приготовлено методом плазменного реактора (в Институте катализа Французской АН, Лион).

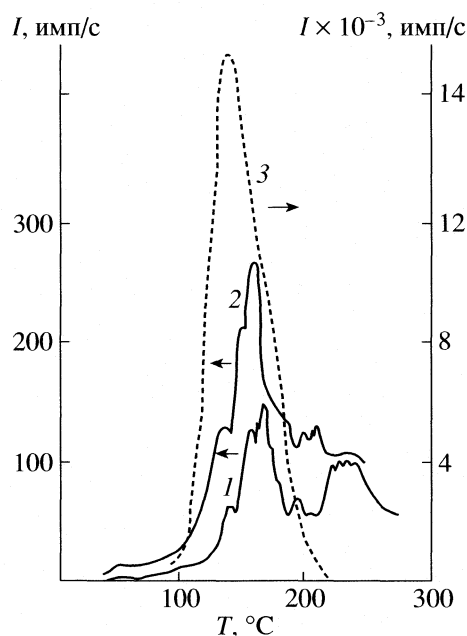
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведена спонтанная ТСЭ с образца  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (№1), прокаленного на воздухе в соответствии с условиями образования  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  по [10]. Регистрацию ТСЭ производили газопоточным счетчиком. Основной наиболее интенсивный пик расположен в области  $140\text{--}180^\circ\text{C}$ . Кривые 2–4 представляют данные ТПД  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  с образцов HZSM-5 с разным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано [10], что выделение  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  (при регистрации на выходе из реактора) происходит при  $T > 500^\circ\text{C}$ , т.е. большая часть кислорода  $^1\text{O}_2$  при этом остается на поверхности. В другой серии экспериментов при ТПД (кривые 2–4, рис. 1) обнаружен для образца HZSM-5 с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$  наиболее интенсивный пик десорбции синглетного кислорода. Отмечается [10], что наибольшее количество удерживаемого на поверхности  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  найдено для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оно в 5–6 раз больше, чем на HZSM-5 с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ . Кривые 2–4 представляют в [10] скорости выделения синглетного кислорода при равномерном повышении температуры до  $300^\circ\text{C}$ .

Расчет показывает, что максимум скорости эмиссии  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  для цеолита с наибольшим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  расположен в интервале  $80\text{--}150^\circ\text{C}$ . В близком интервале температур наблюдаются максимумы ТСЭ с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1). Можно заключить, что пик ТСЭ с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обусловлен ТПД синглетного кислорода. Это согласуется с данными ИК-спектрограмм [8, 10], согласно которым, льюисовские кислотные центры удерживают, а, возможно, и генерируют синглетную форму  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ . В ее электронной структуре неподеленная пара электронов занимает одну из двух вырожденных  $\pi^*$ -МО, и это определяет ее функциональные свойства как льюисовского основания. В [10] было проведено одновременное исследование активных центров цеолитов HZSM-5 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом ЭПР с бензолом в качестве молекулы-зонда. Получено соответствие между активностью ката-



**Рис. 2.** ТСЭ с образца  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  после термовакуумной обработки (1), при последующей электронной бомбардировке с  $E = 1500$  эВ (2) и скорости ТПД кислорода (3).



**Рис. 3.** ТСЭ с поверхности монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  после действия  $\beta$ -излучения  $\text{Sr-}^{90}\text{Y}$  дозой 282.2 (1) и 605 Р (2); 3 – “спонтанная” ТСЭ с образца  $\text{TiO}_2$ , полученного методом плазменного реактора.

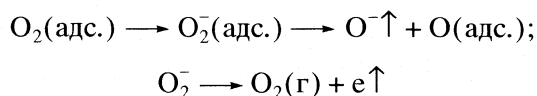
лизаторов в одноэлектронном окислении ароматических молекул, генерацией и стабилизацией  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ . Сделан вывод об участии синглетной формы кислорода в процессах превращения углеводородов на цеолитных катализаторах, в частности при образовании катион-радикалов как активных интермедиатов в дальнейших превращениях субстрата.

На рис. 2 представлены результаты регистрации ТСЭ (ВЭУ, вакуум) с поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  после термовакуумной обработки, хемосорбции  $\text{O}_2$  (при  $400^\circ\text{C}$ ) с последующей электронной бомбардировкой и скоростью ТПД кислорода. Согласно данным рис. 1 и 2, в результате электронной бомбардировки пик ТСЭ наблюдается в той же области температур ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ), что и при спонтанной ТСЭ. Интенсивность его резко возрастает в результате хемосорбции  $\text{O}_2$ . Максимум скорости ТПД  $\text{O}_2$  совпадает с пиками ТСЭ.

На рис. 3 приведена ТСЭ с монокристалла корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  после действия  $\beta$ -излучения  $^{90}\text{Sr-}^{90}\text{Y}$  при достаточно больших дозах излучения ( $\geq 280$  Р). Как и в случае  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (при действии потока электронов от электронной пушки), основной пик ТСЭ проявляется при  $150\text{--}170^\circ\text{C}$ , и его интенсивность возрастает с увеличением дозы облучения. Исходный  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  практически не обнаруживал ТСЭ. Облучение  $\beta$ -радиацией производили в атмосфере воздуха, а регистрацию ТСЭ – газопроточным счетчиком.

На рис. 4 представлена ТСЭ с образцов  $\text{SiO}_2$ : силикагеля – после термовакуумной обработки, действия потока электронов от электронной пушки и кварца после вибропомола в атмосфере кислорода. После всех способов “возбуждения” максимумы

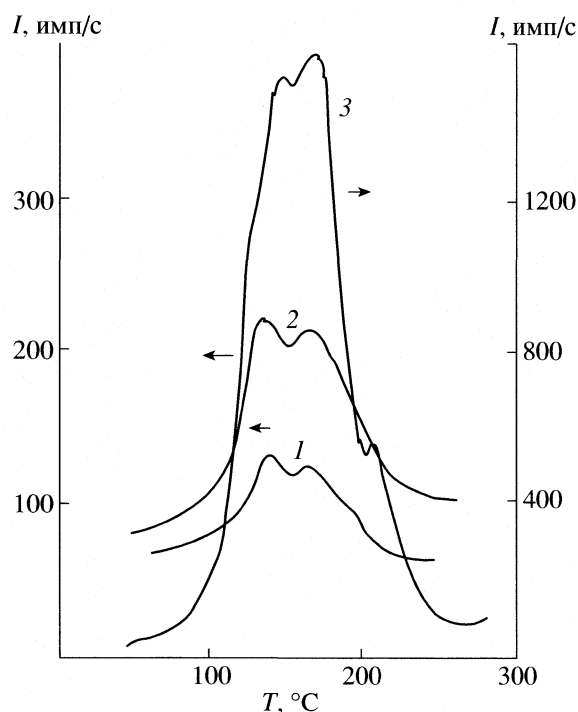
мы ТСЭ с силикагеля и кварца проявляются, как и в случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в интервале температур  $130\text{--}160^\circ\text{C}$ . Мы полагаем [5, 11], что максимумы ТСЭ в окрестности  $150^\circ\text{C}$ , наблюдающиеся для всех исследованных оксидов, окисленных металлов и полупроводников, после электронной бомбардировки обусловлены валентными превращениями в слое слабосвязанного кислорода:



и др. Протекание этих процессов на оксидах при  $\sim 150^\circ\text{C}$  подтверждается методом ЭПР на оксиде  $\text{TiO}_2$ , восстановленном в  $\text{H}_2$  или при электронной бомбардировке [12], имеющем аналогичные спектры диффузного отражения и содержащем центры окраски. Показано, что при обработке таких образцов в  $\text{O}_2$  при одновременном освещении из области спектра с  $\lambda = 2.8$  эВ происходит их “отбеливание”.

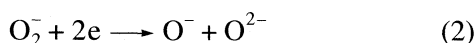
Методами термопрограммированного обесцвечивания (ТПО) и ТПД установлено, что отжиг центров окраски и десорбция  $\text{O}_2$  происходят параллельно и имеют  $T_{\text{max}} = 400$  К. Пик ТПД принадлежит форме  $\text{O}_2^-$ , которая на  $\text{TiO}_2$  имеет типичную для оксидов металлов термическую устойчивость [13]:





**Рис. 4.** ТЭЭ с поверхности  $\text{SiO}_2$ -силикагеля после термовакуумной обработки (1) и действия потока электронов с энергией  $E = 1500$  эВ (2); 3 – ТЭЭ с поверхности  $\text{SiO}_2$ -кварца, измельченного в вибромельнице в атмосфере кислорода.

Параллельно с (1) происходит частичная диссоциация



и т.д. с участием электронов, делокализованных в (1) [12]. В соответствии с [6], синглетный кислород образуется из  $\text{O}_2^-$ . Кривая 3 на рис. 3 представляет ТЭЭ с  $\text{TiO}_2$ , по нашим данным, при регистрации ВЭУ в вакууме. Пик ТЭЭ при  $150^\circ\text{C}$  расположен, в соответствии с [12], в температурной области ТПО и ТПД кислорода.

В работах [8–10] приведены прямые экспериментальные доказательства присутствия  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и цеолитов HZSM-5, а в [10] показано, что пик ТПД с этих оксидов, прокаленных на воздухе, расположен при  $140\text{--}160^\circ\text{C}$ . Эти данные хорошо согласуются со спонтанной ТЭЭ для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1). Однако при измерениях в вакууме ВЭУ интенсивность спонтанной ТЭЭ с этих оксидов весьма мала (рис. 2) и возрастает только после действия потока электронов. Это обусловлено, по-видимому, частичной гибелью синглетного кислорода. Время жизни  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в вакууме  $\sim 1$  ч [1], а энергия электронного возбуждения  $\sim 1$  эВ. Эта энергия совпадает с рассчитанной из кривых ТЭЭ энергией активации эмиссии отрицательных зарядов для большинства оксидов.

В [14] рассматриваются явления электрон- и фотон-стимулированной десорбции (ЭСД, ФСД). При действии электронов с  $E$  от 10 до 1000 эВ происходит десорбция положительных, отрицательных ионов и электронно-возбужденных нейтральных частиц, индуцированная электронными переходами (что и имеет место в нашем случае ТЭЭ). Так, в случае  $\text{TiO}_2$  при ионизации глубоко лежащего уровня катиона ( $\text{Ti}^{4+}$  в  $3p$ -зоне) при электронной бомбардировке один из  $2p$ -электронов валентной зоны переходит на образующуюся “дырку”. Выделяющаяся энергия рекомбинации расходуется на эжекцию электронов из полосы  $\text{O}$  ( $2p$ ) (межатомные оже-переходы). Происходят процессы  $\text{TiO}_2 \longrightarrow \text{O}^* + 2e + \text{Ti}^{3+}$  восстановления  $\text{TiO}_2$ .

ЭСД с оксидов исследуют как путем регистрации эмиттирующихся частиц, так и при последующем анализе восстановленной поверхности. В [15] представлены результаты исследования ЭСД с монокристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  методом оже-спектроскопии. Глубина нарушенного поверхностного слоя при энергии падающих электронов от 400 до 3000 эВ составляла  $10\text{--}20 \text{ \AA}$ . Показано, что ЭСД происходит в результате ионизации верхних основных уровней катионов (модель Knotek-Feibelman):  $2\text{Al}^{3+}\text{O}^{2-} \longrightarrow 2\text{Al}^{2+}\text{---O}^- \longrightarrow \text{Al}^+\text{---O}$ ,  $2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2^* \uparrow$ .

Небольшая часть электронно-возбужденного кислорода остается на поверхности и эмиттируется с поверхности оксидов в процессах послеэмиссии и ТЭЭ.

Имеется небольшое число работ, посвященных действию электронной бомбардировки на адсорбционную и каталитическую активность оксидов. В [16] в условиях ультравакуума с использованием квадрупольного масс-спектрометра и электронной пушки был обнаружен ток ионов  $\text{O}^+$  с Pd-катализатора и исследованы его характеристики. При регистрации ТПД с одновременной электронной бомбардировкой пик ТД сдвигается в низкотемпературную область.

В [17] предложен новый способ регенерации закоксованных катализаторов окисления  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Zn-Cr-Fe}$ ) при высокотемпературном облучении пучком электронов с  $E = 2$  МэВ. При этом с отработанных образцов удаляются  $\text{C}$  и  $\text{S}$ . Механизм процесса не обсуждается. В [18] исследовано влияние облучения потоком электронов с  $E = 2.1$  МэВ при  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  на свойства медьхромцинкалюминиевого катализатора конверсии  $\text{H}_2$  водяным паром. Облучение приводит к повышению активности; по данным РФС на поверхности увеличивается количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и уменьшается –  $\text{ZnO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При этом, по-видимому, возможно и восстановление оксидов за счет ЭСД кислорода. В [19] установлено четкое соответствие между интенсивно-

стью “спонтанной” ТСЭ отрицательных зарядов со сложных оксидов-шпинелей  $M^1M^2O_4$  ( $M^1 = Cu$ ,  $M^2 = Fe, Co, Cr$ ) и перовскитов  $M^1M^2O_3$  ( $M^1 = Ln$ ,  $M^2 = Co, Mn, Ni$ ) и их каталитической активностью в реакциях окисления CO, этилбензола и пропилена (при 100–300°C).

На основании анализа приведенных результатов можно полагать, что основные пики ТСЭ с оксидов при ~150, 280, 330, 360°C [5] обусловлены присутствием на поверхности слабосвязанного электронно-возбужденного кислорода. Этот кислород (в том числе  $O_2(^1\Delta_g)$ , как считают и авторы [10]) либо сам является центром гетерогенно-каталитического окисления, либо участвует в формировании таких центров. В этом случае метод ТСЭ вместе с ТПД (и методом термопрограммированной десорбции) может быть способом исследования роли электронно-возбужденных форм кислорода в гетерогенном катализе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крылов О.В., Шуб Б.Р.* // Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 285 с.
2. *Харламов В.Ф.* // Химическая эмиссия электронов и фотонов с поверхности кристаллофосфоров: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т автоматизации и электрометрии СО АН СССР, 1990. 31 с.
3. *Руфов Ю.Н.* // Адсорболоминесценция: обнаружение, основные закономерности и возможные применения: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1985. 35 с.
4. *Савченко Н.М., Горбань А.Н., Манько В.К.* // Укр. физ. журн. 1979. Т. 24. № 8. С. 1148.
5. *Крылова И.В.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 7. С. 9.
6. *Guillori J.P., Shiblom C.M.* // J. Catal. 1978. V. 54. № 1. P. 24.
7. *Мясников И.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 24.
8. *Копылов В.Б., Яковлев И.А.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 4. С. 684.
9. *Копылов В.Б.* // Тр. 3-ей Междунар. конф. “Химия высокоорганизованных веществ”. С.-Пб., 2001. С. 309.
10. *Вишневецкая М.В., Емельянов А.Н., Щербаков Н.В. и др.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 5. С. 40.
11. *Крылова И.В.* // Химическая электроника. М.: Изд-во МГУ, 1993. 160 с.
12. *Кузнецов В.Н., Крутицкая В.К.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 3. С. 472.
13. *Спиридонов К.Н., Крылов О.В.* // Проблемы кинетики и катализа. 1975. Т. 16. С. 7.
14. *Ertl G., Cuppers J.* // Low Energy Electrons and Surface Chemistry. VCH Verlagsgesellschaft. mbh. Weinheim. FRG, 1985.
15. *Шахурин Е.С.* // Изменения в поверхностном слое ионных кристаллов: Автореф. дис. ... докт. физ. мат. наук. М.: МГУ, 1984. 14 с.
16. *Blisnakov G.H., Kiskinova M.R.* // J. Catal. 1980. V. 61. № 2. P. 299.
17. *Аджиев А.Ю., Адиганов Б.Я., Лунин В.В. и др.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 433.
18. *Кузнецов Б.Н., Чудинов М.Г., Коваль В.В. и др.* // Там же. 1998. Т. 39. № 2. С. 223.
19. *Крылова И.В.* // Изв АН. Сер. хим. 2002. № 1. С. 44.

## ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N,N'-ДИОКТИЛМОЧЕВИНЫ С *n*-ОКТАНОЛОМ

© 2007 г. А. А. Орлова, С. Н. Мантров

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: mantrovSN@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.12.2005 г.

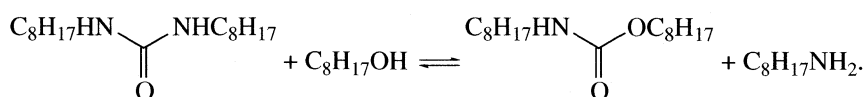
Исследованы кинетика и механизм алкоголиза симметричной диоктилмочевины в среде инертных растворителей. Установлено, что реакция протекает по двум параллельным маршрутам: через деградацию исходной мочевины и через бимолекулярное взаимодействие. Для данной реакционной серии показано влияние природы растворителя на скорость реакции.

Благодаря известным биологическим свойствам карбаматы или уретаны – эфиры N-замещенной карбаминовой кислоты – применяются в качестве лекарственных препаратов [1–4] и химических средств защиты растений [5, 6]. Кроме того, карбаматы как термически лабильные структуры могут рассматриваться в качестве полупродуктов при бесфосгенном синтезе изоцианатов [7–9].

Производство уретанов представляет собой многостадийный процесс с использованием фосгена [10] или цианата натрия [10]. Эти методы, с одной стороны, характеризуются высокими выходами, с другой стороны, имеют ряд существенных недостатков, требующих поиска альтернативных вариантов получения карбаматов в промышленных масштабах. Основная проблема, связанная с получением уретанов через фосген или цианаты, заключается в образовании неорганических отходов. Кроме того, работа с высоко-

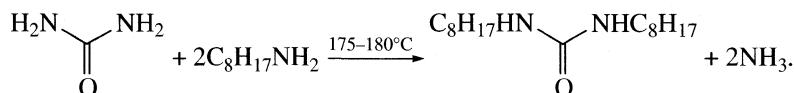
токсичным фосгеном ведет к повышению затрат на охрану труда и окружающей среды. Поэтому в последние десятилетия поиск промышленных методов синтеза карбаматов без применения хлорсодержащих агентов представляет значительный интерес. Один из таких методов состоит в алкоголизе симметричных диалкилмочевин, получаемых путем переаминирования карбамида [11]. Несмотря на известность данного метода получения карбаматов, он практически не применяется в промышленности, а литературные сведения по этой теме ограничиваются патентами, в которых не представлены условия проведения процесса, отсутствуют данные о кинетике взаимодействия [12].

С целью изучения закономерностей взаимодействия алифатических мочевины со спиртами нами была исследована кинетика и механизм модельной реакции симметричной диоктилмочевины с *n*-октанолом в среде инертных растворителей:



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходную N,N'-диоктилмочевину получали переаминированием карбамида:



Строение и индивидуальность продукта доказаны с помощью ПМР-спектра. ПМР-спектры записывали на приборах "Bruker DRX500", сдвиги измеряли относительно тетраметилсилана, раствори-

тель – дейтерированный хлороформ. Растворители, применявшиеся в работе, подвергали очистке по методикам, указанным в [13]. Физико-химические константы растворителей и спиртов близки

или совпадают с приведенными в литературе данными. Поглощение растворов измеряли на спектрометре SPECORD M-40 (Германия), рабочая длина волны 540 нм, толщина рабочей кюветы 1 см.

В одногорлую колбу на 500 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 40 г (0.67 моль) карбамида и 242.4 мл (189.6 г, 1.47 моль) октиламина и кипятили в течение 5 ч. После охлаждения реакционной массы ее дважды перекристаллизовывали из 200 мл изопропанола. Осадок промывали 3–4 раза по 30–40 мл изопропанолом и сушили на воздухе. Получено 138.9 г (73.3%) N,N'-диоктилмочевины. Температура плавления продукта 94.5–95.5°C. ПМР: 0.86 (6H; tr;  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ;  $J = 9.1$  Гц); 1.2–1.35 (20H; m;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1.45–1.5 (4H; m;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3.14 (4H; tr;  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ;  $J = 7.6$  Гц); 4.4 (2H; s; NH).

Реакцию проводили в трехгорлом термостатируемом реакторе объемом 50 мл, снабженном обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром, магнитной мешалкой. Перед термостатированием в реактор загружали навеску N,N'-диоктилмочевины (1.8–2.2 г), отвешенную на аналитических весах и добавляли 30 мл растворителя. Реактор термостатировали до заданной температуры. После термостатирования в реакционную массу вводили *n*-октанол. Навеску спирта определяли по разности. Момент добавления считали началом реакции. Через определенные промежутки времени отбирали пробы по 1 мл и анализировали их методом фотоколориметрии [14], позволяющим следить за ходом процесса по накоплению одного из продуктов реакции – октиламина. Предлагаемый метод основан на образовании окрашенных соединений аминов с хлоранилом [14–16]. Для проведения анализа был снят спектр поглощения раствора аддукта амина с хлоранилом в диапазоне 300–700 нм и установлено, что длина волны максимума поглощения этих соединений составляет 540 нм [15]. Также было установлено, что время, необходимое для полного взаимодействия *n*-октиламина с хлоранилом, составляет 1.5–2 ч. Продукты реакции устойчивы 5–6 ч [15]. В результате калибровки для аддукта октиламин-хлоранил были найдены коэффициенты экстинкции (см. табл. 1) в различных растворителях и определены границы концентраций

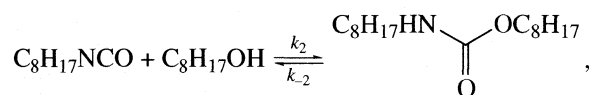
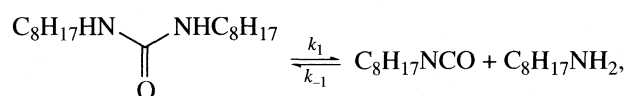
**Таблица 1.** Коэффициент экстинкции ( $\epsilon$ , л/(ммоль см)) для продукта взаимодействия октиламина с хлоранилом при 540 нм,  $r$  – коэффициент корреляции)

Растворитель	$\epsilon$	$r$
Декан	$0.58 \pm 0.01$	0.998
Фенетол	$0.57 \pm 0.02$	0.995
<i>o</i> -Дихлорбензол	$0.26 \pm 0.01$	0.996
Нитробензол	$0.55 \pm 0.01$	0.998
Бензонитрил	$0.58 \pm 0.01$	0.999

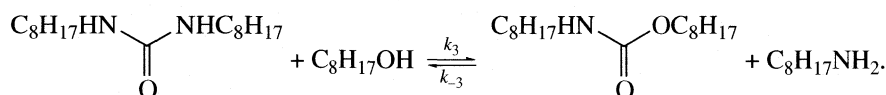
анализируемого вещества, в которых зависимость подчиняется закону Бугера.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечалось выше, в литературе отсутствуют данные о закономерностях алкоголиза диалкилмочевин. Проведенные ранее эксперименты по взаимодействию ароматических мочевины со спиртами показывают [17, 18], что эта реакция идет преимущественно через диссоциацию диарилмочевины с последующим взаимодействием продукта диссоциации – изоцианата со спиртом. Следует отметить, что другой известный маршрут взаимодействия мочевины с нуклеофилами, в частности с аминами, – процесс непосредственной атаки амина по карбонилу мочевины [19]. Поэтому при выборе кинетической модели исследуемого нами превращения мы исходили из возможности протекания реакции как через диссоциацию мочевины, так называемый “диссоциативный” маршрут [17]:



так и через нуклеофильную атаку молекулой октанола карбонильной группы мочевины или “ассоциативный” маршрут [17]:



Предложенная схема химических превращений описывается системой кинетических уравнений:

$$dc_M/dt = -k_1c_M + k_{-1}c_{ic}c_a - k_3c_Mc_c + k_{-3}c_Kc_a,$$

$$dc_c/dt = -k_2c_{ic}c_c + k_{-2}c_K - k_3c_Mc_c + k_{-3}c_Kc_a,$$

**Таблица 2.** Удельные начальные скорости реакции N,N'-диоктилмочевины с *n*-октанолом при варьировании начальной концентрации октанола ( $c_0$ , моль/л)

$t, ^\circ\text{C}$	$c_0$	$W_0 \times 10^6, \text{c}^{-1}$	$r$
Декан			
171.2	0.1267	$0.67 \pm 0.50$	0.995
170.3	0.2145	$0.75 \pm 0.40$	0.996
171.3	0.5268	$1.19 \pm 0.06$	0.998
170.7	0.8318	$1.58 \pm 0.14$	0.994
<i>o</i> -Дихлорбензол			
170.1	0.1095	$1.13 \pm 0.11$	0.996
170.6	0.3726	$2.37 \pm 0.39$	0.995
170.2	0.5188	$2.69 \pm 0.11$	0.999
170.1	0.8202	$4.25 \pm 0.13$	0.992
169.8	0.9417	$4.71 \pm 0.51$	0.995
Фенетол			
169.5	0.3760	$3.12 \pm 0.10$	0.999
169.3	0.7109	$5.30 \pm 0.70$	0.999
169.9	0.8724	$6.57 \pm 0.19$	0.999
169.4	0.9759	$7.47 \pm 0.51$	0.998
Бензонитрил			
169.5	0.1533	$0.80 \pm 0.03$	0.999
170.1	0.3677	$1.22 \pm 0.06$	0.998
169.9	0.7101	$2.15 \pm 0.17$	0.994
169.2	0.9873	$2.90 \pm 0.14$	0.999
Нитробензол			
170.4	0.1879	$2.44 \pm 0.05$	0.998
170.5	0.3736	$5.05 \pm 0.18$	0.997
170.0	0.7096	$8.96 \pm 0.82$	0.998
169.7	0.8808	$11.18 \pm 0.34$	0.998

**Таблица 3.** Константы скорости взаимодействия N,N'-диоктилмочевины с *n*-октанолом в среде инертных растворителей

Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$k_1 \times 10^6, \text{c}^{-1}$	$k_3 \times 10^5, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$r$
Декан	170.9	$0.49 \pm 0.02$	$0.13 \pm 0.01$	0.998
Фенетол	169.5	$0.33 \pm 0.27$	$0.72 \pm 0.03$	0.995
<i>o</i> -Дихлорбензол	170.2	$0.65 \pm 0.13$	$0.43 \pm 0.02$	0.993
Бензонитрил	169.7	$0.35 \pm 0.07$	$0.26 \pm 0.01$	0.997
Нитробензол	170.2	$0.22 \pm 0.18$	$1.24 \pm 0.03$	0.999

$$dc_{\text{и}}/dt = k_1 c_{\text{м}} - k_{-1} c_{\text{и}} c_{\text{а}} + k_{-2} c_{\text{к}} - k_2 c_{\text{и}} c_{\text{с}}, \quad (1)$$

$$dc_{\text{а}}/dt = k_1 c_{\text{м}} - k_{-1} c_{\text{и}} c_{\text{а}} + k_3 c_{\text{м}} c_{\text{с}} - k_{-3} c_{\text{к}} c_{\text{а}},$$

$$dc_{\text{к}}/dt = k_2 c_{\text{и}} c_{\text{с}} - k_{-2} c_{\text{к}} + k_3 c_{\text{м}} c_{\text{с}} - k_{-3} c_{\text{к}} c_{\text{а}},$$

где  $k_i$  – константы соответствующих реакций, а  $c_{\text{м}}$ ,  $c_{\text{с}}$ ,  $c_{\text{а}}$  и  $c_{\text{к}}$  – концентрации мочевины, спирта, изоцианата, амина и карбамата соответственно. Аналитического решения полученная система уравнений не имеет. Поэтому в работе [17] предложена обработка кинетических данных по начальной удельной скорости алкоголиза мочевины. Для этого первое уравнение системы (1) приводят к начальным условиям:

$$W_0 = -dc_{\text{м}}/dt(t=0) = k_1 c_{\text{м}_0} + k_3 c_{\text{м}_0} c_{\text{с}_0}$$

или

$$W_{0, \text{уд}} = W_0/c_{\text{м}_0} = k_1 + k_3 c_{\text{с}_0}, \quad (2)$$

где  $k_1$  и  $k_3$  – константы скорости “диссоциативного” и “ассоциативного” маршрутов алкоголиза соответственно,  $c_{\text{м}_0}$  и  $c_{\text{с}_0}$  – начальные концентрации мочевины и спирта соответственно.

Таким образом, для определения искомым констант моно- и бимолекулярного маршрутов алкоголиза была проведена серия экспериментов в среде инертных растворителей при фиксированной температуре и варьировании начальной концентрации спирта. В результате обработки кинетических кривых были найдены удельные начальные скорости ( $W_0$ ) реакции при соответствующих начальных концентрациях *n*-октанола (см. табл. 2.).

В результате проведенных исследований обнаружено, что удельная скорость алкоголиза N,N'-диоктилмочевины линейно зависит от начальной концентрации октанола, что подтверждает параллельное протекание реакции по моно- и бимолекулярному пути. Представленная зависимость (2) выполняется для различных растворителей (см. рис. 1). Путем корреляционного анализа уравнения (2) найдены искомые константы скорости “диссоциативного” и “ассоциативного” маршрутов реакции  $k_1$  и  $k_3$  (табл. 3).

Как показывает анализ кинетических данных, скорости “диссоциативного” и “ассоциативного” маршрутов реакции, характеризующиеся константами  $k_1$  и  $k_3$ , соизмеримы, что свидетельствует о протекании алкоголиза как через диссоциацию исходной мочевины, так и через бимолекулярное превращение. Таким образом, ни один из маршрутов не является преобладающим.

Корреляция наблюдаемых констант алкоголиза со свойствами растворителя при 170°C проводилась по уравнению Пальма–Коппеля:

$$\lg k = \lg k_0 + \gamma Y + pP + eE + bB,$$

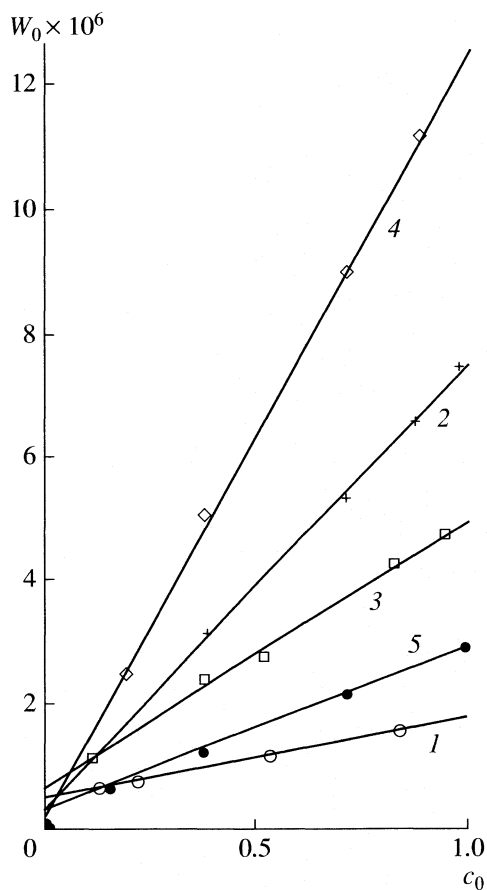


Рис. 1. Зависимости начальной удельной скорости алкоголиза N,N'-диоктилмочевины *n*-октанолом при 170°C от концентрации спирта в среде инертных растворителей: 1 – декан, 2 – *o*-дихлорбензол, 3 – фенетол, 4 – нитробензол, 5 – бензонитрил.

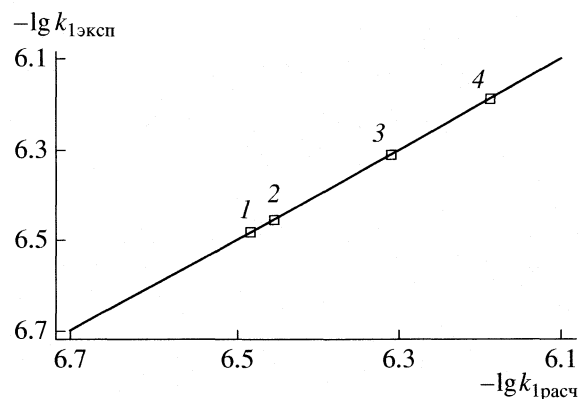


Рис. 2. Соответствие экспериментальных и рассчитанных по уравнению Пальма–Коппеля значений константы скорости  $k_1$  при 170°C в различных растворителях: 1 – фенетол, 2 – бензонитрил, 3 – декан, 4 – *o*-дихлорбензол.

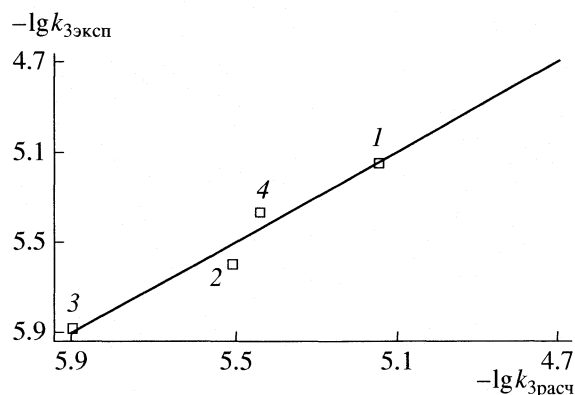


Рис. 3. Соответствие экспериментальных и рассчитанных по уравнению Пальма–Коппеля значений константы скорости  $k_3$  при 170°C в различных растворителях; 1–4 – см. рис. 2.

где  $Y, P, E$  и  $B$  – полярность, поляризуемость, кислотность и основность соответствующего растворителя (табл. 4);  $y, p, e, b$  – чувствительность реакции к изменению данного параметра среды;  $k_0$  – константа скорости в газовой фазе.

Для константы “диссоциативного” маршрута установлено, что лишь поляризуемость и основность оказывают существенное влияние на кон-

станту скорости  $k_1$  и зависимость описывается следующим уравнением ( $r = 0.999$ ):

$$\lg k_1 = -7.02 \pm 0.02 + (2.14 \pm 0.06)P - (0.0019 \pm 0.0001)B. \quad (3)$$

В случае бимолекулярного процесса, характеризующего константой  $k_3$ , полученное корреляционное уравнение ( $r = 0.958$ ) имеет вид:

Таблица 4. Параметры растворителей по Пальму–Коппелю [20]

Растворитель	$-\lg k_1$	$-\lg k_3$	$Y$	$P$	$E$	$B$
Декан	6.3098	5.8794	0.1989	0.3319	0	0
Фенетол	6.4815	5.1427	0.3411	0.3888	0.8	158
<i>o</i> -Дихлорбензол	6.1871	5.3665	0.4286	0.4129	0	28
Бензонитрил	6.4559	5.5935	0.4708	0.4004	0	155
Нитробензол	6.6576	4.9066	0.4788	0.4147	0	67

$$\lg k_3 = -7.75 \pm 0.70 + (5.61 \pm 1.82)P + (0.54 \pm 0.16)E. \quad (4)$$

Следует отметить, что корреляцию удалось провести при исключении данных по нитробензолу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные препараты. М.: Медицина, 1993. Ч. 1 С. 564.
2. *Рубцов М.В., Байчиков А.Г.* Синтетические химико-фармацевтические препараты. М.: Медицина, 1971. С. 11–13.
3. *Иванов Ю.Я., Смирнова Н.М.* // Хим.-фарм. журн. 1995. Т. 29. № 11. С. 19.
4. *Senter P.D., Pearce W.E.* // J.Org.Chem. 1990. V. 55. № 9. P. 2975.
5. *Мельников Н.Н.* Химия и технология пестицидов. М.: Химия, 1974. 766 с.
6. *Nowak M.* Заявл. 30.10.96, опубл. 02.12.97. Aqueous Synthesis of Iodopropargyl Carbamate. Патент 5693849 (США). МКИ C07C 261/00.
7. *Valli V., Alper H.* // J.Org.Chem. 1995. V. 60. P. 257.
8. *Sanda F., Ogawa F.* // J. Adhesion Soc. of Japan. 1997. V. 33. № 5. P. 175.
9. *Arnold R., Nelson J., Verbanc J.* // Chem. Rev. 1957. V. 57. № 1. P. 47.
10. Обзорная информация. Методы синтеза изоцианатов, карбаматов и мочевины карбонилированием нитросоединений. М.: Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований, 1984. 16 с.
11. *Орлова А.А., Мантров С.Н.* // Тр. Всеросс. научно-техн. конф. "Успехи в специальной химии и химической технологии". М., 2005. С. 96.
12. *Deutschman A.J.* Preparation of N-Monosubstituted Carbamic Acid Esters. Патент 2677698 (США). Заявл. 01.08.50, опубл. 04.05.54.
13. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 519 с.
14. *Smith R.E., Davis W.R.* // Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 2345.
15. *Крейнгольд С.У., Антонов В.Н., Юталь Е.М.* // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. № 8. С. 1618.
16. *Dwivedi P.C., Banga A.K.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 1768.
17. *Мантров С.Н., Чимишкян А.Л.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 834.
18. *Мантров С.Н., Горбунова К.В., Чимишкян А.Л.* // Там же. 2003. Т. 77. № 12. С. 2165.
19. *Гуляев Н.Д., Леонова Т.В., Чимишкян А.Л.* // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. № 10. С. 2194.
20. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 359 с.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА И ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ОБРАЩЕННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМ

© 2007 г. Л. Я. Захарова, А. Р. Ибрагимова, Ф. Г. Валеева, Л. А. Кудрявцева

Российская академия наук, Казанский научный центр, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань

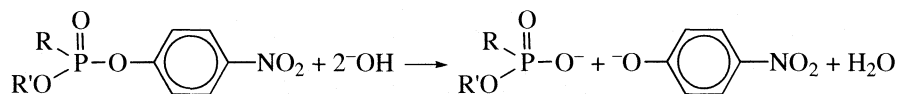
E-mail: lucia@iopc.knc.ru

Поступила в редакцию 20.12.2005 г.

Показано, что каталитический эффект обращенных мицеллярных систем в реакции щелочного гидролиза эфиров фосфоновой кислоты в значительной степени определяется структурой субстрата, поверхностно-активного вещества (ПАВ) и природой масляной фазы, но мало зависит от поверхностного потенциала агрегатов. Установлено, что микроэмульсии АОТ–бутанол–декан–вода, додецилсульфат натрия–бутанол–декан–вода и цетилтриметиламмоний бромид–бутанол–декан–вода обладают специфическим каталитическим действием, а не демонстрируют каталитические свойства, промежуточные между свойствами трехкомпонентных систем ПАВ–алкан–вода и ПАВ–алканол–вода.

Обращенные мицеллярные системы (мицеллы и микроэмульсии (МЭ) вода/масло) широко используются в качестве среды для проведения химических реакций [1, 2]. Как и другие супрамолекулярные каталитические ансамбли, они представляют собой промежуточное звено между гомогенными и гетерогенными катализаторами. В составе обращенных мицеллярных систем различают масляную (объемную) и водную микрообласти, разделенные монослоем поверхностно-активного вещества (ПАВ), что позволяет рассматривать их как микрогетерогенные растворы. Эта особенность обуславливает высокую сольубилизирующую способность МЭ в отношении веществ различной природы и обеспечивает возможность широкого варьирования концентраций реагентов и их микроокружения.

Ранее нами исследована кинетика гидролиза эфиров кислот тетракоординированного фосфора в системах на основе бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) и додецилсульфата натрия (ДСН) [3, 4]. Поскольку в системах ДСН–алканол–вода преимущественно наблюдается ускорение щелочного гидролиза эфиров кислот фосфора, а в системах АОТ–алкан–вода – замедление, нами исследован каталитический эффект обращенных мицелл и микроэмульсий в условиях перехода от трех- к четырехкомпонентным системам и варьирования мольного отношения  $\sigma = [\text{со-ПАВ}]/[\text{ПАВ}]$  для различных типов ПАВ и субстратов. При выборе структуры субстратов учитывали электрофильность атома фосфора и гидрофобность соединений, поэтому исследовали кинетику щелочного гидролиза трех фосфонатов:



в одинаковых условиях (концентрация щелочи, ПАВ и мольное отношение  $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}]$ ), обеспечивающих соизмеримую реакционную способность всех фосфонатов. Значения константы скорости второго порядка в воде  $k_{2,w} = 4.0, 3.0$  и  $0.155 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  для **1**, **2** и **3** соответственно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие препараты АОТ, ДСН, цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) (“Aldrich” и “Sigma”) использовали без дополнительной очистки; фосфонаты **1–3** синтезировали по методике [5]. Спирт и декан очищали согласно [6]. Для приго-

**Таблица 1.** Кинетические данные для реакции щелочного гидролиза фосфонатов 1–3 в трехкомпонентных обращенных мицеллярных системах на основе анионных ПАВ, 0.01 М NaOH, 0.25 М ПАВ,  $W = 13$ 

Система	$k_{\text{obs}} \times 10^3, \text{c}^{-1}$	$k_{\text{obs}}/k_w$	$k_{\text{obs}} \times 10^3, \text{c}^{-1}$	$k_{\text{obs}}/k_w$	$k_{\text{obs}} \times 10^3, \text{c}^{-1}$	$k_{\text{obs}}/k_w$
	Субстрат 1		Субстрат 2		Субстрат 3	
ДСН–бутанол–вода	0.634	0.016	8.75	0.30	3.11	2.0
АОТ–декан–вода	23	0.575	22.3	0.743	1.35	0.87
АОТ–бутанол–вода	135	4.4	121	4.0	8.3	5.4

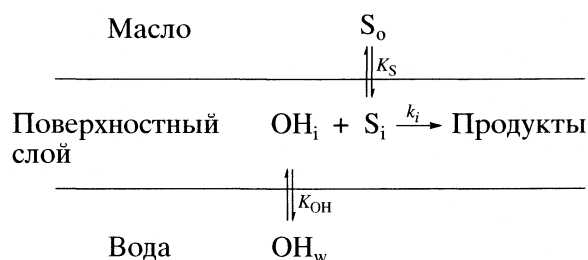
товления всех растворов использовали бидистиллированную воду. Обращенные мицеллярные системы готовили путем смешения всех компонентов с последующим встряхиванием до образования прозрачного раствора.

Кинетику гидролиза изучали спектрофотометрически на приборе Specord M-400 по изменению поглощения *n*-нитрофенолят-аниона при 400 нм. Наблюдаемые константы скорости ( $k_{\text{obs}}$ ) определяли из зависимости  $\ln(A_{\infty} - A) = -k_{\text{obs}}t + \text{const}$ , где  $A$  и  $A_{\infty}$  – оптическая плотность раствора в момент времени  $t$  и по окончании реакции. Для их расчета использовали метод взвешенных наименьших квадратов, в расчет принимали среднеарифметические значения трех измерений, различающиеся не более, чем на 5%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В обращенных микроэмульсиях реакционная способность соединений определяется наложением нескольких факторов: строением реагентов, их распределением между различными микрообластями и природой микроокружения. В воде в отсутствие ПАВ реакционная способность субстратов 1–3 во многом определяется влиянием заместителей у атома фосфора, т.е. его электрофильностью и изменяется в ряду:  $1 > 2 \gg 3$ . В МЭ решающим фактором, вероятно, является распределение реагентов и свойства микроокружения в зоне реакции. В общем случае кинетическая схема для бимолекулярной реакции между реагентами  $S$  (субстрат) и  $Nu$  (нуклеофил) в МЭ предполагает их распределение между всеми псевдофазами и вклад в наблюдаемую константу скорости реакций во всех микрообластях [7]. В случае щелочного гидролиза эфиров кислот фосфора предполагается более простая схема: распределение субстрата между масляной фазой и поверхностным слоем, а нуклеофила (гидроксид-иона) – между водным ядром и поверхностным слоем. Зона реакции ограничивается поверхностным слоем, и процесс характеризуется константой скорости  $k_i$  и константами распределения  $K_S$  и  $K_{OH}$  ин-

декссы “о”, “w”, “i” относятся к маслу, воде, межфазному слою):



Представленная на схеме локализация реагентов в поверхностном слое МЭ на основе АОТ и ДСН показана в работах [3, 4]. Кроме того, нами было установлено перемещение зоны реакции при изменении состава МЭ [3] и температуры [8], которое оказывало значительное влияние на реакционную способность соединений. Таким образом, при обсуждении скорости реакции в МЭ на первый план выдвигаются локализация реагентов и микроскопические свойства среды в зоне реакции.

Кинетические данные для трехкомпонентных систем представлены в табл. 1. В воде в отсутствие ПАВ реакционная способность субстратов изменяется в ряду:  $1 > 2 \gg 3$ . Примерно такая же тенденция соблюдается в системах АОТ – декан – вода и АОТ–бутанол–вода (табл. 1). В тройной системе ДСН–бутанол–вода в условиях эксперимента этот порядок нарушается: величина  $k_{\text{obs}}$  и каталитический эффект ( $k_{\text{obs}}/k_w$ , где  $k_w$  – константа скорости псевдопервого порядка в воде) изменяются только для фосфоната 3, а для субстратов 1 и 2 происходит замедление реакции. В то же время ранее показано [9], что в системе ДСН–гексанол–вода при 0.002 М NaOH наблюдается ускорение процесса для субстратов 1 и 2, и ряд активности эфиров кислот фосфора коррелирует с электронным и стерическим влиянием заместителей, как и в водных растворах: значение  $k_{\text{obs}}$  выше для субстрата 1.

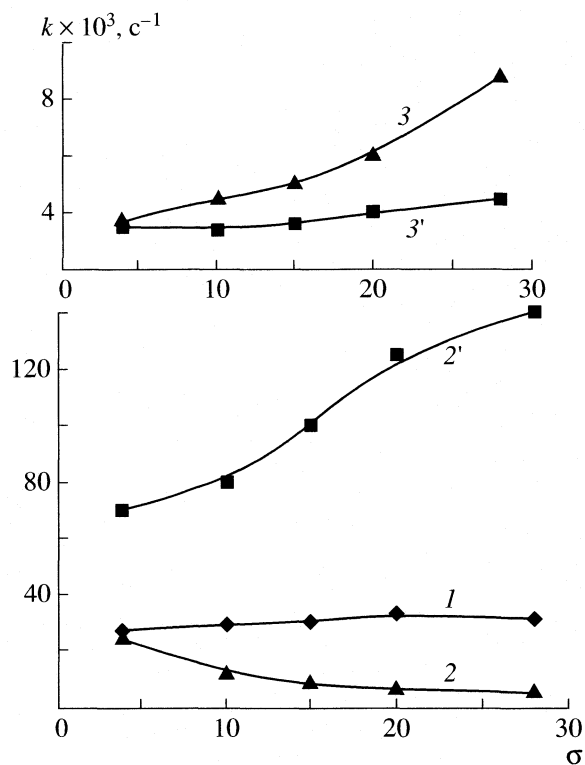
Можно сделать вывод, что инверсия порядка изменения реакционной способности субстратов 1 и 2 при переходе от системы ДСН–*n*-гексанол–

вода и АОТ–декан–вода к композиции ПАВ–*n*-бутанол–вода может быть связана с изменением локализации субстратов при гидрофобизации масляной фазы, т.е. переход от бутанола к гексанолу и далее к декану нивелирует различие в гидрофобности субстратов и приводит к их локализации в одной и той же микрообласти, так что определяющим фактором реакционной способности становится электрофильность реакционно-го центра.

Сравнение каталитической активности трехкомпонентных систем для субстрата **3** показывает, что их эффект возрастает в следующем ряду АОТ–декан–вода < ДСН–бутанол–вода < АОТ–бутанол–вода. Для субстратов **1** и **2** эта тенденция нарушается, как отмечено выше, вследствие изменения их локализации. Согласно данным табл. 1, и природа масляной фазы, и строение ПАВ оказывают влияние на каталитический эффект. При замене декана бутанолом (переход от системы АОТ–декан–вода к системе АОТ–бутанол–вода) наблюдается возрастание  $k_{\text{obs}}$  в ~6 раз для всех трех субстратов, причем отмечен переход от ингибирования реакции к катализу. Замена ДСН на АОТ (переход от системы ДСН–бутанол–вода к системе АОТ–бутанол–вода) приводит к возрастанию  $k_{\text{obs}}$  в 2.7 раз для **3**. В случае субстрата **2** значение  $k_{\text{obs}}$  увеличивается в 13.8 раза, а для **1** этот эффект достигает более двух порядков, что связано, вероятно, не столько с заменой ПАВ, сколько с изменением локализации реагентов.

На рисунке представлены кинетические данные для четырехкомпонентных МЭ ДСН–бутанол–декан–вода и АОТ–бутанол–декан–вода при различных значениях  $\sigma$ , характеризующих содержание бутанола в системах. Кинетика гидролиза фосфоната **1** незначительно зависит от состава масляной фазы. Реакционная способность субстратов **2** и **3** изменяется различным образом в зависимости от строения ПАВ. Для субстрата **3** в целом сохраняются тенденции, действующие в трехкомпонентных растворах: значение  $k_{\text{obs}}$  несколько выше в системе на основе АОТ во всем интервале значений  $\sigma$ , причем с увеличением доли бутанола наблюдается увеличение константы скорости. В микроэмульсиях на основе АОТ с увеличением значений  $\sigma$  значение  $k_{\text{obs}}$  приближается к величине константы скорости в системе АОТ–бутанол–вода.

Реакционная способность соединения **2** в четырехкомпонентных микроэмульсиях выше в композициях на основе ДСН, чем на основе АОТ. При переходе от трехкомпонентной системы ДСН–бутанол–вода к четырехкомпонентной композиции ДСН–бутанол–декан–вода наблюдаются качественные изменения реакционной способности фосфоната **2**. Добавки декана (30 об. %) приводят к резкому возрастанию наблюдаемой константы скоро-



Зависимости наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза фосфонатов **1** (**1**), **2** (**2**, **2'**) и **3** (**3**, **3'**) в четырехкомпонентных микроэмульсиях ПАВ–бутанол–декан–вода от мольного отношения  $\sigma = [\text{бутанол}]/[\text{ПАВ}]$ ; 0.01 М NaOH, 0.25 М ПАВ,  $W = 13$ ; ПАВ: **1**–**3** – АОТ, **2'**, **3'** – ДСН.

сти щелочного гидролиза **2** по сравнению с трехкомпонентной системой (от 0.008 до ~0.06  $\text{c}^{-1}$ ), причем с увеличением доли спирта величина  $k_{\text{obs}}$  возрастает. Следовательно, для фосфоната **2** в четырехкомпонентной микроэмульсии на основе ДСН меняются распределение реагентов и соотношение факторов, определяющих каталитический эффект по сравнению с трехкомпонентной системой.

Аналогичные рассуждения справедливы и для кинетического поведения субстрата **2** в микроэмульсии на основе АОТ. При большом содержании декана (90 об. %) наблюдаемая константа скорости реакции близка к ее значению в системе АОТ–декан–вода, однако с увеличением доли спирта в масляной фазе происходит снижение  $k_{\text{obs}}$ , и при максимальном значении  $\sigma$ , соответствующем 70 об. % бутанола в масляной фазе  $k_{\text{obs}} = 0.005 \text{c}^{-1}$ , т.е. гораздо ниже, чем в системе АОТ–бутанол–вода ( $k_{\text{obs}} = 0.121 \text{c}^{-1}$ ).

Нами измерен поверхностный потенциал обращенных микроэмульсий на основе АОТ и ДСН. С этой целью исследовали кислотно-основные свойства *n*-нитрофенола в этих системах при раз-

**Таблица 2.** Результаты расчета поверхностного потенциала обращенных мицеллярных систем на основе ДСН и АОТ

<i>W</i>	$\sigma$	$pK_{a, \text{obs}}$	$pK_{a, 0}$	$-\Psi$ , мВ
ДСН–бутанол–декан–вода				
13	4	9.03	8.68	21
13	15	8.56	8.4	9
13	27	8.54	8.41	7.8
АОТ–бутанол–вода				
20	–	9.31	8.68	38
АОТ–бутанол–декан–вода				
20	0.5	9.1	8.68	25
13	4	8.93	8.68	14.9
13	15	8.5	8.41	5.2
13	26	8.5	8.41	5.2

**Таблица 3.** Кинетические данные для реакции щелочного гидролиза фосфонатов **1–3** в обращенных мицеллярных системах на основе ЦТАБ,  $W = 13$ 

Субстрат	[ПАВ], М	$\sigma$	$k \times 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$k_{\text{obs}}/k_w$
ЦТАБ–бутанол–вода				
<b>1</b>	0.25	–	0.44	0.05
<b>2</b>	0.25	–	0.25	0.04
<b>3*</b>	0.25	–	23.1	14.9
ЦТАБ–бутанол–декан–вода				
<b>1</b>	0.24	4	1.57	0.20
<b>1</b>	0.24	10	3.09	0.39
<b>1</b>	0.24	27	77.3	9.7
<b>2</b>	0.24	4	0.038	0.006
<b>2</b>	0.24	10	0.13	0.02
<b>2</b>	0.24	27	2.87	0.48
<b>3*</b>	0.24	10	9.45	6.1
<b>3*</b>	0.24	27	18.8	12.1

\* В систему добавляли 0.01 М NaOH, в остальных случаях – 0.002 М NaOH.

личных значениях pH и рассчитывали величину  $pK_a$  по уравнению Хендерсона–Хессельбаха:

$$pK_{a, \text{obs}} = \text{pH} + \lg [n\text{-нитрофенол}]/[n\text{-нитрофенолят}]. \quad (1)$$

Расчет потенциала проводили по формуле:

$$pK_{a, \text{obs}} = pK_{a, 0} - F\Psi/2.303RT, \quad (2)$$

где  $pK_{a, 0}$  – неэлектростатическая составляющая сдвига  $pK_a$ ,  $F = 96486$  С/моль – константа Фарадея,  $R = 8.314$  Дж/(К моль) – газовая постоянная.

Анализ данных табл. 2 позволяет сделать два основных вывода. Во-первых, в МЭ на основе ДСН поверхностный потенциал несколько выше, чем в системах на основе АОТ. Это может быть связано не только с природой головной группы ПАВ, но и с природой поверхностного слоя в целом. Конусообразная геометрия молекулы АОТ предполагает большее расстояние между головными группами и создает возможность для проникновения молекул углеводов масляной фазы и со-ПАВ в межфазную зону, что приводит к снижению поверхностного потенциала. В случае линейного ПАВ ДСН геометрический фактор диктует плотную упаковку молекул, предполагающую более высокий поверхностный потенциал. Во-вторых, при переходе от трех- к четырехкомпонентным растворам и с увеличением содержания спирта (параметр  $\sigma$ ) происходит довольно резкое падение потенциала. Этот эффект обусловлен, вероятно, увеличением расстояния между заряженными головными группами за счет внедрения молекул со-ПАВ. Следует отметить отсутствие явно выраженной корреляции между изменением поверхностного потенциала и константы гидролиза фосфонатов: уменьшение потенциала с ростом величины  $\sigma$  в одних случаях приводит к росту реакционной способности, а в других – к снижению.

Полученные результаты (табл. 2) представляют самостоятельный интерес, поскольку характеризуют свойства обращенных агрегатов и динамику их изменения при переходе от тройных обращенных мицелл к микроэмульсиям вода/масло. Подобная информация пока мало доступна в литературе. Кроме того, эти данные важны при использовании обращенных систем в качестве нанореакторов.

Для сравнения нами изучены трех- и четырехкомпонентные каталитические системы на основе катионного ПАВ–ЦТАБ (табл. 3). Для субстратов **1** и **2** наблюдается замедление щелочного гидролиза в системе ЦТАБ–бутанол–вода в 20 и 25 раз соответственно, а для фосфоната **3** – ускорение реакции. Как показано в работе [3], причиной этого, вероятно, является перемещение зоны реакции при изменении концентрации щелочи: ки-

нетика гидролиза менее реакционноспособного субстрата **3** исследована при более высоких рН.

В четырехкомпонентных МЭ на основе ЦТАБ наблюдается значительное влияние состава дисперсионной среды (соотношение бутанол/декан) на каталитический эффект. Для всех субстратов отмечено возрастание константы скорости с увеличением доли бутанола. В случае фосфоната **1** происходит переход от ингибирования реакции к катализу при  $\sigma = 27$ . В отличие от прямых мицелл в обращенных системах поверхностный потенциал не оказывает решающего влияния на знак каталитического эффекта в ион-молекулярных реакциях. Переход ингибирование/катализ обусловливается не столько инвертированием потенциала межфазной поверхности, сколько природой микроокружения реагентов, которая определяется строением ПАВ и составом масляной фазы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32952).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwuger M.J., Stickdorn K., Schomacker R. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 849.
2. Structure and Reactivity in Reverse Micelles / Ed. by M.P. Pileni. Amsterdam: Elsevier, 1989.
3. Zakharova L.Ya., Valeeva F.G., Kudryavtseva L.A., Zhiltsova E.P. // Mendeleev Commun. 1999. V. 9. P. 125.
4. Zakharova L.Ya., Valeeva F.G., Shagidullina R.A., Kudryavtseva L.A. // Ibid. 2000. V. 10. P. 159.
5. Toy D.F., Rattenbury K.H. // US Patent № 2922810 (1960).
6. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. 751 с.
7. Garsia-Rio L., Leis J.R., Pena M.E., Iglesias E.J. // Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3437.
8. Захарова Л.Я., Валеева Ф.Г., Кудрявцева Л.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. С. 2266.
9. Захарова Л.Я., Валеева Ф.Г., Шагидуллина Р.А., Кудрявцева Л.А. // Там же. 2000. С. 1366.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**

УДК 532.13

**РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ МЕТАНОЛ + *n*-ГЕПТАН В ОБЛАСТИ  
МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ *n*-ГЕПТАНА**

© 2007 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 16.12.2005 г.

При 298.15 К измерена молярная теплоемкость  $C_p$  системы метанол–*n*-гептан в области малых концентраций *n*-гептана. По данным молярной теплоемкости растворов метанола с *n*-гептаном при 298.15 К рассчитана динамическая вязкость  $\eta$  этой системы с использованием теории Флори и теории свободного объема с учетом молекулярной ассоциации. На основании как экспериментальных, так и расчетных данных сделан вывод об аномальном поведении вязкости для системы метанол–*n*-гептан.

В системах типа ассоциированный компонент – инертный растворитель (алкан-1-ол + *n*-алкан) наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности величин логарифмов ( $\Delta \ln \eta$ ) вязкости, что обычно связывают с разрушением ассоциатов алканола при добавлении *n*-алкана. Однако в работах [1, 2] обнаружен необычный эффект увеличения вязкости при добавлении *n*-гептана в метанол в области малых концентраций *n*-гептана (положительные величины  $\Delta \ln \eta$ ). Такой эффект был обнаружен нами и для систем метанола с *n*-октаном [3]. Хотя определенное теоретическое обоснование такому поведению вязкости для системы метанол + *n*-гептан было получено на основе результатов молекулярно-динамического моделирования [4], вопрос о том, почему указанные аномалии наблюдаются только для смесей *n*-алканов с метанолом и отсутствуют для смесей с этанолом и высшими спиртами оставался открытым [3].

В работе [5] нами впервые была исследована возможность установления взаимосвязи теплоемкости и вязкости неэлектролитных систем на примере растворов алкан-1-ол + *n*-алкан. Был предложен метод расчета вязкости на основе теории свободного объема [6, 7], позволяющий прогнозировать вязкость систем алкан-1-ол + *n*-алкан, исходя из данных по теплоемкости этих систем. Проведенные расчеты вязкости показали хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных [5]. На наш взгляд, представляет несомненный интерес возможность применения предложенного метода в условиях аномального поведения вязкости.

Цель настоящей работы – установить, способен ли метод расчета вязкости с использованием данных о теплоемкости воспроизводить экспериментальную зависимость вязкости неэлектролит-

ных систем в условиях аномального поведения вязкости растворов неэлектролитов.

С учетом малых отклонений вязкости от нормального поведения необходимы прецизионные измерения вязкости и теплоемкости. Вязкость системы метанол–*n*-гептан была изучена нами ранее [2]. В данной работе была измерена молярная теплоемкость  $C_p$  системы метанол – *n*-гептан при 298.15 К и в области малых концентраций *n*-гептана. Особенности эксперимента описаны в [5]. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Расчет вязкости с использованием данных о теплоемкости систем алкан-1-ол–*n*-алкан нами был более подробно изложен в работе [5]. Расчет включает три основных этапа.

1. Расчет коэффициента объемного расширения раствора  $\alpha$  (полный вывод формулы в работе [5]):

$$\alpha = \frac{x_A \alpha_A V_A}{V} + \frac{x_B \alpha_B V_B}{V} + \left( \frac{1}{V^*} \right) \left( \frac{\Delta V^\circ}{\Delta H^\circ} \right) C_p^E, \quad (1)$$

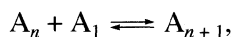
где  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$ ,  $V_A$  и  $V_B$  – коэффициенты объемного расширения, молярный объем метанола и *n*-геп-

**Таблица 1.** Молярная ( $C_p$ ) и избыточная молярная ( $C_p^E$ ) (Дж/(моль К)) теплоемкости системы метанол–*n*-гептан при 298.15 К ( $x_A$  – мол. доли метанола)

$x_A$	$C_p$	$C_p^E$
0.0000	272.3	0
0.9241	96.08	1.266
0.9474	91.22	0.879
0.9765	85.06	0.309
1.0000	80.24	0

тана соответственно;  $V$  – молярный объем раствора;  $V^*$  – занятый молярный объем раствора;  $C_p^E$  – избыточная молярная теплоемкость раствора.

Для вычисления занятого объема раствора  $V^*$  нами использована модель непрерывной ассоциации Кретчмера–Вибе [8]. Согласно этой модели [8], молекулы спиртов образуют цепочки ассоциатов любой длины ( $n \rightarrow \infty$ ):



причем константа ассоциации удовлетворяет соотношению:  $K_n = [(n + 1/n)K]$ . Поскольку занятый объем по своему физическому смыслу величина аддитивная, то для бинарной смеси с учетом ассоциации метанола имеем

$$V^* = (V_{A_1}^* + \Delta V^\circ K \phi_{A_1})x_A + V_B^*x_B, \quad (2)$$

где  $V_{A_1}^*$  – молярный объем, относящийся к гипотетической жидкости, состоящей из мономеров;  $\phi_{A_1}$  – объемная доля мономеров в смеси, определяемая по соотношению:

$$\phi_{A_1} = (2K\phi_A + 1 - (4K\phi_A + 1)^{1/2})/2K^2\phi_A. \quad (3)$$

Стандартная энтальпия ассоциации  $\Delta H^\circ$  для алкан-1-олов принята равной  $-25.1$  кДж/моль, а изменение объема в реакции ассоциации  $\Delta V^\circ = -5.6$  см<sup>3</sup>/моль [8]. Величины  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$ ,  $V_{A_1}^*$  взяты из работ [8, 9] и вместе с другими свойствами компонентов приведены в табл. 2.

2. Вычисление приведенного объема раствора и компонентов по теории Флори [10]:

$$\tilde{V} = (1 + (\alpha T/3(1 + \alpha T)))^3. \quad (4)$$

3. Расчет отклонения от аддитивности величины логарифма динамической вязкости по теории свободного объема:

$$\Delta \ln \eta = \frac{1}{(\tilde{V} - 1)} - \frac{x_A}{(\tilde{V}_A - 1)} - \frac{x_B}{(\tilde{V}_B - 1)}. \quad (5)$$

Здесь  $\Delta \ln \eta = \ln \eta - x_A \ln \eta_A - x_B \ln \eta_B$ ;  $\eta_A$  и  $\eta_B$  – динамическая вязкость компонентов А и В соответственно [2].

В соответствии с изложенной процедурой нами были проведены расчеты вязкости системы метанол–*n*-гептан при 298.15 К в области малых концентраций *n*-гептана. Результаты расчета (табл. 3) подтвердили (конечно, в качественном плане) существование аномалии в системе. Предыдущие расчеты показали, что в системах, где не существует аномалий, теория также их не обнару-

**Таблица 2.** Свойства и параметры метанола и *n*-гептана при 298.15 К [2, 8, 9]

Компонент	$\eta \times 10^3$ , Н с/м <sup>2</sup>	$\alpha \times 10^4$ , К <sup>-1</sup>	$V$ , см <sup>3</sup> /моль	$V_{A_1}^*$	$V^*$ , см <sup>3</sup> /моль
Метанол	0.5530	12.50	40.73	37.57	32.10
<i>n</i> -Гептан	0.4000	12.47	147.5	–	113.7

**Таблица 3.** Экспериментальные ( $\Delta \ln \eta_{\text{эксп}}$ ) [2] и расчетные ( $\Delta \ln \eta_{\text{расч}}$ ) отклонения от аддитивности величин логарифмов динамической вязкости системы метанол–*n*-гептан, а также экспериментальная и расчетная вязкость этой системы при 298.15 К

$x_A$	$\Delta \ln \eta_{\text{эксп}}$	$\Delta \ln \eta_{\text{расч}}$	$\eta_{\text{эксп}} \times 10^3$ , Н с/м <sup>2</sup>	$\eta_{\text{расч}} \times 10^3$ , Н с/м <sup>2</sup>
0.9241	0.017	0.005	0.5429	0.5490
0.9474	0.015	0.005	0.5465	0.5520
0.9765	0.007	0.004	0.5530	0.5510

живает [5]. Это позволяет сделать вывод о том, что предложенный ранее метод расчета вязкости неэлектролитных систем адекватно предсказывает поведение динамической вязкости растворов неэлектролитов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orge B., Iglesias M., Rodriquez A. et al. // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 133. P. 213.
2. Лукьянчикова И.А., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. Вязкость бинарных растворов на основе спиртов, углеводородов и их галогензамещенных // М., 1997. – Деп. в ВИНТИ 10.07.97. № 2343-В97.
3. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 1588.
4. Ивлев Д.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 74.
5. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Лукьянчикова И.А. и др. // Там же. 2001. Т. 75. № 5. С. 870.
6. Doolittle A.K., Doolittle D.B. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 901.
7. Cohen M.H., Turnbull D. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
8. Funke H., Wetzel M., Heintz A. // Pure & Appl. Chem. 1989. V. 61. № 8. P. 1429.
9. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
10. Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 17. P. 3507.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.2

СПОСОБ УЧЕТА “ЭФФЕКТА КРИСТАЛЛА”  
В ЯКР НА ПРИМЕРЕ  $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$

© 2007 г. Г. К. Семин, А. М. Раевский, С. И. Кузнецов, Е. В. Брюхова

Российская академия наук,  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва  
E-mail: semin@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 21.12.2005 г.

Показано, что между частотами ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  при 77 К и обратными временами спин-решеточной релаксации в  $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$  существует взаимосвязь, описываемая уравнением гиперболы в общем виде. Выявлены возможности разделения “эффекта кристалла” на вклады дальнего и ближнего окружения и экстраполяции частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  для С–Сл-связей к ее значению в газе.

Проблема “эффекта кристалла” – одна из насущных проблем спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), особенно в его химических приложениях. Дело в том, что наблюдаемая частота ЯКР в твердом теле (кристалле)  $\nu(\text{т.т.})$  может быть разделена на три части [1–3]:

$$\nu_{\text{т.т.}} = \nu_{\text{г.ф.}} + \Delta\nu_{\text{д.п.}} + \Delta\tilde{\nu}_{\text{б.п.}} = \nu_{\text{г.ф.}} + \Delta\nu_{\text{крист.}}, \quad (1)$$

причем  $|\nu_{\text{г.ф.}}| \gg |\Delta\nu_{\text{д.п.}}| > |\Delta\tilde{\nu}_{\text{б.п.}}|$ . Здесь  $\nu_{\text{г.ф.}}$  – частота ЯКР, определяемая в газовой фазе;  $\Delta\nu_{\text{д.п.}}$  – вклад дальних порядков окружения резонансного атома в кристалле;  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{б.п.}}$  – переменный вклад ближнего окружения, обусловленный кристаллографической неэквивалентностью химически эквивалентных атомов;  $\Delta\nu_{\text{крист.}} = (\Delta\nu_{\text{д.п.}} + \Delta\tilde{\nu}_{\text{б.п.}})$  – вклад поля кристалла в величину  $\nu_{\text{т.т.}}$ .

В работах [1–6] было показано, что кристаллографические расщепления в спектрах ЯКР низкосимметричных молекулярных кристаллов с вандер-ваальсовыми межмолекулярными взаимодействиями имеют чисто электростатическую природу. При этом для галогеналкилов получено [2] следующее оценочное соотношение между константами квадрупольного взаимодействия в твердом теле и газовой фазе:

$$e^2Qq_{zz}(\text{т.т.}) = [-3.13 + 0.99e^2Qq_{zz}(\text{г.ф.})] \pm 1.0 \text{ МГц}, \quad (2)$$

где  $e^2Qq_{zz}$  – константа квадрупольного взаимодействия (ККВ),  $eQ$  – квадрупольный момент атомного ядра,  $eq_{zz}$  – градиент напряженности электрического поля (ГЭП) в месте расположения атомного ядра.

Как известно [1], частота ЯКР изотопа  $^{35}\text{Cl}$  (спин ядра  $I = 3/2$ ) может быть выражена следующим образом:

$$\nu = \frac{e^2Qq_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\eta$  – параметр асимметрии ГЭП. При малых значениях  $\eta$ , что характерно для галогеналкилов,

$$\nu \approx e^2Qq_{zz}/2 \text{ или } e^2Qq_{zz} \approx 2\nu. \quad (4)$$

Так как величина  $eQ$  – ядерная константа, то все изменения  $\nu$  и  $e^2Qq_{zz}$  определяются изменениями ГЭП ( $q_{zz}$ ).

Другой достаточно удачной попыткой оценки “эффекта кристалла” было использование спектров ЯКР примесей малой концентрации в единой кристаллической матрице с учетом объемных поправок [7, 8]. Вместе с тем по аналогии с работами [9–11] можно попытаться найти уравнение связи между  $e^2Qq_{zz}$  и скоростью квадрупольной спин-решеточной релаксации  $W = T_1^{-1}$ , где  $T_1$  – время квадрупольной спин-решеточной релаксации, поскольку считается, что  $T_1 \sim (e^2Qq_{zz})^{-2}$  [12]. Такого рода попытки делались и ранее [13, 14], но недостаточная точность измерений не позволила довести эти работы до логического конца.

Действительно, если частота ЯКР ( $\nu$ ) и скорость квадрупольной спин-решеточной релаксации ( $W$ ) – функции напряженности электрического поля  $E_z$ , то разложение  $\nu(E_z)$  и  $W(E_z)$  в ряд по степеням  $E_z$  при ограничении квадратичным членом дает

$$e^2Qq_{zz} = e^2Qq_{zz_0} + b_1E_z + b_2E_z^2 + \dots, \quad (5a)$$

$$W = W_0 + c_1E_z + c_2E_z^2 + \dots \quad (5b)$$

**Таблица 1.** Спектральные параметры ЯКР  $^{35}\text{Cl}$   $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$  при 77 К

№	$\nu$ , МГц	$e^2Qq_{zz}$ , МГц	$T_1$ , мс	$W$ , $\text{с}^{-1}$	$\delta$	$\delta\tilde{\nu}_{\text{б.п.}}$ , МГц	$f_w(\nu)$	$ \Delta W_{\text{л}} $ , %	$ \Delta W_{\text{нл}} $ , %
1	40.054	80.108	105.45	9.4832	–	0.620	0.3491	25.88	74.12
2	40.054	80.108	105.45	9.4832	–	0.620	0.3491	25.88	74.12
3	39.844	79.688	149.01	6.7110	+	0.410	0.7348	42.36	57.64
4	39.774	79.548	110.01	9.0901	–	0.340	0.2806	21.91	78.09
5	39.639	79.278	110.91	9.0163	–	0.205	0.2044	16.97	83.03
6	39.605	79.210	110.97	9.0114	–	0.171	0.1778	15.10	84.90
7	39.150	78.300	144.93	6.8999	–	–0.284	–0.2539	20.25	79.75
8	39.010	78.020	129.36	7.7304	+	–0.424	–0.6856	40.67	59.33
9	38.955	77.910	132.99	7.5194	+	–0.479	–0.5750	36.51	63.49

Исключая из рассмотрения  $E_z$ , получаем

$$a_1(e^2Qq_{zz})^2 + a_2e^2Qq_{zz}W + a_3W^2 + a_4e^2Qq_{zz} + a_5W + a_6 = 0, \quad (6)$$

где  $a_i$  – линейные комбинации  $b_i$  (5а) и  $c_i$  (5б). Уравнение (6) представляет собой уравнение кривой второго порядка в общем виде. Если уравнение (6) справедливо, то можно попытаться найти ответ на следующие вопросы:

- можно ли использовать уравнение (6) для экстраполяции к газовой фазе,
- можно ли с помощью уравнения (6) разделить вклады в уравнении (1),
- каков конкретный вид зависимости  $W(e^2Qq_{zz})$ .

Для проверки реальности выполнения уравнения (6) необходимо было подобрать такое соединение, в котором все ЯКР-резонансные атомы были бы, с одной стороны, химически эквивалентны, а с другой – кристаллографически неэквивалентны. Достаточно очевидно, что число кристаллографически неэквивалентных резонансных атомов должно быть, по крайней мере, не менее шести. Соединение  $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$  вполне удовлетворяет этому условию по атомам хлора в С–Cl-связях, в связи с чем оно и было выбрано в качестве объекта для исследования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения проводили при 77 К на поликристаллическом образце  $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$  на спектрометре-релаксметре ЯКР ИСШ-2-13 производства СКБ ИРЭ АН СССР с использованием методики, описанной в работах [15–17]. Частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  измеряли с точностью 1–5 кГц. Точность измерения времен спин-решеточной релаксации была не лучше 0.035 мс.

Результаты измерений представлены в табл. 1. В первом столбце даны условные номера наблюдавшихся линий ЯКР  $^{35}\text{Cl}$   $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$ , спектр ЯКР

$^{35}\text{Cl}$  которого был ранее неизвестен. Во втором столбце приведены экспериментально измеренные значения  $\nu(^{35}\text{Cl})$ , а в третьем – отвечающие им значения  $e^2Qq_{zz}$ . В четвертом столбце даны экспериментально измеренные значения  $T_1$ , а в пятом – соответствующие им значения  $W$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

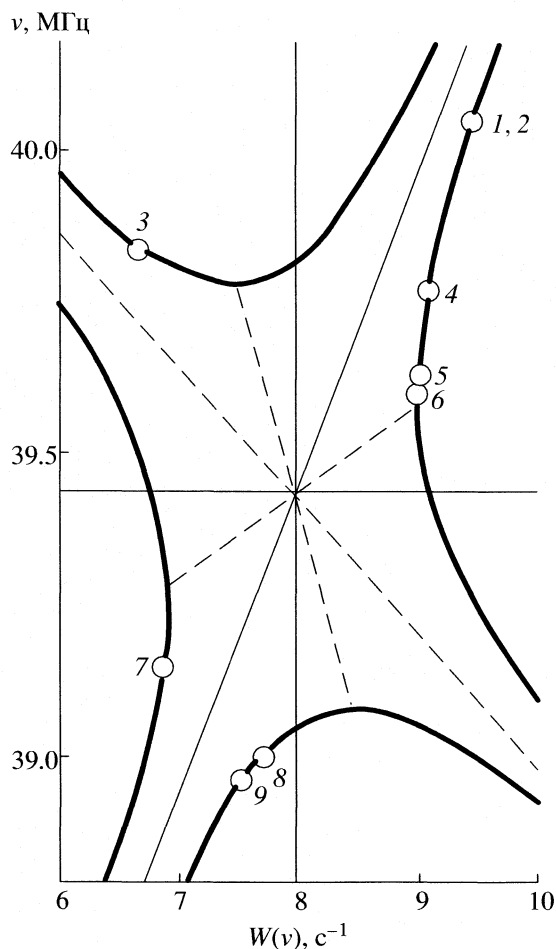
Из спектра ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ , приведенного в табл. 1, следует, что молекула  $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$  занимает в кристалле общее положение, т.е. все девять атомов хлора, участвующих в связях С–Cl и формально являющихся химически эквивалентными, кристаллографически неэквивалентны, так что спектр ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  без учета  $\nu(\text{Si–Cl})$  должен состоять из девяти линий. Наблюдаемый при 77 К спектр состоит из восьми линий, одна из которых имеет удвоенную интенсивность (№ 1, 2).

При подстановке экспериментальных значений  $\nu$  и  $W$  (табл. 1) в уравнение (6) оказалось возможным определить конкретный вид уравнения связи  $W(\nu)$ :

$$\frac{[(\nu - \nu_0) - k(W - W_0)]^2}{\Delta_\nu^2} - \frac{(W - W_0)^2}{\Delta_W^2} = \delta. \quad (7)$$

Уравнение (7) представляет собой уравнение гиперболы, смещенной относительно начала координат  $(\nu_0, W_0)$  и повернутой относительно осей координат ( $k$  – тангенс угла наклона осей гиперболы относительно осей  $\nu$  и  $W$ );  $\Delta_\nu$  и  $\Delta_W$  – параметры канонического уравнения гиперболы;  $\delta = \pm 1$  (см. знак  $\delta$  в табл. 1). Высокие статистические характеристики этого уравнения ( $\nu \pm 0.007$  МГц и  $W \pm \pm 0.02$   $\text{с}^{-1}$ ) при коэффициентах корреляции между вычисленными и экспериментальными значениями величин  $r_\nu = 0.9997$  и  $r_W = 0.9997$  указывают на то, что допущение (5) разумно и достаточно.

Параметры уравнения (7):  $\nu_0 = 39.4337$  МГц,  $W_0 = 7.98243$   $\text{с}^{-1}$ ,  $k = 0.1461$ ,  $\Delta_\nu = 0.3757$  МГц,  $\Delta_W = 1.02676$   $\text{с}^{-1}$ ,  $\Delta_\nu/\Delta_W = 0.3659$  (см. рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  ( $\nu$ ) от скорости квадрупольной спин-решеточной релаксации ( $W$ ) согласно уравнению (7) для  $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$ . Номера точек см. табл. 1.

Здесь  $\nu_0$  – частота ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  атомов хлора, расположенных в кристалле так, что их различия за счет ближнего окружения отсутствуют, т.е. эти атомы расположены в некоей гипотетической “унифицированной” кристаллической решетке:

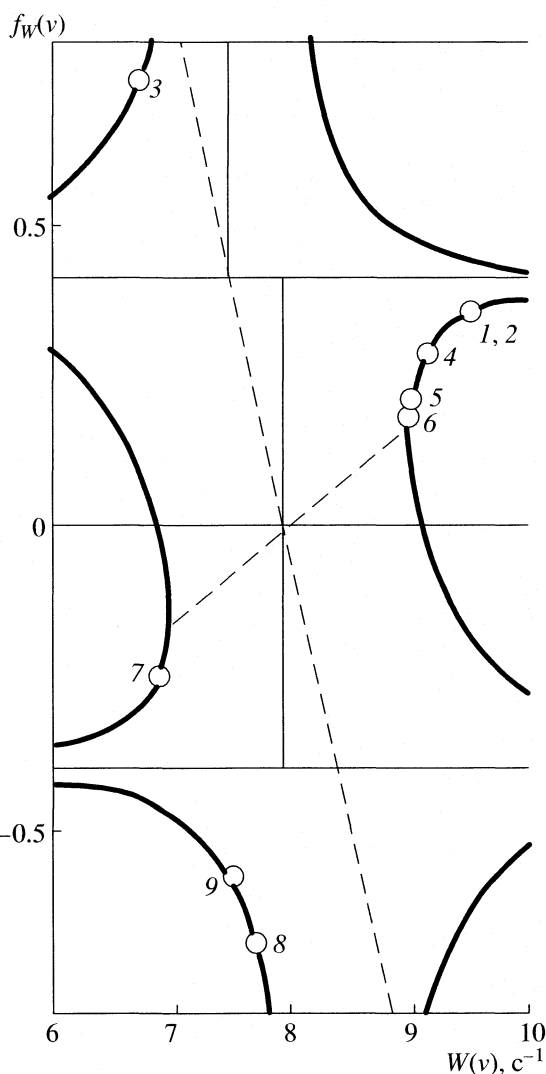
$$\begin{aligned} \nu_0 &= \nu_0(\text{т.т.}) = \nu_0(\text{г.ф.}) + \Delta\nu(\text{д.п.}) = \\ &= 39.4337 \text{ МГц}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$e^2Qq_{zz_0}(\text{т.т.}) = 78.8674 \text{ МГц.}$$

Преобразуя уравнение (7) к виду

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0(\text{т.т.}) + k(W - W_0) \pm \\ &\pm \frac{\Delta\nu}{\Delta W} [(W - W_0)^2 + \Delta W^2 \delta]^{1/2}, \end{aligned} \quad (9)$$

можно показать, что в случае  $W \rightarrow 0$  ( $T \rightarrow \infty$ ), отвечающем частоте ЯКР изолированной молекулы  $\nu_{\text{изол}}$  при 77 К, т.е. молекулы, находящейся в



**Рис. 2.** Зависимость отношения линейного и нелинейного вкладов  $[f_W(\nu)]$  в скорость квадрупольной спин-решеточной релаксации от суммарной скорости спин-решеточной релаксации ( $W$ ) для  $(\text{Cl}_3\text{C})_3\text{SiCl}$ . Номера точек см. табл. 1.

очень разреженном газе, согласно уравнению (9), имеем

$$\nu_{\text{изол}} = \nu_0(\text{г.ф.}) = 41.188 \pm 0.024 \text{ МГц}, \quad (10)$$

$$e^2Qq_{zz_0}(\text{г.ф.}) = 82.376 \pm 0.048 \text{ МГц.}$$

Отсюда разность

$$\begin{aligned} \nu_0(\text{т.т.}) - \nu_0(\text{г.ф.}) &= \Delta\nu(\text{д.п.}) = -1.7543 \text{ МГц}, \\ [\Delta e^2Qq_{zz}(\text{д.п.}) &= -3.509 \text{ МГц}] \end{aligned} \quad (11)$$

$$\text{и } \Delta\tilde{\nu}_{\text{б.п.}} = \nu(\text{т.т.}) - [\nu_0(\text{г.ф.}) + \nu(\text{д.п.})]. \quad (12)$$

Значения  $\Delta\tilde{\nu}_{\text{б.п.}}$  также представлены в табл. 1. Интересно отметить, что оценка  $e^2Qq_{zz_0}(\text{г.ф.})$  по уравнению (2) дает величину, которая отличается

Таблица 2. Координаты экстремумов уравнения (7)

Экстремум	$\delta$	Условие	$\nu_{\text{ext}}$	$W_{\text{ext}}$	$f_W$	$ \Delta W_{\text{л}} , \%$	$ \Delta W_{\text{нл}} , \%$
I	+1	$dv/dW = 0$	39.7781	7.5353	$\infty$	100	0
			39.0893	8.4296	$-\infty$	100	0
II	-1	$dW/d\nu = 0$	39.5837	9.0092	0.15942	13.75	86.25
			39.2837	6.9557	-0.15942	13.75	86.25
III	-1		39.4337	9.1023	0	0	100
			39.4337	6.8625	0	0	100

от (10) на ~0.5%, что близко к ошибкам определения ККВ в газовой фазе.

Уравнение (7) также можно записать иначе

$$W = W_0 + \frac{k\Delta_W^2(\nu - \nu_0(\text{т.т.}))}{(k^2\Delta_W^2 - \Delta_\nu^2)} \pm \frac{\Delta_\nu\Delta_W}{(k^2\Delta_W^2 - \Delta_\nu^2)} [(v - \nu_0(\text{т.т.}))^2 + (k^2\Delta_W^2 - \Delta_\nu^2)\delta]^{1/2} = W_0 + \Delta W_{\text{нл}}(f_W(\nu) \pm 1), \quad (13)$$

где  $W_0 = 7.98243 \text{ с}^{-1}$  ( $T_1 = 125.275 \text{ мс}$ );  $\Delta W_{\text{л}} = k\Delta_W^2(\nu - \nu_0(\text{т.т.})) / (k^2\Delta_W^2 - \Delta_\nu^2)$  – линейный по ГЭП вклад в скорость спин-решеточной релаксации;  $\Delta W_{\text{нл}} = \frac{\Delta_\nu\Delta_W}{(k^2\Delta_W^2 - \Delta_\nu^2)} [(v - \nu_0(\text{т.т.}))^2 + (k^2\Delta_W^2 - \Delta_\nu^2)\delta]^{1/2}$  – нелинейный по ГЭП вклад в скорость спин-решеточной релаксации и

$$f_W(\nu) = \frac{k\Delta_W(\nu - \nu_0(\text{т.т.}))}{\Delta_\nu [(v - \nu_0(\text{т.т.}))^2 + (k^2\Delta_W^2 - \Delta_\nu^2)\delta]^{1/2}} = \frac{\Delta W_{\text{л}}}{\Delta W_{\text{нл}}} = \frac{0.39929(\nu - 39.4337)}{[(\nu - 39.4337)^2 - 0.11864\delta]^{1/2}} \quad (14)$$

Численные значения величин  $f_W(\nu)$ ,  $|\Delta W_{\text{л}}|$  и  $|\Delta W_{\text{нл}}|$  приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что в реальной ситуации всегда  $|\Delta W_{\text{л}}| < |\Delta W_{\text{нл}}|$ . Однако из зависимости  $W[f_W(\nu)]$ , приведенной на рис. 2, видно, что по крайней мере теоретически это не всегда так.

В табл. 2 приведены координаты экстремумов гиперболы (7). Для случая I ( $\delta = +1$ ) вклад нелинейной части скорости спин-решеточной релаксации равен нулю, тогда как для случая II ( $\delta = -1$ ) он существенно превышает линейный, т.е.  $|\Delta W_{\text{нл}}| > |\Delta W_{\text{л}}|$ . Однако существует особая точка III (см. табл. 2) ( $\delta = -1$ ) при  $\nu = \nu_0(\text{т.т.}) = 39.4337 \text{ МГц}$ . В этом случае равен нулю линейный вклад в скорость спин-решеточной релаксации.

Таким образом, уравнение связи между частотой ЯКР <sup>35</sup>Cl и скоростью спин-решеточной релаксации реализуется в качестве уравнения гиперболы в общем виде, если кристаллографически неэквивалент-

ные атомы хлора химически эквивалентны. Уравнение связи  $W(\nu)$  может быть использовано для разделения вкладов дальнего и ближнего окружения резонансного атома как в частоту, так и в скорость спин-решеточной релаксации. Величина скорости спин-решеточной релаксации складывается из линейного и нелинейного по частоте ЯКР вкладов. Уравнение связи  $W(\nu)$  может быть использовано для экстраполяции к значению ККВ в газовой фазе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. // Применение ЯКР в химии. Л.: Химия, 1972. С. 26–39.
2. Семин Г.К., Саатсазов В.В., Бабушкина Т.А., Хоцянова Т.Л. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2451.
3. Бабушкина Т.А., Робас В.И., Семин Г.К. // Сб. Радиоспектроскопия твердого тела. М.: Атомиздат, 1967. С. 221.
4. Weiss A. // Fortschr. Chem. Forsch. 1972. В. 30. S. 26.
5. Семин Г.К., Саатсазов В.В., Хоцянова Т.Л. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 29.
6. Семин Г.К., Богуславский А.А., Брюхова Е.В., Казаков В.П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2549.
7. Семин Г.К., Альмов И.М., Хоцянова Т.Л. // Там же. 1978. Т. 42. С. 2055.
8. Семин Г.К., Раевский А.М., Брюхова Е.В., Хоцянова Т.Л. // Там же. 1981. Т. 45. С. 450.
9. Semin G.K., Petukhov S.A., Bryukhova E.V., Boguslavsky A.A. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 272. P. 86.
10. Семин Г.К., Петухов С.А., Брюхова Е.В., Богуславский А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1998. С. 1150.
11. Семин Г.К., Петухов С.А., Брюхова Е.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 500.
12. Абрагам А. // Ядерный магнетизм М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 435.
13. Семин Г.К., Раевский А.М., Кузнецов С.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. С. 1402.
14. Семин Г.К., Раевский А.М., Лотфуллин Р.Ш. // Докл. АН СССР 1988. Т. 298. С. 1124.
15. Семин Г.К., Альмов И.М., Бурбело В.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2608.
16. Alymov I.M., Burbelo V.M., Egorov V.A., Lotfulin R.Sh. // Abstr. First Specialized “Colloque AMPERE”. Krakov-Poland, 1973. P. 186.
17. Бурбело В.М., Егоров В.А. // Заводск. лаб. 1975. С. 1091.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

### ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ АКРИЛОИЛХЛОРИДА В ОСНОВНОМ ( $S_0$ ) И ВОЗБУЖДЕННОМ ( $S_1$ ) ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

© 2007 г. Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, С. В. Краснощеков, Ю. А. Пентин

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

Поступила в редакцию 23.12.2005 г.

На основе систем уровней крутильных колебаний *транс*-, *цис*-изомеров молекулы акрилоилхлорида, полученных в результате анализа колебательной структуры УФ-спектра, восстановлена потенциальная функция внутреннего вращения (ПФВВ) этой молекулы в  $S_0$ - и  $S_1$ -электронных состояниях. При расчете кинематического фактора  $F$  в  $S_0$ -основном состоянии учтена релаксация геометрических параметров как функция угла внутреннего вращения. Параметры полученного крутильного потенциала в  $S_0$ -состоянии существенно отличаются от таковых, основанных на данных ИК-фурье-спектра, где не было учтено резонансное возмущение уровня с  $\nu = 3$ . Вид ПФВВ и большая устойчивость *транс*-изомера как основного изомера подтверждена только в результате квантово-механических расчетов высокого уровня.

Потенциальную функцию внутреннего вращения (ПФВВ) вида

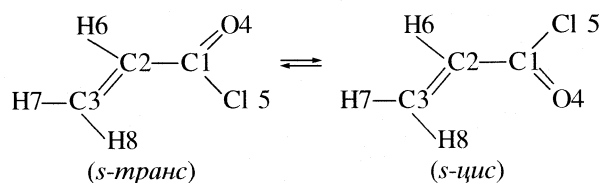
$$V(\varphi) = (1/2)\sum V_n(1 - \cos n\varphi) \quad (1)$$

для конкретной молекулы можно восстановить по экспериментальным значениям уровней крутильных колебаний ее поворотнo-изомерных форм. Эти данные могут быть получены различными методами: из микроволновых спектров, из ИК-фурье-спектров, из анализа колебательной структуры УФ-спектров различных молекул в газовой фазе. В настоящей работе определены параметры  $V_n$  потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ)  $V(\varphi)$  в  $S_0$ - и  $S_1$ -электронных состояниях для молекулы акрилоилхлорида ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCl}$ ). Уровни крутильных колебаний двух поворотных изомерных форм этой молекулы (*s-транс* и *s-цис*) получены из анализа колебательной структуры УФ-спектра. Отнесение полос поглощения колебательной структуры УФ-спектра акрилоилхлорида, детали построения нескольких таблиц Деландра *транс*- и *цис*-изомеров этой молекулы, а также вычисленные уровни крутильных колебаний изомерных форм приведены в работе [1]. Метод построения потенциальной функции внутреннего вращения по крутильным уровням, найденным при анализе колебательной структуры УФ-спектров применяется нами уже более 30 лет [2–12].

В [13] показано, что экспериментальные значения крутильных уровней поворотнo-изомерных форм исследуемых молекул и вычисленные по данным уровням параметры  $V_n$  потенциальной функции  $V(\varphi)$  (1) при использовании этого метода часто оказываются более надежными по сравнению с другими методами, например, методом анализа ИК-фурье-спектра. Этот вывод подтверждается и результатами квантово-механических расчетов параметров  $V_n$  [14, 15], поскольку они

значительно лучше согласуются со значениями  $V_n$  наших работ [3–6, 9–11], чем с величинами  $V_n$ , полученными из анализа фурье-спектров [16, 17].

Известно, что микроволновые спектры также не позволяют точно определить уровни крутильных колебаний для высоких значений  $\nu$ , поэтому этот метод в основном используется для определения геометрических параметров молекул, необходимых для вычисления приведенных моментов инерции. Микроволновой спектр молекулы акрилоилхлорида [18] получен для обеих ее поворотнo-изомерных форм, но расшифрован только для более устойчивого *s-транс*-изомера. В [18] определены главные моменты инерции  $I_A = 91.12$  а.е.м.  $\text{\AA}^2$ ,  $I_B = 132, 26$  а.е.м.  $\text{\AA}^2$ ,  $I_C = 223.41$  а.е.м.  $\text{\AA}^2$ . Значение дефекта инерции для основного состояния молекул  $\text{CH}_2\text{CHCO}^{35}\text{Cl}$  и  $\text{CH}_2\text{CHCO}^{37}\text{Cl}$  подтверждает плоское строение *s-транс*-конформера. Нами проведена дополнительная оптимизация геометрии *транс*-изомера акрилоилхлорида в основном электронном состоянии (табл. 1), до точного совпадения рассчитанных величин  $I_A, I_B, I_C$  с экспериментальными [18]. Геометрические параметры *s-цис*-изомера в [18] не определялись. Они оценены с учетом закономерностей в изменении соответствующих геометрических параметров для нескольких молекул класса  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений (табл. 1). Нумерация атомов в табл. 1 и 2 соответствует схеме



Геометрические параметры конформеров в возбужденном электронном состоянии оценены по аналогии с определенными изменениями по отношению к основному состоянию для молекул акролеина и глиоксаля [19, 20] (табл. 2).

Для расчета параметров  $V_n$  в каждом из электронных состояний по программе TORSIO [21] использовались усредненные данные по уровням крутильных колебаний обеих форм акрилоилхлорида [1], разность энергии конформеров, вычисленная для газовой фазы, и разложение в ряд Фурье приведенного момента инерции с учетом релаксации. Разность энергии конформеров молекулы акрилоилхлорида  $220 \pm 20 \text{ см}^{-1}$  определена по температурной зависимости интенсивностей пары полос в ИК-спектрах в газовой фазе [22] ( $606$  и  $709 \text{ см}^{-1}$ ), отнесенных к C–Cl-валентному колебанию *s-транс*- и *s-цис*-изомера соответственно. Близкие величины  $\Delta H = 231$  и  $215 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ , приводятся в [23, 24]. Однако разность энергии, определенная по температурной зависимости пяти разных пар полос ИК-спектра в жидком ксеноне, существенно отличаются (от  $146 \pm 36$  до  $129 \pm 7 \text{ см}^{-1}$ ) [25].

При построении  $V(\varphi)$  для молекулы акрилоилхлорида для каждого электронного состояния по программе TORSIO следующим образом учитывалась релаксация геометрической структуры. Сначала кривые

$$F(\varphi) = F_0 + \sum F_k \cos k\varphi \quad (2)$$

были рассчитаны в приближении жесткого волчка с фиксированными геометрическими параметрами *транс*- и *цис*-изомеров:  $F_{\text{транс}}(\varphi)$  и  $F_{\text{цис}}(\varphi)$ . На втором этапе учитывались результаты квантово-механических расчетов методом ВЗЛР в промежуточных точках  $\varphi$ . Смешанная кривая  $F(\varphi)$  разлагается в ряд Фурье (2) (табл. 3). Разность энергии конформеров в возбужденном состоянии  $S$  оценена  $\approx -210 \pm 40 \text{ см}^{-1}$ , поскольку справедливо уравнение  $\delta\nu_{00} = \Delta H'' - \Delta H'$  (детали анализа УФ-спектра приведены в [1]).

Для получения параметров  $V_n$  кривой (1) в основном электронном состоянии по программе TORSIO нами использовались вычисленные уровни крутильных колебаний обеих конформеров [1], коэффициенты разложения приведенного момента (табл. 3) и принятое значение  $\Delta H'' = 220 \text{ см}^{-1}$ . При этом значении  $\Delta H''$  наблюдается наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных уровней крутильных колебаний обеих конформеров в  $S_0$ -электронном состоянии (табл. 4). В возбужденном электронном состоянии использовались уровни крутильных колебаний обеих изомерных форм в  $S_1$ -состоянии,  $\Delta H' = -210 \pm 40 \text{ см}^{-1}$  и коэффициенты разложения  $F(\varphi)$  в ряд Фурье с учетом релаксации (табл. 3).

Как видно из табл. 4, в обоих электронных состояниях наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных уровней крутильных колебаний для обеих конформеров.

**Таблица 1.** Геометрические параметры (длины связей, Å; углы, град) *транс*- и *цис*-изомеров молекулы акрилоилхлорида в основном ( $S_0$ ) электронном состоянии

Связь	<i>Транс</i>	<i>Цис</i>	Угол	<i>Транс</i>	<i>Цис</i>
C1–C2	1.4870	1.4890	C1–C2=C3	124.2	118.0
C2=C3	1.3370	1.3380	C2–C1=O	125.0	127.8
C1=O	1.1810	1.1800	C2–C1–C1	115.5	112.0
C1–C1	1.7970	1.7950	C1–C2–H6	116.3	115.0
C2–H6	1.0790	1.0810	C2=C3–H7	121.5	121.0
C3–H7	1.0816	1.0820	C2=C3–H8	121.8	122.7
C3–H8	1.0813	1.0810			

Примечание. Структура *транс*-изомеров для изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  воспроизводит экспериментальные моменты [18] с точностью  $\sum|\Delta l| = 0.035$  и  $\sum|\Delta l| = 0.046$  соответственно (а.е.м.).

**Таблица 2.** Геометрические параметры (длины связей, Å; углы, град) *транс*- и *цис*-изомеров молекулы акрилоилхлорида в возбужденном ( $S_1$ ) электронном состоянии

Связь	<i>Транс</i>	<i>Цис</i>	Угол	<i>Транс</i>	<i>Цис</i>
C1–C2	1.470	1.490	C1–C2=C3	125.0	123.0
C2=C3	1.348	1.3480	C2–C1=O	126.0	128.0
C1=O	1.210	1.210	C2–C1–C1	111.0	113.0
C1–C1	1.790	1.790	C1–C2–H6	117.0	115.0
C2–H6	1.081	1.081	C2=C3–H7	121.0	121.0
C3–H7	1.082	1.082	C2=C3–H8	122.7	122.7
C3–H8	1.081	1.081			

**Таблица 3.** Коэффициенты разложения  $F(\varphi)$  в ряд Фурье

$K$	$F_k(S_0)$	$F_k(S_1)$
1	0.1610	0.0780
2	0.2200	0.2200
3	0.0400	0.0260
4	0.0200	0.0013
5	0.0040	0.0080
6	-0.0040	0.0010

Примечание. Значение  $F_0$  для  $S_0$ - и  $S_1$ -состояний равны соответственно 1.5570 и 1.5980.

В табл. 5 приведены параметры  $V_n$  потенциальной функции  $V(\varphi)$  акрилоилхлорида в основном и возбужденном электронных состояниях.

Параметры  $V_n$  в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях, полученные в результате анализа колебательной структуры УФ-спектра, для молекулы акрилоилхлорида приводятся впервые (табл. 5). Параметры  $V_n$ , вычисленные по системам уровней крутильных колебаний конформеров этой молекулы из фурье-спектров в  $S_0$ -состоянии, существенно отличаются [24, 25]. Как показано в работе [1], это связано с ошибочным отношением  $(\nu + 1) - \nu$ -переходов в фурье-спектрах из-за невозможности учета резонанса Ферми. Заметим, что, кроме того, в работе [25] изменена по сравне-

**Таблица 4.** Сравнение экспериментальных (1) и расчетных (2) уровней крутильных колебаний *транс*- и *цис*-изомеров акрилоилхлорида в основном ( $S_0$ ) и возбужденном ( $S_1$ ) электронных состояниях (TORSIO)

Переход	$S_0$ ( <i>транс</i> )		$S_0$ ( <i>цис</i> )		$S_1$ ( <i>транс</i> )		$S_1$ ( <i>цис</i> )	
	1	2	1	2	1	2	1	2
0–1	105.9(5)	105.86	86.1(5)	85.40	147.3(2)	147.44	152.8(3)	152.58
0–2	211.1(5)	211.16	171.8(5)	171.37	291.7(3)	291.73	302.8(5)	302.50
0–3	315.8(5)	315.72	257.6(5)	257.63	432.9(4)	432.91	449.8(3)	449.74
0–4	419.9(6)	419.38	343.2(8)	343.97	571.1(7)	570.96	594.0(4)	594.24
0–5	521.6(5)	521.98	429.3(2)	430.20	706.3(8)	705.91	736.0(5)	735.97
0–6	623.0(5)	623.38			838.3(5)	837.74	874.8(5)	874.88
0–7	723.3(5)	723.47			966.3(5)	966.47		
0–8	822.6(5)	822.11			1092.1(5)	1092.07		

**Таблица 5.** Параметры  $V_n$  потенциальной функции  $V(\varphi)$  акрилоилхлорида в основном ( $S_0$ ) и возбужденном ( $S_1$ ) электронных состояниях ( $\text{см}^{-1}$ )

$V_n$	$S_0$			$S_1$
	Данная работа	[24]	[25]	Данная работа
$V_1$	$195 \pm 20$	96	$146 \pm 11$	$-100 \pm 40$
$V_2$	$1910 \pm 30$	1734	$1701 \pm 27$	$2870 \pm 80$
$V_3$	$40 \pm 10$	134	$3 \pm 4$	$-120 \pm 30$
$V_4$	$-160 \pm 20$	-123	$-64 \pm 20$	$90 \pm 20$

нию с [24] крутильная частота *s-цис*-изомера. Приведенная в [25] величина  $F_0 = 1.644$ , соответствует значению  $F_0$ , вычисленному без учета релаксации. В [25] проведен квантово-механический расчет параметров  $V_n$  ПФВВ и величины разности энергии в  $S_0$ -состоянии методом MP2/6-311G\*. Величина разности энергии, полученной при этом расчете, оказалась отрицательной, что, в отличие от эксперимента, указывает на большую устойчивость *цис*-изомера. Авторы [26] считают, что методы RHF/6-31G(d), MP2/6-31G(d), B3LYP/6-31(d) дают для акрилоилхлорида значения разности энергии, противоречащие эксперименту. Расчетные значения  $\Delta H$  соответствуют установленному экспериментально факту существования более устойчивого *S-транс*-изомера этой молекулы, лишь при учете поляризационных функций в методах MP2/6-311 + G(d,p), MP2/6-311 + G(2d,2p).

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32304) и Государственной программой поддержки ведущих научных школ (проект НШ № 1275.2003.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королева Л.А., Тюлин В.И., Иванникова В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 2. С. 296.
2. Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. С. 703.
3. Глебова Л.А., Абраменков А.В., Марголин Л.Н. и др. // Там же. 1979. Т. 20. № 6. С. 1030.
4. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 1. С. 22.
5. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Там же. 1980. Т. 21. № 2. С. 125.
6. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Там же. 1983. Т. 24. № 3. С. 234.
7. Марголин Л.Н.: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975.
8. Глебова Л.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981.
9. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 1. С. 20.
10. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 1999. Т. 40. № 1. С. 9.
11. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 2000. Т. 41. № 1. С. 16.
12. Королева Л.А., Иванникова В.В., Тюлин В.И. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 324.
13. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 313.
14. Penner G.H., George P., Bock C.W. // J. Mol. Struct. 1987. V. 152. P. 201.
15. Laskowski B.C., Jaffe R.L., Komornicki A. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 11. P. 5089.
16. Durig J.R., Bist H.D., Furic K., Qiu J. // J. Mol. Struct. 1985. V. 129. P. 45.
17. Durig J.R., Brletic P.A., Church J.S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 4. P. 1723.
18. Kewiey R.C., Hemphill D.C., Curl R.F. // J. Mol. Spectr. 1972. V. 44. P. 443.
19. Тюлин В.И., Матвеев В.К. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 92.
20. Тюлин В.И., Кураמיшина Г.М., Пентин Ю.А., Ле Хью Хо // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 287.
21. Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 5851.
22. Katon J.E., Feairneller // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 4. P. 1248.
23. Okaji J. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1957. V. 30. № 7. P. 737.
24. Durig J.R., Church J.S., Compton D.A.C. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 3. P. 1175.
25. Durig J.R., Li Y., Jin Y. // Chem. Phys. 1996. V. 213. P. 181.
26. Durig J.R., Shen S. // Struct. Chem. 2003. V. 14. № 2. P. 199.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.2

О РЕШЕНИИ СЕКУЛЯРНЫХ УРАВНЕНИЙ  
ДЛЯ ПОЛУЦЕЛОЧИСЛЕННЫХ СПИНОВ ( $I = 5/2, 7/2, 9/2$ )  
В СПЕКТРОСКОПИИ ЯКР

© 2007 г. Г. К. Семин

Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: semin@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 26.12.2005 г.

Найдены решения секулярных уравнений для спинов  $5/2, 7/2, 9/2$ , позволяющие вычислить по экспериментальным частотам ЯКР величины константы квадрупольного взаимодействия ( $e^2Qq_{zz}$ ) и параметра асимметрии ( $\eta$ ). Получено также соотношение, дающее возможность определить необходимую для экспериментов с внешними электрическими полями величину  $dE_j/d\eta$ .

Гамильтониан электрического ядерного квадрупольного взаимодействия имеет вид [1–3]:

$$H = \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right].$$

Здесь  $I^2 = I_x^2 + I_y^2 + I_z^2$ ,  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ , где  $I_x, I_y$  и  $I_z$  – проекции ядерного спина на фиксированные в пространстве оси  $x, y$  и  $z$ , ориентированные таким образом, что исключаются недиагональные члены;  $eQ$  – электрический квадрупольный момент атомного ядра,  $eq_{zz}$  – максимальная компонента тензора градиента напряженности электрического поля (ГЭП) в месте расположения атомного ядра,  $e$  – заряд протона или электрона. Параметр асимметрии

$$\eta = \left| \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \right|, \quad |q_{xx}| < |q_{yy}| < |q_{zz}|.$$

При этом считается, что в месте расположения атомного ядра выполняется уравнение Лапласа ( $q_{ii}$  – диагональные компоненты тензора градиента электрического поля в месте расположения атомного ядра)

$$q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0.$$

Но поскольку заряд атомного ядра отличен от нуля, то, вообще говоря, следует использовать уравнение Пуассона, которое приводит к тому же результату при разделении тензора градиента электрического поля на изотропную и анизотропную части относительно ориентации ядра.

Уравнение для собственных значений гамильтониана (1) в случае полуцелочисленных ядерных спинов  $I = 5/2, 7/2$  и  $9/2$  приведены ниже. Их реше-

ния приводятся как с использованием стандартных процедур (А), так и с помощью подстановок комбинаций наблюдаемых частот ЯКР (В). Следует отметить, что аналитические решения секулярных уравнений для спинов  $5/2$  и  $7/2$  были известны ранее [4–6], однако примененные методы были довольно сложны. В предлагаемой работе изложены результаты расчетов в наиболее удобной для обработки экспериментальных данных форме. Подробности выводов и преобразований опущены. Вместо этого приведены таблицы измеренных частот ЯКР, по которым определены константы квадрупольных взаимодействий ( $e^2Qq_{zz}$ ) и параметр асимметрии ( $\eta$ ).

СПИН  $I = 5/2$

А. Решение секулярного уравнения для  $I = 5/2$

$$E^3 - 7(3 + \eta^2)E - 20(1 - \eta^2) = 0 \quad (1)$$

с помощью стандартных процедур [7] можно представить, опуская промежуточные выкладки, в следующем виде:

$$E_{1/2} = 2[7(1 + \eta^2/3)]^{1/2} \cos(\varphi/3 + 2\pi/3),$$

$$E_{3/2} = 2[7(1 + \eta^2/3)]^{1/2} \cos(\varphi/3 - 2\pi/3),$$

$$E_{5/2} = 2[7(1 + \eta^2/3)]^{1/2} \cos(\varphi/3).$$

Поскольку экспериментально наблюдаемые частоты ЯКР пропорциональны разностям корней секулярного уравнения:

$$v_{ij} = eQq_{zz} \Delta E_{ij}(\eta)/20,$$

то важно знание величин  $\Delta E_{ij} = E_i - E_j$ :

$$\Delta E_{1/2-3/2} = 2[7(3 + \eta^2)]^{1/2} \sin(\varphi/3) = \Delta E_1,$$

$$\Delta E_{3/2-5/2} = [7(3 + \eta^2)]^{1/2} [\sqrt{3} - \operatorname{tg}(\varphi/3)] \times \\ \times \cos(\varphi/3) = \Delta E_2,$$

$$\Delta E_{1/2-5/2} = [7(3 + \eta^2)]^{1/2} [\sqrt{3} + \operatorname{tg}(\varphi/3)] \times \\ \times \cos(\varphi/3) = \Delta E_1 + \Delta E_2 = \Delta E_3.$$

Из соотношения  $\Delta E_2/\Delta E_1$  следует

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{\Delta E_{3/2-5/2}}{\Delta E_{1/2-3/2}} = \frac{v_{3/2-5/2}}{v_{1/2-3/2}} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{\sqrt{3} - \operatorname{tg}(\varphi/3)}{2 \operatorname{tg}(\varphi/3)}.$$

Нетрудно показать, что

$$\frac{\varphi}{3} = \operatorname{arctg} \left[ \frac{\sqrt{3}}{1 + 2v_2/v_1} \right] = \\ = \frac{1}{3} \arccos \left[ \left( \frac{2700}{343} \right)^{1/2} \frac{(1 - \eta^2)}{(3 + \eta^2)^{3/2}} \right].$$

Преобразуя это выражение, можно получить уравнение связи  $\eta(v_2/v_1)$ :

$$\frac{(1 - \eta^2)^2}{(3 + \eta^2)^3} = \frac{343}{2700} \cos^2 \left[ 3 \operatorname{arctg} \left( \frac{\sqrt{3}}{1 + 2v_2/v_1} \right) \right] = F_{5/2}^2,$$

решение которого относительно  $\eta$  имеет вид

$$\eta = \pm \left( \frac{1 - 9F^2}{3F^2} - \frac{2(1 - 24F^2)^{1/2}}{3F^2} \times \right. \\ \left. \times \cos \left\{ \frac{1}{3} \arccos \left[ \frac{36F^2 - (216F^4 + 1)}{(1 - 24F^2)^{3/2}} \right] \right\} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Тогда

$$e^2 Qq_{zz} = 20 \frac{v_1 + v_2}{|\Delta E_1| + |\Delta E_2|}.$$

Таким образом, используя приведенные выше формулы, можно определить по экспериментально измеренным частотам ЯКР величины  $e^2 Qq_{zz}$  и  $\eta$  в аналитическом виде.

**В.** Секулярное уравнение (1) может быть решено также и иным способом с использованием подстановок в виде комбинаций экспериментально измеренных частот ЯКР. При этом получим уравнение (2), в котором

$$F_{5/2}^2 = f_{5/2}^2 = \frac{343}{10800} \frac{(v_2 + 2v_1)^2 (2v_2^2 - v_2 v_1 - v_1^2)^2}{(v_2^2 + v_2 v_1 + v_1^2)^3}.$$

Тогда

$$E_{1/2} = -\frac{60(1 - \eta^2)}{7(3 + \eta^2)} \frac{(v_2^2 + v_2 v_1 + v_1^2)}{(2v_2^2 - v_2 v_1 - v_1^2)},$$

$$E_{3/2} = -\frac{60(1 - \eta^2)}{7(3 + \eta^2)} \frac{(v_2^2 + v_2 v_1 + v_1^2)}{(2v_2^2 + 5v_2 v_1 + 2v_1^2)},$$

$$E_{5/2} = \frac{60(1 - \eta^2)}{7(3 + \eta^2)} \frac{v_2^3 + (v_2 + v_1)^3}{(v_2 - v_1)(2v_2^2 + 5v_2 v_1 + 2v_1^2)}.$$

Отсюда легко вычисляются разности корней секулярного уравнения (1):

$$\Delta E_{1/2-3/2} = \\ = -\frac{60(1 - \eta^2)}{7(3 + \eta^2)} \left\{ \frac{3v_1(v_2^3 - v_1^3)}{(v_2 - v_1)^2 (2v_2^2 + 5v_2 v_1 + 2v_1^2)} \right\}, \\ \Delta E_{3/2-5/2} = \\ = -\frac{60(1 - \eta^2)}{7(3 + \eta^2)} \left\{ \frac{3v_2(v_2^3 - v_1^3)}{(v_2 - v_1)^2 (2v_2^2 + 5v_2 v_1 + 2v_1^2)} \right\}$$

и константа квадрупольного взаимодействия

$$e^2 Qq_{zz} = 20 \frac{v_1 + v_2}{|\Delta E_1| + |\Delta E_2|}.$$

В табл. 1 представлены примеры определений  $e^2 Qq_{zz}$  и  $\eta$  по экспериментально измеренным частотам для атомов с ядерным спином  $I = 5/2$ :  $^{17}\text{O}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{127}\text{I}$ ,  $^{185}\text{Re}$  и  $^{187}\text{Re}$ . Определение реализовывалось по результатам решения секулярного уравнения по типу А и В и проверялось с использованием численных способов решения секулярного уравнения с помощью табулированных значений  $\Delta E_{ij}(\eta)$ . Во всех случаях наблюдалось практически полное совпадение результатов. Для табл. 1 были подобраны как соединения с ранее неопубликованными полными спектрами ЯКР, так и соединения, спектры ЯКР которых опубликованы в редких или труднодоступных изданиях или при иных температурах. Ряд спектров был уточнен. Следует отметить, что аналогичные расчеты могут быть выполнены и для других изотопов элементов, имеющих спин  $5/2$ :  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{76}\text{Zn}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  и  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{161}\text{Dy}$  и  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{173}\text{Y}$ .

## СПИН $I = 7/2$

### А. Секулярное уравнение для $I = 7/2$

$$E^4 - 14(3 + \eta^2)E^2 - 64(1 - \eta^2)E + \\ + (35/3)(3 + \eta^2)^2 = 0 \quad (3)$$

Таблица 1. Спектральные параметры ЯКР при 77 К соединений  $^{17}\text{O}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{127}\text{I}$ ,  $^{185}\text{Re}$  и  $^{187}\text{Re}$  (спин  $I = 5/2$ )

№	Соединение	Изотоп	$\nu$ , МГц		$e^2Qq_{zz}$ , МГц	$\eta$ , %	Примечания
			1/2–3/2	3/2–5/2			
1	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	$^{17}\text{O}$	0.708	1.403	4.684	8.47	[8]
2	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	$^{17}\text{O}$	0.585 1.748 1.924 2.023	1.145 2.673 2.526 2.023	3.830 9.322 9.061 9.147	13.02 50.97 68.33 73.98	PO [9, 10] СОР
3	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$	$^{27}\text{Al}$	6.85	13.61	45.41	7.1	[11]
4	$[(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{AlCl}_2]_2$	$^{27}\text{Al}$	4.825	7.702	26.657	45.85	[12]
5	$[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}]_2$	$^{27}\text{Al}$	6.67	10.56	36.60	46.84	[12]
6	$[(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}]_2$	$^{27}\text{Al}$	6.155	6.870	25.419	86.88	[12]
7	$(\text{AlI}_3)_2$	$^{27}\text{Al}$	2.451	3.283	11.732	66.08	[13]
8	$(\text{AlBr}_3)_2$	$^{27}\text{Al}$	3.032	3.837	13.859	72.47	[14, 15]
9	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$	$^{55}\text{Mn}$	9.798	19.572	65.25	3.08	[16]
10	$(\pi\text{-C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Mn}(\text{CO})_3$	$^{55}\text{Mn}$	10.229	19.936	66.724	14.27	[17]
11	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	$^{55}\text{Mn}$	8.700	16.524	55.535	20.39	
12	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2 \cdot \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	$^{55}\text{Mn}$	10.55	19.92	67.01	21.58	[18]
13	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2 \cdot \text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$^{55}\text{Mn}$	10.27	18.82	63.62	26.9	[18]
14	$(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	$^{121}\text{Sb}$	8.083 9.376	16.125 16.618	53.77 56.49	4.47 32.10	
15	$\text{Sb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	$^{121}\text{Sb}$	79.38	158.75	529.17	0.68	
16	$\text{In}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$	$^{121}\text{Sb}$	73.810 73.464 74.728 82.006 109.758	147.602 146.576 148.874 152.997 154.880	492.03 488.77 496.55 515.70 548.12	1.36 4.30 5.50 23.83 60.20	[19]
17	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbC}\equiv\text{CSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$^{121}\text{Sb}$	106.051	163.580	569.62	49.95	[3]
18	$\text{SbTaO}_4$	$^{121}\text{Sb}$	80.110	142.774	484.89	31.28	[20]
19	$(\text{SbF}_5)_4$	$^{121}\text{Sb}$	49.685 47.933 55.937	68.213 64.007 68.913	242.64 228.86 250.20	63.30 66.42 75.50	[21]
20	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}$	$^{121}\text{Sb}$	180.578	209.304	768.87	82.46	[3]
21	$\text{SbSeI}$	$^{121}\text{Sb}$	41.102	81.882	273.11	5.50	[22]
		$^{127}\text{I}$	102.20	167.96	578.37	42.25	
22	$(\text{CH}_3)_3\text{CI}$	$^{127}\text{I}$	232.85	465.70	1552.33	0.00	
23	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$	$^{127}\text{I}$	172.50	344.94	1149.83	1.16	
24	$(\text{CH}_3)_3\text{GeI}$	$^{127}\text{I}$	151.66	303.24	1010.84	1.43	[3]
25	$\text{ICN}$	$^{127}\text{I}$	392.53	784.79	2616.11	1.63	[23]
26	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{I}$	$^{127}\text{I}$	177.59	354.96	1183.32	2.19	
27	$\text{CsICl}_4$	$^{127}\text{I}$	469.90	938.10	3127.89	3.74	[3]
28	$\text{BrI}$	$^{127}\text{I}$	439.46	876.40	2922.65	4.71	
29	$\text{InSeI}$	$^{127}\text{I}$	173.86 164.32	345.72 327.60	1153.45 1092.54	6.69 4.95	[22]
30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}=\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$	$^{127}\text{I}$	360.18	569.71	1975.00	46.95	
31	$\text{C}_6\text{I}_6$	$^{127}\text{I}$	309.062 311.678 312.624	610.32 612.72 610.50	2038.40 2047.96 2042.73	10.00 11.59 13.71	[3]
32	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHI}$	$^{127}\text{I}$	258.84	511.14	1707.22	9.96	
33	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+ \cdot \text{I}^-]_2$	$^{127}\text{I}$	332.04 29.25	568.52 57.38	1943.94 191.85	36.93 12.31	$\text{I}^+$ [24, 25] $\text{I}^-$

Таблица 1. Окончание

№	Соединение	Изотоп	ν, МГц		$e^2Qq_{zz}$ , МГц	η, %	Примечания
			1/2–3/2	3/2–5/2			
34	HI	$^{127}\text{I}$	226.50	424.08	1428.60	23.18	
35	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{IO}_2$	$^{127}\text{I}$	164.76	309.30	1041.50	22.7	[26]
36	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+ \cdot (\text{OCOCH}_3)^-$	$^{127}\text{I}$	341.94	574.10	1969.62	39.52	
37	1,4- $\text{IC}_6\text{H}_4\text{ICl}_2$	$^{127}\text{I}$	509.52	702.38	2496.49	62.84	$\text{ICl}_2$ [27] $\text{IC}_6\text{H}_4^-$
			291.14	576.88	1925.76	8.51	
38	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}(\text{OCOCH}_3)_2$	$^{127}\text{I}$	585.38	684.76	2510.99	81.41	
39	$(9-m\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{H})\text{ICl}_2$	$^{127}\text{I}$	570.07	607.05	2267.00	92.25	[28]
			572.95	617.97	2301.87	90.87	
40	$(\text{F}_5\text{C}_6)\text{I}(\text{OCOFC}_3)_2$	$^{127}\text{I}$	574.82	578.60	2184.17	99.19	
41	$\text{ClRe}(\text{CO})_5$	$^{185}\text{Re}$ $^{187}\text{Re}$	96.757 91.583	193.504 183.156	645.02 610.52	0.65 0.65	[29]
42	$\text{BrRe}(\text{CO})_5$	$^{185}\text{Re}$ $^{187}\text{Re}$	112.050 106.058	224.092 212.108	746.97 707.03	0.54 0.54	[29]
43	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$	$^{185}\text{Re}$ $^{187}\text{Re}$	93.720 88.708	185.670 175.741	619.82 586.67	8.59 8.59	[30]
44	$\text{IRe}(\text{CO})_5$	$^{185}\text{Re}$ $^{187}\text{Re}$	135.027 127.806	263.106 249.036	880.65 833.55	14.33 14.33	[29]
45	$[\pi\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Re}(\text{CO})_3$	$^{185}\text{Re}$ $^{187}\text{Re}$	114.506 108.382	214.252 202.794	721.83 683.23	23.3 23.3	[31]
46	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCl})\text{Re}(\text{CO})_3$	$^{185}\text{Re}$ $^{187}\text{Re}$	87.425 82.750	147.428 139.544	505.41 478.38	38.95 38.95	[31]
47	$\text{BaRe}_2\text{O}_8$	$^{185}\text{Re}$ $^{187}\text{Re}$	59.309 56.137	81.816 77.441	290.76 275.21	62.76 62.76	[32]
48	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	$^{185}\text{Re}$ $^{187}\text{Re}$	35.736 33.825	39.721 37.597	147.10 139.23	87.32 87.32	[30]
49	$[(\text{CO})_3\text{ReC}_5\text{H}_4\text{SO}_3]^- \cdot [4\text{-H}_3\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^+$	$^{185}\text{Re}$ $^{187}\text{Re}$	100.06 104.62	197.64 204.12	660.10 683.07	9.86 13.98	
		$^{187}\text{Re}$	94.71 99.03	187.07 193.20	624.80 646.54	9.86 13.98	

Примечание. Значение  $\nu_{1/2-5/2} = 5.734, 75.457$  и  $71.422$  МГц для соединений №№ 7 и 48 соответственно.

может быть решено с использованием стандартных процедур [7]. Его корни

$$E_{1/2} = (1 + \eta^2/3)^{1/2} [-b_1 + b_2 - b_3],$$

$$E_{3/2} = (1 + \eta^2/3)^{1/2} [-b_1 - b_2 + b_3],$$

$$E_{5/2} = (1 + \eta^2/3)^{1/2} [b_1 - b_2 - b_3],$$

$$E_{7/2} = (1 + \eta^2/3)^{1/2} [b_1 + b_2 + b_3].$$

Здесь

$$b_1 = [7 + 2\sqrt{21} \cos(\varphi/3)]^{1/2},$$

$$b_2 = [7 + 2\sqrt{21} \cos(\varphi/3 + 2\pi/3)]^{1/2},$$

$$b_3 = [7 + 2\sqrt{21} \cos(\varphi/3 - 2\pi/3)]^{1/2}.$$

Тогда разности корней секулярного уравнения (3), пропорциональные экспериментально наблюдаемым частотам ЯКР, будут:

$$\Delta E_{1/2-3/2} = 2(1 + \eta^2/3)^{1/2} (-b_2 + b_3) = \Delta E_1,$$

$$\Delta E_{3/2-5/2} = 2(1 + \eta^2/3)^{1/2} (b_1 - b_3) = \Delta E_2,$$

$$\Delta E_{5/2-7/2} = 2(1 + \eta^2/3)^{1/2} (b_2 + b_3) = \Delta E_3.$$

Из рассмотрения соотношения

$$a = \frac{\nu_2(\nu_3 + \nu_2 + \nu_1)}{\nu_3\nu_1} = \frac{\sqrt{3} - \text{tg}(\varphi/3)}{2\text{tg}(\varphi/2)}$$

следует, что

$$\varphi/3 = \text{arctg}[\sqrt{3}/(1 + 2a)].$$

Используя теорему Виета, можно записать уравнение связи  $\eta(v_{ij})$  в следующем виде:

$$\frac{(1-\eta^2)^2}{(3+\eta^2)^3} = \frac{1225}{12288} [1/(-b_1+b_2-b_3) + 1/(-b_1-b_2+b_3) + 1/(b_1-b_2-b_3) + 1/(b_1+b_2+b_3)] = F_{7/2}^2.$$

Его решение относительно  $\eta$  имеет вид (2).

Величина  $e^2 Q q_{zz}$  тогда легко вычисляется

$$e^2 Q q_{zz} = 28 \Sigma v_{ij} / \Sigma |\Delta E_{ij}|.$$

**В.** Другое решение секулярного уравнения (3) для спина  $I = 7/2$  может быть получено при использовании подстановок в виде комбинаций экспериментально определенных частот ЯКР. При этом получаем выражение (2), в котором

$$F_{7/2}^2 = f_{7/2}^2 = \frac{175}{36864} \frac{B}{A}.$$

Здесь

$$A = a^2 / \{ (3v_3^2 + 4v_2^2 + 3v_1^2) + 2[2v_2(v_3 + v_1) + v_3v_1] \}$$

$$B = [1 + a(1/(v_3 + 2v_2 - v_1) + 1/(v_3 - 2v_2 - v_1) - 1/(3v_3 + 2v_2 + v_1))]^2,$$

$$a = v_3 + 2v_2 + 3v_1.$$

Тогда корни уравнения (3) могут быть представлены в следующем виде:

$$E_{1/2} = -[7(3 + \eta^2)A]^{1/2} = \frac{35}{192} \frac{(3 + \eta^2)^2}{(1 - \eta^2)} B^{1/2},$$

$$E_{3/2} = (v_3 + 2v_2 + v_1)E_{1/2}/a,$$

$$E_{5/2} = (v_3 - 2v_2 - v_1)E_{1/2}/a,$$

$$E_{7/2} = -(3v_3 + 2v_2 + v_1)E_{1/2}/a.$$

Откуда разности корней уравнения (3)

$$\Delta E_{1/2-3/2} = 4|E_{1/2}|v_1/a,$$

$$\Delta E_{3/2-5/2} = 4|E_{1/2}|v_2/a,$$

$$\Delta E_{5/2-7/2} = 4|E_{1/2}|v_3/a.$$

Константа квадрупольного взаимодействия может быть определена как

$$e^2 Q q_{zz} = 28 \Sigma v_{ij} / \Sigma |\Delta E_{ij}| = 7a / |E_{1/2}|.$$

Ряд спектров табл. 2 были уточнены, а некоторые приведены впервые. Аналогичные расчеты могут быть также проведены для  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{133}\text{Nd}$ ,  $^{145}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{177}\text{Hf}$  и  $^{235}\text{U}$ .

СПИН  $I = 9/2$

Секулярное уравнение для спина  $I = 9/2$

$$E^5 - 11(3 + \eta^2)E^3 - 44(1 - \eta^2)E^2 + (44/3)(3 + \eta^2)^2 E + 48(1 - \eta^2)(3 + \eta^2) = 0. \quad (4)$$

Как известно [7], уравнение (4) не может быть решено в радикалах. Однако обращает на себя внимание то обстоятельство, что коэффициент при четвертой степени неизвестного равен нулю. Это позволяет найти решение уравнения (4), используя теорему Виета.

**А.** Решение с использованием стандартных процедур неизвестно.

**В.** Вместе с тем секулярное уравнение для  $I = 9/2$  может быть решено с использованием подстановок в виде комбинаций экспериментально измеренных частот ЯКР. Опуская весьма громоздкие промежуточные выкладки, можно записать выражение (2), в котором

$$F_{9/2}^2 = f_{9/2}^2 = (1331/1296)(A/B),$$

где

$$A = a^2/5[(2v_4^2 + 3v_3^2 + 3v_2^2 + 2v_1^2) + v_4(3v_3 + 2v_2 + v_1) + 2v_3(2v_2 + v_1) + 3v_2v_1],$$

$$B = [1 + a(1/(v_4 + 2v_3 + 3v_2 - v_1) + 1/(v_4 + 2v_3 - 2v_2 - v_1) + 1/(v_4 - 3v_3 - 2v_2 - v_1) - 1/(4v_4 + 3v_3 + 2v_2 + v_1))]^2,$$

$$a = v_4 + 2v_3 + 3v_2 + 4v_1.$$

Тогда собственное значение энергии квадрупольного взаимодействия для проекции спина  $1/2$  будет:

$$E_{1/2} = [11(3 + \eta^2)A]^{1/2} = 36(1 - \eta^2)B^{1/2}/11(3 + \eta^2). \quad (5)$$

Если равенство (5) выполняется, то это означает, что отнесение частот сделано правильно и точность измерения частот ЯКР достаточно высока.

Корни уравнения (4) будут:

$$E_{1/2} = -[11(3 + \eta^2)A]^{1/2},$$

$$E_{3/2} = (v_4 + 2v_3 + 3v_2 - v_1)E_{1/2}/a,$$

$$E_{5/2} = (v_4 + 2v_3 - 2v_2 - v_1)E_{1/2}/a,$$

$$E_{7/2} = (v_4 - 3v_3 - 2v_2 - v_1)E_{1/2}/a,$$

$$E_{9/2} = -(4v_4 + 3v_3 + 2v_2 + v_1)E_{1/2}/a.$$

**Таблица 2.** Спектральные параметры ЯКР при 77 К элементов со спином  $I = 7/2$  атомного ядра ( $^{59}\text{Co}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ )

№	Соединение	Изотоп	v, МГц			$e^2Qq_{zz}$ , МГц	$\eta$ , %	Примечания
			1/2–3/2	3/2–5/2	5/2–7/2			
1	$[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]\text{Br}_3^-$	$^{59}\text{Co}$	12.03	24.06	36.09	168.42	0.00	[3]
2	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{B}_9\text{H}_8(8\text{-OCOCH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_2]$	$^{59}\text{Co}$	12.167	24.312	36.471	170.20	1.46	
3	$\text{Cl}_3\text{Ge}[\text{Co}(\text{CO})_4]$	$^{59}\text{Co}$	11.684	23.180	34.800	162.43	4.4	[3]
			11.949	23.448	35.244	164.55	6.8	
4	$\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$	$^{59}\text{Co}$	11.402	22.540	33.852	158.02	5.3	[3]
			11.345	20.704	31.368	146.73	15.4	
5	$[(1,2\text{-B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Co}]\text{Cs}^+$	$^{59}\text{Co}$	11.732	23.134	34.756	162.25	5.85	[3]
6	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Co}(\text{B}_9\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_2)$	$^{59}\text{Co}$	12.200	24.015	36.086	168.47	6.20	
7	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$	$^{59}\text{Co}$	8.450	16.08	24.52	114.54	9.60	
8	$[\pi\text{-C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]\text{Co}(\text{CO})_2$	$^{59}\text{Co}$	15.264	19.674	30.852	146.38	40.03	[33]
9	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$^{59}\text{Co}$	8.423	12.34	19.14	90.21	31.41	[3]
			10.22	11.84	18.67	89.20	47.41	
10	$[\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2[1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{CH})_2]$	$^{59}\text{Co}$	10.564	9.890	15.592	76.06	64.14	
			11.386	10.456	16.455	80.48	65.89	
11	$[\text{Co}_2(\text{CO})_6][\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]$	$^{59}\text{Co}$	11.261	10.371	16.325	79.82	65.63	
			10.858	9.502	14.861	73.21	70.50	
12	$(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	$^{123}\text{Sb}$	4.931	9.780	14.684	68.54	4.47	
			6.775	9.838	15.269	72.01	32.10	
13	$\text{Sb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	$^{123}\text{Sb}$	48.191	96.364	144.548	674.56	0.68	
14	$\text{SbSeI}$	$^{123}\text{Sb}$	25.14	49.65	74.58	348.15	5.5	[22]
15	$\text{SbTaO}_4$	$^{123}\text{Sb}$	57.545	84.594	131.136	618.12	31.28	[20]
16	$\text{In}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$	$^{123}\text{Sb}$	44.83	89.59	134.40	627.21	1.36	
			44.80	88.52	133.49	623.06	4.30	
			45.71	90.27	135.60	632.98	5.50	
			55.725	91.36	140.06	657.39	23.83	
			92.967	91.104	144.026	698.71	60.20	
17	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbC}\equiv\text{CSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$^{123}\text{Sb}$	85.76	95.87	151.57	726.12	49.95	[3]
18	$(\text{SbF}_5)_4$	$^{123}\text{Sb}$	42.572	40.237	63.480	309.30	63.30	[21]
			41.506	37.895	59.601	291.74	66.42	
			49.664	41.438	64.192	318.94	75.50	
19	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}$	$^{123}\text{Sb}$	162.67	127.99	194.73	980.12	82.46	[3]
20	$\text{La}_2\text{O}_3$	$^{139}\text{La}$	4.252	8.504	12.756	59.53	0.00	
21	$\text{LaNbO}_4$	$^{139}\text{La}$	5.66	4.98	7.79	38.35	70.05	[34]
22	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	$^{175}\text{Lu}$	156.57	312.81	469.29	2190.06	1.27	[35]
			159.07	158.85	251.34	1216.71	58.61	
23	$(\text{LuP}_5\text{O}_{14})_2$	$^{175}\text{Lu}$	78.68	75.345	118.96	578.69	62.16	
			57.59	56.58	68.03	435.44	75.84	
			65.36	51.93	79.34	398.30	81.17	
24	$[(\pi\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ta}]\text{Cl}_4$	$^{181}\text{Ta}$	140.25	280.35	420.55	1962.59	1.13	[21]
25	$(\text{TaF}_5)_4$	$^{181}\text{Ta}$	208.44	365.46	556.22	2604.97	18.79	[21]
			221.85	349.42	537.91	2528.42	26.63	
26	$\text{Cl}_5\text{Ta} \cdot \text{SeCl}_4$	$^{181}\text{Ta}$	75.88	110.89	172.00	810.94	31.68	[21]
			56.23	57.66	91.26	440.59	56.51	
27	$(\text{TaI}_5)_2$	$^{181}\text{Ta}$	123.68	114.44	180.23	880.59	65.20	[21]
28	$\text{Cl}_5\text{Ta} \cdot \text{OPCl}_3$	$^{181}\text{Ta}$	156.711	111.809	160.535	834.58	97.55	[36]

Таблица 3. Спектральные параметры ЯКР при 77 К соединений  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{115}\text{In}$  и  $^{209}\text{Bi}$  (спин  $I = 9/2$ )

№	Соединение	Изотоп	$\nu$ , МГц				$e^2Qq_{zz}$ , МГц	$\eta$ , %	Примечания
			1/2–3/2	3/2–5/2	5/2–7/2	7/2–9/2			
1	$(\text{NbF}_5)_4$	$^{93}\text{Nb}$	5.648	9.564	14.610	19.519	117.29	13.7	[21]
			6.616	9.204	14.231	19.050	114.63	19.0	
2	$(\text{NbCl}_5)_2$	$^{93}\text{Nb}$	5.715	6.052	9.547	12.913	78.28	34.9	I фаза [21]
			5.826	5.968	9.408	12.746	77.33	36.7	
			5.567	6.012	9.481	12.813	77.63	33.9	II фаза [21]
3	$(\text{NbBr}_5)_2$	$^{93}\text{Nb}$	5.185	4.610	7.155	9.784	59.71	45.3	I фаза [21]
			5.272	4.586	7.084	9.706	59.31	46.9	
			5.240	4.616	7.150	9.785	59.75	46.0	II фаза [21]
4	$(\text{NbI}_5)_2$	$^{93}\text{Nb}$	4.558	3.367	4.745	6.657	41.32	63.5	[21]
5	$\text{EuNb}_2\text{O}_6$	$^{93}\text{Nb}$	4.922	6.725	10.49	14.07	84.79	23.15	[34]
6	$\text{Cl}_5\text{Nb} \cdot \text{OPCl}_3$	$^{93}\text{Nb}$	5.772	3.958	4.685	6.758	43.13	83.15	[36]
7	$\text{In}_2\text{O}_3$	$^{115}\text{In}$	7.63	15.25	22.87	30.53	182.98	1.53	[3]
			18.37	12.53	13.50	19.70	127.52	92.46	
8	$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	$^{115}\text{In}$	11.28	22.47	33.71	45.00	269.85	0.82	[3]
			18.05	13.50	19.28	26.97	167.12	61.65	
9	$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$	$^{115}\text{In}$	16.92	15.74	24.81	33.83	205.84	41.29	[3]
			16.92	11.92	15.47	22.02	138.38	73.38	
10	$\text{In}_2\text{Te}_3$	$^{115}\text{In}$	29.58	21.09	28.19	39.97	249.99	70.04	[3]
			23.70	16.27	19.26	27.82	177.27	83.10	
11	$\text{In}(\text{CH}_3)_3$	$^{115}\text{In}$	53.991	90.844	138.87	185.55	1115.07	14.00	[3]
12	$\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$^{115}\text{In}$	51.351	93.116	141.195	188.467	1131.75	10.17	[3]
			52.255	95.532	144.730	193.165	1159.88	9.70	
13	$\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$^{115}\text{In}$	51.845	84.908	130.167	173.990	1045.92	15.26	
14	$\text{CdIn}_2\text{O}_4$	$^{115}\text{In}$	4.91	9.29	14.02	18.71	112.29	7.46	
15	$\text{In}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$	$^{115}\text{In}$	12.496	18.720	28.85	38.76	233.26	19.2	
			12.687	17.040	26.61	35.71	215.26	23.9	
			25.440	17.170	19.23	27.94	179.92	89.5	
16	$\text{InPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$^{115}\text{In}$	10.34	8.72	13.356	18.354	112.36	49.24	[3]
17	$\text{InSeI}$	$^{115}\text{In}$	6.330	8.400	13.110	17.598	106.16	24.50	[22]
			10.885	10.420	16.334	22.230	135.22	40.50	
18	$\text{InOF}$	$^{115}\text{In}$	33.78	23.20	27.47	39.68	252.81	83.05	[3]
19	$\text{InOBr}$	$^{115}\text{In}$	16.26	11.57	15.43	21.87	136.90	70.38	[3]
20	$\gamma\text{-InSe}$	$^{115}\text{In}$	10.50	21.00	31.50	42.00	252.00	0.00	[3]
21	$\text{BiVO}_3$	$^{209}\text{Bi}$	21.3	14.5	16.0	22.0	147.1	92.6	[37]
22	$\text{BiNbO}_3$	$^{209}\text{Bi}$	41.871	42.631	67.247	91.064	552.75	36.98	[20]
23	$\text{BiTaO}_3$	$^{209}\text{Bi}$	41.946	42.654	67.197	91.080	552.70	37.16	[20]
24	$\text{BiF}_5$	$^{209}\text{Bi}$	35.036	70.067	105.110	140.134	841.10	1.45	[38]
25	$\text{BiOF}$ ( $T = 90 \text{ K}$ )	$^{209}\text{Bi}$	12.44	24.72	37.07	49.42	296.49	4.07	[39]
26	$\text{BiOCl}$	$^{209}\text{Bi}$	6.609	13.177	19.756	26.355	158.11	2.87	[3, 39]
27	$\text{BiOBr}$	$^{209}\text{Bi}$	5.23	10.42	15.63	20.85	125.08	2.33	[3, 39]
28	$\text{BiOI}$	$^{209}\text{Bi}$	4.024	8.029	12.047	16.063	96.38	1.43	[3, 39]
29	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$^{209}\text{Bi}$	14.27	28.28	42.46	56.62	339.74	3.08	[3]
			21.53	14.68	16.32	23.76	152.93	89.39	
30	$\text{BiSI}$	$^{209}\text{Bi}$	19.611	30.558	47.090	62.996	378.91	17.47	$\alpha$ [40] $\beta$ [3]
			25.15	32.10	50.33	67.63	408.02	26.10	
31	$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$^{209}\text{Bi}$	30.300	56.453	85.347	113.884	683.71	8.54	[41]
32	$\text{BiCl}_3$	$^{209}\text{Bi}$	33.823	25.948	37.887	52.740	307.56	55.58	[41]
33	$\text{BiBr}_3$	$^{209}\text{Bi}$	38.028	26.017	29.804	43.256	276.94	86.34	[41]
34	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$^{209}\text{Bi}$	33.062	48.726	75.491	101.093	608.51	19.90	

Отсюда получаются разности  $\Delta E_{ij} = E_i - E_j$ :

$$\Delta E_{1/2-3/2} = (5|E_{1/2}|/a)v_{1/2-3/2},$$

$$\Delta E_{3/2-5/2} = (5|E_{1/2}|/a)v_{3/2-5/2},$$

$$\Delta E_{5/2-7/2} = (5|E_{1/2}|/a)v_{5/2-7/2},$$

$$\Delta E_{7/2-9/2} = (5|E_{1/2}|/a)v_{7/2-9/2}.$$

А значение величины константы квадрупольного взаимодействия определяется выражением

$$e^2 Q q_{zz} = 24 \Sigma v_{ij} / \Sigma |\Delta E_{ij}| = 24a/5 |E_{1/2}|.$$

Помимо примеров расчета для  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{115}\text{In}$  и  $^{209}\text{Bi}$  (табл. 3) приведенные выше формулы могут быть использованы для расчета спектральных параметров  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{83}\text{Kr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  и  $^{179}\text{Hf}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные решения секулярных уравнений при хорошей точности измерений частот ЯКР и правильном их отнесении дают совпадающие результаты с численными методами решения, представленными табулированными величинами собственных значений (см., например, [3]).

В ряде случаев (например, при работе с наложенными на образец внешними электрическими полями) необходимо знание величин

$$d\Delta E_{ij}/d\eta = dE_i/d\eta - dE_j/d\eta. \quad (6)$$

Величины  $dE/d\eta$  в (6) определяются для полужелобчатых спинов следующим образом:

$$I = 5/2 \quad \frac{dE}{d\eta} = 2\eta \frac{(7E - 20)}{[3E^2 - 7(3 + \eta^2)]},$$

$$I = 7/2 \quad \frac{dE}{d\eta} = \eta \frac{[21E^2 - 96E - 35(3 + \eta^2)]}{3[E^3 - 7(3 + \eta^2)E - 16(1 - \eta^2)]},$$

$$I = 9/2 \quad \frac{dE}{d\eta} = 2\eta \frac{[33E^3 - 132E^2 - 88(3 + \eta^2) + 288(1 + \eta^2)]}{[15E^4 - 99(3 + \eta^2)E^2 - 264(1 - \eta^2)E + 44(3 + \eta^2)^2]},$$

где значения  $E_i$  вычисляются описанными выше способами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Das T.P., Hahn E.L. // Solid State Physics. Suppl. 1. Acad. Press. Inc. 1958. P. 13.
2. Lucken E.A.C. // Nuclear Quadrupole Coupling Constants. L., N.Y.: Acad. Press, 1969. P. 20–35.
3. Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. // Применение ЯКР в химии. Л.: Химия, 1972. С. 11–16, 237–536.
4. Волков А.Ф. // Сб. Радиоспектроскопия. Пермский гос. ун-т. 1979. Вып. 23. С. 73.
5. Roberts R., Griel B.J. // Mol. Spectr. 1983. V. 52. P. 515.
6. Амиантов И.Ю., Богуславский А.А., Семин Г.К. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. С. 401.
7. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. // Справочник по математике. М., 1956. С. 137.
8. Brown T.L., Cheng C.P. // Faraday Symp. Chem. Soc. 1979. V. 13. P. 75.
9. Cheng C.P., Brown T.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6418.
10. Brosnan S.G., Edmonds D.T., Poplett I.J.F. // J. Magn. Reson. 1981. V. 45. P. 451.
11. Dewar M.J.S., Patterson D.B., Sympson W.I. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 1030.
12. Dewar M.J.S., Patterson D.B. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. P. 2381.
13. Семин Г.К., Парыгин А.В., Амиантов И.Ю., Богуславский А.А. // Хим. физика. 1983. С. 1441.
14. Casabella P., Bray P.J. // Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 1393.
15. Weiden N., Weiss A.J. // J. Magn. Reson. 1975. V. 20. P. 334.
16. Несмеянов А.Н., Семин Г.К., Брюхова Е.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1953.
17. Fayer M.D., Harris C.B. // Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 2792.
18. Брюхова Е.В., Гинзбург А.Г., Хоцянова Т.Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 681.
19. Гукалова А.Г., Глякин В.П., Цейтлин М.Н. и др. // Коорд. химия. 1987. Т. 13. С. 918.
20. Семин Г.К., Москалев А.К., Пахомов В.И. и др. // ФТТ. 1973. Т. 15. С. 2217.
21. Семин Г.К., Хоцянова Т.Л., Кузнецов С.И., Брюхова Е.В. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. С. 250.
22. Шербакова С.К., Богуславский А.А., Семин Г.К. // Хим. физика. 1983. С. 1285.
23. Семин Г.К., Пухов С.А., Гуцин С.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1921.
24. Хоцянова Т.Л., Бабушкина Т.А., Саатсазов В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. С. 403.
25. Семин Г.К., Гуцин С.И., Пухов С.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1002.
26. Несмеянов А.Н., Семин Г.К., Саатсазов В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 395.
27. Гуцин С.И., Семин Г.К., Пухов С.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. С. 407.

28. Гуцин С.И., Семин Г.К., Петухов С.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2622.
29. Кузьмин А.И., Штеменко А.В., Котельникова А.С. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 843.
30. Семин Г.К., Брюхова Е.В. // Ядерная физика. 1968. С. 1346.
31. *Semin G.K., Kuznetsov S.I., Bryukhova E.V., Khotsyanova T.L.* // *J. Organometallic Chem.* 1996. V. 508. P. 129.
32. Богуславский А.А., Лотфуллин Р.Ш., Магера Р.В., Печенов В.В. // ФТТ. 1974. Т. 16. С. 2453.
33. Семин Г.К., Брюхова Е.В., Хоцянова Т.Л. и др. // Металлоорг. химия. 1990. Т. 3. С. 391.
34. *Zhukov A.P., Volkov A.F., Soboleva L.V., Bebyaev L.M.* // *Ferroelectrics.* 1977. V. 21. P. 601.
35. Семин Г.К., Раевский А.М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. С. 375.
36. Кузьмин А.И., Чижикова С.М., Денисова Г.М. и др. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 150.
37. Волков А.Ф., Иванова Л.А., Веневцев Ю.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. С. 782.
38. Кузьмин А.И., Суховерхов В.Ф., Шарабарин А.В. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 821.
39. *Vostow T.J., Whitfield H.J.* // *J. Magn. Reson.* 1977. V. 26. P. 461.
40. Попов С.И., Крайник Н.Н., Каменцев Я.С., Мыльникова И.Е. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 417.
41. Амиантов И.Ю., Богуславский А.А., Семин К.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. С. 401.

## ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ $S_1 \leftarrow S_0$ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ 2-МЕТИЛПРОПАНАЛЯ- $h_1$ (( $\text{CH}_3$ ) $_2$ СНСНО) И - $d_1$ (( $\text{CH}_3$ ) $_2$ СНСДО)

© 2007 г. И. А. Годунов, С. Л. Лурье, Н. Н. Яковлев, В. А. Батаев

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

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

Поступила в редакцию 22.12.2005 г.

С помощью многоходовой оптической кюветы с длиной хода света до 120 м получены электронно-колебательные спектры поглощения паров 2-метилпропаналя- $h_1$  (МПА- $h_1$ , ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ СНСНО) и 2-метилпропаналя- $d_1$  (МПА- $d_1$ , ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ СНСДО) в области 28 200–31 600  $\text{см}^{-1}$ . Наиболее интенсивные полосы спектра отнесены к переходам с колебательных уровней *цис*- и *гош*-конформеров МПА- $h_1$  и МПА- $d_1$  в основном электронном состоянии ( $S_0$ ) на колебательные уровни конформеров **1** и **3** в низшем возбужденном синглетном электронном состоянии ( $S_1$ ). Получены оценки “начал” ( $0_0^0$ ) электронных переходов  $\mathbf{1}(S_1) \leftarrow \text{цис}(S_0)$  и  $\mathbf{3}(S_1) \leftarrow \text{цис}(S_0)$ , а также  $\mathbf{1}(S_1) \leftarrow \text{гош}(S_0)$  и  $\mathbf{3}(S_1) \leftarrow \text{гош}(S_0)$  для МПА- $h_1$ , равные 29 147 и 29 177  $\text{см}^{-1}$ , 29 391 и 29 417  $\text{см}^{-1}$ ; соответствующие величины для МПА- $d_1$  составляют 29 226 и 29 240  $\text{см}^{-1}$ , 29 480 и 29 500  $\text{см}^{-1}$ .

Показано, что строение конформеров **1** и **3** в  $S_1$ -состоянии отличается от строения *цис*- и *гош*-конформеров в  $S_0$ -состоянии углом поворота изопропильного волчка (( $\text{CH}_3$ ) $_2$ СН-) и “пирамидальным искажением” карбонильного фрагмента (СНО/СДО). Найден ряд фундаментальных частот конформеров МПА в разных электронных состояниях. Для пар **1–3**-конформеров МПА- $h_1$  и МПА- $d_1$ , по экспериментальным уровням энергии инверсионных колебаний (неплоских карбонильных фрагментов) определены потенциальные функции инверсии; а также величины потенциальных барьеров инверсии и равновесных углов выхода связи СН/СД из плоскости ССО, равные 735/675  $\text{см}^{-1}$  и  $\pm 34^\circ/\pm 32^\circ$  соответственно.

Возбуждение молекул карбонильных соединений с высокосимметричными ( $C_{3v}$ ) волчками ( $\text{R}_1\text{R}_2\text{CO}$ , где  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  – атом водорода или группа  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) из основного ( $S_0$ ) в низшие возбужденные триплетное ( $T_1$ ) и синглетное ( $S_1$ ) электронные состояния вызывает поворот волчков и “пирамидальное искажение” карбонильного фрагмента, плоского в  $S_0$ -состоянии [1–4].

Более поздние теоретические и экспериментальные исследования показали, что это справедливо и для молекул с менее симметричными волчками ( $C_s$ ), таких как  $\text{CH}_2\text{ClCHO}$  [5–9],  $\text{CHCl}_2\text{CHO}$  [10, 11],  $\text{CH}_2\text{FCHO}$  [12],  $\text{CHF}_2\text{CHO}$  [13–16] и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  [17, 18]. Эти результаты ставят под сомнение сделанный нами ранее вывод о том, что при электронном  $S_1 \leftarrow S_0$ -возбуждении конформеров молекулы 2-метилпропаналя (( $\text{CH}_3$ ) $_2$ СНСНО, МПА) волчки ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ СН не поворачиваются (хотя карбонильные фрагменты становятся неплоскими) [1, 19]. Поэтому мы провели неэмпирический расчет строения МПА- $h_1$  и МПА- $d_1$  в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях, а также экспериментально исследовали электронно-колебательный  $S_1 \leftarrow S_0$ -спектр молекул ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ СНСНО (МПА- $h_1$ ) и ( $\text{CH}_3$ ) $_2$ СНСДО (МПА- $d_1$ ).

### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали образцы МПА- $h_1$  фирмы “Aldrich” чистотой 99% и МПА- $d_1$  фирмы “Дейтон” чистотой 97% и степенью дейтерирования 99%. Перед съемкой спектров образцы дополнительно очищали многократной перегонкой в вакууме. Электронно-колебательные спектры МПА в области 28 200–31 600  $\text{см}^{-1}$  снимали в многоходовой оптической кювете типа Уайта с длиной хода света до 120 м при давлении пара от 1 до 100 Торр. Спектры регистрировали на фотопластинки на спектрографе ДФС-452 в первом порядке дифракционной решетки 2400 штр/мм с теоретической разрешающей способностью 120000. В качестве спектра сравнения использовали спектр лампы с полым Fe–Ne-катодом. Для предотвращения фотохимического разложения МПА использовали светофильтр, поглощающий излучение с длиной волны менее 310 нм.

Полученные на фотопластинках спектры сканировали с помощью сканера “Epson 4870 Photo” с максимальным оптическим разрешением 4800 точек на дюйм (dpi). Оцифровку, обработку информации и определение волновых чисел элек-

тронно-колебательных полос (приведенных к вакууму) проводили с помощью программы, специально разработанной для этой цели. В спектрах наблюдали полосы двух типов (см. рис. 1 и 2): одинарные (измеряемые по положению максимума) и двойные (измеряемые по положению более интенсивного высокочастотного пика). Ошибка измерения положения интенсивных полос не превышала  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Неэмпирические расчеты строения молекул МПА проводили методами MP2/6-31G\*\* (в  $S_0$ -состоянии) и CASSCF(6-5)/6-31G\*\* (в  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях, см., например, [17]).

### АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ

В газовой фазе молекула МПА (рис. 3) в  $S_0$ -состоянии существует в виде двух конформеров: основного (~90%) *гош*- ( $\angle \text{H5C3C1O2} = 118^\circ$ ) и *цис*- ( $\angle \text{H5C3C1O2} = 0^\circ$ ), разность энергий  $\Delta E(\text{цис-гош}) \sim 250 \text{ см}^{-1}$  (см. работы [20, 21] и цитированную в них литературу).

Неэмпирический квантово-химический расчет предсказывает, что в низшем возбужденном синглетном электронном состоянии ( $S_1$ ) минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) соответствуют три пары зеркально-симметричных конформеров: **1a** и **1b**, **2a** и **2b**, **3a** и **3b** (рис. 4 и 5). Согласно этому расчету, минимумы на ППЭ в  $S_1$ -состоянии, соответствующие конформерам **1**, **2** и **3**, смещены по координате вращения изопропильного волчка ( $\angle \text{H5C3C1O2}$ ) относительно минимумов на ППЭ в  $S_0$ -состоянии, соответствующих *цис*-конформеру, на 63, 175 и 50 град., а относительно минимумов, соответствующих *гош*-конформерам, на 55, 67 и 68 град. (приведены только наименьшие значения смещений, вычисленные по данным табл. 3). Даже учитывая приближенный характер расчета, можно ожидать наличие в  $S_1 \leftarrow S_0$ -спектре МПА пяти систем электронно-колебательных переходов: с колебательных уровней *цис*-конформера на колебательные уровни конформеров **1** и **3**, а также с колебательных уровней *гош*-конформера на колебательные уровни конформеров **1**, **2** и **3**. Ниже такие системы будут обозначаться как  $1 \leftarrow \text{цис}$ ,  $3 \leftarrow \text{цис}$ ,  $1 \leftarrow \text{гош}$ ,  $2 \leftarrow \text{гош}$  и  $3 \leftarrow \text{гош}$ , соответственно. Переходы  $2 \leftarrow \text{цис}$  должны быть связаны с большим изменением угла внутреннего вращения (~180 град.) и поэтому крайне маловероятны. Согласно расчету, величины относительных энергий конформеров **1**, **2** и **3** (минимумов на ППЭ) МПА в  $S_1$ -состоянии близки друг к другу (84, 187 и  $0 \text{ см}^{-1}$  соответственно, см. табл. 3), поэтому можно ожидать, что полосы, соответствующие всем трем переходам *гош*-конформера, будут находиться в одной области спектра, а полосы переходов  $1 \leftarrow \text{цис}$  и  $3 \leftarrow \text{цис}$  будут сдвинуты относительно соответствующих

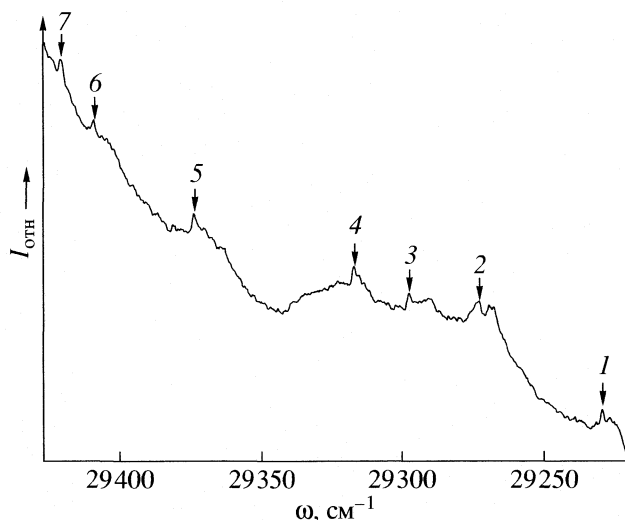


Рис. 1. Участок  $S_1 \leftarrow S_0$ -спектра МПА- $h_1$  в области  $29233\text{--}29421 \text{ см}^{-1}$ . Нумерация полос соответствует использованной в табл. 1.

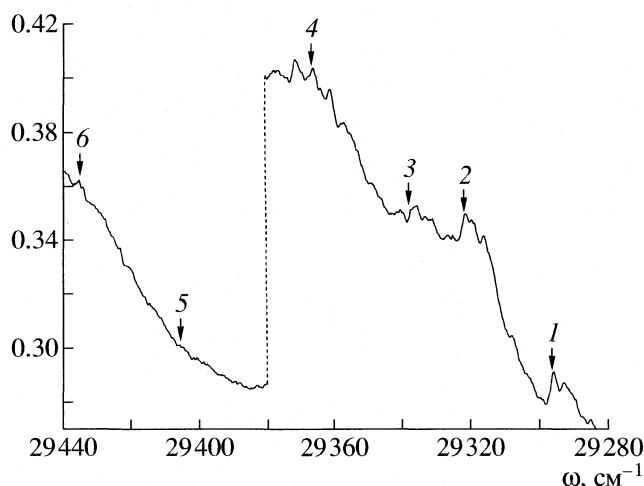


Рис. 2. Участок  $S_1 \leftarrow S_0$ -спектра МПА- $d_1$  в области  $29297\text{--}29435 \text{ см}^{-1}$ . Нумерация полос соответствует использованной в табл. 1.

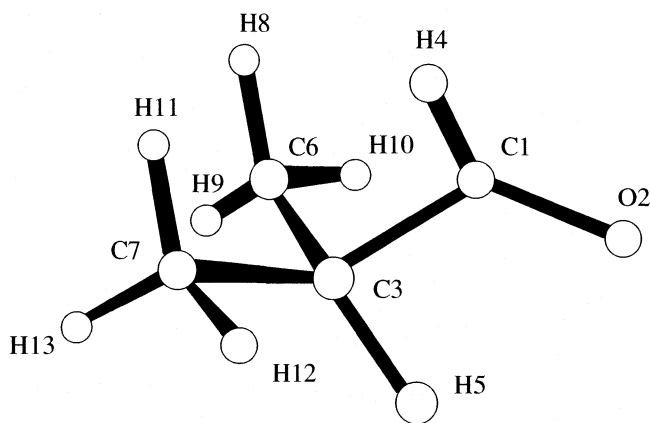
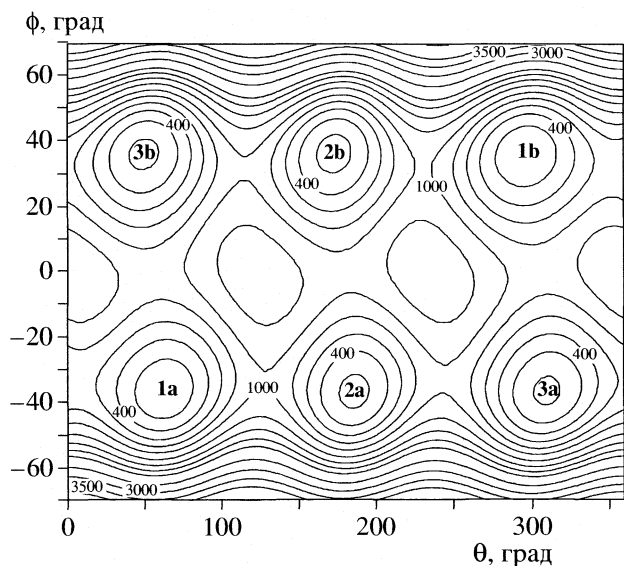


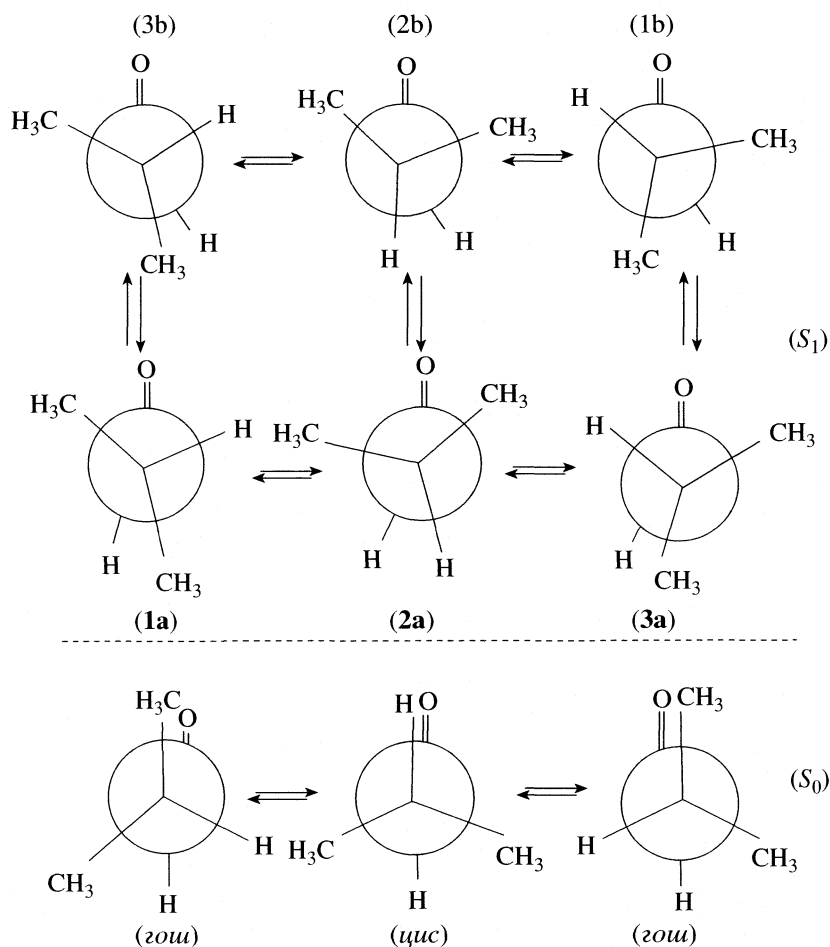
Рис. 3. Молекула 2-метилпропаналя в  $S_0$ -состоянии (*цис*-конформер).



**Рис. 4.** Двумерная поверхность потенциальной энергии 2-метилпропаналя в  $S_1$ -состоянии;  $\phi$  – координата инверсии (угол выхода связи C1–H4 из плоскости C3C1O2),  $\theta$  – угол внутреннего вращения (угол H5C3C1O2). Энергии в  $\text{см}^{-1}$ .

переходов *gouh*-конформера на  $\sim 250 \text{ см}^{-1}$  в низко-частотную область спектра.

На рис. 6 приведены вращательные контуры (A-, B- и C- типов) для электронно-колебательных полос в  $S_1 \leftarrow S_0$ -спектре МПА- $h_1$ , рассчитанные с помощью программы, подобной описанной в [22], с использованием неэмпирических геометрических параметров конформеров МПА (см. табл. 3, вращательные постоянные приведены в табл. 4). Рассчитанные вращательные контуры полос МПА- $d_1$  практически неотличимы от соответствующих контуров МПА- $h_1$  и на рис. 6 не приведены. Все три конформера 2-метилпропаналя в  $S_1$ -состоянии и *gouh*-конформер в  $S_0$ -состоянии не имеют элементов симметрии, поэтому в спектрах МПА- $h_1$  и - $d_1$  можно ожидать появление полос гибридного (A + B + C) – типа, хотя вклад каждой компоненты для разных полос может быть различным. Из рис. 6 видно, что полосы, соответствующие электронно-колебательным переходам  $1 \leftarrow \textit{gouh}$ ,  $2 \leftarrow \textit{gouh}$  и  $3 \leftarrow \textit{gouh}$ , вероятно, будут одинарными, в то время как полосы  $1 \leftarrow \textit{cis}$ ,  $3 \leftarrow \textit{cis}$  могут быть двойными (или даже тройными).



**Рис. 5.** Проекция Ньюмена конформеров МПА в  $S_0$ - и  $S_1$ -электронных состояниях.

В табл. 2 приведены рассчитанные колебательные частоты конформеров МПА в  $S_1$ -состоянии. Эти данные будут использованы ниже при отнесении полос спектров.

$S_1 \leftarrow S_0$ -Спектр МПА- $h_1$

В области 29233–29421  $\text{см}^{-1}$  спектра МПА- $h_1$  (рис. 1) наблюдаются семь достаточно интенсивных двойных полос, отнесенных нами к переходам *цис*-конформера (табл. 1), так как в более низкочастотной области полос сравнимой интенсивности нет. Среди этих полос наиболее интенсивны полосы 29276 и 29375  $\text{см}^{-1}$ , которые мы отнесли к переходам  $3 \leftarrow \text{цис}$ , так как согласно расчету смещение минимумов на ППЭ, соответствующих конформерам **3** и *цис* меньше (50 град.), чем смещение минимумов, соответствующих конформерам **1** и *цис* (63 град., см. выше). Полосы 29276 и 29375  $\text{см}^{-1}$  имеют сравнимую интенсивность, поэтому мы отнесли их к переходам  $33_0^1$  и  $33_0^2$  в предположении, что “началу” ( $0_0^0$ ) электронного перехода  $3 \leftarrow \text{цис}$  соответствует полоса очень малой интенсивности, не наблюдаемая в спектре. Волновое число перехода  $0_0^0 (3 \leftarrow \text{цис})$  можно оценить как разность  $[33_0^1 - (33_0^2 - 33_0^1)] (3 \leftarrow \text{цис})$ , равную 29177  $\text{см}^{-1}$ , хотя нельзя исключить, что волновое число “начала” ( $0_0^0 (3 \leftarrow \text{цис})$ ) может быть меньше на 1–2 торсионных кванта конформера **3**. Другие пять полос группы также имеют сравнимые интенсивности, но несколько меньшие, чем интенсивности полос 29276 и 29375  $\text{см}^{-1}$ , мы отнесли четыре из них к переходам  $1 \leftarrow \text{цис}$ , а полосу 29422  $\text{см}^{-1}$  – также к переходу  $3 \leftarrow \text{цис}$  (см. табл. 1); оценка волнового числа перехода  $0_0^0 (1 \leftarrow \text{цис}) \approx [33_0^1 - (33_0^2 - 33_0^1)] (1 \leftarrow \text{цис}) = 29147 \text{ см}^{-1}$ .

Из этого отнесения следует, что конформер **1** МПА- $h_1$  обладает более низкой энергией, чем **3** ( $\Delta E \sim 30 \text{ см}^{-1}$ ). Это не согласуется с результатом расчета, согласно которому энергия конформера **1** несколько выше, чем энергия **3** (разность энергий между минимумами на ППЭ составляет  $\sim 84 \text{ см}^{-1}$ , см. табл. 3), однако в большей степени согласуется с рассчитанными значениями торсионных частот конформеров **1** и **3** и смещений минимумов, соответствующих этим конформерам относительно *цис*-конформера по координате внутреннего вращения (см. выше). Тем не менее, нельзя исключить отнесений, обратных приведенным в табл. 1 по отношению к конформерам **1** и **3**.

Волновые числа переходов  $33_0^3$  и  $33_2^3 (1 \leftarrow \text{цис})$  (табл. 1) позволяют найти величину обертона тор-

**Таблица 1.** Волновые числа ( $\omega$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и отнесения полос участков электронно-колебательных  $S_1 \leftarrow S_0$ -спектров МПА

№	Отнесение	$\omega$	
		МПА- $h_1$	МПА- $d_1$
1	$33_0^1 (1 \leftarrow \text{цис})$	29233	29297
2	$33_0^1 (3 \leftarrow \text{цис})$	29276	29323
3	$33_2^3 (1 \leftarrow \text{цис})$	29300	29338
4	$33_0^2 (1 \leftarrow \text{цис})$	29319	29368
5	$33_0^2 (3 \leftarrow \text{цис})$	29375	29406
6	$33_0^3 (1 \leftarrow \text{цис})$	29410	29435
7	$33_1^3 (3 \leftarrow \text{цис})$	29422	–
8	$31_0^1 33_2^1 (3 \leftarrow \text{цис})$	–	29465
9	$33_0^1 (1 \leftarrow \text{гош})$	29478	29550
10	$31_0^1 33_0^1 (1 \leftarrow \text{цис})$	29485	29536
11	$33_0^1 (3 \leftarrow \text{гош})$	29520	29578
12	$31_0^1 33_0^1 (3 \leftarrow \text{цис})$	29529	29561
13	$31_0^1 33_2^3 (1 \leftarrow \text{цис})$	29554	–
14	$33_0^2 (1 \leftarrow \text{гош})$	29565	29620
15	$31_0^1 33_0^2 (1 \leftarrow \text{цис})$	29572	29607
16	$33_0^2 (3 \leftarrow \text{гош})$	29623	29656
17	$31_0^1 33_0^2 (3 \leftarrow \text{цис})$	29632	29644

Примечание. Обозначения электронно-колебательных переходов  $M_{v''}^{v'} N_{v''}^{v'}$ , где  $M$  и  $N$  – номер колебания (табл. 2),  $v''$  и  $v'$  – колебательные квантовые числа в основном и возбужденном электронных состояниях молекулы.

сионного колебания ( $2\nu_{33}$ ) *цис*-конформера, равную 110  $\text{см}^{-1}$ , откуда можно получить оценку частоты торсионного колебания, равную 55  $\text{см}^{-1}$ .

В области 29478–29632  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются одинарные полосы аналогичных переходов *гош*-конформера МПА- $h_1$  (см. табл. 1) и двойные полосы, отнесенные нами к переходам  $31_0^1 33_{v''}^{v'} (1 \leftarrow \text{цис})$  и  $(3 \leftarrow \text{цис})$ . В этом случае разность энергий *гош*- и *цис*- конформеров МПА- $h_1$ , оцененная из волновых чисел переходов  $33_0^1 (1 \leftarrow \text{гош}) - 33_0^1 (1 \leftarrow$

**Таблица 2.** Рассчитанные фундаментальные частоты конформеров МПА- $h_1$  и - $d_1$  в  $S_1$ -состоянии,  $\text{см}^{-1}$ 

№	Формы колебаний	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCDO}$			$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$		
		1а	2а	3а	1а	2а	3а
1	C3H5 вал.	3143	3191	3180	3143	3191	3180
2	CH <sub>3</sub> асим. вал.	3258	3262	3266	3258	3262	3266
3	CH <sub>3</sub> асим. вал.	3251	3252	3249	3251	3252	3249
4	CH <sub>3</sub> сим. вал.	3186	3186	3183	3186	3186	3183
5	C1H4 вал.	2427	2426	2421	3300	3298	3291
6	C1=O2 вал.	1182	1122	1190	1131	1099	1124
7	CH <sub>3</sub> асим. деф.	1639	1638	1639	1640	1639	1639
8	CH <sub>3</sub> асим. деф.	1631	1631	1629	1631	1631	1630
9	CH <sub>3</sub> сим. деф.	1559	1558	1556	1559	1559	1556
10	C1H4 деф.	938	944	925	1387	1420	1368
11	C1H5 деф.	1474	1481	1492	1486	1488	1514
12	CH <sub>3</sub> маятн.	1311	1338	1308	1203	1305	1294
13	CH <sub>3</sub> маятн.	1224	1294	1253	1229	1225	1234
14	C1C3 вал.	1014	997	1012	1020	1009	1012
15	C6C3C7 сим. вал.	847	815	870	870	845	883
16	O2C1C3 деф.	487	605	492	490	609	495
17	CC <sub>2</sub> непл.	416	331	389	449	375	427
18	CC <sub>2</sub> деф.	373	395	365	376	398	369
19	CH <sub>3</sub> торс.	272	284	273	277	285	281
20	CH <sub>3</sub> асим. вал.	3260	3252	3260	3260	3259	3260
21	CH <sub>3</sub> асим. вал.	3247	3247	3240	3247	3247	3241
22	CH <sub>3</sub> сим. вал.	3180	3181	3177	3180	3181	3178
23	CH <sub>3</sub> асим. деф.	1620	1621	1619	1621	1621	1619
24	CH <sub>3</sub> асим. деф.	1617	1616	1617	1617	1616	1617
25	CH <sub>3</sub> сим. деф.	1541	1538	1537	1542	1538	1538
26	C3H5 деф.	1471	1460	1464	1474	1462	1464
27	C6C3C7 асим. вал.	1264	1212	1221	1198	1184	1212
28	CH <sub>3</sub> маятн.	1047	1038	1044	1047	1038	1042
29	CH <sub>3</sub> маятн.	1005	1009	1006	1006	1003	1008
30	C1H4 деф. (инверсия)	669	698	699	783	815	807
31	CC <sub>2</sub> крут.-деф.	250	243	247	252	343	249
32	CH <sub>3</sub> торс.	239	237	239	239	237	239
33	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH торс.	98	101	104	104	106	111

Примечание. Значения фундаментальных частот в гармоническом приближении получены методом CASSCF(6-5)/6-31G\*\*. Номера колебаний совпадают с принятыми в [20], нумерация атомов указана на рис. 3.

$\leftarrow \text{цис}$ ) = 245  $\text{см}^{-1}$ , хорошо согласуется с данными [20, 21] (250  $\text{см}^{-1}$ ), а интервалы между полосами  $(31_0^1 33_0^1 - 33_0^1)(1 \leftarrow \text{цис}) = 252 \text{ см}^{-1}$  и  $(31_0^1 33_0^1 - 33_0^1)(3 \leftarrow \text{цис}) = 253 \text{ см}^{-1}$  мы отнесли к частотам  $\nu_{31}$  (C6C3C7 крут.-деф.) конформеров **1** и **3**,

их рассчитанные значения равны 252 и 249  $\text{см}^{-1}$  соответственно (см. табл. 2). Интервалы  $\sim 250 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены также к торсионным колебаниям метильных волчков (см. табл. 2), однако расчеты показали, что электронное  $S_1 \leftarrow S_0$ -возбуждение пропаналя [17] и МПА не изменяет

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментальные геометрические параметры молекулы МПА

Параметр	$S_0$				$S_1$ (расчет)		
	цис		транс		1	2	3
	опыт	расчет	опыт	расчет			
$r(C1=O2)$	1.209	1.224	1.209	1.224	1.394	1.395	1.393
$r(C1-C3)$	1.507	1.510	1.509	1.512	1.507	1.508	1.507
$\angle(C3C1O2)$	125.7	124.2	125.5	124.7	115.1	115.1	114.6
$r(C1-H4)$	1.116	1.094	1.118	1.093	1.079	1.080	1.080
$\angle(H4C1O2)$	120.4	119.7	121.4	119.5	111.0	110.9	111.3
$\angle(C3O2C1H4)$		180.0		-179.9	140.8	140.2	140.3
$r(C3-H5)$	1.114	1.085	1.119	1.091	1.091	1.088	1.088
$\angle(H5C3C1)$	105.1	106.7	100.9	105.8	107.8	105.9	107.2
$\angle(H5C3C1O2)$	0.0	0.0	118.0	118.6	62.8	-174.6	-50.2
$r(C3-C6)$	1.526	1.534	1.525	1.526	1.531	1.533	1.536
$\angle(C6C3C1)$	109.3	109.9	109.3	112.1	109.9	111.4	111.6
$\angle(C6C3H5)$		109.4		109.1	108.3	108.1	108.1
$r(C3-C7)$	1.526	1.534	1.525	1.535	1.533	1.537	1.531
$\angle(C7C3C1)$	109.3	109.9	111.9	109.6	111.3	111.6	109.9
$\angle(C7C3H5)$		109.4		107.5	108.0	108.1	108.3
$r(C6-H8)$	1.088	1.087	1.088	1.085	1.086	1.086	1.087
$\angle(H8C6C3)$		111.2		110.9	110.9	111.2	110.8
$\angle(H8C6C3H5)$		177.7		-179.7	179.7	-179.7	-179.0
$r(C6-H9)$	1.088	1.085	1.088	1.085	1.085	1.085	1.086
$\angle(H9C6C3)$		110.5		110.4	110.6	110.5	110.6
$\angle(H9C6H8)$		107.7		108.3	108.0	107.8	107.9
$r(C6-H10)$	1.088	1.085	1.088	1.083	1.086	1.085	1.084
$\angle(H10C6C3)$		111.3		111.2	111.4	111.1	111.2
$\angle(H10C6H8)$		108.0		107.6	108.0	108.0	108.0
$r(C7-H11)$	1.088	1.087	1.088	1.086	1.086	1.085	1.087
$\angle(H11C7C3)$		111.2		110.9	110.8	110.9	111.0
$\angle(H11C7C3H5)$		-177.7		180.0	-179.8	-179.2	-179.1
$r(C7-H12)$	1.088	1.085	1.088	1.086	1.085	1.086	1.085
$\angle(H12C7C3)$		110.5		111.6	111.5	111.2	111.3
$\angle(H12C7H11)$		107.7		108.0	108.0	107.9	108.0
$r(C7-H13)$	1.088	1.085	1.088	1.085	1.085	1.086	1.085
$\angle(H13C7C3)$		111.3		110.5	110.4	110.6	110.7
$\angle(H13C7H11)$		108.0		107.9	108.2	108.1	107.7
$\Delta E$	250	210	0	0	84	187	0

Примечания. Расчет проводился методом CASSCF(6-5)/6-31G\*\*. Экспериментальные данные получены методом микроволновой спектроскопии [20]. Межъядерные расстояния  $r$  в Å, углы в град, относительные энергии конформеров ( $\Delta E$ ) – в см<sup>-1</sup>. Нумерация атомов соответствует рис. 3.

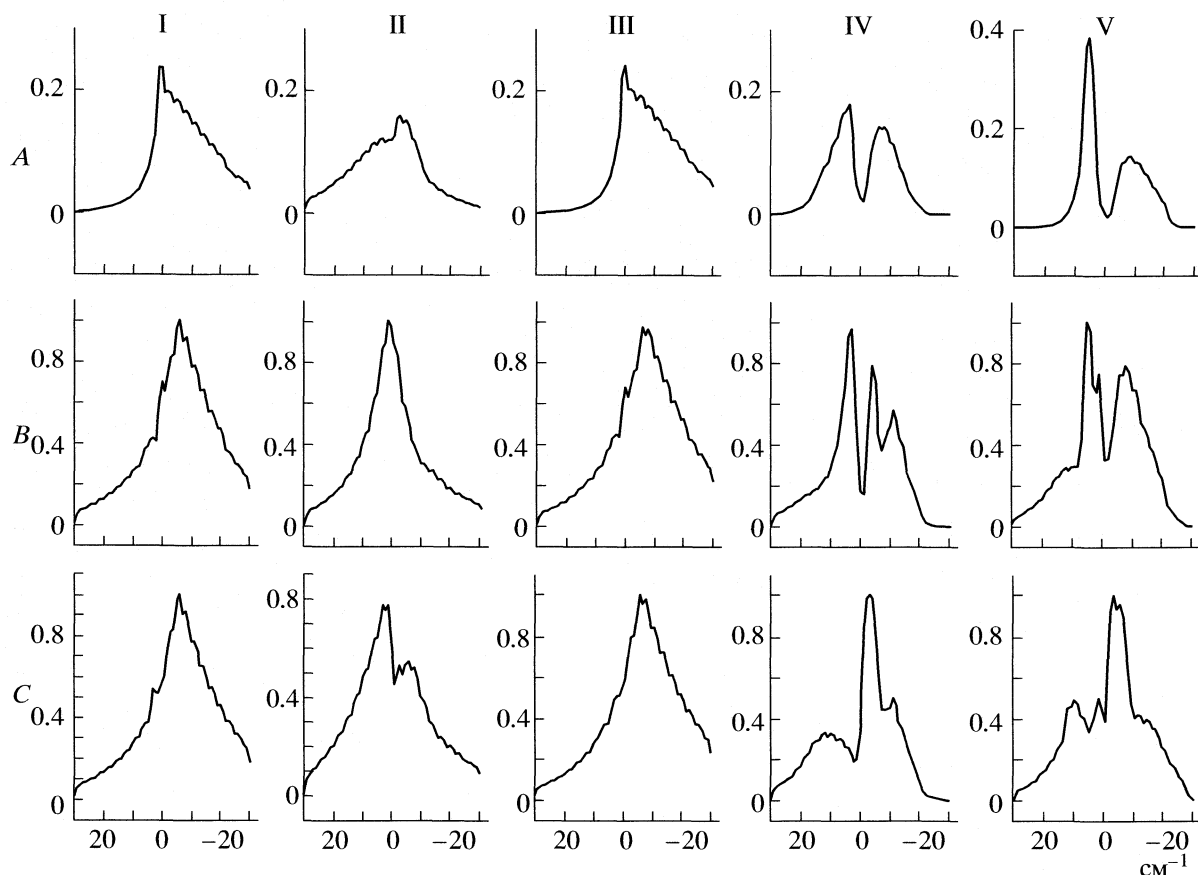


Рис. 6. Вращательные контуры электронно-колебательных полос (A-, B- и C-типов) переходов: I –  $1(S_1) \leftarrow goш(S_0)$ , II –  $2(S_1) \leftarrow goш(S_0)$ , III –  $3(S_1) \leftarrow goш(S_0)$ , IV –  $1(S_1) \leftarrow цис(S_0)$ , V –  $3(S_1) \leftarrow цис(S_0)$ .

ориентации метильных волчков относительно остова, поэтому активность торсионных колебаний метильных волчков в электронно-колебательных  $S_1 \leftarrow S_0$ -спектрах должна быть мала. Экспериментальное исследование электронно-колебательных  $S_1 \leftarrow S_0$ -спектров пропаналя- $h_1$  и - $d_1$  [18] подтвердило этот вывод.

В спектре наблюдаются также:

– “псевдоначала”  $493 \text{ см}^{-1}$  (конформер 1) и  $490 \text{ см}^{-1}$  (конформер 3), сопровождающиеся достаточно интенсивными полосами переходов  $33_0^{v'}$ ,

мы отнесли их к частотам колебаний  $C3C1O2$  ( $\nu_{16}$ , см. табл. 2), а не к обертонам колебаний  $\nu_{31}$ , так как в последнем случае указанные полосы переходов  $33_0^{v'}$  должны быть менее интенсивными;

– “псевдоначала”  $469, 690$  и  $1050 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные нами к относительным энергиям уровней инверсионных колебаний пар конформеров 1а и 3б или 1б и 3а (см. табл. 5). Неэмпирические расчеты показывают, что потенциальный барьер инверсии, разделяющий минимумы на ППЭ, соответствующие парам конформеров 1а и 3б или 1б и 3а, невелик ( $\sim 650 \text{ см}^{-1}$ ), и указанные инверсион-

Таблица 4. Вращательные постоянные конформеров МПА- $h_1$ ,  $\text{см}^{-1}$

Тип полос	$S_0$		$S_1$		
	<i>цис</i>	<i>гош</i>	1	2	3
A	0.256964	0.222462	0.266059	0.219970	0.264285
B	0.123499	0.121585	0.125331	0.140315	0.122495
C	0.093402	0.092869	0.092091	0.108970	0.092714

Примечание. Использованы данные неэмпирических расчетов геометрических параметров.

**Таблица 5.** Инверсионные уровни энергии пары 1–3-конформеров МПА- $h_1$  и - $d_1$ ,  $\text{см}^{-1}$

№	Опыт	Расчет I	Расчет II
МПА- $h_1$			
0	0	0	0 ( $\pm$ )
1	~30	32	85 ( $\pm$ )
2	469	475	547 ( $\pm$ )
3	690	678	716 ( $\pm$ )
4	1050	1058	1082 ( $\pm$ )
МПА- $d_1$			
0	0	0	0 ( $\pm$ )
1	~14	16.8	89 ( $\pm$ )
2	414	418	473 ( $\pm$ )
3	500	492	571 ( $\pm$ )
4	901	902	840 ( $\pm$ )

Примечание. Для уровня № 1 в качестве экспериментальных значений приведены оценки разности энергий нулевых инверсионных уровней конформеров 1 и 3, см. текст.

Расчет I – результат решения обратной инверсионной задачи, расчет II – прямой квантово-механической торсионно-инверсионной задачи, согласно которому конформер 3 имеет более низкую энергию (ППЭ найдена методом CASSCF(6-5)/6-31G\*\*).

ные уровни могут быть расположены выше барьера. Аргументы в пользу этих отнесений могут быть получены в результате анализа данных в табл. 2 и расчетных энергий инверсионных уров-

ней конформеров, часть которых приведена в табл. 5;

– “псевдоначало”  $815 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое в низкочастотной области ( $28663\text{--}29478 \text{ см}^{-1}$ ). Полоса  $28663 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к переходу  $30_2^4 33_0^1$  (со второго уровня неплоского колебания СЗС1Н4О2 *гош*-конформера на четвертый уровень инверсионного колебания пары конформеров 1–3). Данное отнесение позволяет оценить энергию обертона неплоского колебания *гош*-конформера  $2\nu_{30} \approx 1865 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 6).

Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний конформеров МПА, найденные в данной работе, приведены в табл. 6. По экспериментальным энергиям инверсионных уровней для пары конформеров 1–3 МПА- $h_1$  была определена одномерная потенциальная функция инверсии. Расчет проводился с помощью программы, описанной в [23], с использованием модельного гамильтониана

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} g_{44}(x) \frac{\partial}{\partial x} + V(x). \quad (1)$$

Здесь  $x$  – координата инверсии, определяемая как  $x = r\phi$ , где  $\phi$  – угол выхода связи С1Н4 из плоскости СЗС1О2, а  $r$  – межъядерное расстояние С1–Н4,  $V(x)$  – потенциальная функция инверсии,  $g_{44}(x)$  – диагональный элемент матрицы кинематических коэффициентов  $G$  ( $4 \times 4$ ), отвечающий координате  $x$ .

**Таблица 6.** Фундаментальные частоты конформеров МПА

Номер и форма колебаний	МПА- $h_1$				МПА- $d_1$			
	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет
	1 ( $S_1$ )		3 ( $S_1$ )		1 ( $S_1$ )		3 ( $S_1$ )	
$\nu_{16}$ (СЗС1О2 деф.)	493	490	490	495	469	487	480	492
$\nu_{31}$ (С6СЗС7 крут.-деф.)	251	252	253	249	239	250	238	247
$\nu_{33}$ (СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> торс.)	86	96	99	101	71	90	83	95
	<i>цис</i> ( $S_0$ )		<i>гош</i> ( $S_0$ )		<i>цис</i> ( $S_0$ )		<i>гош</i> ( $S_0$ )	
$\nu_{30}$ (С1Н4/С1Д4 непл.)	–	978	933	935	860	863	–	849
$\nu_{33}$ (СН <sub>3</sub> СН <sub>2</sub> торс.)	55	67	75	90	49	60	–	82

Примечание. Гармонические фундаментальные частоты  $\nu_{16}$  и  $\nu_{31}$  в  $S_1$ -состоянии найдены методом CASSCF/6-31G\*\*. Расчетные величины частот  $\nu_{33}$  в  $S_1$ -состоянии вычислены в результате решения торсионно-инверсионной задачи, а в  $S_0$ -состоянии – в результате решения трехмерной торсионно-торсионно-торсионной задачи (ППЭ для расчета  $\nu_{33}$  и гармонической фундаментальной частоты  $\nu_{30}$  получена методом MP2/6-31G\*\*). Экспериментальные значения  $\nu_{33}$  в  $S_1$ -состоянии вычислены как  $33_0^2\text{--}33_0^1$ , а  $\nu_{30}$  и  $\nu_{33}$ (*цис*) в  $S_0$ -состоянии – как половины обертонов  $2\nu_{30}$  и  $2\nu_{33}$ , см. текст. Экспериментальное значение  $\nu_{33}$ (*гош*) получено в работе [20].

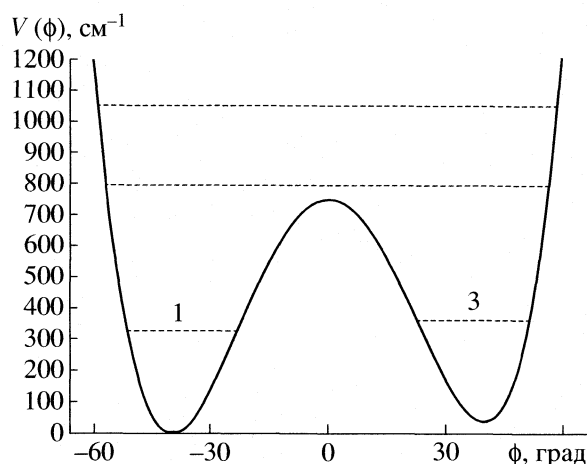


Рис. 7. Потенциальная функция инверсии  $V(\phi)$  пары конформеров **1** и **3** молекулы МПА- $h_1$ .

Для кинематического коэффициента использовалась аппроксимация

$$g_{44}(x) = g_{44}^{(0)}(x) + g_{44}^{(1)}(x)x + g_{44}^{(2)}(x)x^2, \quad (2)$$

коэффициенты  $g_{44}^{(0)}(x)$ ,  $g_{44}^{(1)}(x)$  и  $g_{44}^{(2)}(x)$  (равные 1.0596 а.е.м.<sup>-1</sup>, -0.0117 а.е.м.<sup>-1</sup> Å<sup>-1</sup> и -0.0166 а.е.м.<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup> соответственно) вычислялись с помощью рассчитанных геометрических параметров конформеров МПА- $h_1$  **1** и **3**, а также в конфигурации, соответствующей потенциальному барьеру инверсии пары конформеров **1–3**.

Потенциальная функция инверсии аппроксимировалась модельными функциями двух видов:

$$V(x) = Ax^4 - Bx^2 + Cx, \quad (3)$$

$$V(x) = Ax^2 + Bx + C \exp(-Dx^2). \quad (4)$$

При решении обратной колебательной задачи с потенциалом вида (3) была получена следующая аппроксимация потенциальной функции (в см<sup>-1</sup>):

$$V(x) = 3791x^4 - 3323x^2 + 26x,$$

этому потенциалу соответствует барьер инверсии 735 см<sup>-1</sup> и равновесный угол выхода связи С1–Н4 из плоскости СЗС1О2, составляющий ±34° (этот угол различен для конформеров **1** и **3**, однако отличие не превышает 1 град., рис. 7). В табл. 5 приведены наблюдаемые и рассчитанные энергии уровней инверсии пары конформеров **1** и **3**. При аппроксимации (4) получены практически такие же потенциал инверсии и рассчитанные энергии инверсионных уровней, поэтому они не приведены.

#### $S_1 \leftarrow S_0$ -Спектр МПА- $d_1$

В области 29297–29435 см спектра наблюдается группа из шести двойных (возможно, тройных) достаточно интенсивных полос (рис. 2 и табл. 1).

Аргументы в пользу их отнесения аналогичны приведенным выше для МПА- $h_1$ . Оценки волновых чисел “начал” ( $0_0^0$ ) электронных переходов для систем **1** ← *цис* и **3** ← *цис* составляют 29226 и 29240 см<sup>-1</sup> соответственно; в этом случае разность энергий конформеров **1** и **3** равна 14 см<sup>-1</sup>. Волновые числа переходов  $33_0^3$  и  $33_2^3$  (**1** ← *цис*) позволяют вычислить значение обертона торсионного колебания *цис*-конформера, равное 97 см<sup>-1</sup>, откуда оценка частоты торсионного колебания равна 49 см<sup>-1</sup>.

К аналогичным электронно-колебательным переходам *гош*-конформера отнесены полосы в области 29536–29656 см<sup>-1</sup> (табл. 1). Эти полосы размыты в большей степени, чем соответствующие полосы МПА- $h_1$ , и установить типы их вращательного контура не всегда возможно. Тем не менее, вид  $S_1 \leftarrow S_0$ -спектров МПА- $h_1$  и МПА- $d_1$  и отнесение электронно-колебательных полос в обоих случаях имеют много общего.

Разность энергий *цис*- и *гош*-конформеров, найденная как разность волновых чисел переходов  $33_0^1$  (**1** ← *гош*) и  $33_0^1$  (**1** ← *цис*), составляет 253 см<sup>-1</sup>. В области 29536–29656 см<sup>-1</sup> наблюдаются также полосы переходов  $33_0^1 33_{v'}^{v'}$  систем **1** ← *цис* и **3** ← *цис* (табл. 1), из волновых чисел которых (и соответствующих волновых чисел переходов  $33_{v'}^{v'}$  (**1** ← *цис* и **3** ← *цис*, табл. 1) можно вычислить значения частот колебаний  $\nu_{31}$  (С6СЗС7 крут.-деф.) конформеров **1** и **3** (табл. 6).

Как и в случае МПА- $h_1$ , в спектре МПА- $d_1$  наблюдались “псевдоначала”, соответствующие частотам колебаний  $\nu_{16}$  (СЗС1О2 деф.) конформеров **1** и **3**: 469 и 480 см<sup>-1</sup> (табл. 6), а также энергиям инверсионных уровней системы **1–3**: 414, 500 и 901 см<sup>-1</sup> (табл. 5). В низкочастотной области спектра (28478–28616 см<sup>-1</sup>) наблюдается группа достаточно интенсивных полос, образующих “псевдоначало” – 819 см<sup>-1</sup> по отношению к группе полос, сопровождающих “начало”  $0_0^0$  (**1** ← *цис*). Мы предположительно отнесли полосы этой группы к переходам  $30_2^4 33_0^{v'}$  (**1, 3** ← *цис*),  $v' = 1, 2, 3$ ; откуда значение обертона колебания  $2\nu_{30}$  (С1Н4 непл.) *цис*-конформера составляет 1720 см<sup>-1</sup>, а оценка частоты  $\nu_{30}$  (*цис*) – 860 см<sup>-1</sup> (табл. 6).

По экспериментальным значениям энергий инверсионных уровней (табл. 5) методом, описанным в предыдущем разделе для пары конформеров МПА- $d_1$  **1–3**, были получены потенциальные функции инверсии вида (3) и (4). Как и в случае с МПА- $h_1$ , величины потенциального барьера и равновесных углов выхода связи С1–Н4 из плос-

кости  $C_3C_1O_2$  при решении обратной колебательной задачи с потенциалами обоих видов практически совпадают, поэтому ниже приведена только полученная функция вида (3):

$$V(x) = 4457x^4 - 3422x^2 + 15x$$

(величины  $g_{44}^{(0)}(x)$ ,  $g_{44}^{(1)}(x)$  и  $g_{44}^{(2)}(x)$ , полученные с использованием неэмпирических геометрических параметров, равны  $0.5643$  а.е.м. $^{-1}$ ,  $-0.0117$  а.е.м. $^{-1}$   $\text{\AA}^{-1}$  и  $-0.0168$  а.е.м. $^{-1}$   $\text{\AA}^{-2}$  соответственно). Этому потенциалу соответствует барьер инверсии  $675$   $\text{см}^{-1}$  и равновесный угол выхода связи  $C_1-D_4$  из плоскости  $C_3C_1O_2$  составляет  $\pm 32^\circ$  (отличие величины этого угла для конформеров **1** и **3** не превышает  $1$  град.). В табл. 5 приведены наблюдаемые и рассчитанные энергии уровней инверсии пары **1–3**.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ электронно-колебательных  $S_1 \leftarrow S_0$  спектров поглощения паров МПА- $h_1$  и  $-d_1$  показал, что электронное возбуждение  $S_1 \leftarrow S_0$ -конформеров МПА вызывает поворот изопропильных волчков  $(CH_3)_2CH$  и “пирамидальное искажение” карбонильных фрагментов  $CSHO/CCDO$  (по крайней мере, для конформеров **1** и **3**). Результаты проведенных расчетов (методом CAS $SCF(6e-5MO)/6-31G^{**}$ ) согласуются с этим выводом. Более того, как видно из табл. 6, экспериментальные и рассчитанные значения фундаментальных частот конформеров МПА также находятся в хорошем согласии. В целом это справедливо и для энергий нижних инверсионных уровней пар конформеров **1–3** (табл. 5).

Эксперимент не подтверждает предсказаний расчета о том, что в  $S_1$ -состоянии наиболее низкая энергия соответствует конформеру **1** (а указывает на более низкую энергию для конформера **3**), хотя полученные энергии очень невелики (составляют несколько десятков  $\text{см}^{-1}$ ).

Нам не удалось надежно идентифицировать полосы системы  $2 \leftarrow goш$ . В то же время мы не смогли отнести четыре очень сильные полосы спектра МПА- $h_1$ :  $29576$ ,  $29585$ ,  $29656$  и  $29667$   $\text{см}^{-1}$ , а также четыре менее интенсивные полосы  $29679$ ,  $29685$  и  $29700$  и  $29713$   $\text{см}^{-1}$  – в области, где, согласно расчету, могут наблюдаться переходы системы  $2 \leftarrow goш$ . Для окончательного решения вопроса об отнесении указанных полос необходимо дальнейшее исследование МПА, прежде всего – методами лазерной спектроскопии в сверхзвуковой струе, поскольку в спектре “охлажденных” молекул электронно-колебательные переходы *цис*-конформеров наблюдаться не будут, и вид спектров существенно упростится.

В связи с этим интересно упомянуть опубликованные недавно результаты экспериментального исследования спектров ( $2 + 1$ ) многофотонной

ионизации молекул  $(CH_3)_2CHCHO$  и  $(CH_3)_2CHCDO$  [24]. Спектры были отнесены к электронному переходу  $S_2 \leftarrow S_0$  (переходу в ридберговское  $3s \leftarrow n$ -состояние) *гош*-конформеров МПА. В работе [24] были проведены также квантово-химические расчеты строения молекулы МПА с использованием ограниченного метода Хартри-Фока (для  $S_0$ -состояния) и метода конфигурационного взаимодействия с учетом однократных возбуждений (CIS, для  $S_2$ -состояния). Экспериментальные и расчетные данные в целом хорошо согласуются и указывают на то, что  $S_2 \leftarrow S_0$ -возбуждение конформеров МПА не приводит к качественным конформационным изменениям: ни к поворотам волчков, ни к “пирамидализации” карбонильных фрагментов. Такие же результаты были получены ранее и для родственных молекул: ацетальдегида [25–30] и пропаналя [31, 32].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32146) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект № НШ-1275.2003.3).

Авторы выражают благодарность С.И. Бокареву за участие в экспериментальном исследовании и А.В. Абраменкову за помощь в создании программного обеспечения для расчетов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 269.
2. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Аверина Е.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 294.
3. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1087.
4. Яковлев Н.Н., Михайлов М.Н., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 507.
5. Батаев В.А., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 1. С. 103.
6. Батаев В.А., Пупышев В.И., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 11. С. 1928.
7. Батаев В.А., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 8. С. 1454.
8. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Абраменков А.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 467.
9. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Абраменков А.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1642.
10. Батаев В.А., Кудич А.В., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 1. С. 80.
11. Батаев В.А., Кудич А.В., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 7. С. 1168.
12. Батаев В.А., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 6. С. 906.
13. Батаев В.А., Долгов Е.К., Абраменков А.В. и др. // Там же. 2000. № 6. С. 989.

14. Bataev V.A., Dolgov E.K., Abramnikov A.V. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2002. V. 88. № 4. P. 414.
15. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Долгов Е.К., Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 1992.
16. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Долгов Е.К., Абраменков А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 7. С. 1161.
17. Kudich A.V., Bataev V.A., Abramnikov A.V. et al. // J. Mol. Struct. (Theochem.) 2003. V. 631. P. 39.
18. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Абраменков А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 10. С. 1746.
19. Бадави М., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 490.
20. Durig J.R., Guirgis G.A., Brewer W.E., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1991. V. 248. P. 49.
21. Aarset K., Faksens L.G., Nygard I., Hagen K. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 2848.
22. Brand J.C.D. // MTP Intern. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. I. V. 3. Spectroscopy / Ed. by D.A. Ramsay. 1972. P. 155.
23. Годунов И.А., Абраменков А.В., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 947.
24. Metha G.F., Buntine M.A., Bradley A.J., Morrison R.J.S. // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 206. № 1. P. 73.
25. Heath B.A., Robin M.B., Kuebler N.A. et al. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 10. P. 5565.
26. Gordon R.D. // Ibid. 1980. V. 73. № 11. P. 5907.
27. Eichelberger T.S., Fisanik G.J. // Ibid. 1981 V. 74. № 11. P. 5962.
28. Crighton J.S., Bell S. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112. № 2. P. 304.
29. Donaldson D.J., Richard E.C., Strukler S.J., Vaida V. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 19. P. 5514.
30. Buntine M.A., Metha G.F., McGilvery, R.J.S. Morrison // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 165. № 1. P. 12.
31. Metha G.F., Buntine M.A., McGilvery D.C., Morrison R.J.S. // Ibid. 1994. V. 165. № 1. P. 32.
32. Shand N.C., Ning C.-L., Pfab J. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 274. № 4. P. 354.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ДИНАМИКА НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ  
ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ МОЛЕКУЛЫ  $I_2(E)$  С МОЛЕКУЛОЙ  $I_2(X)$

© 2007 г. Ю. В. Сулейманов, Т. В. Щербуль, А. А. Бучаченко

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

E-mail: alexei@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 23.12.2005 г.

Представлены результаты теоретического исследования динамики неадиабатических переходов между ионно-парными состояниями  $E0_g^+$  и  $D0_u^+$  молекулы  $I_2$ , индуцированных столкновениями с молекулой  $I_2$  в основном электронном состоянии  $X0_g^+$ . Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и матричные элементы адиабатической связи (МЭДС) электронных состояний получены в рамках модели на основе приближения двухатомных фрагментов в молекуле. С помощью специальной теории возмущений по межмолекулярному взаимодействию показано, что наличие большого дипольного момента перехода между состояниями  $E0_g^+$  и  $D0_u^+$  приводит к появлению дополнительных действующих поправок: электростатической диполь-квадрупольной к МЭДС и индукционной диполь-дипольной к ППЭ. Влияние этих поправок на неадиабатическую динамику исследовано в рамках полуклассического приближения. Обнаружено, что электростатическая поправка приводит к резкому увеличению вклада резонансных (сопровождающихся минимальным изменением кинетической энергии) вибранных переходов на больших расстояниях между сталкивающимися молекулами, а индукционная – к обратному эффекту за счет большей вероятности переходов на коротких расстояниях. Получено качественное согласие результатов с экспериментальными данными. Сделан вывод, что для достижения количественного согласия необходим более сбалансированный учет взаимодействий на коротких и больших расстояниях.

Индукцированные столкновениями неадиабатические переходы (ИСНП) между так называемыми ионно-парными (ИП) состояниями молекул галогенов, в первую очередь иода [1–3], представляют собой интересный и показательный пример для изучения общих закономерностей передачи электронной энергии при столкновениях тяжелых молекул, обладающих плотным спектром ровибронных состояний [4]. Благодаря ряду особенностей эти процессы поддаются экспериментальному исследованию в термических условиях на разрешенном по состояниям уровне в режиме единичных столкновений [4–12]. Накопленные экспериментальные данные свидетельствуют о качественных отличиях в динамике столкновений с партнерами разной природы. Простейший случай столкновений с атомами инертных газов (Rg) изучен наиболее подробно, причем не только экспериментально, но и теоретически [4, 9, 13–16], с использованием полуэмпирических моделей электронной структуры на базе приближения двухатомных фрагментов в молекуле и методов квантовой теории рассеяния. Теоретические результаты оказались полезными как для количественной апробации различных теоретических подходов, так и для качественной интерпретации экспериментальных данных.

Теоретическое рассмотрение столкновений молекулы иода с молекулярными партнерами существенно сложнее. Трудности методологического и вычислительного характера возникают при построении многомерных поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и матричных элементов адиабатической связи (МЭДС) электронных состояний. Последовательная квантовая трактовка динамики столкновений оказывается невозможной из-за огромного числа связанных электронно-колебательно-вращательных каналов рассеяния. Надежное определение экспериментально измеряемых характеристик (констант скорости и распределений продуктов) требует очень больших объемов вычислений при усреднении по энергии столкновений и не контролируемым в эксперименте распределениям по внутренним состояниям партнеров по столкновению. В такой ситуации перед теорией имеет смысл ставить задачу качественной интерпретации экспериментальных результатов, в данном контексте – объяснения принципиальных различий в механизме неадиабатических переходов, индуцируемых партнерами по столкновению разной природы.

Решающий шаг в этом направлении был сделан авторами [7]. Основываясь на заключении Лоули о сильном дипольном взаимодействии

ИП-состояний, различающихся лишь перестановочной симметрией  $u, g$  [17], они показали, что при взаимодействии молекулы  $I_2$  с партнером, обладающим электрическим моментом, возникает дальнедействующая электростатическая поправка к МЭДС таких состояний. Простейшее динамическое рассмотрение столкновений  $I_2(E) + I_2(X)$  в рамках полуклассической модели прямолинейных траекторий и асимптотической формы МЭДС позволило объяснить как нерегулярную зависимость константы скорости ИСНП между состояниями  $E0_g^+$  и  $D0_u^+$  от начального колебательного возбуждения  $v_E$ , так и резонансный характер распределений продуктов по колебательным квантовым числам  $v_D$  [7]. Эта модель четко показывает, что именно особенности взаимодействия на больших расстояниях являются основной причиной различия в динамике переходов, индуцированных столкновениями с атомом Rg и молекулой  $I_2(X)$ . К сожалению, несмотря на физическую прозрачность, она не может быть использована для оценки абсолютных величин вероятности перехода, так как полностью пренебрегает потенциалом взаимодействия сталкивающихся частиц.

Цель настоящей работы – более адекватное теоретическое рассмотрение динамики переходов между ИП-состояниями первого яруса  $E0_g^+$  и  $D0_u^+$  молекулы  $I_2$ , индуцированных столкновениями с молекулой  $I_2$  в основном электронном состоянии  $X0_g^+$ . Для расчета ППЭ и МЭДС этой системы на больших расстояниях будут использованы асимптотические формулы, полученные в [18]. Глобальные аппроксимации ППЭ и МЭДС будут получены комбинацией асимптотических выражений и результатов упрощенной модели, основанной на приближении двухатомных фрагментов. Динамика столкновений будет исследована с помощью полуклассической теории возмущений. Применимость этих приближенных подходов была обоснована в предыдущих работах, посвященных столкновениям с атомами инертных газов [4, 9, 13–16]. Несмотря на то, что указанные подходы позволяют существенно упростить задачу, она остается слишком сложной для детального численного моделирования. Поэтому основным предметом представленного здесь исследования остается качественный анализ влияния дальнедействующих взаимодействий на динамику неадиабатических переходов.

### ППЭ И МЭДС СИСТЕМЫ $I_2(E)–I_2(X)$

Геометрические конфигурации системы будем описывать с использованием системы координат Якоби ( $\mathbf{R}, r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2$ ). Вектор  $\mathbf{R}$  задает направление молекулярно-фиксированной оси кван-

тования, а переменные  $r_i, \theta_i, \phi_i$  – межъядерные расстояния и ориентацию молекул  $I_2$  относительно нее. Индекс  $i=1$  связан с молекулой  $I_2(E)$ , а  $i=2$  – с ее партнером  $I_2(X)$ .

*Дальнедействующее взаимодействие.* Как показано в работе [6], наличие дипольного момента перехода между близко расположенными ИП-состояниями молекулы  $I_2$ , различающимися лишь перестановочной симметрией, проявляется в электростатической и индукционной составляющих межмолекулярных сил (см. также [17]). С помощью специальной формы теории возмущений по электростатическому взаимодействию (ТВЭВ) в работе [18] были получены общие формулы для поправок к ППЭ и МЭДС электронных состояний  $n$  и  $n'$  гомоядерной молекулы, взаимодействующей с частицей-партнером А в основном электронном состоянии  $k$ . Матричный элемент диполь-дипольного члена возмущения в первом порядке ТВЭВ аппроксимируется как

$$V_{dd, nn}^{(1)} = V_{dd, n'n}^{(1)} = \langle n0 | \hat{V}_{dd} | n0 \rangle \propto \langle n | \hat{\mu} | n \rangle = 0,$$

$$V_{dd, nn'}^{(1)} = V_{dd, n'n}^{(1)} = \langle n0 | \hat{V}_{dd} | n'0 \rangle \propto \langle n' | \hat{\mu} | n \rangle \langle 0 | \hat{Q}_1^A | 0 \rangle / R^3, \quad (1)$$

а диполь-квадрупольного – как

$$V_{dq, nn}^{(1)} = V_{dq, n'n}^{(1)} = \langle n0 | \hat{V}_{dq} | n0 \rangle \propto \langle n | \hat{\mu} | n \rangle = 0,$$

$$V_{dq, nn'}^{(1)} = V_{dq, n'n}^{(1)} = \langle n'0 | \hat{V}_{dq} | n0 \rangle \propto \langle n' | \hat{\mu} | n \rangle \langle 0 | \hat{Q}_2^A | 0 \rangle / R^4. \quad (2)$$

В этих формулах  $\hat{\mu}$  – оператор дипольного момента молекулы,  $\hat{Q}_1^A$  и  $\hat{Q}_2^A$  – операторы дипольного и квадрупольного момента частицы А соответственно, а  $|nk\rangle$  – невозмущенные электронные волновые функции системы, соответствующие состоянию  $n$  молекулы и состоянию  $k$  частицы А. Поправка к электронному матричному элементу диполь-дипольного взаимодействия во втором порядке имеет вид

$$V_{dd, nn'}^{(2)} = V_{dd, n'n}^{(2)} = 0,$$

$$V_{dd, nn}^{(2)} = V_{dd, n'n}^{(2)} \propto \langle n | \hat{\mu} | n' \rangle^2 \sum_{k=1} \frac{\langle 0 | \hat{Q}_1^A | k \rangle \langle k | \hat{Q}_1^A | 0 \rangle}{E_n - E_{n'} + \epsilon_0 - \epsilon_k} = \langle n | \hat{\mu} | n' \rangle^2 A_{nn'}^{(1)} / R^6, \quad (3)$$

а выражение для поправки на диполь-квадрупольное взаимодействие выглядит аналогичным образом.

В рассматриваемом случае состояния молекулы  $I_2(n, n') \equiv (E, D)$ , а частица А представляет собой молекулу  $I_2(X)$ . Поскольку она не обладает постоянным дипольным моментом, поправка (1)

обращается в нуль, а поправка (2) к МЭДС состояний  $E$  и  $D$  с учетом зависящих от ориентации факторов [18, 19] принимает вид

$$V_{ED}^{LR} = \frac{3}{2R^4} \mu_{ED}(r_1) Q_2^X(r_2) [\cos \theta_1 (3 \cos^2 \theta_2 - 1) + 2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)], \quad (4)$$

где  $\mu_{ED}(r_1)$  – дипольный момент перехода между состояниями  $E0_g^+$  и  $D0_u^+$  молекулы  $I_2$ , а  $Q_2^X(r_2)$  – квадрупольный момент  $I_2(X)$  как функция соответствующих межъядерных расстояний. Для дипольного момента использовалась простая аппроксимация

$$\mu_{ED} = e r_1, \quad (5)$$

где  $e$  – заряд электрона. Как было показано в [17, 20], это простое приближение выполняется достаточно хорошо. Для квадрупольного момента  $I_2(X)$  было принято равновесное значение  $18.7 \times 10^{39}$  Кл м<sup>2</sup> [21], а его изменение с межъядерным расстоянием не учитывалось.

Из членов второго порядка рассмотрим лишь  $V_{dd,nn}^{(2)}$ , поскольку поправка на диполь-квадрупольное взаимодействие имеет более высокую радиальную зависимость  $R^{-8}$ . Фигурирующий в (3) коэффициент  $A$  можно оценить, заметив, что в сумме по  $k$  следует учитывать только электронно-возбужденные состояния, энергия низшего из которых для молекулы  $I_2$  составляет  $\sim 12000$  см<sup>-1</sup> [22]. Поэтому в знаменателе уравнения (3)

$$|E_n - E_n| \equiv |E_E - E_D| \ll \min\{\epsilon_0 - \epsilon_k\},$$

откуда

$$A \approx - \sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{Q}_1^X | k \rangle \langle k | \hat{Q}_1^X | 0 \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_k} = -\frac{3}{2} \alpha(X),$$

где  $\alpha(X)$  – дипольная поляризуемость молекулы  $I_2(X)$ . Учитывая, что предыдущее равенство выполнено для тензоров (для простоты индексы проекций тензора  $Q_2^X$  в суммах опущены) и рассматривая соответствующие компонентам угловые части, в качестве конечного выражения получаем

$$V_{EE}^{LR} = V_{DD}^{LR} = -\frac{1}{2R^6} \mu_{ED}^2(r_1) \alpha_0(X) (3 \cos^2 \theta_1 + 1) + \frac{1}{6R^6} \mu_{ED}^2 \Delta \alpha(X) [12 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 + 3 \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos^2(\phi_1 - \phi_2) - 3 \cos^2 \theta_1 - 1 + 12 \sin \theta_1 \cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)], \quad (6)$$

где  $\alpha_0(X) = (\alpha_{||}(X) + \alpha_{\perp}(X))/3$  и  $\Delta \alpha(X) = \alpha_{||}(X) - \alpha_{\perp}(X)$  – изотропная и анизотропная дипольные поляризуемости молекулы  $I_2$  в состоянии  $X$ . Легко видеть, что выражение (6) совпадает с выражением для индукционного взаимодействия полярной и неполярной двухатомных молекул с точностью до замены собственного дипольного момента на дипольный момент перехода [19]. Величины поляризуемостей взяты из неэмпирического расчета в равновесной конфигурации [23].

*Взаимодействие на коротких расстояниях.* Для описания ППЭ и МЭДС системы в области коротких и средних расстояний целесообразно использовать метод теории возмущений первого порядка на базе приближения двухатомных фрагментов в молекуле (ДФВМ ТВ1) [24], успешно зарекомендовавший себя в случае взаимодействия молекулы  $I_2$  в ИП-состояниях с атомами инертных газов [4, 13]. Строгое обобщение этого метода на случай взаимодействия двух молекул иода представляется чрезвычайно громоздким, поскольку адекватное описание электронной структуры молекулы  $I_2$  в валентных состояниях достаточно сложно [24, 25]. Разумным выходом является упрощенная трактовка этого аспекта, представляющегося не слишком важным для качественного описания динамики. Волновую функцию молекулы  $I_2(X)$  будем строить не из истинных функций атомов  $I(2P) |jm\rangle$ , а из функций атома с замкнутыми оболочками  $|00\rangle$ . В качестве такого атома разумно выбрать ксенон, следующий за иодом в периодической системе. Тогда функция системы  $Xe_2$

$$\Phi_0^{Xe_2} = |00\rangle_{Xe(1)} |00\rangle_{Xe(2)} \quad (7)$$

будет соответствовать функции симметрии  $0_g^+$  основного состояния молекулы  $I_2$ .

Для электронных функций молекулы  $I_2$  в ИП-состояниях применяется асимптотическое разложение через комбинации электронных волновых функций атомных ионов [4, 13], а полный электронный гамильтониан записывается в виде разложения по одно- и двухатомным вкладам. В результате электронные характеристики системы выражаются через потенциальные энергии взаимодействия двухатомных фрагментов. Можно показать, что благодаря (7) выражения для этих характеристик в рассматриваемом случае представляют собой сумму вкладов от взаимодействий молекулы  $I_2$  с двумя атомами  $Xe$ . Поэтому формулы, выведенные ранее для систем  $I_2-Rg$ , легко

обобщаются [4, 9, 13, 14]. В частности, для ППЭ и МЭДС состояний  $E0_g^+$  и  $D0_u^+$  имеем

$$V_{EE}^{SR} = V_{DD}^{SR} = \sum_{i=1,2; k=3,4} \frac{1}{12} [5V_{\Pi}(\rho_{ik}) + V_{\Sigma}(\rho_{ik})] - \frac{1}{4} [V_{\Pi}(\rho_{ik}) - V_{\Sigma}(\rho_{ik})] \cos^2 \beta_{ik} + \frac{1}{2} V_{-}(\rho_{ik}),$$

$$V_{ED}^{SR} = \sum_{i=1,2; k=3,4} \frac{(-1)^{g(i,k)}}{12} [5V_{\Pi}(\rho_{ik}) + V_{\Sigma}(\rho_{ik})] - (8) - \frac{(-1)^{g(i,k)}}{4} [V_{\Pi}(\rho_{ik}) - V_{\Sigma}(\rho_{ik})] \cos^2 \beta_{ik} - \frac{(-1)^{g(i,k)}}{2} V_{-}(\rho_{ik}),$$

где  $g(1, 3) = g(2, 3) = 0$ ,  $g(1, 4) = g(2, 4) = 1$ , индекс  $i$  нумерует атомы иода в молекуле  $I_2(E)$  или  $I_2(D)$ , а индекс  $k$  – атомы иода в молекуле  $I_2(X)$ , замененные на атомы Хе. Параметр  $\rho_{ik}$  соответствует расстоянию между атомами  $i$  и  $k$ .

В выражении (8)  $V_{\Sigma}$ ,  $V_{\Pi}$  – потенциалы низших состояний катиона  $XeI^+$  ( $^3\Sigma$  и  $^3\Pi$  соответственно), а  $V_{-}$  – потенциал основного состояния аниона  $XeI^-$  ( $^1\Sigma^+$ ). Эти параметры определены по неэмпирическим данным для аналогичных ионов, включающих атомы Не, Ne и Ar, с использованием корреляционных соотношений, рассмотренных в работе [26]. В соответствии с логикой метода ДФВМ ТВ1 [18, 27, 28], из этих потенциалов удалена индукционная составляющая, возникающая за счет заряда на атоме иода [13, 18].

*Полные ППЭ и МЭДС.* Как и в случае взаимодействия  $I_2$  с инертными газами [18], можно показать, что ТВЭВ дает аддитивные поправки к ППЭ и МЭДС, рассчитанным методом ДФВМ ТВ1. Однако поправки ТВЭВ справедливы лишь при больших  $R$  и становятся нефизичными на средних и коротких расстояниях. Так, поправка к ППЭ (поправка второго порядка или индукционный вклад) стремится к  $-\infty$  при  $R \rightarrow 0$ . Для обеспечения правильного поведения полные ППЭ строились в виде

$$V_{EE} = V_{EE}^{SR} + g_d(r_1, R) V_{EE}^{LR},$$

$$V_{DD} = V_{DD}^{SR} + g_d(r_1, R) V_{DD}^{LR},$$

где  $g_d$  – “включающая” функция, изменяющаяся от 0 до 1 при изменении  $R$  от 0 до  $\infty$ . Она взята в форме [29]

$$g_d(r_1, R) = 1 - \sum_{k=1}^6 \frac{(R/R_0)^{k-1}}{(k-1)!} \left(\frac{r_{e1}}{r_1}\right)^6 e^{-R/R_0} \quad (10)$$

с параметром  $R_0 = 0.6 \text{ \AA}$ , подобранным так, чтобы обеспечить правильное поведение полной ППЭ

при малых  $R$  и сохранении энергий, рассчитанных при  $g_d = 1$  вблизи положений равновесия.

По-видимому, вклад поправки на электростатическое взаимодействие к МЭДС состояний  $E$  и  $D$  (поправки первого порядка) также следует уменьшать при помощи включающей функции. Однако типичный вид таких функций никогда не рассматривался, а информация, с помощью которой его можно было бы восстановить, отсутствует. Поэтому полная функция МЭДС представлялась в виде

$$V_{ED} = V_{ED}^{SR} + V_{ED}^{LR}. \quad (11)$$

Поскольку при  $R \rightarrow 0$  оба слагаемых стремятся к  $+\infty$ , следует полагать, что определение (11) завышает МЭДС по абсолютной величине.

Анализ поведения ППЭ свидетельствует о значительной роли индукционного взаимодействия. Глобальный минимум полной ППЭ соответствует “крестообразной” конфигурации (две молекулы  $I_2$  располагаются в параллельных плоскостях перпендикулярно друг к другу) с равновесным расстоянием  $R = 3.1 \text{ \AA}$  и энергией связи  $\sim 3450 \text{ см}^{-1}$ . Если же поправку (6) не учитывать, глобальный минимум остается в той же конфигурации, но равновесное расстояние увеличивается до  $3.6 \text{ \AA}$ , а энергия связи уменьшается до  $1050 \text{ см}^{-1}$ . Этот результат согласуется с оценками вклада индукционного взаимодействия в ППЭ ИП-состояний комплексов  $I_2$  с атомами Не и Ar при учете существенно большей поляризуемости молекулы  $I_2(X)$ . Что касается поведения МЭДС, его дальнедействующая часть (4) превалирует во всей области изменения геометрии системы.

## ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ СЕЧЕНИЙ ИСНП

Для моделирования динамики неадиабатических переходов между ИП-состояниями первого яруса  $E0_g^+$  и  $D0_u^+$  при столкновении двух молекул  $I_2$  применялся полуклассический вариант временной теории возмущений первого порядка, являющийся обобщением метода, использованного в [14] для анализа столкновений молекулы  $I_2$  с атомом Ar. Относительное движение сталкивающихся частиц и вращение обеих молекул  $I_2$  считаются классическими степенями свободы. Соответствующие классические переменные суть расстояние между центрами масс молекул  $I_2(R)$  и сопряженный ему импульс ( $P$ ), а также вектора углового момента, связанные с вращением молекул и их орбитальным движением, вместе с сопряженными им углами. К квантовым степеням свободы отнесены электронное и колебательные движения молекул  $I_2$ . Как и в исходном варианте [14], траектории для переменных классической подсистемы

определяются функцией Гамильтона, содержащей в качестве эффективного потенциала ППЭ системы  $I_2(E) + I_2(X)$  при фиксированных (равновесных) значениях колебательных координат  $r_1$  и  $r_2$ . Электронные матричные элементы  $V_{EE}$ ,  $V_{DD}$  и  $V_{ED}$  определены в предыдущем разделе, а колебательные волновые функции электронных состояний молекул  $I_2(\psi_{v_E}(r_1), \psi_{v_D}(r_1)$  и  $\psi_{v_X}(r_2))$  рассчитываются численно с использованием спектроскопических потенциалов из работ [30–32].

Полуклассическая теория возмущений позволяет рассчитать сечение  $\sigma(v_E, J_E, v_X, J_X \rightarrow v_D, v'_X, E_{\text{kin}})$  процесса

$$I_2(E, v_E, J_E) + I_2(X, v_X, J_X) \rightarrow I_2(D, v_D) + I_2(X, v'_X) \quad (12)$$

как функцию кинетической энергии столкновения  $E_{\text{kin}}$ . Уравнения эволюции квантовой подсистемы определяют конечные колебательные квантовые числа обеих молекул  $I_2$  по фиксированным начальным ( $v_E, v_D, v_X$  и  $v'_X$ ), а начальные условия для классической подсистемы задаются с использованием вращательных квантовых чисел  $J_E$  и  $J_X$ . Конечные вращательные квантовые числа можно определить лишь в среднем, без отнесения к конкретному конечному электронно-колебательному состоянию.

Траектории классической подсистемы определяются стандартными уравнениями Гамильтона [33] в переменных Якоби  $R(t), \theta_i(t), \phi_i(t), i = 1, 2$  при фиксированных межъядерных расстояниях  $\bar{r}_1, \bar{r}_2$  и ППЭ  $V_{EE}$  в качестве эффективного потенциала. Набор начальных условий, обозначаемый  $\mathbf{q}_0$ , определяется следующим образом [34]: для фиксированных значений прицельного параметра  $b$ , кинетической энергии  $E_{\text{kin}}$  и вращательных моментов  $J_E$  и  $J_X$  угловые переменные  $\theta_i, \phi_i$  считаются распределенными случайно. В каждый момент времени движения вдоль траектории классической подсистемы определяется матричный элемент вида

$$a(v_E, v_X \rightarrow v_D, v'_X; t; \mathbf{q}_0) = \langle \psi_{v_E} \psi_{v_X} | V_{ED} [R(t), \theta_i(t), \phi_i(t), r_1, r_2] | \psi_{v_D} \psi_{v'_X} \rangle, \quad (13)$$

где интегрирование ведется по переменным  $r_1$  и  $r_2$ . Если колебательное квантовое число молекулы  $I_2(X)$  сохраняется, т.е.  $v'_X = v_X$ , расчет можно упростить, считая, что колебания молекулы  $I_2(X)$  “заморожены”:

$$a(v_E, v_X \rightarrow v_D, v'_X; t; \mathbf{q}_0) \approx \langle \psi_{v_E} | V_{ED} [R(t), \theta_i(t), \phi_i(t), r_1, \bar{r}_2] | \psi_{v_D} \rangle, \quad (14)$$

причем интегрирование выполняется только по переменной  $r_1$ , а среднее значение межъядерного расстояния  $\bar{r}_2$  соответствует равновесному в состоянии  $X0_g^+$ .

Вероятности перехода между квантовыми состояниями выражаются формулой

$$P(v_E, v_X \rightarrow v_D, v'_X; \mathbf{q}_0) = \left| \int_0^{t_{\text{max}}} a(v_E, v_X \rightarrow v_D, v'_X; t'; \mathbf{q}_0) e^{i\Delta E t'} dt' \right|^2, \quad (15)$$

где  $\Delta E = (E_{v_E, v_X} - E_{v_D, v'_X})$  – разность энергий начального и конечного состояний квантовой подсистемы. Вероятности (15) усредняются по набору траекторий с фиксированными значениями  $b, E_{\text{kin}}, J_X$  и  $J_E$  по начальным значениям угловых переменных, что дает величину  $P(v_E, v_X, J_E, J_X \rightarrow v_D, v'_X; E_{\text{kin}}, b)$ , интеграл от которой по прицельным параметрам определяет сечение процесса:

$$\sigma(v_E, v_X, J_E, J_X \rightarrow v_D, v'_X; E_{\text{kin}}) = 2\pi \int_{b_{\text{min}}}^{b_{\text{max}}} b P(v_E, v_X, J_E, J_X \rightarrow v_D, v'_X; E_{\text{kin}}, b) db. \quad (16)$$

Численное интегрирование классических уравнений движения выполняется методом Рунге–Кутты–Гилла четвертого порядка с постоянным шагом по времени. Точность интегрирования проверяется по сохранению энергии классической подсистемы вдоль траектории. Волновые функции и энергии колебательных уровней состояния  $E$  и  $D$  рассчитываются методом Нумерова с использованием интерполяционной схемы второго порядка, которая позволяет получить значения волновой функции в узлах гаусс-лежандровской квадратуры для эффективного численного вычисления интегралов в формулах (13) или (14).

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ

Численный расчет сечений (16) требует очень больших временных затрат, связанных в первую очередь с вычислением производных ППЭ для расчета классических траекторий и интегралов (13) или (14). Поэтому на предварительном этапе были рассмотрены возможные упрощения расчетной схемы. Во-первых, было показано, что переходы с изменением колебательного квантового числа молекулы  $I_2(X)$  маловероятны, и для вычисления вероятностей можно использовать приближение (14). Во-вторых, была проанализирована зависимость от начальных вращательных квантовых чисел. При комнатной температуре максимум

**Таблица 1.** Разности энергий ( $\Delta E$ , см<sup>-1</sup>), факторы Франка–Кондона  $\langle \Psi_{v_E} | \Psi_{v_D} \rangle^2$ , распределения продуктов по колебательным уровням  $D$  состояния для перехода  $E(v_E) \rightarrow D(v_D)$ , рассчитанные для моделей A–D

$v_D$	$\Delta E$	$\langle \Psi_{v_E}   \Psi_{v_D} \rangle^2$	A	B	C	D
$v_E = 0$						
1	-293.9	0.29	2.93 (-3)	5.23 (-4)	0.123	9.87 (-2)
2	-199.3	4.2 (-2)	6.27 (-2)	1.13 (-2)	0.384	0.319
3	-104.9	1.9 (-3)	0.463	8.75 (-2)	0.457	0.406
4*	-10.8	1.4 (-5)	0.471	0.901	2.27 (-2)	0.166
5	83.1	2.7 (-9)	2.92 (-6)	5.55 (-7)	1.34 (-6)	1.47 (-6)
$v_E = 8$						
11	-156.0	0.37	5.16 (-2)	3.80 (-2)	0.298	0.228
12	-63.8	3.8 (-2)	0.896	0.835	0.664	0.705
13*	28.2	3.3 (-4)	5.14 (-2)	0.127	1.62 (-2)	5.20 (-2)
14	119.9	2.7 (-6)	2.68 (-6)	2.09 (-6)	7.53 (-6)	5.75 (-6)
$v_E = 13$						
16	-182.1	0.63	1.12 (-2)	8.21 (-4)	0.100	3.89 (-2)
17	-91.2	0.19	0.495	4.04 (-2)	0.643	0.326
18*	-0.58	7.1 (-3)	0.493	0.959	0.256	0.634
19	89.8	6.9 (-7)	1.61 (-6)	1.47 (-7)	1.86 (-6)	1.02 (-6)
$v_E = 19$						
22	-209.2	0.44	4.30 (-4)	1.54 (-4)	1.60 (-2)	5.21 (-3)
23	-120.0	0.48	5.87 (-2)	2.22 (-2)	0.341	0.129
24*	-31.0	5.9 (-2)	0.940	0.977	0.642	0.865
25	57.7	0.27 (-3)	1.11 (-3)	5.56 (-4)	1.58 (-3)	7.90 (-4)
$v_E = 29$						
34	-76.7	0.40	0.403	5.69 (-2)	0.794	0.471
35*	9.1	2.4 (-2)	0.591	0.942	0.143	0.501
36	94.6	3.0 (-5)	9.77 (-6)	1.25 (-6)	2.87 (-5)	1.64 (-5)

Примечание. Резонансные уровни  $v_D^*$  помечены звездочкой; цифры в скобках ( $x$ ) означают, что указанное число должно быть умножено на  $10^x$ .

больцмановского распределения молекул  $I_2(X)$  приходится на  $J_X$  в интервале 50–60, благодаря чему двухфотонное возбуждение в состояние  $E$  преимущественно приводит к заселению  $J_E = 55$  [6, 7]. При исследовании двух случаев,  $J_E = J_X = 0$  и  $J_E = J_X = 55$ , было установлено, что роль вращательного возбуждения сводится к увеличению степени усреднения по взаимным ориентациям партнеров по столкновению в момент их наибольшего сближения. Благодаря этому вращательное возбуждение приводит к уменьшению сечений в 2–3 раза, делая их значения более реалистичными. Для качественного анализа вполне достаточно рассматривать случай  $J_E = J_X = 55$ . В-третьих, было признано целесообразным отказаться от расчета зависимости сечений от энергии столкновения, необходимой при строгом определении констант

скорости. Вместо этого сечения рассчитывались при  $E_{\text{kin}} = 300$  см<sup>-1</sup>, а константы скорости для сравнения с измеренными определялись с помощью модели твердых сфер [35].

Как указывалось выше, основной интерес в контексте данной работы представляет влияние взаимодействий на больших расстояниях, дающих вклад как в энергию взаимодействия, так и в матричный элемент адиабатической связи электронных состояний. Это влияние удобно оценивать, анализируя четыре модели, обозначаемые далее латинскими буквами A–D. Модели A и D используют для ППЭ и МЭДС формулы метода ДФВМ ТВ1 без поправок и с поправками на дальнедействующее взаимодействие соответственно, в модели B учтена только поправка к МЭДС, а в модели C – только к ППЭ.

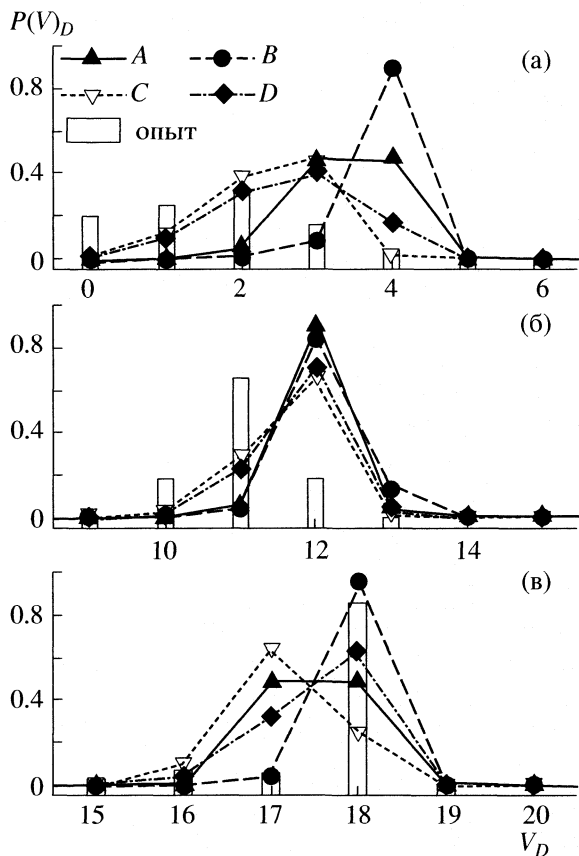


Рис. 1. Колебательные распределения продуктов для начальных возбуждений  $v_E = 0$  (а), 8 (б) и 13 (в): эксперимент и расчеты с использованием различных моделей ППЭ и МЭДС.

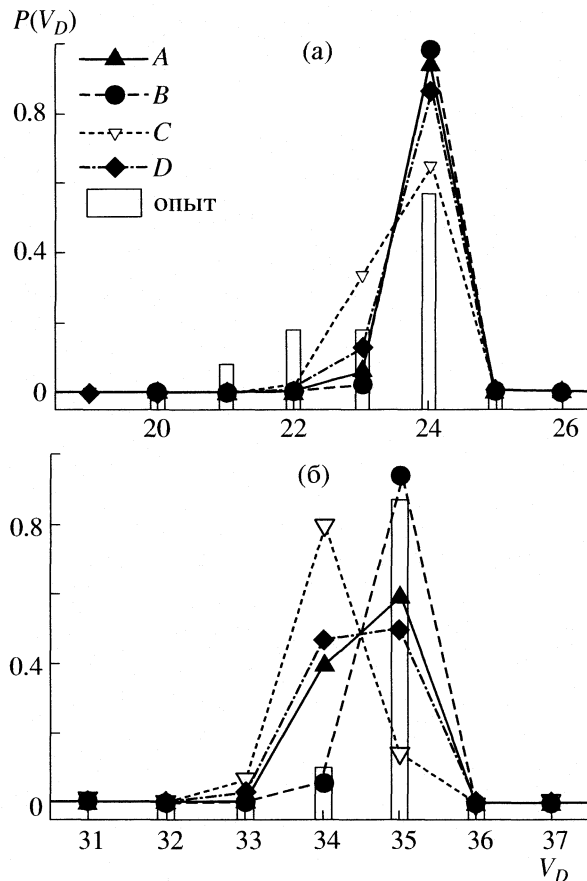


Рис. 2. Колебательные распределения продуктов для  $v_E = 19$  (а) и 29 (б); пояснения см. рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сечения неадиабатического перехода  $E(v_E) \rightarrow D$  были рассчитаны с помощью четырех моделей А–D при начальном возбуждении  $v_E = 0, 8, 13, 19$  и 29. В табл. 1 приведены разности энергий  $\Delta E$  и факторы Франка–Кондона между начальным и возможными конечными состояниями  $\langle \psi_{v_E} | \psi_{v_D} \rangle^2$  (для сопоставления с распределениями их сумма для каждого  $v_E$  нормирована на единицу в рассматриваемом интервале  $v_D$ ) – характеристики, которые в первом приближении должны определять распределение продуктов [4, 36]. Согласно экспериментальным данным [4, 6, 11], первый фактор играет определяющую роль при начальных возбуждениях  $v_E > 8$ , а при  $v_E = 0-2$  можно уловить влияние обоих факторов. Эти соображения повлияли на выбор величин  $v_E$ , исследованных нами. Из совокупности экспериментальных данных по низким колебательным возбуждениям мы рассмотрели случай  $v_E = 0$ , экспериментально исследованный в работе [11]. Из более высоких уровней, изученных в [6, 7], мы исследовали уровни  $v_E = 8, 19$ , соответствующие нерезонансному слу-

чаю (разность в энергии начального и наиболее близкого к нему конечного уровня  $v_D^*$  составляет  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ ),  $v_E = 13$ , где существует близкий резонанс с уровнем  $v_D^* = 18$ , и уровень  $v_E = 29$ , относящийся к промежуточному случаю с минимальной разностью энергии  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ .

Рассчитанные колебательные распределения продуктов (отношения парциального сечения перехода  $E(v_E) \rightarrow D(v_D)$  к полному, просуммированному по всем  $v_D$ ) представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2. В случае  $v_E = 0$  (рис. 1) экспериментальное распределение [11] является достаточно широким, со слабо выраженным максимумом на уровне  $v_D = 2$  при резонансном уровне  $v_D^* = 4$ . Модель А, полностью игнорирующая вклады дальнего действующего взаимодействия, дает равное заселение уровней  $v_D = 3$  и 4. Поправка на дальнее действующее взаимодействие к МЭДС (модель В) приводит к ярко выраженному резонансному распределению с резким максимумом при  $v_D^*$ . Учет поправки к ППЭ приводит к уширению распределения, приближая его к экспери-

ментальному (модель D). Согласно табл. 1, какая-либо корреляция рассчитанных распределений с факторами Франка–Кондона отсутствует.

При более высоком начальном возбуждении  $v_E = 8$  (рис. 1) экспериментальное распределение характеризуется почти симметричным максимумом на колебательном уровне  $v_D = 11$  [6] при  $v_D^* = 13$ . Теоретические расчеты для всех моделей дают максимальное заселение уровня  $v_D = 12$ . Возбуждение  $v_E = 8$  соответствует нерезонансному случаю, когда минимальная разность энергий между начальным и конечным уровнем достаточно велика (табл. 1). Более того, ближайший к  $v_E = 8$  уровень  $v_D^* = 13$  располагается выше по энергии. Поскольку заселенность уровней  $v_D$  с положительным значением  $\Delta E$  существенно ниже, чем с отрицательным, наиболее вероятны переходы на уровень  $v_D = 12$ . Хотя это не вполне согласуется с данными эксперимента, предсказание распределения с максимумом, отличным от  $v_D^*$ , является хорошей демонстрацией качественной правильности теоретических моделей. Как и в случае  $v_E = 0$ , корреляций с факторами Франка–Кондона не наблюдается.

При возбуждении резонансного колебательно-го уровня  $v_E = 13$ , как и в случае  $v_E = 0$ , расчет в рамках модели A дает равную заселенность резонансного уровня  $v_D^* = 18$  и соседнего с ним уровня  $v_D = 17$  (рис. 1). При учете электростатической поправки (модель B) распределение становится резонансным. Индукционная поправка, напротив, делает предпочтительным заселение нерезонансных уровней. В случае модели C она приводит к смещению максимума распределения на один квант. Модель D, учитывающая обе поправки, дает распределение резонансного типа, но заметно уширенное по сравнению с распределением модели B. Роль перекрытия колебательных функций, максимум которого приходится на  $v_D = 16$ , пренебрежимо мала.

При  $v_E = 19$  на экспериментальном распределении наблюдается максимум на резонансном уровне ( $\approx 55\%$ ) с достаточно значительным заселением уровней  $v_D < v_D^*$  (см. рис. 2). Все рассчитанные в рамках моделей A–D распределения также характеризуются резонансным максимумом. При учете поправки к ППЭ заселенность уровней  $v_D < v_D^*$  растет, хотя и не достигает измеренной. Максимум перекрытия колебательных функций приходится на нерезонансные уровни  $v_D = 22, 23$  (см. табл. 1), которые практически не заселяются. Результаты для  $v_E = 19$  интересно сравнить с таковыми для  $v_E = 8$ . Отклонения энергии от резонансной для этих начальных воз-

буждений почти одинаковы (табл. 1), но имеют разный знак. Предпочтительность переходов с выделением кинетической энергии ( $\Delta E < 0$ ) приводит к тому, что случай  $v_E = 19$  более близок к резонансному, чем  $v_E = 8$ .

При колебательном возбуждении  $v_E = 29$  (рис. 2) неадиабатический переход имеет резонансный характер. Модель A, как и в случае  $v_E = 13$ , предсказывает близкие заселенности резонансного и соседнего с ним уровней, а модель C – смещение максимума на один квант от резонансного. При включении поправки к МЭДС распределения становятся резонансными, более широкими для модели D. Подобно  $v_E = 0$ , уровень  $v_E = 29$  соответствует промежуточному случаю, но минимальная разность энергии для него положительна, а для  $v_E = 0$  – отрицательна. Тем не менее, наблюдаемое в случае  $v_E = 29$  распределение ближе к резонансному, чем для  $v_E = 0$ . Возможно, что здесь все-таки проявляется эффект перекрытия волновых функций (фактор Франка–Кондона  $\langle v_E | v_D^* \rangle^2$  в случае  $v_E = 29$  на три порядка выше). С другой стороны, величина электростатической поправки растет с  $v_E$  вследствие линейной зависимости дипольного момента перехода (5), и, следовательно, тенденция к заселению резонансных уровней при  $v_E = 29$  должна проявляться сильнее.

Из анализа колебательных распределений можно заключить, что фактор близости энергетических уровней (резонансный фактор) очень значим, особенно при более высоких колебательных возбуждениях, в то время как корреляцию между колебательными распределениями и распределением факторов Франка–Кондона уловить трудно. Модель A, игнорирующая поправки на дальнедействующее взаимодействие, в целом не воспроизводит тенденцию к заселению резонансных уровней и в большинстве случаев дает приблизительно равную заселенность уровней  $v_D^*$  и  $v_D^* - 1$ . Учет электростатической поправки приводит к резкому увеличению вклада резонансного канала во всех случаях, кроме  $v_E = 0$  и 8. В рамках модели B заселенность резонансных уровней завышена по сравнению с измеренной. Учет индукционной поправки к ППЭ вызывает обратный эффект – максимум распределения может сместиться от резонанса в сторону меньших  $v_D$ , а сами распределения заметно уширяются (данные модели C). Это влияние является следствием увеличения эффективности переноса колебательной энергии на ППЭ, характеризующейся более короткими равновесными расстояниями и более глубокими минимумами. В среднем наиболее сбалансированное и близкое к данным эксперимента описание колебательных распределений продуктов обеспечивает модель D, учитываю-

щая влияние дальнедействующих взаимодействий в первом и втором порядках ТВЭВ.

Качественные представления о механизме неадиабатических переходов, которые можно получить, анализируя поведение классических траекторий, позволяют сформулировать три возможных механизма ИСНП. Первый механизм (далее I) – индуцированный дальнедействующим взаимодействием – имеет место, когда сталкивающиеся партнеры не достигают области сильного притяжения вблизи минимума потенциала, т.е. расстояние минимального сближения между ними вдоль траектории достаточно велико. Второй (II) – прямой механизм – реализуется при непосредственном контакте частиц в области сильного взаимодействия; третий (III) – состоит в образовании долгоживущего столкновительного комплекса, когда частицы удерживаются вблизи минимума потенциала заметное время. Критерием, позволяющим приблизительно разделить возможные механизмы, является число точек поворота классической траектории в процессе столкновения (число точек, в которых импульс, связанный с относительным радиальным движением частиц, изменяет знак на противоположный). Для первого механизма это число равно нулю, для второго – единице, для третьего – больше единицы. Подсчитывая число точек поворота вдоль каждой траектории, можно оценить относительный вклад каждого механизма в сечение неадиабатического перехода.

В табл. 2 приведены вклады трех механизмов в сечение ИСНП для  $v_E = 0$ . Во всех случаях доминирует первый механизм, когда переходы происходят на достаточно далеких расстояниях: для моделей A и B, не учитывающих поправку к ППЭ, его вклад превышает 90%. Поправка на дальнедействующее взаимодействие к ППЭ, резко увеличивающая притяжение партнеров друг к другу, увеличивает и вклады механизмов II и III. Существенно большее число траекторий достигает области сильного взаимодействия и даже захватывается там. Предпочтительность переходов на резонансные уровни конечного состояния свойственна механизму I, тогда как соударения на коротких расстояниях и образование столкновительного комплекса (механизмы II и III соответственно) менее селективны. Интересно, что учет поправки к МЭДС лишь незначительно увеличивает вклад механизма I при резком увеличении его эффективности. С учетом различий в абсолютных величинах МЭДС, используемых в моделях A, C и D, данные табл. 2 хорошо коррелируют с результатами анализа колебательных распределений.

В отличие от относительных колебательных распределений, достаточно детально характеризующих динамику переноса энергии, значения констант скорости более чувствительны к абсолютным величинам таких параметров задачи, как

**Таблица 2.** Вклады (в %) различных механизмов столкновения в полное сечение перехода  $E(v_E) \rightarrow D$  при  $v_E = 0$

Модель	I	II	III
A	92.6	6.6	0.8
B	94.2	4.2	1.6
C	51.4	29.6	19.0
D	53.9	28.9	17.2

**Таблица 3.** Экспериментальные и теоретические значения полных констант скорости ( $k(v_E)$ , см<sup>3</sup>/молек. с) переходов  $E(v_E) \rightarrow D$

$v_E$	A	B	C	D	Опыт
0	5.9 (–11)	2.8 (–10)	1.4 (–8)	1.3 (–8)	4.0 (–11)
8	3.7 (–9)	4.2 (–9)	3.8 (–7)	4.0 (–7)	7.1 (–10)
13	7.1 (–9)	8.0 (–8)	8.2 (–7)	1.6 (–6)	4.5 (–9)
19	3.2 (–8)	7.3 (–8)	1.5 (–6)	3.5 (–6)	7.8 (–10)
29	4.2 (–8)	2.9 (–7)	2.5 (–6)	4.3 (–6)	5.7 (–9)

Примечание. Цифры в скобках ( $x$ ) обозначают, что указанное число должно быть умножено на  $10^x$ .

энергия диссоциации и величина МЭДС. Приближенный характер использованных нами ППЭ и МЭДС не позволяет надеяться на количественное совпадение рассчитанных и измеренных констант. Действительно, как следует из табл. 3, лишь модель A воспроизводит порядок величин измеренных констант. При переходе к модели D различие монотонно увеличивается, достигая в итоге трех порядков. Хотя из возможных источников различия нельзя исключить и погрешность полуклассического метода расчета вероятностей перехода, больший вклад в ошибку дает, по-видимому, переоценка поправок на дальнедействующее взаимодействие. Согласно результатам модели B, поправка к МЭДС может быть завышена даже в области больших расстояний, поскольку с наибольшей вероятностью переходы осуществляются по механизму I. Ситуация усугубляется в случае моделей C и D, где индукционная поправка к ППЭ позволяет партнерам сблизиться на существенно более короткие расстояния ( $< 3 \text{ \AA}$ ). В этой области величину МЭДС может завышать даже метод ДФВМ ТВ1, не считая того, что аппроксимация (11) становится совершенно неадекватной.

Интересной особенностью экспериментальных данных [4] является немонотонное изменение полной константы скорости с начальным колебательным возбуждением  $v_E$ . Как видно из табл. 3, переходы с уровней  $v_E = 13$  и 29, когда разность энергий между начальным и ближайшим конечным уровнями мала, осуществляются с наибольшей вероятностью. Такая зависимость воспроизво-

дится и моделью В, т.е. в случае включения дальнедействующей поправки к МЭДС при условии, что переходы осуществляются на больших расстояниях. В наиболее полной модели D заметные вклады переходов на коротких расстояниях маскируют эту особенность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В согласии с исследованиями [7, 17], применение развитой в работе [18] специальной формы теории возмущений по электростатическому взаимодействию к молекуле, обладающей близко расположенными дипольно-связанными электронными состояниями, позволяет выделить два доминирующих вклада во взаимодействие на больших расстояниях, а именно электростатический вклад первого порядка в матричный элемент адиабатической связи состояний и индукционный вклад второго порядка в потенциальную энергию обоих состояний. При этом поправка второго порядка отлична от нуля для любого партнера и пропорциональна его поляризуемости, а поправка первого порядка определяется наличием у партнера электрического момента. Так, в конкретном случае молекулы  $I_2$  в дипольно-связанных ионно-парных состояниях  $EO_g^+$  и  $DO_u^+$ , взаимодействующей с молекулой  $I_2$  в основном электронном состоянии  $X0_g^+$ , поправка первого порядка отлична от нуля и порождается взаимодействием дипольного момента перехода  $\mu_{ED}$  с постоянным квадрупольным моментом молекулы  $I_2(X)$ . В рассмотренном ранее случае взаимодействия с атомами He и Ag электростатический вклад в МЭДС полностью отсутствует, а индукционная поправка к ППЭ существенно меньше вследствие меньшей поляризуемости партнера.

Моделирование переходов  $E(v_E) \rightarrow D(v_D)$ , индуцированных столкновениями с  $I_2(X)$ , проведенное в данной работе, свидетельствует о том, что различие во взаимодействии на больших расстояниях оказывает качественное влияние на динамику. Модель А можно рассматривать как нулевое приближение, аналогичное (с оговоркой о более грубой реализации метода ДФВМ ТВ1) подходу, который активно применялся для исследования динамики столкновений с атомами He и Ag [4, 9, 13–16]. В частности, в работе [14] константы скорости перехода  $E(v_E) \rightarrow D(v_D)$  при столкновениях с Ag были оценены в рамках аналогичного полукласического метода и составили (в  $\text{см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ ):  $5 \times 10^{-11}$  для  $v_E = 0$ ,  $0.2 \times 10^{-9}$  для  $v_E = 8$  и  $4 \times 10^{-9}$  для  $v_E = 16$ . С учетом различия в энергии взаимодействия и кинематических параметрах эти цифры разумно согласуются с данными табл. 3 для столкновений с  $I_2(X)$ , модель А. Влияние индукционной поправки к ППЭ системы  $I_2 + \text{Ag}$  оценива-

лось в [18], правда, в рамках более точного квантового метода расчета динамики. Тем не менее, ее влияние – уширение колебательных распределений и увеличение константы скорости – качественно сходно с обнаруженным для столкновений с  $I_2(X)$ . По абсолютной величине, однако, эффект существенно слабее: для Ag при  $v_E = 0$  константа скорости увеличивается в 50 раз, для  $I_2(X)$  – в ~250 раз.

Электростатическая поправка к МЭДС резко отличает динамику столкновений с  $I_2(X)$  от столкновений с Ag и обуславливает четко выраженный резонансный характер ИСНП. В отличие от столкновений с  $I_2(X)$ , где этот эффект доказан экспериментально, тенденция к заселению резонансных уровней в столкновениях с инертными газами выражена слабо [4, 18]. В столкновениях с атомами Rg с переходом  $E \rightarrow D$  конкурируют переходы в другие ИП-состояния первого яруса, в первую очередь  $D'2_g$  и  $\beta 1_g$  [11, 18]. Электростатический вклад в МЭДС, появляющийся при взаимодействии с  $I_2(X)$ , связывает начальное состояние  $E$  только с  $D$  и делает соответствующий переход доминирующим (переходы в другие ИП-состояния экспериментально не наблюдались). Хотя другие переходы здесь явно не рассматривались, сопоставление результатов моделей А–D и данных работы [18] позволяет утверждать, что в случае столкновений с  $I_2(X)$  их вероятность как минимум на порядок меньше, чем вероятность перехода  $E \rightarrow D$ .

Вывод о важности электростатического взаимодействия и его ответственности за резонансный характер ИСНП был сделан и в работе [7]. Представленные здесь результаты свидетельствуют о том, что этот эффект четко проявляется и для более адекватных моделей поверхностей потенциальной энергии и матричных элементов адиабатической связи. Важно, однако, что тенденция резонансного переноса энергии, определяемая поправкой ТВЭВ первого порядка, ослабляется поправкой второго порядка – индукционным вкладом в энергию взаимодействия, который увеличивает вероятность переходов на коротких расстояниях и ведет к потере селективности в заселении колебательных уровней продуктов. Форма колебательных распределений определяется обоими факторами и сложным образом зависит от энергии начального возбуждения, в частности, наличия конечного уровня в резонансе с начальным. Количественное описание констант скорости и колебательных распределений продуктов перехода, таким образом, требует сбалансированного учета поправок на дальнедействующее взаимодействие.

Рассмотренные нами модели являются разумным компромиссом между точностью и численной эффективностью. Они вполне способны качественно воспроизвести и интерпретировать

данные эксперимента, но не могут претендовать на количественную точность. На наш взгляд, основной источник ошибок – приближения в реализации метода ДФВМ ТВ1 и достаточно грубая процедура учета поправок ТВЭВ, приводящая к нефизичной их экстраполяции в область коротких расстояний при построении полных ППЭ и МЭДС.

Авторы признательны А.М. Правилу за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32371 и № 05-07-90067) и программы “Университеты России” (грант ур.01.01.295).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brand J.C.D., Hoy A.R. // Appl. Spectrosc. Rev. 1987. V. 23. P. 285.
2. Правил А.М. Фотопроцессы в молекулярных газах. М.: Энергоатомиздат, 1992.
3. Lawley K.P., Donovan R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 1885.
4. Tscherbul T.V., Buchachenko A.A., Akopyan M.E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 1.
5. Akopyan M.E., Bibinov N.K., Kokh D.B. et al. // Chem. Phys. 2001. V. 263. P. 459.
6. Bibinov N.K., Malinina O.L., Pravilov A.M. et al. // Ibid. 2002. V. 277. P. 179.
7. Akopyan M.E., Pravilov A.M., Stepanov M.B., Zakharova A.A. // Ibid. 2003. V. 287. P. 399.
8. Akopyan M.E., Chinkova I.Yu., Fedorova T.V. et al. // Ibid. 2004. V. 302. P. 61.
9. Akopyan M.E., Novikova I.Yu., Poretsky S.A. et al. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 204318.
10. Ubachs W., Aben I., Milan J.B. et al. // Chem. Phys. 1993. V. 174. P. 285.
11. Fecko C.J., Freedman M.A., Stephenson T.A. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 4132.
12. Chandra P.P., Stephenson T.A. // Ibid. 2004. V. 121. P. 2985.
13. Щербуль Т.В., Зайцевский А.В., Бучаченко А.А., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 583.
14. Tscherbul T.V., Buchachenko A.A. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 370. P. 563.
15. Щербуль Т.В., Бучаченко А.А. // Хим. физика. 2004. V. 23. P. 3.
16. Tscherbul T.V., Buchachenko A.A. // J. Phys. B. 2004. V. 37. P. 1605.
17. Lawley K. // Chem. Phys. 1988. V. 127. P. 363.
18. Щербуль Т.В., Сулейманов Ю.В., Бучаченко А.А. // Журн. физ. химии. В печати.
19. Бэкингам Э. // Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / Под ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981. С. 9.
20. Sjödin A.M., Ridley T., Lawley K.P., Donovan R.J. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 2740.
21. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by D.R. Lide / 74<sup>th</sup> ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993-1994. 654 p.
22. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984.
23. Maroulis G., Markis C., Hohm U., Goebel D. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 953.
24. Buchachenko A.A., Stepanov N.F. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 9913.
25. Buchachenko A.A., Roncero O., Stepanov N.F. // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. P. 5193.
26. Buchachenko A.A., Tscherbul T.V., Klos J. et al. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 194311.
27. Last I., George T.F. // Ibid. 1987. V. 87. P. 1183.
28. Last I., George T.F., Fajardo M.E., Apkarian V.A. // Ibid. 1987. V. 87. P. 5917.
29. Coletti C., Billing G.D. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 356. P. 14.
30. Nowlin M.L., Heaven M.C. // Ibid. 1995. V. 239. P. 1.
31. Brand J.C.D., Hoy A.R., Kalkar A.K., Yamashita A.B. // J. Mol. Spectr. 1982. V. 95. P. 350.
32. Martin F., Bacis R., Churassy S., Verges J. // J. Mol. Struct. 1986. V. 116. P. 71.
33. Billing G.D. // Chem. Phys. 1977. V. 20. P. 35.
34. Pattengill M.D. // Atom-Molecule Collision Theory / Ed. by R.B. Bernstein. N.Y.: Plenum, 1979. P. 359.
35. Физико-химические процессы в газовой динамике / Под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева. М.: Изд-во МГУ, 1995.
36. Klomp U.C., Spalburg M.R., Los J. // Chem. Phys. 1984. V. 83. P. 33.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ  
В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2007 г. И. А. Мисуркин, С. В. Титов

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

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

Поступила в редакцию 29.12.2005 г.

Предложен простой способ генерации сольватированных электронов в полярной жидкости при быстрой разрядке конденсаторной батареи. Используются новые теоретические представления об избыточных электронах в полярных жидкостях.

В работах [1–7] была развита теория процессов с участием избыточных электронов в полярных жидкостях. Избыточный электрон в среде рассмотрен как квантовая частица, способная перескакивать с молекулы на молекулу, но не обладающая кинетической энергией. Обычно полярные жидкости, используемые в химии как растворители, состоят из молекул, обладающих постоянными дипольными моментами и не имеющими средств к электрону. Неспособность образовать *стабильный* анион при взаимодействии с электроном полностью характеризует молекулу. Любая молекула может присоединить к себе электрон, образовав на очень короткое время *нестабильный* анион, который называется резонансом. И это свойство было учтено авторами [3–7]. Резонанс характеризуется положительной энергией  $E_r$ , отсчитанной от энергии нейтральной молекулы, и временем жизни. У молекулы после взаимодействия с электроном могут появиться много резонансов с разными энергиями, но для физико-химических процессов важны резонансы с небольшими энергиями. Например, молекулы воды и аммиака могут образовать с электроном резонансы с энергиями  $E_r = 0.7$  и  $0.45$  эВ соответственно [3, 5, 6].

Вследствие постоянных дипольных моментов локальные потенциалы  $x$  на каждой молекуле различны, т.е. жидкость электростатически неоднородна на микроуровне. Учет этого факта позволил нам впервые объяснить [2] экспериментальные данные по фотоионизации жидкой воды и водных растворов солей [8]. С хорошей точностью энергии локальных потенциалов всех молекул жидкости можно характеризовать плотностью распределения гауссова типа:

$$\rho(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-b)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (1)$$

Здесь параметр  $b$  зависит от электронной поляризуемости молекул и расстояний между молекулами, а дисперсия  $\sigma$  пропорциональна дипольному моменту молекулы [2, 5, 6]. Параметр  $b$  является энергией электронной поляризации жидкости зарядом избыточного электрона и вычисляется по формуле (в эВ):

$$b = -0.0367\alpha d^{4/3}/(1 + 0.0111\alpha d),$$

где  $d$  – количество молекул в единице объема в единицах  $10^{22}/\text{см}^3$ ,  $\alpha$  – электронная поляризуемость, а.е. [4, 6]. Для воды (293 К)  $b = -1.32$  эВ и  $\sigma = 0.6$  эВ, для аммиака (233 К)  $b = -1.5$  эВ и  $\sigma = 0.23$  эВ [2, 3, 5, 6].

Избыточные электроны, попавшие каким-либо способом в полярную жидкость, располагаются на ее молекулах (в составе анионов-резонансов) и имеют энергии

$$E = x + E_r.$$

В начальный момент времени электроны характеризуются, в согласии с (1), плотностью распределения  $\rho(E)$ . Однако затем электроны начинают быстро перескакивать на молекулы с меньшими электростатическими потенциалами. Через некоторое время (в воде при комнатной температуре ~1 пс) избыточные электроны будут характеризоваться другой плотностью распределения:

$$\rho_{el}(E) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}w} \exp\left[-\frac{(E-a-E_r)^2}{2w^2}\right]. \quad (2)$$

В этих перескоках электронов на более выгодные по энергиям места и состоит, по нашему мнению, процесс *сольватации* избыточных электронов, а  $\rho_{el}(E)$  оказывается плотностью распределения сольватированных электронов по энергиям. Параметры  $\rho_{el}(E)$ ,  $a$  и  $w$ , определяются двумя типами движений в жидкости, которые происходят с существенно разными характерными времена-

ми: движениями и прыжками молекул с постоянными дипольными моментами (вследствие чего величины  $x$  на молекулах зависят от температуры и времени) и квантовыми скачками электронов с молекулы на молекулу, поскольку электроны всегда стремятся перепрыгнуть на ближайшие молекулы с меньшими  $x$ . Так как характерное время изменений  $x$  относительно велико, то изменения температуры слабо влияют на параметры  $\rho_{el}(E)$ . Для воды (293 К)  $a = -4.02$  эВ и  $w = 0.25$  эВ, для аммиака (233 К)  $a = -2.75$  эВ и  $w = 0.16$  эВ [2, 3, 5, 6]. Приведенные параметры сольватированных электронов получены при теоретической реконструкции оптических спектров поглощения сольватированных электронов в воде и аммиаке [6].

Используя развитые выше соображения, мы впервые интерпретировали [5] экспериментальные зависимости фотоэмиссии сольватированных электронов из калий-аммиачных растворов от энергии фотонов [9]. В результате были найдены несколько иные значения параметров для сольватированных электронов в аммиаке:  $a = -2.32$  эВ и  $w = 0.35$  эВ [5]. Вследствие присутствия в растворе катионов калия в экспериментах [9] проявилась вторая группа сольватированных электронов: их количество в 2.3 раза меньше, чем для первой группы, и они расположены на молекулах аммиака в ближайшей окрестности катионов калия. Параметры электронов этой группы  $a = -4.54$  эВ и  $w = 0.10$  эВ [5], т.е. энергия связи этих электронов больше (благодаря близости положительного заряда), и для их фотоизвлечения требуются фотоны больших энергий [9].

Таким образом, сольватированные электроны в жидкости непрерывно перескакивают с молекулы на молекулу, сохраняя распределение по энергиям (2). По-видимому, только незначительная часть электронов задерживается на молекулах дольше, чем время дебаевской релаксации (в воде  $10^{-11}$  с), так что у реальной функции  $\rho_{el}(E)$  возможна негауссова зависимость в области больших энергий ( $-E$ ). Именно быстрые перескоки электронов позволили нам [3] объяснить результаты работы [10], в которой были измерены спектры поглощения жидкой воды с только что появившимися в ней (после внутренней фотоионизации) избыточными электронами. Спектры были получены (с использованием фемтосекундной лазерной техники) для моментов времени  $t = 0, 0.08, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0, 2.0$  пс после лазерного импульса (длительностью 0.05 пс). Большая скорость изменения спектра поглощения и необычная форма этих спектров для первых моментов времени не нашли объяснения в работе [10].

Наше объяснение [3] связано с тем, что за время  $\sim 1$  пс происходит изменение распределения электронов по энергиям от  $\rho(E)$  до  $\rho_{el}(E)$ . В результате в спектре поглощения, который в пер-

вое мгновение имел форму кривой, спадающей в область высоких энергий фотонов и без максимума, через 0.4 пс появляется заметный максимум; к моменту 0.7 пс спектр уже имеет вполне привычный вид кривой с максимумом в области 1.7 эВ, а при  $t = 1$  пс спектр принимает характерный несимметричный вид стационарного спектра поглощения гидратированных электронов (см. [3, 5, 10]). Столь быстрые изменения спектра поглощения свидетельствуют о быстрых процессах перескока электронов, изменяющих функцию распределения избыточных электронов от  $\rho(E)$  до  $\rho_{el}(E)$ .

Поскольку избыточные и сольватированные электроны в жидкостях постоянно участвуют в неупорядоченных движениях, то при определенных условиях они могут участвовать в упорядоченном движении и обуславливать электропроводность вещества, в котором эти электроны находятся. Недавно в работе [11] был воспроизведен эксперимент почти столетней давности, в ходе которого через большой объем воды в течение очень короткого времени проходит заметное количество электронов, из одного полюса конденсаторной батареи до другого при почти полной быстрой разрядке этой батареи. Эти электроны являются избыточными (или сольватированными) электронами жидкости и перемещаются в ней с помощью квантовых скачков. Присутствие избыточных электронов в растворителе при разрядке батареи открывает большие возможности в проведении разнообразных экспериментов с их участием. При этом важно, что сольватированные электроны получают в чистых растворителях в контролируемых количествах экологически чистым и дешевым способом, так как здесь не используются электронные ускорители, лазерные источники света, химические методы и радиация [12, 13].

Рассмотрим некоторые детали экспериментальной установки, предназначенной авторами [11] для демонстрации “искусственных шаровых молний”. Основу установки составляет конденсаторная батарея емкостью  $\sim 0.8$  мФ, заряжаемая до 5 кВ. При быстром замыкании–размыкании цепи происходит импульсный (искровой) разряд в воздухе между поверхностью столба воды (цилиндр высотой  $\sim 15$  см и радиусом 9–10 см) и концом тонкого электрода (диаметр 0.3–0.5 см), торчащего из воды на 0.3–0.5 см [11]. Авторы [11] изучали светящийся плазмод, вылетающий из тонкого электрода, и рассматривали его как модель шаровой молнии. Мы заметили, что за время короткого (3–10 мс) разряда через столб воды проходит  $2.5 \times 10^{19}$  электронов, так как второй электрод лежит на дне сосуда с водой, и батарея, в которой запасен заряд в 4 Кл, разряжается практически полностью. Вследствие большой плотности тока в тонком электроде небольшая часть его поверхности разогревается и испаряется, что объясняет

появление плазмоида. Последний состоит из хорошо нагретой смеси атомов электрода и молекул воды, а также ионов и электронов [11]. Плазмоид легче воздуха и по закону Архимеда “всплывает” в воздухе над поверхностью воды.

В этом эксперименте электроны, проходящие через столб воды, ведут себя как сольватированные электроны в других экспериментах: они все время находятся на молекулах воды в составе нестабильных анионов-резонансов и очень быстро перескакивают между молекулами. Вследствие приложенного электрического поля эти перескоки электронов происходят преимущественно в одном направлении, так что электроны очень быстро “пробегают” внутри водяного столба от одного электрода до поверхности воды (или в противоположном направлении при переключении полюсов батареи) и не успевают погибнуть, так как время жизни сольватированных электронов в воде  $\sim 1$  мс. Во время импульса тока электроны сохраняются в воде в контролируемых количествах. Время нахождения электронов в воде или время прохождения импульса электронов через воду не измерялось. Измерялось время существования плазмоида ( $\sim 3$ – $10$  мс); однако в это время входит время разогрева некоторой массы тонкого электрода, время испарения этой массы, время остывания плазмоида до той температуры, при которой он перестает светить и исчезает. Нам представляется разумным (и это можно проверить), что в череде быстропротекающих процессов перенос электронов между электродами в растворителе является самым быстрым.

Подобные установки могут быть использованы для проведения органических синтезов, химических реакций и технологических процессов с сольватированными электронами в разных растворителях в импульсном режиме. В принципе можно уменьшить напряжение, до которого заряжается конденсаторная батарея, и тем самым уменьшить размер плазмоида, который не является предметом нашего интереса. Для получения избыточных электронов в растворителе в течение короткого промежутка времени необходимо подобрать такие условия, чтобы батарея разряжалась полностью с помощью искрового разряда. Если уменьшить напряжение в 10 раз, то ток через столб воды уменьшится в 10 раз, и во столько же раз уменьшится число электронов, проходящих через воду во время разряда. И в этом случае число электронов в растворителе будет достаточно большим для проведения различных экспериментов.

Важным моментом является подвижность молекул в жидком растворителе. Совершая прыжок на другую молекулу, электрон в жидкости успевает уйти от молекул, которые начинают выстраиваться вокруг него, поворачиваясь к нему поло-

жительными концами диполей. Вследствие подвижности дипольных моментов (или молекул) в жидком растворителе не возникают стационарные дефекты и области с пониженными значениями локальных потенциалов, в которых могут накопиться избыточные электроны. В вязкой или замороженной жидкости существуют такие области, в которые электроны могут попадать и накапливаться. Так как электрон – химически активная частица, то в этих областях возможны различные химические реакции с деградацией молекул вещества, образованием новых молекул и стабильных анионов. Наличие стационарных дефектов также затрудняет миграцию электронов через вещество с неподвижными молекулами.

Предлагаемый нами механизм прохождения электронов через растворитель проясняет механизм прохождения электронов в гетероструктурах, в которых материал после введения в него различных молекул увеличивает свою электропроводность и тем самым обнаруживает свойства сенсора на эти молекулы. Механизм сенсорного действия молекул в том, что они заполняют пустоты (поры) неоднородного вещества, и электроны перепрыгивают с одного края поры на другой по молекулам так же, как и в молекулярной жидкости. Это сокращает длину и увеличивает количество путей, по которым электроны “прыгают” между электродами в пористом материале, т.е. увеличивает его электропроводность. Примером подобного сенсора служит пеньковый шнур: пропитка водой увеличивает его электропроводность вследствие того, что электроны начинают “прыгать” по молекулам воды, попавшим в промежутки между волокнами. Когда Франклин заряжал электричеством лейденскую банку, привязывая шнур воздушного змея к центральному металлическому электроду, процесс был наиболее успешен во время дождя.

Развиваемые здесь представления о поведении избыточных и сольватированных электронов в растворах отличаются от качественных представлений, сложившихся к концу 70-х годов прошлого века [12–15]. Тогда считалось (см., например, [15]), что “в полярных средах (например, в водных растворах электролитов) избыточные электроны существуют в двух качественно различных состояниях. Электроны первого типа (делокализованные) могут непосредственно переносить электрический ток, подобно электронам проводимости в твердых телах. Электроны второго типа (локализованные) переносят ток только при совместном движении с центрами локализации или путем перескоков. Подвижность делокализованных электронов, очевидно, гораздо выше подвижности локализованных. Согласно терминологии, принятой в радиационной химии и физике полярных жидкостей, делокализованные электроны называют “сухими” или квазисвободными, а электро-

ны в связанных состояниях – сольватированными (в воде – гидратированными)”.

Сегодня эти представления и старые модели сольватированных электронов следует пересмотреть. В частности, теперь отпадает необходимость вводить два типа избыточных электронов: современная модель сольватированных электронов в состоянии объяснить и “локальные” свойства, и электрические свойства, связанные с электрическим током в жидкости. Прогресс в понимании природы избыточных и сольватированных электронов в полярных жидкостях стал возможен после осознания следующих свойств: 1) электростатическая неоднородность полярной жидкости на микроуровне; 2) наличие у молекул жидкости способности образовать с электроном нестабильный анион-резонанс с небольшой энергией; 3) необходимость рассматривать электроны как квантовые частицы, исключив при этом описание квазиклассические модели. Именно учет таких свойств полярной жидкости, электронов и молекул жидкости позволил нам [1–7] объяснить на полуколичественном уровне многие экспериментальные данные с участием избыточных и сольватированных электронов в полярных жидкостях [8–10], а в настоящей работе – предложить простой способ генерации сольватированных электронов в полярных растворителях в импульсном режиме.

Авторы благодарят В.Л. Бычкова и А.В. Товмаша за обсуждение деталей экспериментов [11] с разрядом конденсаторной батареи.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33118).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 338.
2. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 940.
3. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1458.
4. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 4. С. 744.
5. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Там же. 2005. Т. 79. № 1. С. 92.
6. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 2. С. 56.
7. Мисуркин И.А., Титов С.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 2022.
8. Watanabe I., Flanagan J.B., Delahay P., Lugo R. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 2057.
9. Aulich H., Baron B., Delahay P., Lugo R. // Ibid. 1973. V. 58. P. 4439.
10. Migus A., Gauduel Y., Martin J.L., Antonetti A. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1559.
11. Егоров А.И., Степанов С.И., Шабанов Г.Д. // Успехи физ. наук. 2004. Т. 174. № 1. С. 107.
12. Лукаев А.К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969.
13. Харп Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М.: Атомиздат. 1973.
14. Бендерский В.А., Бродский А.М. Фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов. М.: Наука, 1977.
15. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В., Ротенберг З.А. Фотоэмиссионные явления на границе металл-раствор. Итоги науки и техники. Радиационная химия. Фотохимия. Т. 1. М.: ВИНТИ, 1978.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.65

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА  
НЕЗАМЕЩЕННОГО КОБАЛЬТИТА  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$

© 2007 г. А. Ю. Зуев, А. Н. Петров, А. И. Вылков, Д. С. Цветков

Уральский государственный университет, Екатеринбург

E-mail: andrew.zuev@usu.ru

Поступила в редакцию 30.12.2005 г.

Представлены результаты измерения кислородной нестехиометрии недопированного кобальтита лантана  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  как функции температуры и давления кислорода. Выполнен модельный анализ его дефектной структуры. В этой связи рассмотрены две модели. В рамках первой модели принято, что электроны и электронные дырки являются квазисвободными, в то время как во второй модели они рассмотрены локализованными на ионах кобальта. Внутреннее электронное разупорядочение или термически возбуждаемое диспропорционирование кобальта также приняты во внимание в рамках первой или второй модели соответственно. Для обеих моделей составлена система нелинейных уравнений, состоящая из соответствующих выражений закона действия масс, уравнения баланса массы и уравнения электронейтральности. При аналитическом решении этой системы получено верификационное выражение для каждой модели. Соответствие предложенных моделей экспериментальным данным проверено методом нелинейной регрессии. Показано, что обе предложенные модели практически одинаково адекватно описывают данные по кислородной нестехиометрии  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ . Сделан вывод, что таких данных недостаточно для выбора наиболее подходящей модели дефектной структуры этого соединения.

В последнее время все большее применение находят функциональные материалы на основе перовскитоподобного кобальтита лантана. Целевые свойства этих оксидов (высокая смешанная электронно-ионная проводимость, магнитное сопротивление и магнитные переходы, энергия выхода электрона, каталитическая активность и др.) во многом определяются их реальной (дефектной) структурой. Совместный анализ дефектной и электронной структуры этих соединений необходим для понимания взаимосвязи между свойствами и строением вещества.

Несмотря на то, что кобальтит  $\text{LaCoO}_3$  находится под пристальным вниманием исследователей с середины пятидесятих годов прошлого столетия [1], он до сих пор является объектом противоречий и споров, как и модели, описывающие его дефектную и электронную структуру [2, 3]. До настоящего времени наибольшее внимание уделялось изучению электрофизических свойств  $\text{LaCoO}_3$  и построению моделей его электронного строения [1–6].

Дефектная структура недопированного  $\text{LaCoO}_3$  в отличие от электронной была объектом исследования только в нескольких работах. Впервые она была качественно описана в [7] на основании данных по кислородной нестехиометрии, полученных методом кулонометрического титрования  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  в интервале температур 1178–1311 К. Было предположено [7], что дефектами нестехиометрии являются статистически распределен-

ные кислородные вакансии различной степени ионизации, однако количественный модельный анализ дефектной структуры не выполнялся. Позднее авторы [8] исследовали кислородную нестехиометрию  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  как функцию парциального давления кислорода методом термогравиметрии в расширенном высокотемпературном интервале 1273–1773 К. С учетом величины кислородной нестехиометрии были уточнены границы устойчивости кобальтита лантана [8]. Кислородные вакансии различной степени ионизации рассматривались в качестве дефектов нестехиометрии, но корреляционный анализ между данными и предположенной моделью не проводился.

Кислородная нестехиометрия  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  как функция парциального давления кислорода была также исследована методом термогравиметрии на монокристаллических образцах [9, 10]. Полученные данные были обсуждены в терминах парциальных молярных энтальпии и энтропии кислорода, но моделей разупорядочения предложено не было [9, 10]. Тем не менее, авторы [9, 10] сделали вывод, что электроны/электронные дырки не локализованы на ионах Co в  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  при повышенных температурах, а само это соединение при указанных условиях является не изолятором Мотта–Хаббарда, а имеет электронную структуру, предложенную в [5].

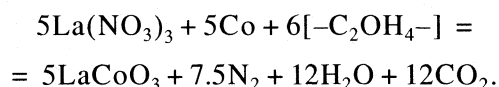
Следует отметить, что данные по кислородной нестехиометрии, полученные в перечисленных работах [7, 9, 10] в интервале средних температур

1173–1273 К не согласуются между собой. Для сравнения они представлены на рис. 1 при 1273 К: кислородная нестехиометрия, определенная в [9, 10], превосходит по величине на порядок, полученную в [7].

Таким образом, можно сделать вывод, что до сих пор существует противоречивая картина в отношении кислородной нестехиометрии недопированного кобальтита лантана при средних температурах. Задача настоящей работы – получение надежных данных по кислородной нестехиометрии недопированного кобальтита лантана  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  как функции температуры и давления кислорода в интервалах 1173–1323 К и  $1-10^{-3}$  атм с последующим модельным анализом его дефектной структуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{LaCoO}_3$  готовили по методу полимерно-солевых композиций. Для этого использовали гексагидрат нитрата лантана  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации “х.ч.” и металлический кобальт, полученный восстановлением оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  квалификации “х.ч.” водородом, поливиниловый спирт марки 11/2 ( $M \approx 30000-35000$ ) и азотную кислоту  $\text{HNO}_3$  квалификации “ос.ч.”. Навески исходных веществ рассчитывали по уравнению реакции:



Кобальт растворяли в 50%-ной азотной кислоте, а нитрат лантана растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Затем два раствора смешивали и добавляли 10%-ный водный раствор поливинилового спирта с последующим перемешиванием. Полученный раствор упаривали в фарфоровой чашке досуха и проводили пиролиз сухого остатка. Полученный в результате пиролиза тонкий порошок отжигали при  $1000^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 24 ч. По данным рентгенофазового анализа, все полученные образцы  $\text{LaCoO}_3$  были однофазными.

Кислородную нестехиометрию  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  исследовали методом кулонометрического титрования в ячейке с твердым электролитом ( $0.9\text{ZrO}_2 + 0.1\text{Y}_2\text{O}_3$ ) в интервале температур 1173–1323 К и парциальных давлений кислорода  $0.0001 \leq p_{\text{O}_2} [\text{атм}] \leq 0.5$ . Метод в использованном варианте и экспериментальная установка детально описаны в работе [11]. Абсолютное значение кислородного индекса  $3 - \delta$  при 1273 К на воздухе определяли методом полного восстановления образцов в токе водорода.

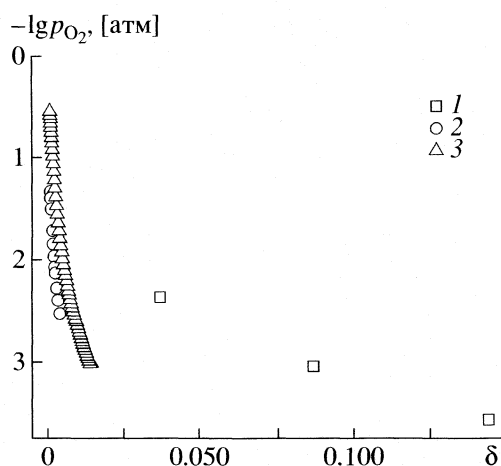


Рис. 1. Зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода при 1273 К: 1 – данные [9], 2 – [7], 3 – настоящей работы.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На основании результатов электрофизических свойств  $\text{LaCoO}_3$  и моделей его электронного строения [1–6] можно сделать вывод, что носителями заряда в этом соединении являются либо квазисвободные, либо локализованные на атомах кобальта электронные дырки –  $h^\cdot$  и  $\text{Co}'_{\text{Co}}$  соответственно (в традиционной системе обозначений Крегера–Винка). Принимая во внимание, термически активированное диспропорционирование заряда в кобальтовой подрешетке [3] и то, что в кобальтитах лантана дефектами кислородной нестехиометрии являются двукратно ионизированные вакансии кислорода  $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$  [12–15], общее условие электронейтральности  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  в рамках предлагаемых моделей можно выразить двумя соотношениями:

модель I (квазисвободных электронов и дырок)

$$p + 2[\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}] = n, \quad (1)$$

модель II (локализованных электронов и дырок)

$$[\text{Co}'_{\text{Co}}] + 2[\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}] = [\text{Co}'_{\text{Co}}], \quad (1a)$$

где  $[\text{Co}'_{\text{Co}}]$  – локализованные электроны,  $p$  и  $n$  – квазисвободные дырки и электроны соответственно,  $[\text{Co}'_{\text{Co}}]$  – дырки, локализованные на атомах кобальта.

Реакции образования делокализованных и локализованных электронных дефектов, а также

соответствующие выражения закона действия масс могут быть записаны соответственно

$$n_{\text{null}} = e' + h^{\cdot}, \quad K_2 = np, \quad (2)$$

$$2\text{Co}_{\text{Co}}^{\times} = \text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot} + \text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}, \quad (2a)$$

$$K_{2a} = [\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}][\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}]/[\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]^2.$$

Изменение внешнего давления кислорода над кристаллом ведет к появлению/исчезновению двукратно ионизированных вакансий кислорода, что, в свою очередь, вызывает аннигиляцию эквивалентного количества свободных дырок или возникновение дополнительного количества электронов, локализованных на кобальте  $\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}$ .

$$\text{O}_0^{\times} + 2h^{\cdot} = (1/2)\text{O}_2 + \text{V}_0^{\cdot\cdot}, \quad (3)$$

$$K_3 = [\text{V}_0^{\cdot\cdot}]p_{\text{O}_2}^{0.5}/[\text{O}_0^{\times}]p^2,$$

$$\text{O}_0^{\times} + 2\text{Co}_{\text{Co}}^{\times} = (1/2)\text{O}_2 + \text{V}_0^{\cdot\cdot} + 2\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot},$$

$$K_{3a} = \frac{[\text{V}_0^{\cdot\cdot}][\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}]^2 p_{\text{O}_2}^{0.5}}{[\text{O}_0^{\times}][\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]^2}. \quad (3a)$$

В предположении, что концентрация вакансий кислорода определяется экспериментально измеряемой величиной кислородной нестехиометрии  $[\text{V}_0^{\cdot\cdot}] = \delta$ , соответствующие выражения закона действия масс с учетом условий электронейтральности и баланса массы дают нам следующие системы нелинейных уравнений.

I. Модель квазисвободных электронных дефектов

$$\begin{cases} K_2 = np = K_2^0 \exp(-\Delta H_2/RT), \\ K_3 = \frac{[\text{V}_0^{\cdot\cdot}]p_{\text{O}_2}^{0.5}}{[\text{O}_0^{\times}]p^2} = K_3^0 \exp(-\Delta H_3/RT), \\ p + 2\delta = n \rightarrow \text{условие электронейтральности.} \end{cases} \quad (4)$$

Решениями этой системы являются функциональные зависимости концентрации дырок<sup>1</sup>:

$$p = (\delta^2 + K_2)^{1/2} - \delta = f_h(T, \delta) \quad (5)$$

и равновесного давления кислорода над оксидом:

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{O}_2}[\text{атм}] = & 2 \lg(K_3(6\delta^2 - 6\delta(\delta^2 + K_2)^{1/2} + \\ & + 3K_2 - 2\delta^3 + 2\delta^2(\delta^2 + K_2)^{1/2} - \delta K_2)/\delta). \end{aligned} \quad (6)$$

<sup>1</sup> Все алгебраические преобразования и последующий регрессионный анализ выполняли с помощью математического пакета программ Maple 10.

II. Модель локализованных электронных дефектов:

$$\begin{cases} K_{2a} = \frac{[\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}][\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}]}{[\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]^2} = K_{2a}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{2a}}{RT}\right), \\ K_{3a} = \frac{[\text{V}_0^{\cdot\cdot}][\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}]^2 p_{\text{O}_2}^{0.5}}{[\text{O}_0^{\times}][\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}]^2} = K_{3a}^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{3a}}{RT}\right), \\ [\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}] + 2\delta = \\ = [\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}] \rightarrow \text{условие электронейтральности,} \\ [\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\times}] = \\ = 1 \rightarrow \text{баланс масс по Co.} \end{cases} \quad (7)$$

Решениями этой системы уравнений являются

$$[\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}] = \frac{4K_{2a}\delta + 2K_{2a} - \delta - C^{1/2}}{4K_{2a} - 1} = f'_h(T, \delta) \quad (8)$$

и

$$\begin{aligned} \lg p_{\text{O}_2}[\text{атм}] = \\ = 4 \lg \left\{ \frac{K_{3a}^{1/2}(-1 + 2C^{1/2})(3 - \delta)^{1/2}}{(4K_{2a}\delta + 2K_{2a} - \delta - C^{1/2})\delta^{1/2}} \right\}, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $C = -4K_{2a}\delta^2 + \delta^2 + K_{2a}^2$ .

Таким образом, теоретические уравнения (6) и (9) позволяют провести модельный анализ экспериментальных данных  $\lg p_{\text{O}_2} = f(\delta, T)$  для кобальтита  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  с целью установления его адекватной дефектной структуры.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значение кислородной нестехиометрии на воздухе при 1273 К, полученное методом восстановления в токе водорода, составило  $\delta = 0.003 \pm 0.002$ . Оно не может рассматриваться как удовлетворительное. Следует признать, что для оксидов с узкой областью гомогенности по кислороду, таких как  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  экспериментальное определение абсолютного значения кислородной нестехиометрии весьма проблематично из-за относительно большой погрешности. Как правило, в таких случаях либо постулируется стехиометрический состав оксида при определенных внешних условиях [9, 10], либо абсолютное значение нестехиометрии рассчитывается на основании математической модели [7, 8]. Последний вариант является наилучшим в случае определения относительного изменения кислородной нестехиометрии с высокой точностью. Метод кулонометрического титрования, использованный в настоящей работе, – самый точный для определения нестехиометрии кислорода. Поэтому для расчета абсолютной нестехио-

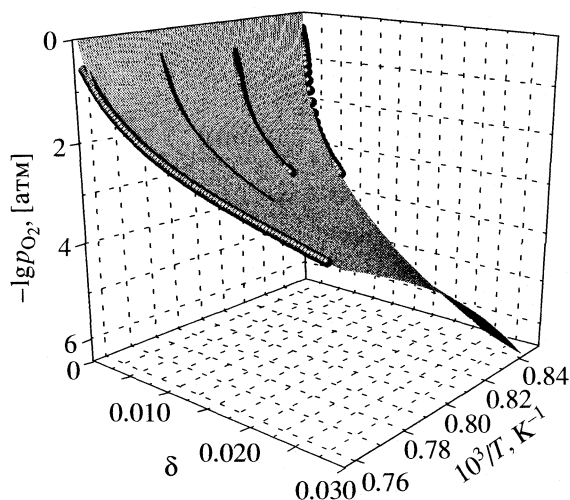


Рис. 2. Результаты нелинейной регрессии согласно модели 1.

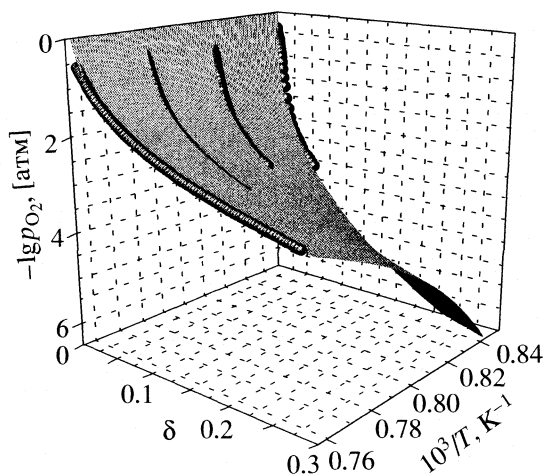


Рис. 3. Результаты нелинейной регрессии согласно модели 2.

метрии зависимости  $\Delta\delta = f(\lg p_{O_2})_T$  были обработаны с использованием моделей образования равновесных точечных дефектов, описанных выше. Для этого нестехиометрия  $\delta$  подставлялась в модельные уравнения (6) и (7) в виде  $\delta = \Delta\delta + \delta_0$ , где  $\delta_0$  соответствует точке отсчета измеренной относительной нестехиометрии  $\Delta\delta$ . Модельные уравнения (6) и (7) сглаживались посредством нелинейной регрессии к экспериментальным данным  $\Delta\delta = f(\lg p_{O_2})_T$  для всех исследованных температур. Регрессионный анализ дал хорошо согласующиеся между собой значения  $\delta_0$  при всех температурах согласно обеим моделям.

Для температуры 1273 К на воздухе вычисленное значение абсолютной нестехиометрии  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  составило 0.001. Следует отметить, что оно согласуется с результатом восстановления с учетом погрешности и поэтому было использовано в последующем для определения абсолютной нестехиометрии кислорода во всем интервале исследованных температур и давлений кислорода.

На рис. 1 представлена зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  от давления кислорода при 1273 К в сравнении с результатами других авторов. Как видно, данные настоящей работы находятся в очевидном противоречии с полученными в [9, 10] и не вполне согласуются с результатами [7].

На основании того, что кислородная нестехиометрия  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  была изучена в настоящей работе в узком температурном интервале, можно рассматривать энтальпии образования дефектов  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ ,  $\Delta H_{2a}$  и  $\Delta H_{3a}$  как постоянные величины. Тогда подстановка температурных зависимостей констант равновесия (см. системы уравнений (4) и (7)) в модельные уравнения (6) и (9) дает возможность анализа данных по кислородной нестехиометрии как функции температуры и давления

кислорода. Такой подход обладает преимуществом, так как позволяет анализировать весь массив экспериментальных данных  $\delta = f(\lg p_{O_2}, T)$  одновременно, а не прибегать к последовательному анализу отдельных изотерм. Результаты сглаживания модельных поверхностей к экспериментальным данным представлены на рис. 2 и 3 и в таблице. Как следует из рис. 2, 3, модельные поверхности визуально одинаково описывают массив экспериментальных точек, что подтверждается одинаковыми значениями корреляционных параметров ( $R^2$ ), приведенных в таблице. Это позволяет сделать вывод о том, что обе предложенные теоретические модели одинаково адекватны дефектной структуре недопированного кобальтита лантана.

Аналогичный вывод был сделан нами ранее [15], при изучении дефектной структуры кобальтита лантана, допированного медью. Как было показано в [15], электроны, освобождаемые при выделении кислорода из решетки  $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  в газовую фазу, захватываются атомами меди, тогда как на вопрос о том, локализованы ли дырки на атомах кобальта, или они являются квазисвободными, нельзя ответить в рамках анализа исключительно данных по кислородной нестехио-

Значения параметров ( $\Delta H_i$ , кДж/моль;  $K_i^0$ ) в выражении для констант равновесия процессов дефектообразования для  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  ( $\Delta$  – стандартные отклонения,  $R^2$  – коэффициент корреляции)

Реакция	$\Delta H_i(\pm\Delta)$	$\ln(K_i^0)(\pm\Delta)$	$R^2$
(2)	468 ( $\pm 38$ )	39.674 ( $\pm 3.511$ )	0.979
(3)	638 ( $\pm 35$ )	47.259 ( $\pm 3.763$ )	
(2a)	691 ( $\pm 46$ )	52.817 ( $\pm 4.639$ )	0.979
(3a)	518 ( $\pm 48$ )	44.959 ( $\pm 4.874$ )	

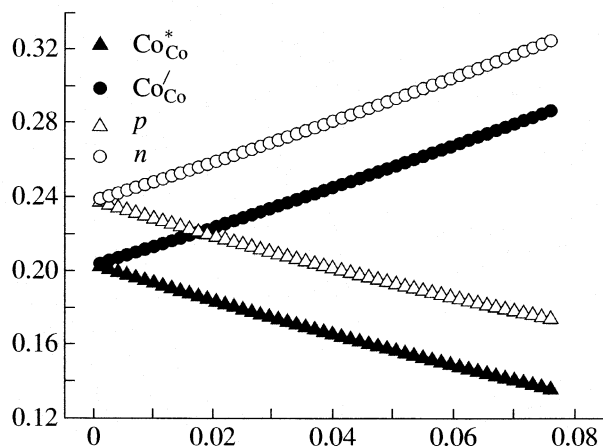


Рис. 4. Зависимости концентраций носителей заряда от нестехиометрии  $LaCoO_{3-\delta}$ , рассчитанные по моделям 1 и 2.

метрии. Возможно, привлечение дополнительных данных, например, по коэффициенту Зеебека и электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода и температуры [16], позволит установить истинную природу электронных носителей в незамещенном кобальтите  $LaCoO_{3-\delta}$ .

Полученные результаты, тем не менее, позволяют оценить с помощью уравнений (4), (5) (модель I) или (7), (8) (модель II) изотермические зависимости концентраций точечных дефектов от парциального давления кислорода или кислородной нестехиометрии  $LaCoO_{3-\delta}$ . На рис. 4 в качестве примера представлены зависимости электронных дефектов от кислородной нестехиометрии при  $1050^\circ C$ . Как видно, тенденции в изменении концентрации электронов и дырок являются общими для обеих моделей, но концентрации, рассчитанные в рамках модели делокализованных носителей, выше, чем для модели локализованных носителей на 0,04 атомной доли.

Таким образом, на основе полученных данных по кислородной нестехиометрии выполнен модельный анализ дефектной структуры незамещенного кобальтата  $LaCoO_{3-\delta}$ . Предложены и количественно проанализированы две модели. Первая модель учитывает, что образование дважды ионизированных вакансий кислорода сопровождается образованием квазисвободных электронов и исчезновением дырок. Кроме того, электроны и дырки могут образовываться за счет внутреннего электронного разупорядочения. Вторая модель отличается от первой тем, что электроны и дырки рассматриваются локализованными на атомах кобальта и во внимание принимается термически активированное диспропорционирование кобальта.

В исследованном интервале температур ( $900$ – $1050^\circ C$ ) теоретические уравнения, полученные в

рамках рассматриваемых моделей, были сглажены методом нелинейной регрессии к экспериментальной зависимости  $\delta = f(\lg p_{O_2}, T)$ . В результате были определены коэффициенты температурной зависимости (предэкспоненциальный множитель и теплота образования) констант равновесия процессов образования доминирующих дефектов и их концентрации как функции  $p_{O_2}$  и  $T$  в недопированном  $LaCoO_{3-\delta}$ . Установлено, что невозможно отдать предпочтение ни одной из предложенных моделей только на основе равновесных данных по кислородной нестехиометрии, и, следовательно, вопрос о природе электронных дефектов в недопированном кобальтите лантана остается открытым.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-32142 и № 04-03-32118), фонда CRDF (США) (код проекта № ЕК-005-ХI) и Министерства образования и науки РФ (код проекта № А04-2.11-848).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koehler W.C., Wollan E.O. // J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 2. P. 100.
2. Senaris-Rodriguez M.A., Goodenough J.B. // J. Solid State Chem. 1995. V. 116. P. 224.
3. Sehlin S.R., Anderson H.U., Sparlin D.M. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 16. P. 11681.
4. Heikes R.R., Miller R.C., Mazelsky R. // Physica. 1964. V. 30. P. 1600.
5. Raccah P.M., Goodenough J.B. // Phys. Rev. 1967. V. 155. P. 932.
6. Takahashi H., Munakata F., Yamanaka M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 7. P. 3731.
7. Seppanen M., Kytöe M., Taskinen P. // Scand. J. Met. 1980. V. 9. P. 3.
8. Петров А.Н., Черепанов В.А., Зуев А.Ю. // Журн. физ. химии. 1987. № 3. Т. 61. С. 630.
9. Mizusaki J., Mima Y., Yamauchi S. et al. // J. Solid State Chem. 1989. V. 80. P. 102.
10. Fueki K., Mizusaki J., Yamauchi S. et al. // Mater. Sci. Monogr. 1985. V. 28(A). P. 339.
11. Петров А.Н., Зуев А.Ю., Дегтярев М.А. // Журн. физ. химии. 1998. № 1. Т. 72. С. 44.
12. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Kononchuk O.F. et al. // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. P. 69.
13. Petrov A.N., Kononchuk O.F., Andreev A.V. et al. // Solid State Ionics. 1995. V. 80. P. 189.
14. Петров А.Н., Зуев А.Ю., Панков Д.В. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 220.
15. Петров А.Н., Зуев А.Ю., Панков Д.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 9. С. 1616.
16. Петров А.Н., Зуев А.Ю., Вылков А.И. // Там же. 2005. Т. 79. № 2. С. 173.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**АДСОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТВОРОВ  
В *n*-ГЕПТАНЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ НАНОПОРИСТЫМИ  
КРЕМНЕЗЕМАМИ**

© 2007 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

*Российская академия наук,*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва*

*E-mail: ninel-elt@yandex.ru*

Поступила в редакцию 26.12.2005 г.

При 298 К методом проявительной жидкостной хроматографии изучена адсорбция анизола, антрацена, бензойной кислоты, бензола, нафталина, фенантрена, фенола и четыреххлористого углерода из разбавленных растворов в *n*-гептане на модифицированных нанопористых кремнеземах – Силасорбе С18 и Фенил-Силасорбе. Из величин удерживания ароматических соединений вычислены константы Генри уравнений изотермы адсорбции и изменение энергии Гельмгольца при адсорбции этих соединений. Из хроматографических пиков с учетом продольного размывания рассчитаны изотермы адсорбции изученных ароматических соединений. Проведено сопоставление значений констант Генри, рассчитанных из величин удерживания ароматических соединений и из изотерм адсорбции этих соединений. Обсуждено влияние модифицирования поверхности кремнеземного адсорбента и химического строения молекул ароматических соединений на их удерживание в хроматографической колонке при элюировании *n*-гептаном. Проведена оценка вклада функциональных групп молекул ароматических соединений в изменение энергии Гельмгольца в процессе адсорбции этих соединений на поверхностях различной природы.

Как известно, благодаря развитой системе пор, значительной удельной поверхности и сравнительно прочному скелету микрочастиц кремнеземные адсорбенты нашли широкое применение в качестве неподвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии (см., например, [1–6]). Однако значительная активность поверхности синтетических кремнезёмов, обусловленная гидроксильным покровом, существенно ограничивает круг объектов – сложных смесей компонентов, которые требуется разделить. Поэтому для снижения активности гидроксильной поверхности кремнеземного адсорбента и для сокращения времени хроматографического разделения, а также для повышения селективности разделения, проводят химическое модифицирование поверхности хроматографических адсорбентов на основе диоксида кремния (см. например [1, 4, 6–9]). Во многих случаях в качестве модификаторов поверхности выступают органосиланы. В результате их реакции с силанольными группами поверхности частиц диоксида кремния образуется прочная ковалентная связь, достаточно устойчивая к воздействию элюируемой через хроматографическую колонку жидкой среды. Типичным представителем хроматографических сорбентов считают нанопористый микросферический кремнезем, поверхность которого плотно покрыта октадецильными группами. При этом размер пор

находится обычно в пределах 10–30 нм, диаметр микросферических частиц – 3–10 мкм.

В настоящей работе приведены результаты изучения удерживания и адсорбции тестовых ароматических соединений в хроматографических колонках с нанопористым кремнеземом, поверхность которого была покрыта октадецильными и фенильными группами.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Использовали жидкостной хроматограф Милхром, снабженный ультрафиолетовым спектрофотометрическим детектором с объемом кюветы 10 мкл, стальными колонками 40 × 2 мм, шприцевым насосом объемом 3 мл и планшетным самописцем.

В качестве тестовых ароматических соединений выбрали бензол, толуол, нафталин, анизол, антрацен, бензальдегид, бензойную кислоту и фенол. Перед хроматографическими опытами бензол, толуол, анизол, бензальдегид очищали перегонкой на ректификационной колонке, остальные вещества – перекристаллизацией. Эталонный *n*-гептан использовали в качестве растворителя и элюента.

Микросферический нанопористый кремнезем Силасорб-300 (Лахема, Прага, Чехия) с привитыми октадецильными (Силасорб С18) и фенильными

**Таблица 1.** Характеристики удерживания ароматических соединений в колонке с модифицированным кремнеземом ( $t_R$  – время удерживания, мин;  $V'_R$  – исправленный удерживаемый объем, мкл;  $K_H$  – константа Генри, мкл/м<sup>2</sup>. Элюент – *n*-гептан, расход элюента 0.1 мл/мин)

Вещество	Силасорб С18			Фенил-Силасорб		
	$t_R$	$V'_R$	$K_H$	$t_R$	$V'_R$	$K_H$
Бензол	1.45	12	0.58	1.58	8	0.24
CCl <sub>4</sub>	1.48	15	0.72	1.50	4	0.12
Нафталин	1.50	17	0.81	1.60	10	0.32
Анизол	1.55	22	1.04	1.65	15	0.48
Фенантрен	1.63	30	1.44	1.62	12	0.38
Антрацен	1.73	40	1.92	1.64	14	0.44
Бензойная кислота	2.55	122	5.84	2.45	95	2.90
Фенол	3.65	232	10.70	3.25	175	5.40

ми (Фенил-Силасорб) группами использовали в качестве адсорбента. Удельная поверхность адсорбента  $s = 300$  м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 10 нм, размер частиц 10 мкм.

Хроматографические опыты проводили при температуре 298 К, скорости элюента 100 мкл/мин, скорости движения ленты самописца 1800 мм/ч. Для определения мертвого объема колонки в качестве неадсорбирующегося вещества использовали *n*-гексан и *n*-октан. Концентрация растворов тестовых ароматических соединений в *n*-гептане, вводимых в хроматографическую колонку для расчета изотерм адсорбции не превышала 0.1%. Объем вводимых проб растворов тестовых соединений изменяли от 1 до 10 мкл.

Времена удерживания ароматических соединений измеряли с помощью хронометра с точностью до 0.5 с и рассчитывали как среднее значение из результатов трех последовательных измерений для каждого соединения.

Удерживаемый объем ароматических соединений вычисляли двумя способами: как произведение времени удерживания вещества на скорость элюента в хроматографической колонке и как произведение расстояния, измеренного по ленте самописца от точки ввода пробы вещества до точки выхода максимума пика вещества, на отношение скорости элюента к скорости движения ленты самописца. Измерения расстояний по ленте самописца проводили с точностью до 1 мм. Полученные двумя способами значения удерживаемых объемов ароматических соединений практически совпали, точность их определения не превышала 1%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены значения времен удерживания  $t_R$ , исправленных удерживаемых объемов

$V'_R$  и вычисленных из них констант Генри  $K_H$  уравнения адсорбции тестовых ароматических соединений. Значение константы Генри вычисляли как [10]

$$K_H = (V_R - V_0)/A, \quad (1)$$

где  $V_R$  и  $V_0$  – удерживаемый объем тестового соединения и объем подвижной фазы соответственно. Значение  $V_0$  оценивали через полусумму величин удерживаемых объемов *n*-гексана и *n*-октана [11]. Величину  $A$  (поверхность адсорбента в колонке) вычисляли как произведение  $m$  (массы адсорбента в колонке) и  $s$  (удельной поверхности адсорбента).

Хотя времена удерживания одних и тех же тестовых соединений на двух колонках близки (парно), значения констант Генри для колонки с Фенил-Силасорбом существенно меньше, чем для колонки с Октадецил-Силасорбом. Это можно объяснить образованием на поверхности диоксида кремния более плотного слоя модификатора – октадецила. Вторая причина этого явления кроется в различии энергии межмолекулярных взаимодействий молекул растворителя (*n*-гептана) с модифицированными поверхностями диоксида кремния. Можно предположить, что молекулы *n*-гептана вблизи поверхности адсорбента, покрытого октадецильными группами, взаимодействуют с этими длинноцепными группами гораздо сильнее, чем с плоскими бензольными кольцами, покрывающими поверхность Фенил-Силасорба.

Различная последовательность выхода тестовых соединений из колонок с Октадецил-Силасорбом и Фенил-Силасорбом обусловлена более сильным взаимодействием молекул ароматических соединений с фенильными группами по сравнению с их взаимодействием с алкильными С<sub>18</sub>-группами. Также следует отметить, что молекулы бензола

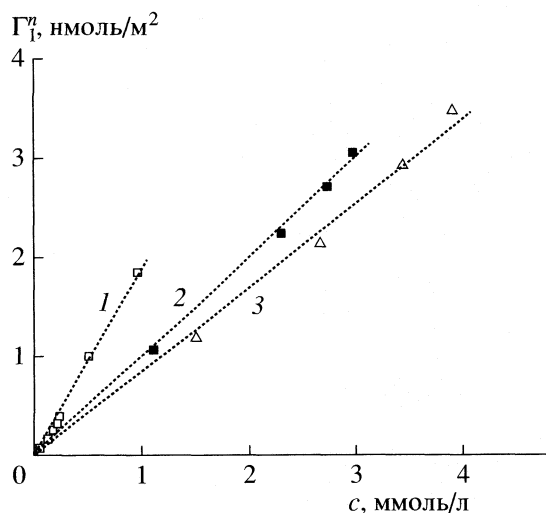


Рис. 1. Изотермы адсорбции антрацена (1), анизола (2) и нафталина (3) из растворов в *n*-гептане на Силасорбе С18.

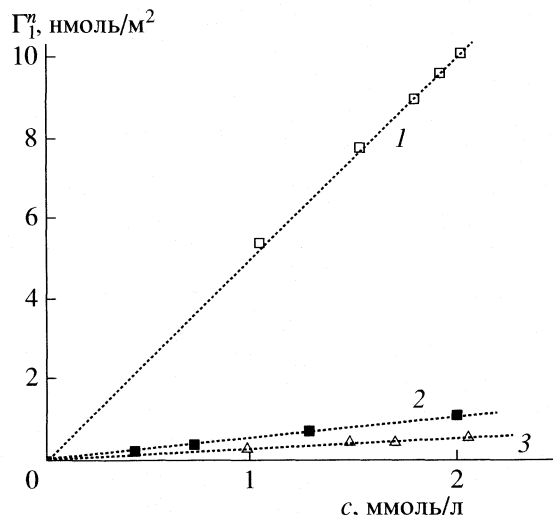


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола (1), анизола (2), нафталина (3) из растворов в *n*-гептане на Фенил-Силасорбе.

по сравнению с молекулами четыреххлористого углерода удерживаются слабее на Силасорбе С18, чем на Фенил-Силасорбе. По-видимому, плоские молекулы бензола проявляют большее сродство при взаимодействии с поверхностью Фенил-Силасорба и удерживаются на этом сорбенте сильнее более крупных сферических молекул четыреххлористого углерода.

На рис. 1 и 2 приведены изотермы адсорбции антрацена, анизола, нафталина и фенола из растворов в *n*-гептане, рассчитанные из хроматографических пиков этих ароматических соединений на колонках с Силасорбом С18 и Фенил-Силасорбом при элюировании *n*-гептаном. Величины адсорбции ароматических соединений и соответствующие им значения равновесных концентраций были рассчитаны из площадей хроматографических пиков для различных доз ароматических соединений с учетом продольного размывания по методу, описанному в [12, 13]. Приведенные на рис. 1 и 2 изотермы адсорбции тестовых ароматических соединений практически линейны в изученной области равновесных концентраций, что позволяет оценить значения  $K_H$ :

$$K_H = \Gamma_1^n / c, \quad (2)$$

где  $\Gamma_1^n$  – избыточная величина гиббсовской адсорбции,  $\text{nmol/m}^2$ ;  $c$  – равновесная концентрация,  $\text{mmol/l}$ .

В табл. 2 сопоставлены значения  $K_H$ , вычисленные из величин удерживания ароматических соединений по формуле (1) и из приведенных на рис. 1 и 2 изотерм адсорбции этих же ароматических соединений по формуле (2). Сопоставление

этих значений показало, что оба способа расчета  $K_H$  приводят к близким величинам констант Генри уравнения адсорбции для соответствующих ароматических соединений. Таким образом, способ вычисления изотерм адсорбции ароматических соединений из хроматографических пиков с учетом их продольного размывания при введении в колонку различных доз ароматических соединений дает надежные результаты и является вполне корректным.

В табл. 3 представлены результаты вычисления – коэффициентов распределения  $K_p$  и изменения суммарной энергии Гельмгольца  $\Delta F$  при адсорбции тестовых ароматических соединений из растворов в *n*-гептане на поверхностях модифицированных кремнезёмов, на гидроксильированном кремнеземе [13] и на углеродном адсорбенте Гиперкарб [14]. Величины  $K_p$  вычисляли как отношение  $c_s/c$  концентраций тестовых ароматиче-

Таблица 2. Сопоставление значений констант Генри ( $K_H$ ,  $\text{мкл/м}^2$ ), вычисленных по уравнениям (1) и (2), при адсорбции ароматических соединений на Силасорбе С18 и Фенил-Силасорбе

Вещество	Силасорб С18		Фенил-Силасорб	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Нафталин	0.81	0.84	0.32	0.28
Анизол	1.04	0.99	0.48	0.53
Антрацен	1.92	1.96	0.44	–
Фенол	10.70	–	5.40	4.98

**Таблица 3.** Значения коэффициента распределения ( $K_p$ ) и изменение энергии Гельмгольца ( $\Delta F$ , кДж/моль) тестовых ароматических соединений при адсорбции из растворов в *n*-гептане на адсорбентах с различной химией поверхности (298 К)

Вещество	Силасорб С18		Фенил-Силасорб		Силасорб-ОН [13]		Гиперкарб [14]	
	$K_p$	$-\Delta F$	$K_p$	$-\Delta F$	$K_p$	$-\Delta F$	$K_p$	$-\Delta F$
Бензол	2.3	2.1	1.6	1.1	7.8	5.1	6.4	4.6
Нафталин	3.4	3.0	1.7	1.4	14.2	6.6	22	7.6
Анизол	5.3	4.1	2.1	1.8	35.0	8.8	7.1	4.9
Бензойная кислота	14.3	6.6	7.6	5.0	970	17.0	450	15.3
Фенол	26.0	8.1	13.3	6.4	680	16.2	37	9.0

ских соединений в адсорбционном (поверхностном) и объемном растворах соответственно

$$K_p = c_s/c. \quad (3)$$

Концентрацию вещества  $c_s$  определяли с учетом [15]:

$$c_s = \frac{\Gamma_1^n A}{V_a} + c, \quad (4)$$

где  $A$  – величина поверхности адсорбента в хроматографической колонке, м<sup>2</sup>;  $V_a$  – адсорбционный объем, равный произведению  $\tau$  (средней толщины адсорбционного слоя) на величину  $A$ . Толщину адсорбционного слоя растворителя, состоящего из плотного монослоя адсорбированных молекул *n*-

гептана, принимали равной 0.44 нм [15]. Тогда уравнение (3) принимает вид

$$K_p = \Gamma_1^n / c\tau + 1 \quad (5)$$

или

$$K_p = K_H / \tau + 1. \quad (6)$$

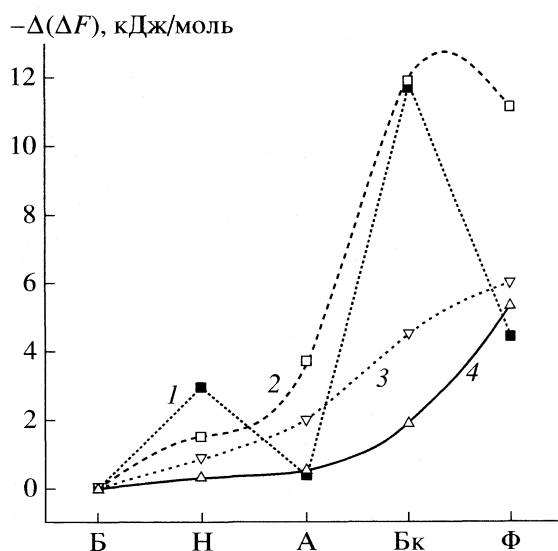
Изменение  $\Delta F$  – термодинамической характеристики взаимодействия тестовых ароматических соединений при адсорбции из растворов в *n*-гептане с адсорбентами с различной химией поверхности рассчитывали по уравнению

$$\Delta F = -RT \ln K_p, \quad (7)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура опыта.

Из табл. 3 видно, что наибольшие значения  $K_p$  и  $\Delta F$  тестовых ароматических соединений наблюдаются при адсорбции на гидроксильном кремнеземе благодаря проявлению специфических взаимодействий функциональных групп молекул тестовых ароматических соединений с гидроксильными группами поверхности кремнезема. Об этом также свидетельствуют наибольшие значения  $K_p$  и  $\Delta F$  для молекул тестовых ароматических соединений, функциональные группы которых содержат кислород: анизол < фенол < бензойная кислота. Модифицирование поверхности кремнезема октадецильными и фенильными группами приводит к ослаблению специфического взаимодействия при адсорбции молекул тестовых ароматических соединений и способствует снижению значений  $K_p$  и  $\Delta F$ . Этот эффект сильнее проявляется для адсорбента Силасорб С18, чем для адсорбента Фенил-Силасорб. Значения  $K_p$  и  $\Delta F$  тестовых ароматических соединений при адсорбции на Силасорбе С18 и Фенил-Силасорбе монотонно растут в ряду бензол < нафталин < анизол < бензойная кислота < фенол.

В случае адсорбции на Гиперкарбе высокие значения  $K_p$  и  $\Delta F$  получены для молекул тестовых ароматических соединений, содержащих одно и несколько бензольных колец, в основном благо-



**Рис. 3.** Зависимости приведенных к бензолу (Б) вкладов  $\Delta(\Delta F)$  в суммарную энергию Гельмгольца от взаимодействия молекул нафталина (Н), анизола (А), бензойной кислоты (Бк) и фенола (Ф) при адсорбции на Гиперкарбе (1), гидроксильном Силасорбе (2), Силасорбе С18 (3) и Фенил-Силасорбе (4) из растворов в *n*-гептане при 298 К.

даря сильному дисперсионному взаимодействию, обусловленному высоким сродством этих молекул с поверхностью углерода: бензол < анизол < < нафталин < фенол < бензойная кислота.

Представляло интерес оценить вклад различных функциональных групп, входящих в молекулы тестовых ароматических соединений, в суммарную энергию Гельмгольца при адсорбции этих соединений на различных адсорбентах. На рис. 3 приведена зависимость ( $\Delta(\Delta F)$ ) вкладов в избыточную суммарную энергию Гельмгольца при взаимодействии различных функциональных групп, входящих в молекулы тестовых ароматических соединений, с поверхностями адсорбентов различной химической природы. Значения вкладов  $\Delta(\Delta F)$  вычисляли как разность

$$\Delta(\Delta F) = \Delta F - \Delta F^\circ, \quad (8)$$

где  $\Delta F$  и  $\Delta F^\circ$  – изменение энергии Гельмгольца при адсорбции тестового ароматического соединения и бензола соответственно.

Из рис. 3 видно, что наблюдается монотонное возрастание вкладов  $\Delta(\Delta F)$  при адсорбции на поверхностях гидроксильированного (кривая 2) и модифицированных кремнезема (кривые 3 и 4) молекул ароматических соединений в ряду нафталин < < анизол < бензойная кислота < фенол. При этом вклады  $\Delta(\Delta F)$  при адсорбции ароматических соединений на гидроксильированной (кривая 2) поверхности кремнезема по абсолютным величинам значительно выше, чем на поверхности кремнезема, модифицированной октадецильными (кривая 3) и фенильными (кривая 4) группами. Совершенно иной характер носит изменение вкладов  $\Delta(\Delta F)$  при адсорбции этих ароматических соединений на поверхности углеродного адсорбента Гиперкарб (кривая 1). Наименьшее значение вклада  $\Delta(\Delta F)$  наблюдается для молекул анизол при адсорбции на углеродной поверхности Гиперкарба. По-видимому, метильная группа молекулы анизол препятствует плотному прилеганию бензольного кольца к поверхности углеродного адсорбента и этим существенно ослабляет энергию взаимодействия молекулы анизол с поверхностью Гиперкарба.

Молекулы фенола и нафталина способны более “тесно” взаимодействовать с поверхностью углеродного адсорбента, на что указывают более высокие значения вкладов  $\Delta(\Delta F)$  при адсорбции этих молекул на поверхности Гиперкарба. Наиболее высокое значение  $\Delta(\Delta F)$  наблюдается при адсорбции на поверхности Гиперкарба молекул бензойной кислоты. Следует отметить, что значение  $\Delta(\Delta F)$  для бензойной кислоты на Гиперкарбе (кривая 1) практически соизмеримо со значением вклада  $\Delta(\Delta F)$  при адсорбции молекул бензойной

кислоты на гидроксильированной поверхности кремнезема (кривая 2). По-видимому, адсорбция молекул бензойной кислоты на поверхности Гиперкарба происходит в виде димеров, которые образуются в растворе бензойная кислота–*n*-гептан.

Таким образом, модифицирование поверхности кремнеземных адсорбентов органосиланами снижает энергию взаимодействия молекул тестовых ароматических соединений при их адсорбции и удерживании из растворов в *n*-гептане, способствует сокращению времени и повышению эффективности хроматографического разделения этих смесей. Сопоставление параметров удерживания тестовых ароматических соединений при элюировании *n*-гептаном на колонках, наполненных адсорбентами с различной химией поверхности, позволило объяснить поведение тестовых молекул на межфазной границе твердое тело–жидкость.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Никитин Ю.С., Чуйкина В.К., Щербачева К.Д. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 140.
2. Kirkland J.J., Antle P.E. // J. Chromatogr. Sci. 1974. V. 12. P. 139.
3. Unger K.K. Porous Silica. Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography. N.Y.: Elsevier, 1979.
4. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
5. Eltekova N.A., Eltekov Yu.A. // Langmuir. 1987. V. 3. P. 951.
6. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев.: Наукова думка, 1991. 262 с.
7. Wariak W., Urbaniak W. // J. Chromatogr. 1997. V. 757. P. 137.
8. Рощина Т.М., Шония Н.К., Гуревич К.Б., Кутаев Л.Е. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 521.
9. Власенко Е.В., Ланин С.Н. // Там же. 2003. Т. 77. С. 1668.
10. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
11. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1884.
12. Huber J.F.K., Gerritse R.G. // J. Chromatogr. 1971. V. 58. P. 137.
13. Чудук Н.А., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 1032.
14. Eltekova N.A., Eltekov Yu.A. // Carbon. 1993. V. 31. P. 957.
15. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 2041.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183;543.226;547.917

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ  
С ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНЕЗЕМА МЕТОДОМ  
ДЕСОРБЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2007 г. Т. В. Кулик, В. Н. Барвинченко, Б. Б. Паляница, О. В. Смирнова, В. К. Погорелый,

**А. А. Чуйко**

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: borbor@gala.net

Поступила в редакцию 28.12.2005 г.

Исследовано взаимодействие коричной кислоты с поверхностью высокодисперсного кремнезема. Предложены механизмы адсорбции, хемосорбции и термических превращений коричной кислоты на поверхности кремнезема. Рассчитаны кинетические параметры химических реакций на поверхности кремнезема.

С целью разработки новых комплексных препаратов на основе Силикса [1] и природных биологически активных соединений лекарственных растений начато исследование ряда биологически активных карбоновых кислот. В частности, коричная кислота имеет высокую антиоксидантную [2, 3], гипополипидемическую, гипохолестеринемическую, антибактериальную активность, проявляет антикоагулянтное действие, уменьшает токсичность противоопухолевых лекарственных средств [4]. Раньше нами [5] была изучена адсорбция коричной кислоты на поверхности кремнезема с помощью методов УФ- и ИК-спектроскопии. При исследовании иммобилизованных форм биологически активных молекул информативным также является метод температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПД МС) [6], который позволяет определять термическую стабильность и идентифицировать продукты термических превращений биологически активных молекул в конденсированном состоянии и иммобилизованных на поверхности неорганических сорбентов [7, 8]. Исследование температурной зависимости скорости десорбции может дать информацию об энергии связи адсорбата с поверхностью носителя [7].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован высокодисперсный кремнезем (ВДК, удельная поверхность  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) производства Калушского опытно-экспериментального завода ИХП НАН Украины (ГОСТ 14922-77), который является субстанцией для производства Силикса. Силикс получают высокотемпературным гидролизом тетраоксида кремния в водородно-кислородном пламени. По чистоте пиро-

генные кремнеземы отвечают фармакопейным требованиям и содержат примерно в 10 раз меньше примесей, чем осажденные кремнеземы. Так, согласно ГОСТу, содержание примесей алюминия составляет  $<0.05\%$ , а средний размер первичных частиц  $\sim 5\text{--}20 \text{ нм}$ .

Адсорбцию коричной кислоты (Sigma) на ВДК проводили в статических условиях при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  из растворителей марки "ч.д.а.": гексана и водно-этанольных растворов. Раствор кислоты ( $V = 10 \text{ мл}$ ) перемешивали с навеской ВДК ( $m = 0.05 \text{ г}$ ) на протяжении двух часов. Количество кислоты  $A$  (моль/г), адсорбированной на поверхности кремнезема, определяли спектрофотометрическим методом (Specord M-40, Karl Zeiss Jena, Германия). Кислотность водно-спиртовых растворов контролировали рН-метром 5170. Для ТПД МС исследований использованы образцы коричной кислоты, адсорбированной на поверхности ВДК в количестве  $A = 3.8 \text{ мкмоль/г}$  (адсорбция из водно-этанольного раствора) и  $A = 71.9 \text{ мкмоль/г}$  (адсорбция из гексанового раствора).

Образцы с концентрацией  $0.6 \text{ ммоль/г}$  коричной кислоты на поверхности кремнезема получали методом импрегнирования. Навеску кислоты рассчитывали таким образом, чтобы соотношения карбоксильных групп кислоты и силанольных групп поверхности было  $1 : 1$ . К навеске ВДК  $1 \text{ г}$  равномерно добавляли спиртовый раствор кислоты (навеска  $0.08892 \text{ г}$ ), перемешивали и выдерживали при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  на протяжении  $24 \text{ ч}$ , сушили при температуре  $60^\circ\text{C}$  три часа и обрабатывали для достижения однородности на вибромешалке. Образец механической смеси коричной кислоты с количеством кислоты  $10 \text{ мкмоль}$  на  $1 \text{ г}$  ВДК получали смешиванием навески крем-

незема с навеской кислоты на вибромешалке. Размер частиц после обработки на вибромешалке не контролировали, но известно [1], что механическая обработка не влияет на размер первичных частиц.

ТПД МС исследования проводились на монопольном масс-спектрометре МХ-7304А (Сумы, Украина) с ионизацией электронным ударом, переоборудованным для проведения термодесорбционных измерений. Образец весом 0.1–20 мг помещался на дно кварцмолибденовой ампулы и до начала эксперимента откачивался при  $\sim 20^\circ\text{C}$  до давления  $\sim 5 \times 10^{-5}$  Па. Программированное линейное нагревание образца проводилось со скоростью 0.15 К/с до температуры  $\sim 750^\circ\text{C}$ . Летучие продукты термолита через высоковакуумный вентиль диаметром 5.4 мм напрямую поступали в ионизационную камеру масс-спектрометра, ионизировались и фрагментировались под действием электронного удара, после разделения по массам в масс-анализаторе, интенсивность ионного тока продуктов десорбции и термолита регистрировалась вторично-электронным множителем ВЭУ-6. Регистрация и анализ масс-спектров проводился автоматизированной системой регистрации и обработки данных на базе компьютера. Регистрация масс-спектров проводилась в диапазоне 1–210 а.е.м., на протяжении ТПД МС эксперимента записывалось  $\sim 240$  масс-спектров. При проведении термодесорбционного эксперимента нагревание образца проводилось достаточно медленно, скорость откачивания летучих продуктов термолита была высокой, поэтому диффузионными эффектами можно было пренебречь, поэтому интенсивность ионного тока была пропорциональна скорости десорбции.

Это позволило рассчитывать параметры неизомермической кинетики. Расчет неизомермических параметров десорбции/термического разложения и химических реакций в конденсированном состоянии и на поверхности кремнезема был проведен с помощью разработанной компьютерной программы. Теория переходного состояния лежит в основе математической модели [7], разработанной для исследования термических превращений биомолекул на поверхности дисперсных оксидов. Программа позволяет вычислять параметры неизомермической кинетики реакций в конденсированном состоянии и на поверхности высокодисперсных оксидов, такие как энергия активации, предэкспоненциальный множитель, энтропия активации из данных ТПД МС эксперимента. Расчет неизомермических параметров проводился только для четко разделенных максимумов, для которых форма и положение на температурной шкале хорошо воспроизводились на протяжении нескольких экспериментов.

**Таблица 1.** Физико-химические параметры адсорбции коричной кислоты на поверхности ВДК

Растворитель	$A_{\max}$ , мкмоль/г	$\lg K_{293}$	$-\Delta G_{293}$ , кДж/моль
Гексан	99.1	4.60	26.3
Этанол–вода (1 : 1)	4.4	3.65	20.5

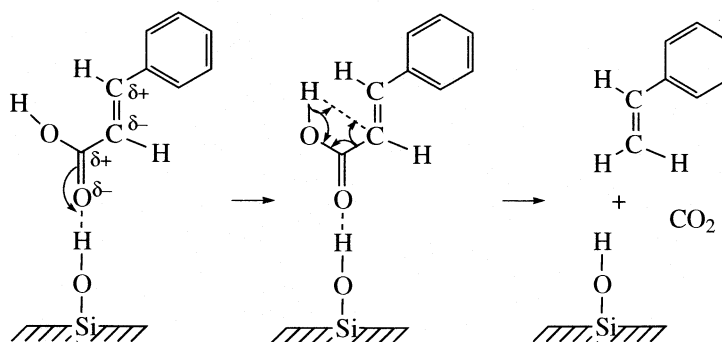
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты адсорбционных исследований приведены в табл. 1. Величины максимальной адсорбции ( $A_{\max}$ ), константы адсорбционного равновесия, изменение энергии Гиббса при адсорбции рассчитывались с помощью линейризации изотерм адсорбции по уравнению Лэнгмюра.

Раньше нами [5] была исследована адсорбция коричной кислоты на поверхности ВДК из растворителей различной природы – инертных и протонноактивных, то есть способных образовывать водородные связи. Было установлено, что параметры адсорбции ( $A_{\max}$ ,  $K_{\text{адс}}$  и  $\Delta G_{\text{адс}}$ ) монотонно уменьшаются с увеличением полярности и протонноакцепторной (электронодонорной) способности растворителя. Анализ ИК-спектров в области валентных колебаний свободных силанольных групп поверхности и карбонильной группы кислоты позволил сделать вывод о том, что адсорбционные комплексы образуются за счет водородных связей  $\text{Si-OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ . Кроме того, молекулы кислоты могут находиться на поверхности в виде димеров или ассоциатов, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектрах полос поглощения в области  $2500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ , соответствующих димерам [9]. Предложенная структура адсорбционного комплекса позволяет понять ряд закономерностей термического разложения кислоты на поверхности кремнезема.

Коричная кислота в конденсированном состоянии при нагревании в вакууме в отсутствие кислорода сублимируется при температуре выше  $200^\circ\text{C}$ . При этом в масс-спектрах наблюдается молекулярный ион 148 а.е.м. и его фрагменты, образующиеся в источнике ионов масс-спектрометра, что совпадает с литературными данными [10]. В отличие от конденсированного состояния, для образцов кислоты, полученных методом равновесной адсорбции, при температуре  $220\text{--}230^\circ\text{C}$  на термодесорбционных кривых наблюдаются максимумы, соответствующие 104 и 44 а.е.м. (рис. 1), т.е. в этих условиях кислота разлагается с образованием фенилэтилена и диоксида углерода. Реакция начинается в водородносвязанном комплексе и протекает через четырехчленное переходное состояние

Схема 1



Водородная связь кислоты с силанольной группой поверхности приводит к такому перераспределению зарядов в реакционном узле, которое содействует стабилизации переходного состояния, снижению величин энергии и энтропии активации. Рассчитанные экспериментальные значения  $E^\ddagger = 107.9 \pm 3.3$  кДж/моль,  $k_0 = 2.85 \pm 1.55 \times 10^9$  с<sup>-1</sup>,  $dS^\ddagger = -75.45 \pm 4.6$  кал/(К моль) (табл. 2) согласуются с предложенной схемой термодеструкции и литературными данными [11]. Таким образом, декарбонизация поверхностных комплексов кислоты, это – термическая реакция β-элиминирования с внутримолекулярным переносом атома водорода [12, 13].

Следует подчеркнуть, что термическое разложение поверхностных комплексов при температуре ~200°C мало зависит от растворителя, из которого адсорбировали кислоту. Можно только отметить, что при переходе от водно-спиртового раствора (рис. 2) к гексану (рис. 3) значительно

возрастает интенсивность пика молекулярного иона 148 а.е.м. Этот факт согласуется с установленным нами ранее снижением величины адсорбции с ростом полярности растворителя.

Термолиз значительно усложняется с ростом температуры. Так, при температуре выше 400°C, для всех исследованных образцов наблюдаются максимумы 130, 104, 102, 44, 28 а.е.м. (рис. 1–4). Их образование трудно объяснить только термолизом водородно-связанных комплексов. В литературе имеются указания [14] на возможность хемосорбции RCOOH на поверхности SiO<sub>2</sub>. Хемосорбция кислоты может происходить при повышенных температурах в ампуле масс-спектрометра в ходе термодесорбционного эксперимента. Вероятно, хемосорбции предшествует образование адсорбционного комплекса за счет донорно-акцепторной координационной связи между *n*-электронами карбонильной группы и вакантными *d*-орбиталями атома кремния силоксановых групп с переходом атома кремния в пятикоордини-

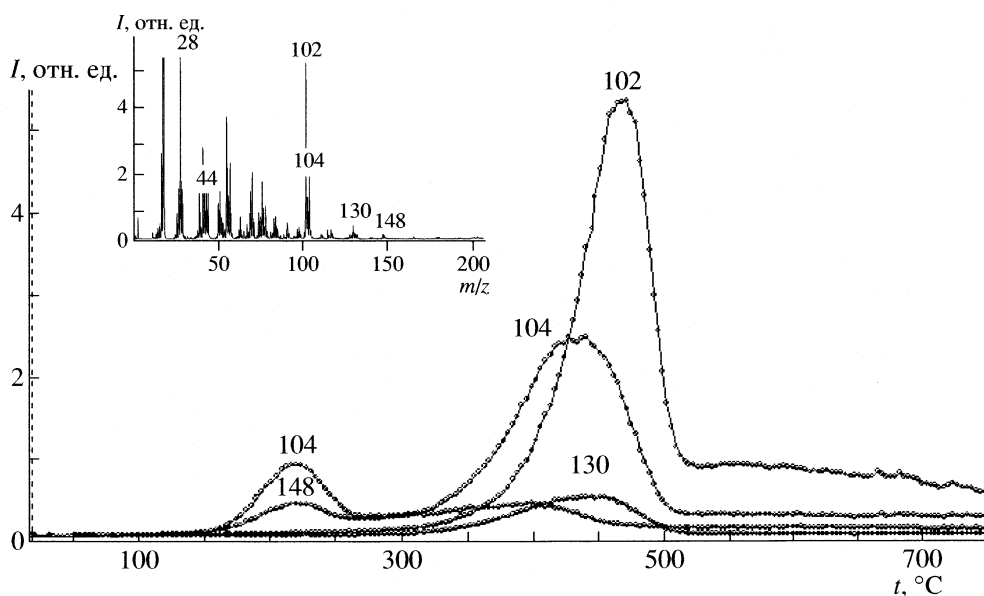
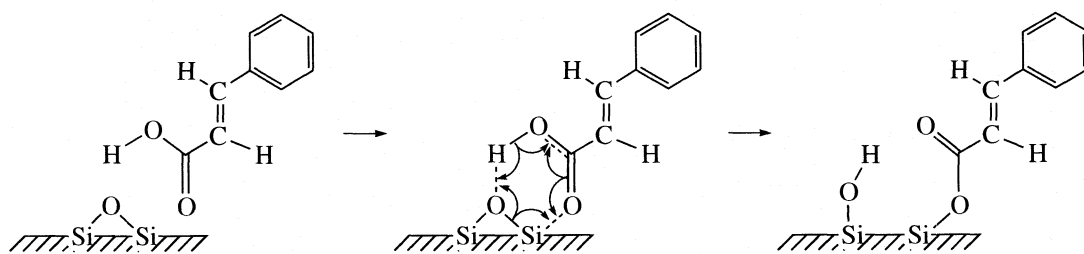


Рис. 1. Масс-спектр термического разложения при 468°C и термодесорбционные кривые для 148, 130, 104, 102 а.е.м. коричневой кислоты, адсорбированной на поверхности ВДК из гексанового раствора ( $A = 71.9$  мкмоль/г).

рованное состояние. Предложенная схема хемосорбции через циклическое шестичленное переход-

ное состояние обеспечивает сравнительно низкую энергию разрыва силоксановой связи

Схема 2

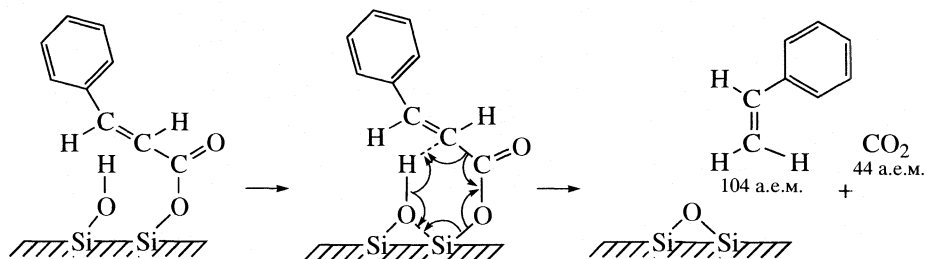


ТПД МС-исследование образцов ВДК, модифицированных коричневой кислотой, показало, что термическая деструкция хемосорбированной кислоты происходит с выделением в молекулярной форме нескольких продуктов деструкции, а именно: фенилэтилена – 104 а.е.м., фенилвинилкетена – 130 а.е.м., фенилацетилена – 102 а.е.м. Наличие нескольких продуктов деструкции, вероятно, связано с определенными конформационными факторами, стерическими преградами, а также топо-

графией поверхности. Для этих продуктов наблюдаются максимумы на термодесорбционных кривых и для них, соответственно, рассчитаны кинетические параметры (табл. 2).

Образование фенилэтилена может протекать через шестичленное переходное состояние. При этом происходит деструкция связи Si–O–C с образованием силоксанового мостика, выделением фенилэтилена и диоксида углерода

Схема 3

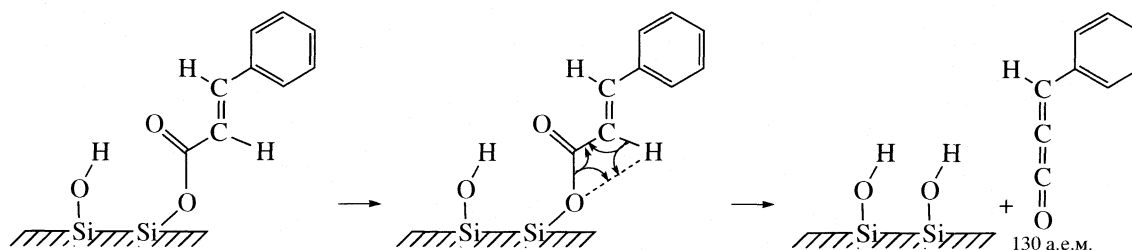


Учитывая то, что было исследовано четыре образца, модифицированного разными способами кремнезема, рассчитаны средние величины кинетических параметров для реакции образования фенилэтилена:  $t_{\max} = 452 \pm 11^\circ\text{C}$ ,  $n = 1$ ,  $E^\ddagger = 154.6 \pm 18.5$  кДж/моль,  $k_0 = 6.14 \times 10^8$  с<sup>-1</sup>,  $dS^\ddagger = -83.4 \pm 22.5$  кал/(К моль).

Реакция образования фенилвинилкетена протекает через четырехцентровое переходное состояние с разрывом связи C–O, образованием силанольной группы на поверхности.

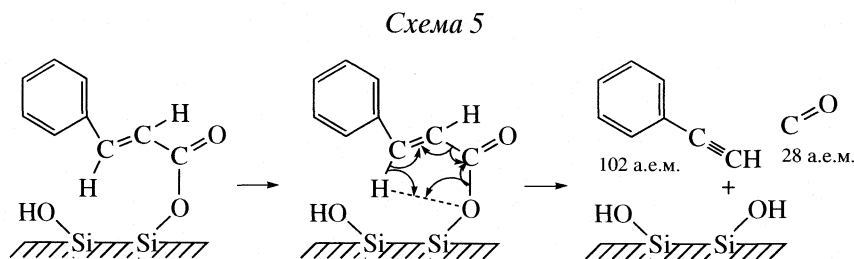
Рассчитаны средние значения кинетических параметров:  $t_{\max} = 458 \pm 6.5^\circ\text{C}$ ,  $n = 1$ ,  $E^\ddagger = 155.8 \pm 9.4$  кДж/моль,  $k_0 = 1.87 \times 10^9$  с<sup>-1</sup>,  $dS^\ddagger = 81.75 \pm 10.38$  кал/(К моль).

Схема 4



Образование при термической деструкции хемосорбированной коричной кислоты фенилацетилена, вероятно, протекает как мономолекулярная реакция с внутримолекулярным переносом водорода через пятицентровое переходное

состояние. При этом происходит образование силанольной группы на поверхности кремнезема, выделение в молекулярной форме фенилацетилена (102 а.е.м.) и монооксида углерода (28 а.е.м.)



Для реакции образования фенилацетилена рассчитаны средние значения кинетических параметров:  $t_{\max} = 472 \pm 6^\circ\text{C}$ ,  $n = 1$ ,  $E^\ddagger = 194.3 \pm 5.8$  кДж/моль,  $k_0 = 3.44 \times 10^{11} \text{ c}^{-1}$ ,  $dS^\ddagger = 35.81 \pm 8.91$  кал/(К моль).

Величина средней ошибки определения энергии активации образования фенилацетилена, рассчитанная по 102 а.е.м., самая низкая и составляет 3%. Это связано с тем, что термодесорбционный

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакций коричной кислоты на поверхности кремнезема ( $n = 1$ )

Процесс	Схема реакции	$t_{\max}, ^\circ\text{C}$	$m$ , а.е.м.	$E^\ddagger$ , кДж/моль	$k_0, \text{c}^{-1}$	$-dS^\ddagger$ , кал/(К моль)	$R^2$
Механическая смесь (10 мкмоль/г)							
II	4	465	130	161.8	$1.55 \times 10^9$	76.47	0.983
	3	471	104	160.6	$1.22 \times 10^9$	78.50	0.983
	5	483	102	188.5	$5.60 \times 10^{10}$	46.85	0.988
	5	485	28	181.2	$2.35 \times 10^{10}$	54.08	0.984
Импрегнированная из спиртового раствора (0.6 ммоль/г)							
II	4	463	130	168.6	$5.45 \times 10^9$	66.00	0.978
	3	455	104	185.5	$7.62 \times 10^{10}$	43.99	0.989
	5	466	102	202.4	$7.23 \times 10^{11}$	25.41	0.972
	5		28	182.5	$2.48 \times 10^{10}$	53.43	0.945
Адсорбированная из гексанового раствора ( $A = 71.9$ мкмоль/г)							
I	1	221	104	104.6	$6.75 \times 10^8$	80.05	0.963
	1	217	44	93.6	$9.82 \times 10^7$	102.9	0.956
II	4	445	130	147.7	$3.31 \times 10^8$	89.06	0.963
	3	441	104	127.5	$1.12 \times 10^7$	117.16	0.979
	5	471	102	197.8	$5.09 \times 10^{11}$	28.40	0.989
	5	465	28	162.6	$2.36 \times 10^9$	72.96	0.974
	3	427	44	130.4	$2.02 \times 10^7$	112.10	0.969
Адсорбированная из водно-этанольного раствора ( $A = 3.8$ мкмоль/г)							
I	1	232	104	111.2	$2.02 \times 10^9$	70.85	0.980
II	4	459	130	145.2	$1.52 \times 10^8$	95.68	0.953
	3	441	104	144.8	$1.74 \times 10^8$	94.38	0.985
	5	466	102	188.5	$9.15 \times 10^{10}$	42.59	0.989

Примечание. В случае конденсированного состояния сублимация протекает при  $t > 200^\circ\text{C}$ ; в случаях импрегнирования из спиртового раствора (0.6 ммоль/г) и адсорбции из гексанового раствора ( $A = 71.9$  мкмоль/г) десорбция в молекулярной форме – при  $t > 200^\circ\text{C}$ ;  $n$  – порядок реакции; I – декарбоксилирование адсорбционных комплексов, II – деструкция хемосорбированной коричной кислоты.

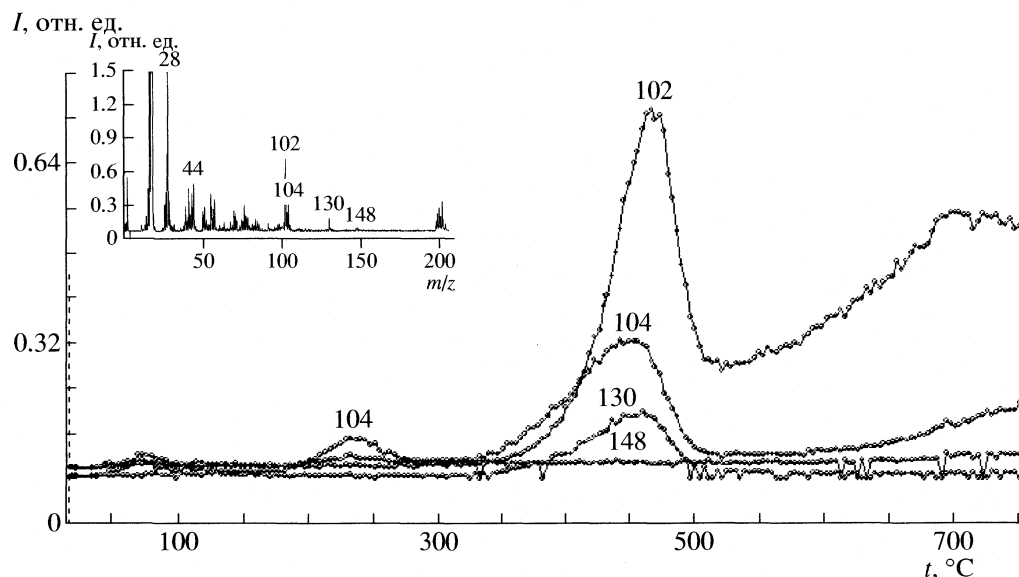


Рис. 2. Масс-спектр термического разложения при температуре 463°C и термодесорбционные кривые для 148, 130, 104, 102 а.е.м. коричневой кислоты, адсорбированной на поверхности ВДК из водно-спиртового ( $A = 3.8$  мкмоль/г).

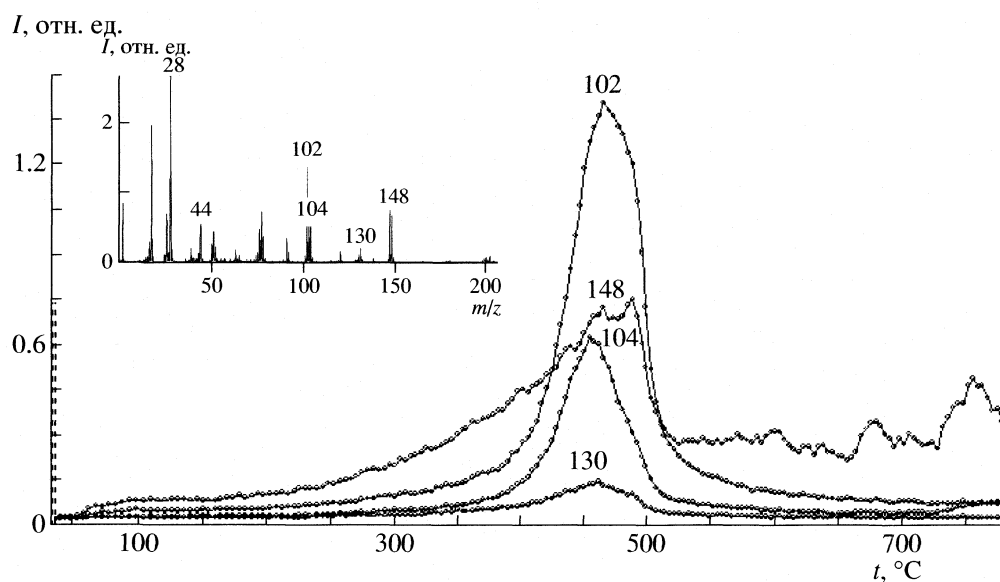


Рис. 3. Масс-спектр термического разложения при температуре 460°C и термодесорбционные кривые для 148, 130, 104, 102 а.е.м. коричневой кислоты, полученной методом импрегнирования кремнезема спиртовым раствором коричневой кислоты с последующим высушиванием, соотношение кислоты к адсорбенту составляет 0.6 ммоль/г.

максимум имеет четко прописанные низкотемпературную и высокотемпературную ветви. Вместе с тем величина средней ошибки определения изменения энтропии активации для 102 а.е.м. составляет 25%.

Для образца коричневой кислоты, полученного методом импрегнирования (рис. 3), и для механической смеси (рис. 4) не наблюдается реакция декарбоксилирования в результате разложения адсорбционного комплекса. Логическим объяснением этого факта может быть то, что декарбоксилирование протекает только для мономеров (схема 1).

Для димеров реакция декарбоксилирования затруднена в связи с тем, что атом водорода, который в реакции декарбоксилирования должен переноситься с карбоксильной группы на  $\beta$ -атом углерода, принимает участие в образовании водородной связи с другой молекулой кислоты. При приготовлении механической смеси использовалась твердая коричневая кислота, а известно, что в твердом состоянии кислоты находятся исключительно в виде ассоциатов. В процессе приготовления импрегнированного образца концентрация кислоты в растворе была  $c = 3 \times 10^{-2}$  моль/л, при та-

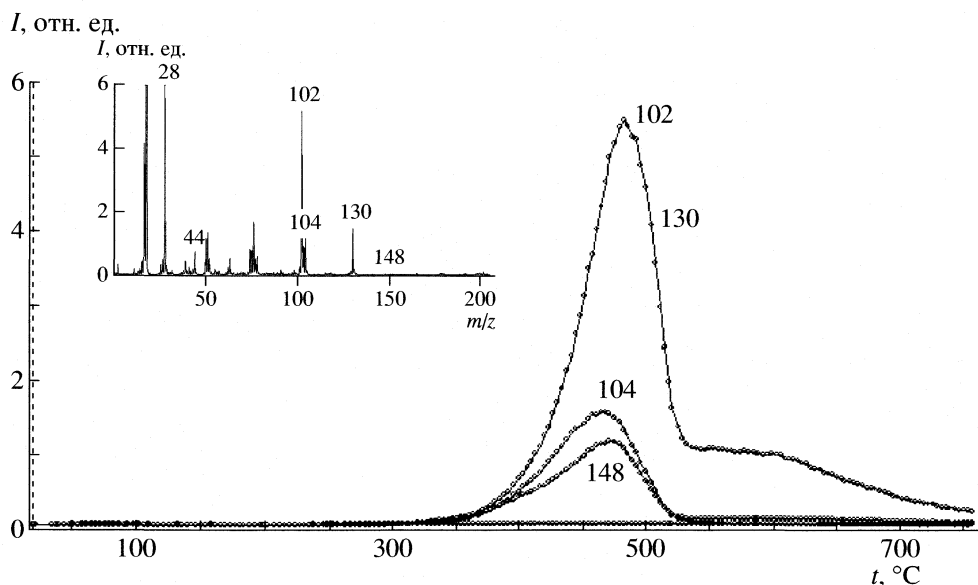


Рис. 4. Масс-спектр термического разложения при температуре 475°C и термодесорбционные кривые для 148, 130, 104, 102 а.е.м. механической смеси коричной кислоты и ВДК (10 мкмоль/г).

кой концентрации молекулы кислоты находятся преимущественно в димерной форме, вследствие этого на поверхности кремнезема коричная кислота находится в виде ассоциатов, что подтверждается наличием в ИК-спектрах полос в области 2500–2800  $\text{см}^{-1}$  [5]. Поэтому при термолитическом импрегнированном образце не наблюдается разложения адсорбционного комплекса, а при температуре выше 200°C происходит десорбция кислоты в молекулярной форме (сублимация).

В отличие от импрегнированного образца при термолитическом разложении механической смеси не наблюдается сублимации коричной кислоты. Это указывает на то, что все количество кислоты, содержащейся в образце, количественно хемосорбировалось на поверхности кремнезема. Отсутствие молекулярного иона в масс-спектрах позволяет предположить, что хемосорбция кислоты происходит при температуре до 200°C. При более высокой температуре хемосорбции наблюдалась бы сублимация кислоты. Молекулярный ион наблюдался бы и при таком количестве кислоты в смеси, которое превышало бы количество активных центров поверхности кремнезема в навеске. Поскольку соотношение кислоты к кремнезему в исследованной смеси составляет 10 мкмоль/г, то, вероятно, количество активных центров поверхности ВДК, принимающих участие в реакции хемосорбции, не меньше, чем эта величина.

Относительно возможного участия молекул воды в процессах, протекающих при десорбции коричной кислоты, отметим следующее, что нами в работе [15] методом ТПД МС был исследован температурный ход дегидратации кремнезема с различной площадью поверхности. На термодесорбционных кривых соответствующих десорб-

ции воды (18 а.е.м.) с поверхности кремнезема (удельная поверхность 300  $\text{м}^2/\text{г}$ ) наблюдается три максимума, которые формируются за счет десорбции физически сорбированной воды ( $t_{\text{max}} = 100^\circ\text{C}$ ), десорбции воды, связанной с поверхностью кремнезема водородными связями ( $t_{\text{max}} = 250^\circ\text{C}$ ) и за счет дегидроксилирования поверхности кремнезема (диффузный максимум в интервале 350–750°C).

Термодесорбционные кривые молекулярного иона воды (18 а.е.м.) для образцов кремнезема, модифицированного коричной кислотой, практически идентичны термодесорбционной кривой, приведенной для кремнезема (300  $\text{м}^2/\text{г}$ ) в работе [15]. В настоящей работе не наблюдалось изменений в форме, интенсивности и локализации максимумов термодесорбционной кривой для молекулярного иона воды (18 а.е.м.), которые бы свидетельствовали об участии молекул воды в процессах десорбции коричной кислоты.

Таким образом, установлено, что декарбоксилирование поверхностных комплексов кислоты это термическая реакция  $\beta$ -элиминирования с внутримолекулярным переносом атома водорода. Рассчитаны кинетические параметры реакции декарбоксилирования в результате разложения адсорбционного комплекса.

Предложена схема хемосорбции коричной кислоты через циклическое шестичленное переходное состояние и механизмы образования фенилэтилена, фенилацетилена, фенилвинилкетена, диоксида и монооксида углерода на поверхности кремнезема в результате деструкции хемосорбированной кислоты при температуре выше 400°C. Рассчитаны кинетические параметры химических реакций на поверхности кремнезема.

Метод импрегнирования с последующим испарением растворителя можно рекомендовать для изготовления фармацевтических препаратов на основе биологически активных карбоновых кислот, поскольку концентрация действующего вещества в таких образцах будет значительно выше по сравнению с образцами, полученными методом равновесной адсорбции. Кроме того, такие образцы будут стабильнее адсорбированных образцов, так как для них не наблюдаются процессы декарбоксилирования при температурах ~200°C.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А.Чуйко. Киев: Наукова думка, 2003. 416 с.
2. Foti M., Piattelli M., Baratta M.T., Ruberto G. // J. Agric. Food Chem. 1996. V. 44. № 2. P. 497.
3. Natella F., Nardini M., Di Felice M., Scaccini C. // J. Agric. Food Chem. 1999. V. 47. № 4. P. 1453.
4. Технология и стандартизация лекарств / Под ред. В.П. Георгиевского и Ф.А. Конева. Харьков: ООО "РИРЕГ", 1996. 784 с.
5. Погорельй В.К., Барвинченко В.Н., Смирнова О.В., Пахлов Е.М. // Коллоидн. журн. 2005. Т. 67. № 2. P. 1.
6. Kulik T.V., Galagan N.P., Pogoreliy V.K., Pokrovskiy V.A. // Advances in Mass Spectrometry, Proc. of the 15th Int. Mass Spectr. Conf. / Ed. by Emilio Gelpi E. Wiley: Chichester, 2001. V. 15. P. 491.
7. Pokrovskiy V.A., Galagan N.P., Kulik T.V. // Chemistry, Physics and Technology of Surface / Ed. by A.A. Chui-ko. Kyiv: Institute of Surface chemistry, 2001. V. 4-6. P. 332.
8. Kulik T.V., Galagan N.P., Khrapak V.V., Pokrovskiy V.A. // Ibid. 2002. V. 7. P. 46.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 236.
10. Каталог сокращенных масс-спектров / Под ред. А.М. Колчина. Новосибирск: Наука, 1981. 187 с.
11. Moelwyn-Hughes E.A. The Chemical Statics and Kinetics of Solutions. London and N.Y.: Academic Press, 1971. 472 p.
12. Керу Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии / Под ред. В.М. Потапова. Книга вторая. Реакции и синтезы. М.: Химия, 1981. 456 с.
13. Sykes P. A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. Longman Scientific & Technical, 1991. 448 p.
14. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 459 с.
15. Gun'ko V.M., Mironyuk I.F., Zarko V.I. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 289. P. 427.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 543.456

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИВИТЫХ ВИНИЛОВЫХ  
И АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ  
ПОЛИПРОПИЛЕНА ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ  
МИКРОСКОПИИ**

© 2007 г. Е. С. Кривых\*, В. А. Тимофеева\*\*, Н. А. Ерина\*\*\*, Т. А. Агеева\*,  
А. Б. Соловьева\*\*, В. А. Титов\*\*\*\*

\*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

\*\*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

\*\*\*Digital Instruments/Veeco Metrology Group Santa Barbara, USA

\*\*\*\*Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 29.12.2005 г.

Методом атомно-силовой микроскопии установлены структурные изменения поверхности ориентированных пленок полипропилена (ПП) в условиях прививочной сополимеризации акриламида, винилпиридина и стирола при предварительной плазмохимической активации поверхности ПП в кислородной плазме и в системе “плазма–раствор электролита”. Показано, что последний, более “мягкий” режим воздействия в большей мере сохраняет исходную ламеллярную структуру ориентированного ПП по сравнению с более “жестким” режимом, достигаемым при использовании кислородной плазмы. При последующей прививочной сополимеризации виниловых и акриловых мономеров на поверхности ПП выявлено образование аморфных фаз соответствующих полимеров.

Методы сканирующей зондовой и, в частности, атомно-силовой микроскопии (АСМ) открывают новые возможности прямого исследования морфологии и структурных превращений различных полимерных материалов и позволяют проводить локальное зондирование их поверхностных физико-механических свойств на субмикронных шкалах [1, 2]. Это особенно ценно при разработке и создании новых материалов различного функционального назначения. Понимание изменений, происходящих в структуре и свойствах полимеров на границе раздела фаз, важно и с точки зрения получения тонких и ультратонких покрытий, функционально активных тонких пленок (гетерогенных катализаторов, мембран и т.д.), а также при создании композиционных материалов, содержащих различные неорганические наполнители.

Модификация поверхности полимерных материалов путем прививочной сополимеризации (графт-сополимеризации) – один из эффективных способов придания им ряда функциональных свойств. Обычно для прививки необходима активация поверхности, которую осуществляют химическими, механохимическими, плазмохимическими, фото- и радиационно-химическими методами [3–8]. В частности, в работе [9] твердофазную модификацию полипропилена (ПП) полярными мономерами (непредельными кислотами или их ангидридами) осуществляли в условиях механической активации в присутствии свободно-радикальных инициаторов.

В данной работе методом АСМ анализировали влияние плазмохимической обработки и прививочной сополимеризации полярных мономеров (акриламида, 4-винилпиридина и стирола) на структуру поверхности пленок ПП. Ранее такую модификацию ПП использовали для иммобилизации порфиринов и металлопорфиринов и получения фотокаталитических систем [10].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Использовали пленку изотактического полипропилена (толщиной 20 мкм), полученную в условиях одноосной вытяжки. Плазмохимическую активацию поверхности ПП осуществляли в условиях низкотемпературной кислородной плазмы пониженного давления и в системе “тлеющий разряд атмосферного давления – раствор электролита”. Схемы экспериментальных установок и процедуры обработки описаны в [11]. В первом случае тлеющий разряд постоянного тока возбуждали в потоке кислорода при давлении 0.23 торр в проточном цилиндрическом реакторе радиусом 1.5 см. Пленку (20 × 95 мм<sup>2</sup>) размещали на термостатированной стенке реактора. Ток разряда составлял 30 мА, объемная скорость потока газа – 2.1 см<sup>3</sup>/с, время обработки – 60 с.

Во втором случае полимерный образец (20 × 75 мм<sup>2</sup>), закрепленный в держателе из полиметилметакрилата, помещали в водный раствор КСl (0.5 моль/л) на глубину 3 мм. Объем раствора со-

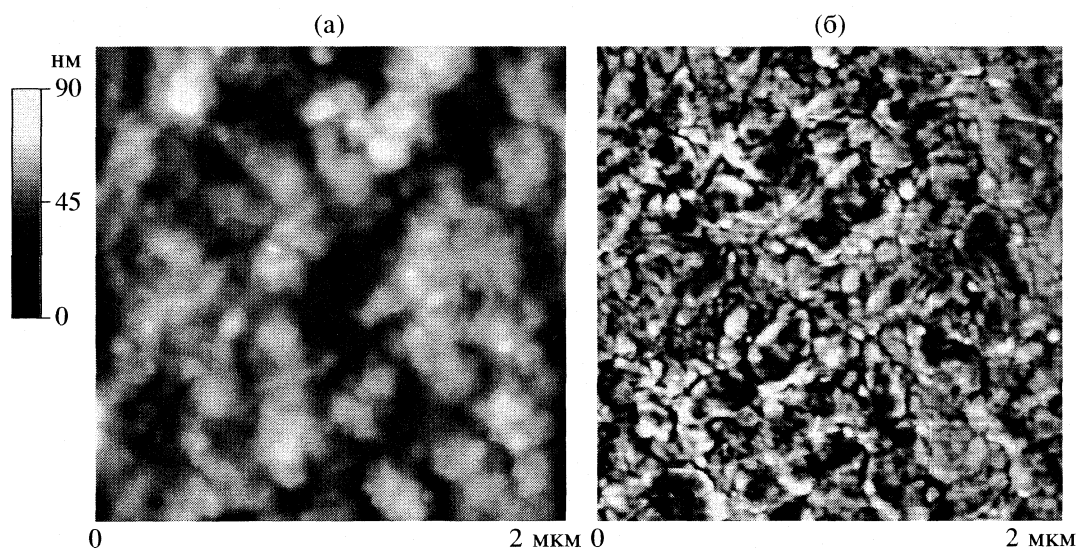


Рис. 1. АСМ-изображения ( $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>) поверхности исходной пленки ПП: а – топография, б – фазовое изображение.

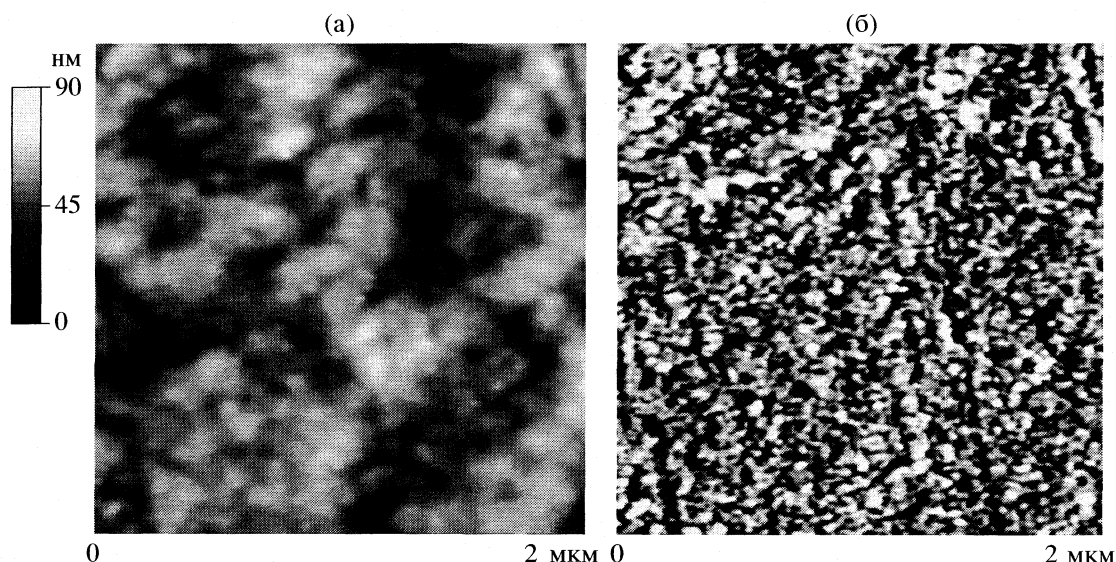
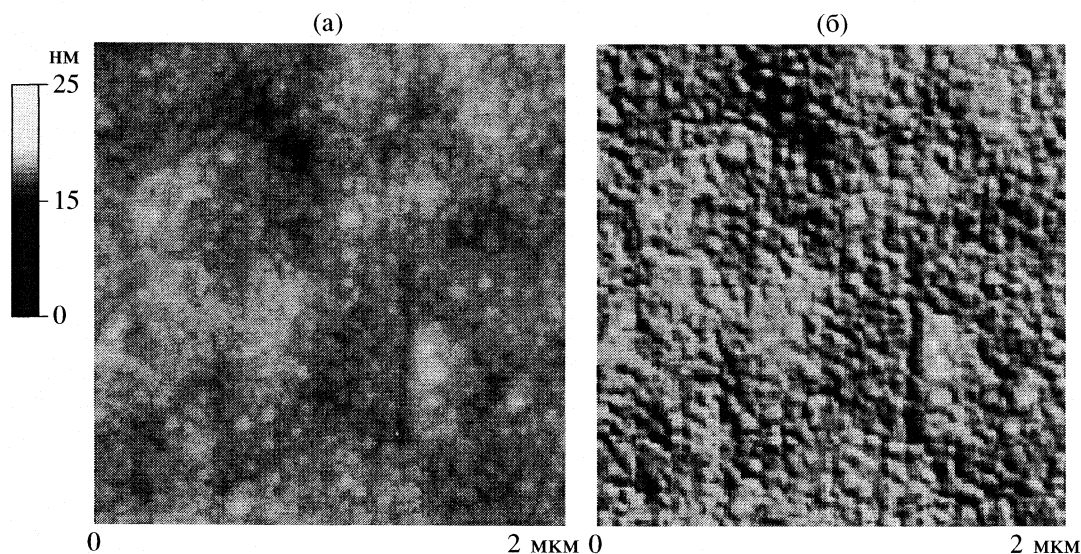


Рис. 2. АСМ-изображения ( $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>) поверхности пленки ПП, обработанной в течение 15 мин в системе “плазма – раствор электролита”: а – топография, б – фазовое изображение.

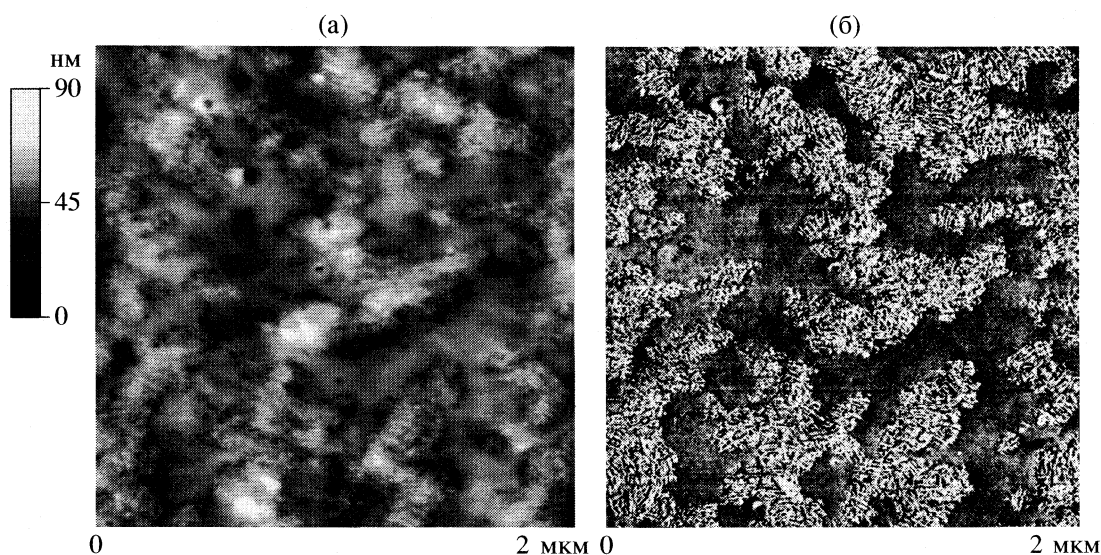
ставлял 70 мл. Анод из бронзы располагался над поверхностью электролита на расстоянии 2–4 мм, а медный катод погружался в раствор. В воздушной среде при атмосферном давлении при разности потенциалов 1 кВ между анодом и катодом в прилегающей к аноду области поверхности электролита инициировался тлеющий разряд (поток электронов на анод). В электролите при этом образовывались активные частицы, в основном, радикалы  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{H}^\cdot$  и сольватированные электроны, инициирующие окислительно-восстановительные процессы, приводящие к окислению аморфных фрагментов ПП и образованию активных центров

на поверхности пленки. Ток разряда составлял 30 мА. Время обработки составляло 15 мин [12].

Прививочную сополимеризацию акриламида, 4-винилпиридина и стирола проводили из их растворов в воде, хлороформе и этаноле соответственно при 60–80°C в течение 3–6 ч. В качестве инициаторов сополимеризации использовали пероксид бензоила, динитрил-азо-бис-изомаасляной кислоты и пероксид водорода [13]. Результаты прививки контролировали методом ИК-МНПВО-спектроскопии (ИК-фурье-спектрофотометр Avatar 360 FT-IR ESP), а также по электронным спектрам поглощения в УФ-области ( $\lambda = 220\text{--}350$  нм) на спектрофотометре “Lambda 20” фирмы Perkin Elmer.



**Рис. 3.** АСМ-изображения ( $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ ) поверхности пленки ПП, обработанной в течение 1 мин кислородной плазмой: а – топография, б – фазовое изображение.



**Рис. 4.** АСМ-изображения ( $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ ) поверхности пленки ПП после обработки в системе “плазма – раствор электролита” и прививочной сополимеризации стирола: а – топография, б – фазовое изображение.

Для получения АСМ-изображений использовали сканирующие зондовые микроскопы Smena<sup>1</sup> и MultiMode™ Nanoscope IIIa™<sup>2</sup>. АСМ-исследования проводили в полуконтактной моде (Tapping mode™) в режимах “высоты” (топографии) и “фазового контраста”. При получении топографического изображения регистрируется изменение амплитуды колебаний кантилевера вследствие вариаций рельефа поверхности, режим “фазово-

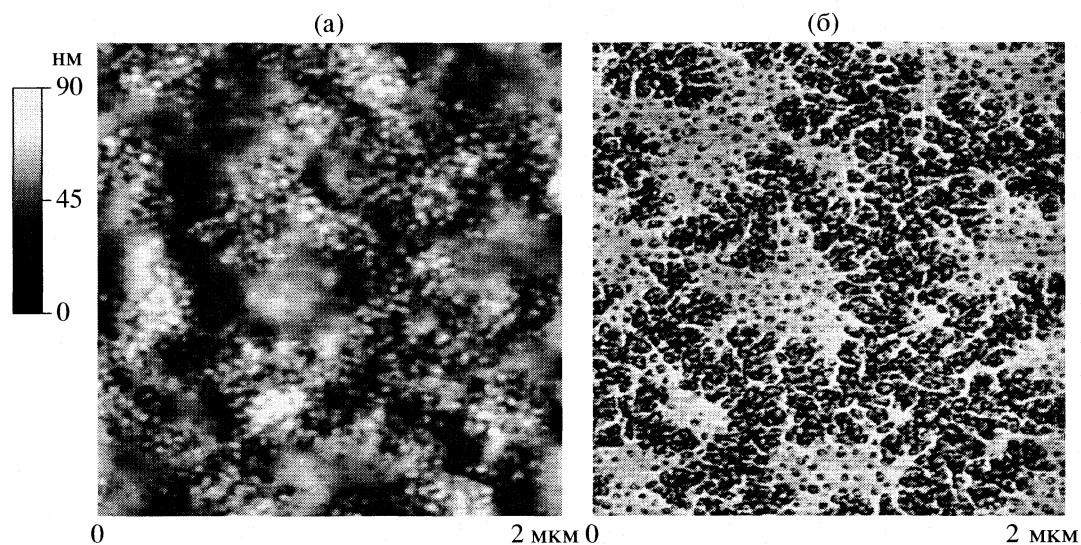
го контраста” отражает сдвиг фазы колебаний кантилевера при его взаимодействии с участками поверхности, имеющими различные локальные физико-механические свойства (жесткость материала, адгезия и др.). Все измерения проводили кантилеверами серии NSG 11 с жесткостью 40 Н/м и резонансной частотой 160 кГц.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

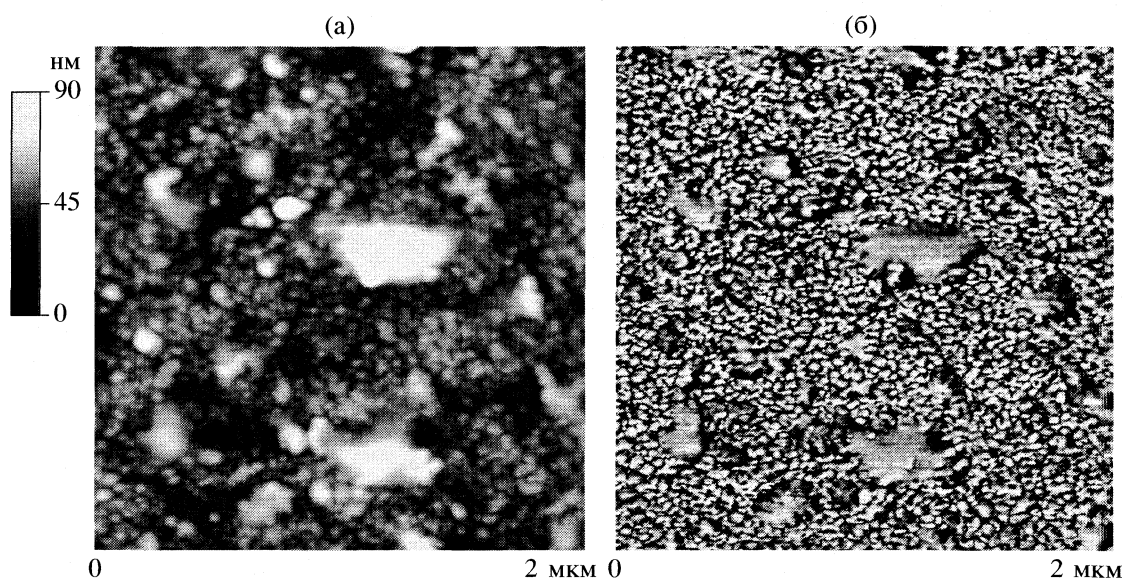
Метод АСМ ранее использовался для анализа изменения структуры поверхности различных полимерных пленок (ПП, ПЭТФ, ПММА, ПТФЭ)

<sup>1</sup> NT-MDT, г. Зеленоград.

<sup>2</sup> Digital Instruments/Veeco Metrology Group.



**Рис. 5.** АСМ-изображения ( $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ ) поверхности пленки ПП после обработки кислородной плазмой и прививочной сополимеризации акриламида: а – топография, б – фазовое изображение.



**Рис. 6.** АСМ-изображения ( $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ ) поверхности пленки ПП после обработки кислородной плазмой и прививочной сополимеризации винилпиридина: а – топография, б – фазовое изображение.

при воздействии газоразрядной плазмы [14–20]. Было показано, что природа газа и режим плазмохимической обработки оказывают существенное влияние на перестройку поверхностных структур.

В данной работе осуществлялся контроль изменения состояния поверхности пленок ПП на всех стадиях модификации. На рис. 1 представлено АСМ-изображение участка поверхности исходной пленки ПП. Видно, что на поверхности исходной пленки ламеллярную структуру, присущую ПП, различить достаточно сложно. Следует отметить, что поверхность ориентированных пле-

нок ПП обычно характеризуется структурой с ламелями, расположенными перпендикулярно направлению ориентации [21]

Как следует из рис. 2, обработка ПП пленки в системе “плазма – раствор электролита” в течение 15 мин приводит к вытравливанию поверхностного слоя и инородных включений, всегда присутствующих на поверхности полимерных материалов в результате процессов переработки и армирования изделий, “обнажая” элементы нативной структуры полукристаллического полимера: фрагменты ламелей и окружающие их

аморфные области. При обработке пленок ПП в более “жестких” условиях кислородной плазмой (рис. 3) происходит частичное разрушение фрагментов ламелей, что приводит к образованию “мелкозернистой” структуры.

АСМ-исследования показали, что привитые на поверхности ПП-пленки полимеры формируют аморфные области с различной пространственной организацией. Полиакриламид и поли-4-винилпиридин аморфны по своей природе, а привитый полистирол – в силу относительно невысокой молекулярной массы. На рис. 4 представлены АСМ-изображения участка поверхности пленки ПП, обработанной в системе “плазма – раствор электролита” с привитым полистиролом, а на рис. 5 и 6 – изображения участков, обработанных в кислородной плазме, с привитыми полиакриламидом и поли-4-винилпиридином соответственно. Во всех случаях можно наблюдать аморфные области привитого сополимера на поверхности ламеллярной (рис. 4) и мелко зернистой (рис. 5 и 6) кристаллической структуры ПП. Толщина слоя привитых фаз полиакриламида, поли-4-винилпиридина и полистирола не превышала 10–20 нм при различной поверхностной конфигурации формирующихся слоев.

Таким образом, при обработке ПП в обеих плазмохимических системах и последующей прививочной сополимеризации основная кристаллическая структура ПП матрицы остается незатронутой. Наблюдаются только “вымывание” аморфных участков поверхности и незначительное локальное разрушение отдельных кристаллических фрагментов.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (код проекта № 2280).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ratner B.D., Tsukruk V.V.* Scanning probe microscopy of polymers. 1998. ACS Symposium Series 694. American Chemical Society, Washington DC.
2. *Magonov S.N., Yerina N.A.* Visualization and investigation of nanostructures with atomic force microscopy. Ch. // Handbook of microscopy for nanotechnology / Ed. by N. Yao, Z.L. Wang. Kluwer Academic Publishers and Tsinghua University Press, 2004. P. 113–156.
3. *Филимошкин А.Г., Воронин Н.И.* Химические реакции полимеров пропилена и этилена. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. С. 217.
4. *Новоселова Л.Ю.* // Пластические массы. 2002. № 11. С. 42.
5. *Вольф Л.А., Меос А.И.* Волокна специального назначения. М.: Химия, 1971. С. 75.
6. *Филимошкин А.Г., Воронин Н.И.* Химическая модификация полипропилена и его производных. Томск. Изд. Том. ун-та, 1988. С. 180.
7. *Брагинский Р.П., Финкель Э.Э., Леценко С.С.* Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М.: Химия, 1973. С. 199.
8. *Рыбкин В.В.* // Соросовский образовательный журн. 2000. Т. 6. № 3. С. 58.
9. *Зеленецкий А.Н., Сизова М.Д., Волков В.П. и др.* // Высокомолекуляр. Соединения. 1999. Т. 41. А. № 5. С. 798.
10. *Клюева Е.С., Тимофеева В.А., Соловьева А.Б., Агеева Т.А.* // Тез. 11-й Междунар. конф. студентов и аспирантов “Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений”, 24–25 мая 2005. Казань, 2005. С. 135.
11. *Титов В.А., Шикова Т.Г., Агеева Т.А. и др.* // Электронная обработка материалов. 2004. Вып. 6 (230). С. 140.
12. *Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.* Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004. С. 496.
13. *Новоселова Л.Ю., Бордунов В.В., Винниченко* // Пластические массы. 2003. № 8. С. 9.
14. *Beake B.D., Ling J.S.G., Leggett G.J.* // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. P. 1735.
15. *Coen M.C., Dietler G., Kasas S., Groening P.* // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 103. P. 27.
16. *Cui N.-Y., Brown N.M.D.* // Ibid. 2002. V. 189. P. 31.
17. *Boyd R.D., Kenwright A.M., Badyal J.P., Briggs D.* // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 5429.
18. *Mahlberg R., Niemi H.E.-M., Denes F., Rowell R.M.* // Intern. J. Adhesion and Adhesives. 1998. V. 18. P. 283.
19. *Wei Q.F.* // Materials Characterization. 2004. V. 52. P. 231.
20. *Coen M.C., Lehmann R., Groening P., Schlapbach L.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 207. P. 276.
21. *Магонов С.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 1996. Т. 38. Б. № 1. С. 143.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ GaAs–CdS

© 2007 г. И. А. Кировская, А. Е. Земцов

Омский государственный технический университет

E-mail: phiscem@omgtu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2006 г.

Исследованы химический состав и кислотно-основные свойства поверхности твердых растворов и бинарных соединений системы GaAs–CdS, экспонированных на воздухе, в вакууме, CO, NH<sub>3</sub>, с привлечением комплекса методов: масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, определения pH-изоэлектрического состояния (pH<sub>изо</sub>), механохимии. На основании результатов рентгенографических исследований и спектроскопии комбинационного рассеяния сделан вывод, что твердые растворы, полученные методами изотермической диффузии (порошки) и дискретного вакуумного испарения (пленки) имеют структуру сфалерита или вюрцита в зависимости от состава.

Установлено, что исходная поверхность всех компонентов системы обладает кислыми свойствами: значения pH<sub>изо</sub> укладываются в интервале 4.9–6.45; на ней присутствуют льюисовские (электронно-акцепторные) и брэнстедовские (адсорбированные молекулы H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, группы OH<sup>-</sup>) центры. Выявлено, что после экспонирования в CO кислотность поверхности увеличивается, в NH<sub>3</sub> – уменьшается; концентрационные зависимости кислотно-основных свойств поверхности при всех проведенных обработках имеют экстремальный характер. Показано, что наибольшей силой кислотных центров обладает поверхность твердого раствора (GaAs)<sub>0.95</sub>(CdS)<sub>0.05</sub>. Предварительно оценена его адсорбционная активность как возможного материала для сенсоров-датчиков.

В настоящее время повышенный интерес представляют многокомпонентные полупроводники – твердые растворы на основе достаточно изученных бинарных полупроводников типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> [1, 2]. Здесь открываются возможности прогнозирования и регулирования объемных и поверхностных, макро- и микроскопических свойств материалов. Среди таких многокомпонентных полупроводников заслуживают внимания твердые растворы системы GaAs–CdS. При определенной изученности соединений GaAs и CdS они до сих пор практически не исследовались. Известна лишь работа [3], посвященная получению твердых растворов состава (GaAs)<sub>0.9</sub>(CdS)<sub>0.1</sub>, (GaAs)<sub>0.95</sub>(CdS)<sub>0.05</sub>.

К одному из перспективных направлений применения создаваемых материалов следует отнести использование их в сенсорах-датчиках экологического и медицинского назначения, где важно не только определение следовых количеств токсичных газов в воздухе, но и анализ микропримесей выдыхаемого газа, проведение медицинской диагностики по его составу.

Для более продуктивного использования названных материалов необходимы систематические исследования, включающие как получение и идентификацию, так и изучение физико-химических свойств реальной поверхности, играющей существенную роль во многих областях применения полупроводников.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований представляли собой порошки ( $s_{\text{уд}} = 0.5\text{--}1.4 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и пленки ( $d = 0.2\text{--}0.3 \text{ мкм}$ ) GaAs, CdS и их твердых растворов, содержащих от 5 до 95 мол. % GaAs. Порошки твердых растворов получали методом изотермической диффузии бинарных соединений при температуре ниже их температуры плавления [1, 4], пленки бинарных соединений и твердых растворов – дискретным термическим напылением в вакууме [5] ( $T_{\text{конд}} = 291 \text{ К}$ ,  $p = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Па}$ ) на стекло или АТ-срез пьезокварца. Полученные порошки и пленки подвергали отжигу, который, как и синтез, осуществляли в определенных режимах [6], по специальным программам. Толщину пленок определяли по изменению частоты пьезокварцевого резонатора [2] и интерферометрически [7], кристаллическую структуру пленок и порошков – рентгенографически [8].

Химический состав и кислотно-основные свойства поверхности изучали методами масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, гидролитической адсорбции (определение pH изоэлектрического состояния), механохимии [7, 9]. Масс-спектры регистрировали на лазерном энергомасс-спектрометре ЭМАЛ-2 и модифицированном масс-спектрометре МИ-1201, ИК-спектры поглощения – на спектрофотометре Specord IR-75, спектры комбинационного рассеяния (КР) – на фурье-спектрометре RFS-100.

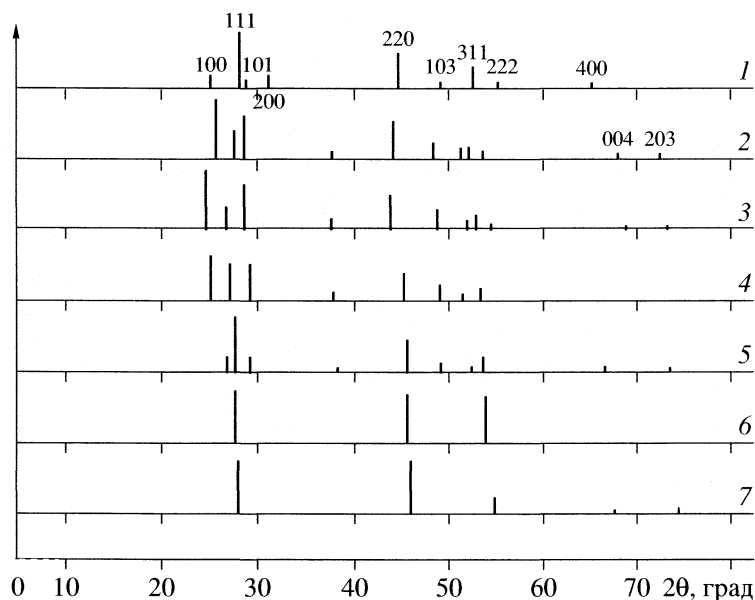


Рис. 1. Схемы рентгенограмм компонентов системы GaAs–CdS, содержащих 0 (1), 5 (2), 10 (3), 40 (4), 50 (5), 95 (6), 100 мол. % GaAs (7).

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики и обработки результатов количественного анализа. Статистическую обработку полученных численных значений, расчет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ Stat 2, Microsoft Excel и Origin.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

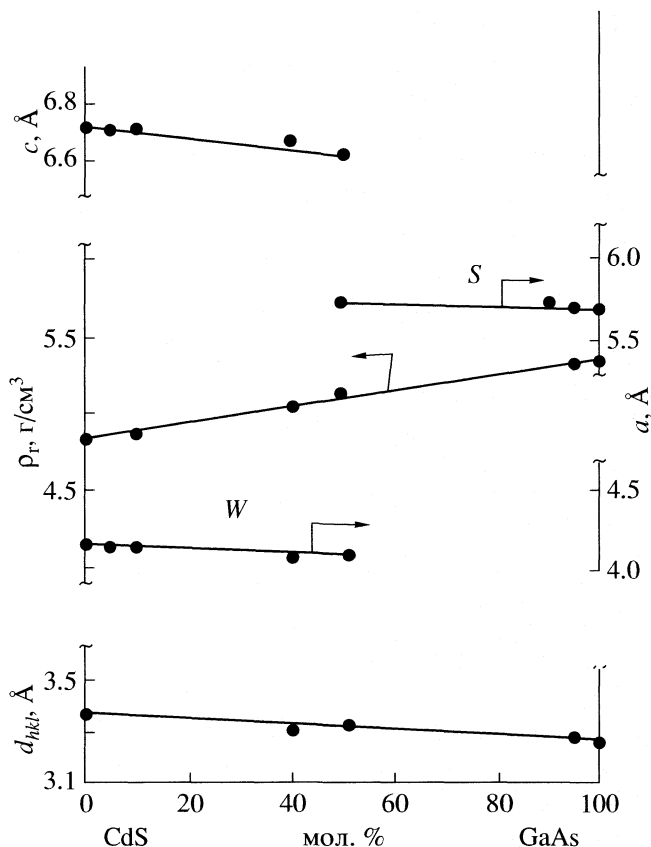
Образование твердых растворов замещения в системе GaAs–CdS. Химический состав поверхности ее компонентов. На рис. 1, 2 и в табл. 1

представлены основные результаты рентгенографического анализа. Они свидетельствуют об образовании в системе GaAs–CdS твердых растворов замещения в исследованных областях концентраций: на рентгенограммах линии четырехкомпонентных систем сдвинуты относительно линий бинарных соединений при постоянном их числе, отсутствуют дополнительные линии, соответствующие непрореагировавшим бинарным соединениям (что указывает на завершение синтеза). Зависимости рассчитанных значений параметров решеток, межплоскостных расстояний и рентгеновской плотности от состава линейны.

Образование твердых растворов замещения подтверждают и спектры КР (см., например, рис. 3):

Таблица 1. Значения параметров кристаллической решетки ( $a$ ,  $c$ ), межплоскостного расстояния ( $d_{hkl}$ ) и рентгеновской плотности ( $\rho_r$ ) компонентов системы GaAs–CdS

GaAs, мол. %	Тип решетки	$a$ , Å	$c$ , Å	$d_{hkl}$ , Å				$\rho_r$ , г/см <sup>3</sup>
				[111]	[220]	[110]	[004]	
100	куб.	$5.650 \pm 0.007$	–	$3.252 \pm 0.012$	$1.996 \pm 0.004$			5.34
95	куб.	$5.656 \pm 0.010$	–	$3.273 \pm 0.012$	$2.004 \pm 0.004$			5.31
50	куб.	$5.711 \pm 0.008$	–	$3.324 \pm 0.012$	$2.021 \pm 0.004$			5.16
0	куб.	$5.832 \pm 0.009$	–	$3.364 \pm 0.012$	$2.060 \pm 0.004$			4.84
50	гекс.	$4.077 \pm 0.007$	$6.608 \pm 0.011$			$2.054 \pm 0.004$	$1.6521 \pm 0.0027$	5.05
40	гекс.	$4.070 \pm 0.009$	$6.670 \pm 0.014$			$2.044 \pm 0.004$	$1.6681 \pm 0.0028$	5.02
10	гекс.	$4.129 \pm 0.007$	$6.713 \pm 0.011$			$2.065 \pm 0.005$	$1.6783 \pm 0.0028$	4.85
5	гекс.	$4.129 \pm 0.007$	$6.704 \pm 0.011$			$2.065 \pm 0.065$	$1.6760 \pm 0.0028$	4.85
0	гекс.	$4.151 \pm 0.007$	$6.713 \pm 0.011$			$2.068 \pm 0.005$	$1.6790 \pm 0.6028$	4.83

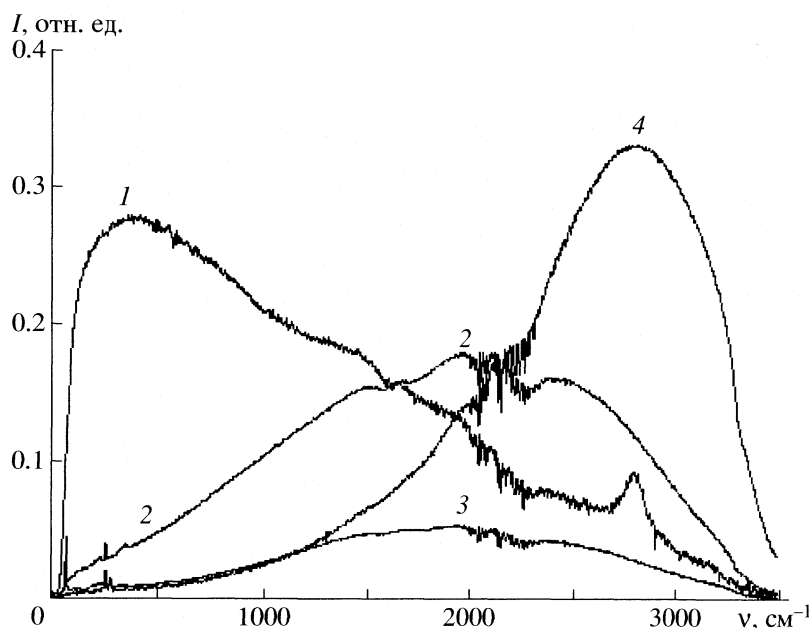


**Рис. 2.** Зависимости параметров решетки ( $a$ ,  $c$ ), межплоскостного расстояния ( $d_{hkl}$ ) и рентгеновской плотности ( $\rho_r$ ) от состава системы GaAs–CdS (S – сфалерит, W – вюрцит).

при увеличении концентрации GaAs максимум антистоксовского излучения смещается в сторону меньших частот, указывая на изменение ширины запрещенной зоны с образованием твердых растворов. Соответственно изменяется и интенсивность КР-пиков, отвечающих продольным (LO) и поперечным (TO) колебаниям кристаллической решетки. Порошки и пленки исходных бинарных соединений и полученных твердых растворов, в соответствии с результатами рентгенографического анализа, имеют структуру сфалерита или вюрцита в зависимости от состава (табл. 1).

Как показали масс-спектрометрические и ИК-спектроскопические исследования (см., рис. 4, 5), поверхность бинарных компонентов и твердых растворов системы GaAs–CdS, экспонированных на воздухе, содержит преимущественно адсорбированные молекулы воды (полосы  $3680$  и  $1640$   $\text{см}^{-1}$ ), группы  $\text{OH}^-$  (полоса  $1840$   $\text{см}^{-1}$ ), углеродсодержащие соединения ( $\text{CO}$  – полосы  $1470$ ,  $1450$ ,  $1100$   $\text{см}^{-1}$ ;  $\text{CN}$  – полоса  $2940$   $\text{см}^{-1}$ ), гидроксиды  $\text{MeOH}$  (полоса  $1140$   $\text{см}^{-1}$ ).

При экспонировании образцов в аммиаке в ИК-спектрах появляются полосы поглощения  $3340$ ,  $1620$ – $1660$ ,  $1450$ – $1480$   $\text{см}^{-1}$ . Их, как и в [10], можно отнести к газообразному  $\text{NH}_3$  ( $3340$   $\text{см}^{-1}$ ), его антисимметричным деформационным колебаниям ( $1620$ – $1660$   $\text{см}^{-1}$ ), характеризующим адсорбцию на центрах Льюиса; антисимметричным колебаниям  $\text{NH}_4^+$  ( $1450$ – $1480$   $\text{см}^{-1}$ ), сопровождающим адсорбцию аммиака на центрах Бренстеда.



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния в области антистоксовского излучения компонентов системы GaAs–CdS, содержащих 0 (1), 40 (2), 50 (3), 100 мол. % GaAs (4).

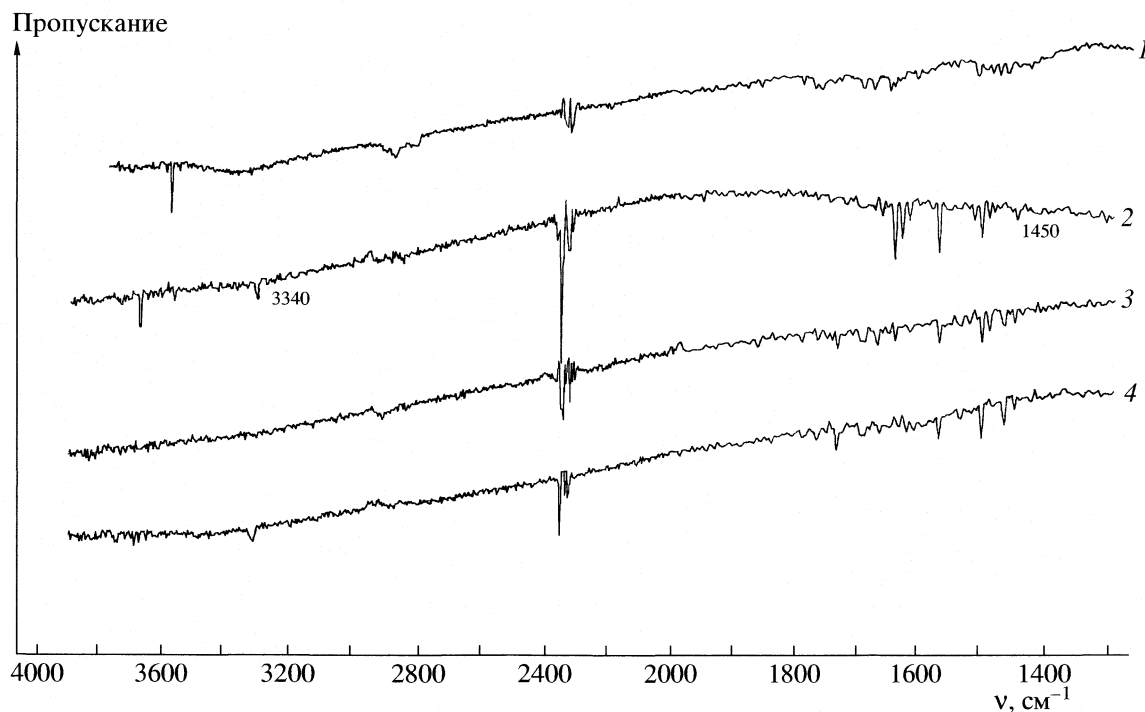


Рис. 4. ИК-спектры поверхности компонентов системы GaAs–CdS, содержащих 0 (1), 10 (3), 40 (2), 50 мол. % GaAs (4), экспонированных на воздухе (1) и в аммиаке (2–4).

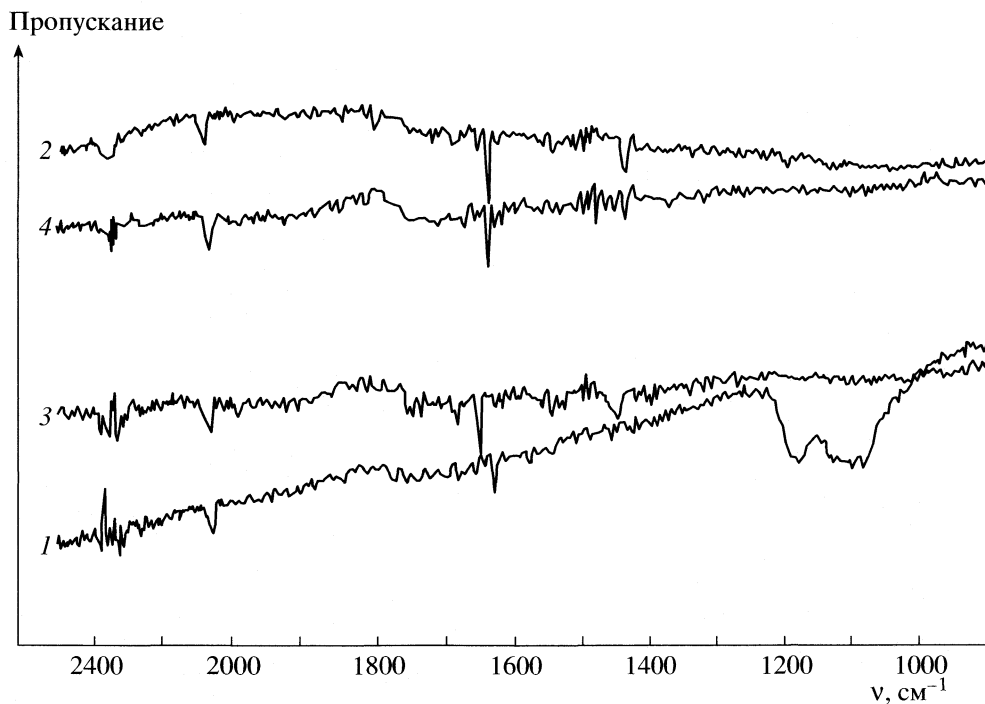


Рис. 5. ИК-спектры поверхности компонентов системы GaAs–CdS, содержащих 0 (1), 10 (2), 50 (3), 95 мол. % GaAs (4), экспонированных в оксиде углерода (II).

Экспонирование образцов в CO сопровождается появлением в ИК-спектрах полос 2080 и 1630–1650  $\text{см}^{-1}$ , которые обусловлены образованием

соответственно донорно-акцепторной связи между заполненными  $\sigma$ -орбиталями CO и координационно-ненасыщенными поверхностными атома-

ми металлов (Ga, Cd) и линейной карбоксилатной структуры, отвечающей иону  $\text{CO}_2^-$  [6, 11].

После термической вакуумной обработки до минимального газовыделения поверхность образцов, как и в [9, 12], практически полностью освобождается от адсорбированных примесей и в значительной степени от оксидов.

*Кислотно-основные свойства поверхности компонентов системы GaAs–CdS.* Известно [2, 13], что определение водородного показателя изоэлектрического состояния ( $\text{pH}_{\text{изо}}$ ), характеризующего среднюю силу кислотных центров поверхности твердого тела, состоит в исследовании гидролитической адсорбции с участием адсорбента-амфолита и нахождении значения pH среды, в которой он отщепляет равные количества  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . В данном случае в роли адсорбентов выступают бинарные соединения (GaAs, CdS) и твердые растворы  $((\text{GaAs})_x(\text{CdS})_{1-x})$  с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости.

Основные результаты определения pH изоэлектрического состояния поверхности названных адсорбентов представлены в табл. 2 и на рис. 6. Величины  $\text{pH}_{\text{изо}}$  для всех компонентов системы, выдержанных на воздухе, меньше 7.0 и укладываются в пределе 4.9–6.45, что указывает на преобладание на поверхности кислотных центров. При этом наиболее кислыми свойствами обладает поверхность твердых растворов, и эта тенденция нарастает с увеличением в них содержания GaAs. Такой факт логично связать с различной степенью подвижности водорода в координационно-связанных с поверхностными атомами GaAs и CdS молекулах воды и OH-группах [2, 6], что подтверждают результаты измерения pH-изоэлектрического состояния поверхности образцов, выдержанных в CO и  $\text{NH}_3$ . В первом случае наблюдается понижение, во втором – повышение  $\text{pH}_{\text{изо}}$ . Поведение водородного показателя в CO и  $\text{NH}_3$  согласуется с известными положениями о механизме взаимодействия различных газов с поверхностью алмазоподобных полупроводников [6].

В данном случае молекулы CO проявляют кислотные свойства, вступая в дативную связь типа  $\text{CO}^{\delta-}-\text{V}^{\delta+}$  с основными центрами поверхности, обладающими избыточной электронной плотностью. В их роли могут выступать поверхностные атомы V(As, S), а также структурные дефекты. Молекулы  $\text{NH}_3$  ведут себя, как основания, образуя донорно-акцепторные комплексы  $\text{NH}_3^{\delta+}-\text{A}^{\delta-}$  (A – атомы Ga, Cd) за счет смещения электронной пары атома азота на свободные орбитали поверхностных кислотных центров, в роли которых выступают координационно-ненасыщенные атомы A с определенным участием вакансий атомов V.

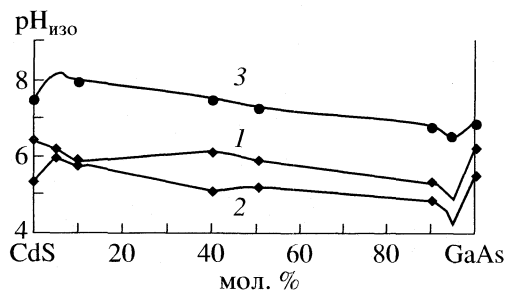
**Таблица 2.** Значения водородного показателя изоэлектрического состояния ( $\text{pH}_{\text{изо}}$ ) поверхности компонентов системы GaAs–CdS, экспонированных на воздухе (I), в CO (II) и  $\text{NH}_3$  (III)

GaAs, %	I	II	III
0	6.45	5.3	7.5
5	6.2	6.0	8.2
10	5.9	5.8	8.0
40	6.1	5.1	7.5
50	5.9	5.2	7.3
90	5.3	4.8	6.8
95	4.9	4.3	6.7
100	6.25	5.5	6.9

С изменением состава системы pH изоэлектрического состояния поверхности при всех указанных обработках изменяется экстремально: обнаруживается минимум  $\text{pH}_{\text{изо}}$  для твердого раствора  $(\text{GaAs})_{0.95}(\text{CdS})_{0.05}$  (рис. 6).

*Механо-химические исследования.* С использованием механо-химического метода, позволяющего работать со свежесформированной поверхностью и проследить ее поведение в различных средах [14], были подтверждены результаты определения pH изоэлектрического состояния и получены дополнительные сведения о природе кислотно-основных центров на поверхности исследуемых полупроводников, а также о механизме кислотно-основных взаимодействий.

Основные результаты механохимических исследований приведены на рис. 7. Они демонстрируют изменение pH среды в зависимости от времени диспергирования в воде крупнодисперсных порошков GaAs, CdS и твердых растворов  $(\text{GaAs})_x(\text{CdS})_{1-x}$ , экспонированных на воздухе. Для каждой механохимической смеси “полупроводник– $\text{H}_2\text{O}$ ” отмечается подкисление среды. Это можно объяснить, опираясь на ИК-спектры (рис. 4) и соображения, приведенные в [2]. В нашем случае при



**Рис. 6.** Концентрационные зависимости pH изоэлектрического состояния поверхности компонентов системы GaAs–CdS, экспонированных на воздухе (1), в оксиде углерода (2) и аммиаке (3).

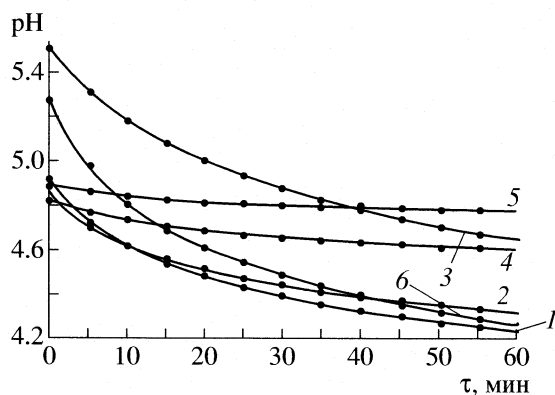
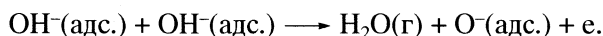


Рис. 7. Кинетические изотермы диспергирования в воде экспонированных на воздухе крупнодисперсных порошков компонентов системы GaAs–CdS, содержащих 0 (1), 5 (2), 10 (3), 90 (4), 95 (5), 100 мол. % GaAs (6).

диспергировании GaAs,  $(\text{GaAs})_x(\text{CdS})_{1-x}$ , CdS в воде возможно образование ионов  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , имеющих, согласно [2, 15], поверхностное происхождение: они являются продуктами взаимодействия воды с поверхностными атомами полупроводника по следующему механизму. Химически адсорбированные молекулы воды (на их присутствие указывают ИК-спектры) десорбируются по схеме [9]:



Частицы  $\text{H}^+$  и  $\text{O}^-$  взаимодействуют с координационно-ненасыщенными атомами As и S, находящимися на вновь созданной поверхности, с образованием кислот  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которые в процессе механохимического воздействия переходят в раствор.

Изложенные результаты исследований кислотно-основных свойств поверхности компонентов системы GaAs–CdS оказались полезными при выяснении механизма адсорбционного взаимодей-

ствия газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ) и создании соответствующих сенсоров-датчиков.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Томск: Изд-во ТГУ, 1984. 166 с.
2. Кировская И.А. Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
3. Войцеховский А.В., Пашун А.Д., Митюрёв В.К. О взаимодействии арсенида галлия с соединениями типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. № 2. С. 379.
4. Кировская И.А., Азарова О.П., Шубенкова Е.Г., Дубина О.Н. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 135.
5. Тонкие пленки антимида индия. Получение, свойства, применение / В.А. Касьян, П.И. Кетруш, Ю.А. Никольский, Ф.И. Пасечник. Кишинев: Штиинца, 1989. 162 с.
6. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1984. 186 с.
7. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1995. 300 с.
8. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская диффрактометрия. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963. 350 с.
9. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 220 с.
10. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 246 с.
11. Крылов О.В. Адсорбция и катализ на поверхностных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с.
12. Кировская И.А., Азарова О.П. // Журн. физ. химии, 2003. Т. 77. № 9. С. 1663.
13. Майдановская Л.Г. // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1963. С. 212.
14. Кировская И.А. Химическая кинетика и химическое равновесие. Омск: ОмГТУ, 2005. 207 с.
15. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. 271 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**НОВЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ  
ГАЗА-НОСИТЕЛЯ В КОЛОНКЕ И ВРЕМЕНИ УДЕРЖИВАНИЯ  
НЕСОРБИРУЮЩЕГОСЯ ВЕЩЕСТВА В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2007 г. С. Ю. Кудряшов, Ю. И. Арутюнов, Л. А. Онучак

Самарский государственный университет

E-mail: onuchak@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 12.12.2005 г.

Предложены новые способы расчета средней объемной скорости газа-носителя в колонке и времени удерживания несорбирующегося вещества в газовой хроматографии, основанные на предварительной изотермической градуировке наполненной сорбентом колонки по расходу и мертвому времени. Дано теоретическое обоснование и описаны методики построения градуировочных зависимостей для расчета этих величин при требуемой температуре, а также проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными, полученными традиционными способами. Отмечено, что применение расчетных методов упрощает процедуру определения удельного объема удерживания сорбата в широкой области температур.

Физико-химическое применение хроматографии основано на экспериментальном определении удельного объема удерживания сорбата  $V_g^T$ , предложенного Литтлвудом с сотр. [1]:

$$V_g^T = (V_R - V_M)j_3^2/W_s = (t_R - t_M)F_{p_o, T_c}j_3^2/W_s, \quad (1)$$

где  $V_R$ ,  $V_M$  и  $t_R$ ,  $t_M$  – объемы и времена удерживания сорбата и несорбирующегося вещества соответственно,  $W_s$  – масса неподвижной жидкой фазы (или адсорбента) в колонке,  $F_{p_o, T_c}$  – объемная скорость газа-носителя при температуре колонки  $T_c$  и давлении  $p_o$  на выходе из колонки,  $j_3^2$  – коэффициент Джеймса–Мартина (фактор коррекции на сжимаемость идеальной газовой подвижной фазы):

$$j_3^2 = \frac{3(p_i/p_o)^2 - 1}{2(p_i/p_o)^3 - 1},$$

где  $p_i = p_a + \Delta p_i$  – давление на входе в колонку,  $p_o = p_a + \Delta p_o$ ,  $\Delta p_i$  и  $\Delta p_o$  – значения избыточного давления на входе в колонку и на выходе из колонки,  $p_a$  – атмосферное давление (если пневмосопротивление на выходе колонки пренебрежимо мало, то  $\Delta p_o = 0$ , а  $p_o = p_a$ ).

В работах [2, 3] показано, что произведение  $F_{p_o, T_c}j_3^2$  представляет собой усредненную величину – объемную скорость газа-носителя в том сечении, в котором устанавливается среднее по длине колонки давление  $\bar{p} = p_o/j_3^2$ . Следовательно, можно записать

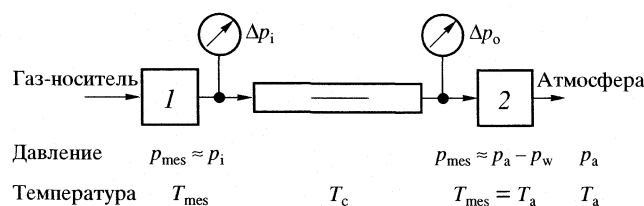
$$F_{\bar{p}, T_c} = F_{p_o, T_c}j_3^2. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получим

$$V_g^T = (t_R - t_M)F_{\bar{p}, T_c}/W_s. \quad (3)$$

При использовании газовой хроматографии для физико-химических исследований, например, при изучении сорбционных явлений [4, 5], необходимо определять  $V_g^T$  при нескольких, как правило, повышенных температурах колонки. Необходимая при этом процедура определения объемной скорости  $F_{\bar{p}, T_c}$  достаточно трудоемка и требует применения прецизионных измерителей расхода, расположенных вне колонки. Трудности возникают и при определении времени удерживания несорбирующегося вещества  $t_M$ . В зависимости от типа детектора необходимо подбирать такое вещество, к которому детектор был бы чувствителен, причем так, чтобы его сорбируемостью в условиях эксперимента действительно можно было пренебречь. Как и объемную скорость, величину  $t_M$  следует определять заново при изменении параметров эксперимента.

Уменьшить время, затрачиваемое на определение величины  $V_g^T$ , можно с помощью предварительной градуировки колонки по расходу газа-носителя с последующим пересчетом определяемой величины на требуемую конкретную температуру исследования. Один из вариантов этого метода для определения величины  $F_{\bar{p}, T_c}$  при использовании традиционного мыльно-пленочного измерителя скорости потока (расходомера) был описан в работе [6] при условии, что температура колонки равна температуре измерителя расхода ( $T_c = T_{mes}$ ).



**Рис. 1.** Схема подключения “меточного” (1) и мыльно-пленочного (2) расходомеров при измерении объемной скорости газа-носителя, испаритель и детектор хроматографа на схеме не показаны ( $\Delta p_i$  – избыточное давление на входе в колонку,  $\Delta p_o$  – избыточное давление непосредственно в выходном сечении колонки,  $p_a$  – атмосферное давление,  $p_w$  – давление насыщенного пара воды при температуре  $T_a$  окружающей среды в момент измерения,  $T_c$  – температура колонки,  $\bar{p}$  – среднее по длине колонки давление газа-носителя,  $T_{mes}$  и  $p_{mes}$  – температура и давление газа-носителя в расходомере).

Представляет интерес анализ возможности использования аналогичного подхода и при определении величины “мертвого” времени  $t_M$ .

Цель данной работы – теоретическое обоснование и экспериментальная проверка способов определения объемной скорости газа-носителя и времени удерживания несорбирующегося вещества в газовой хроматографии, основанных на предварительной изотермической градуировке колонки и ориентированных прежде всего на повышение экспрессности и упрощение методики определения удельного объема удерживания при проведении физико-химических исследований методом газовой хроматографии.

## СХЕМА РАСЧЕТА

Упрощенная схема газохроматографической установки с подключенными на входе и выходе колонки расходомерами представлена на рис. 1. Давление и температура газа в расходомере отличаются от его давления и температуры в колонке, поэтому измеренную объемную скорость необходимо пересчитать. Из условия стационарности потока идеального газа в любом сечении хроматографической системы следует известная формула:

$$F_{\bar{p}, T_c} = F_{p_{mes}, T_{mes}} \frac{p_{mes} T_c}{\bar{p} T_{mes}}, \quad (4)$$

( $T_c \neq T_{mes}$ )

где  $F_{p_{mes}, T_{mes}}$  – объемная скорость, измеренная с помощью расходомера при давлении  $p_{mes}$  и температуре  $T_{mes}$ . При использовании мыльно-пленочного расходомера принимается, что  $p_{mes} = p_a - p_w$  ( $p_w$  – давление паров воды при температуре  $T_{mes} = T_a$ ). В случае так называемого “меточного” расходомера  $p_{mes} = p_i$ , причем, если “меточный” расходомер специально не термостатируется при другой

температуре, то  $T_{mes} = T_a$  (как и в случае мыльно-пленочного расходомера).

В работе [6] показано, что проницаемость наполненной сорбентом колонки незначительно изменяется с ростом температуры и скорости потока (в определенных пределах), а основным фактором, влияющим на изменение молярной скорости потока при заданном градиенте давления (т.е. при  $\Delta p_i = \text{const}$ ,  $j_3^2 = \text{const}$ ), является изменение вязкости газа-носителя в зависимости от температуры колонки. При постоянстве параметров окружающей среды, т.е. когда температура  $T_{mes} = T_a$  и давление  $p_a$  сохраняются постоянными при измерении расхода через “холодную” ( $T_c = T_{mes}$ ) и нагретую ( $T_c > T_{mes}$ ) колонки, для расчета усредненной скорости газа-носителя в колонке справедливо следующее уравнение:

$$F_{\bar{p}, T_c} = F_{p_{mes}, T_a} \frac{p_{mes} \eta_a}{\bar{p} \eta_c}, \quad (5)$$

( $T_c \neq T_a$ )                      ( $T_c = T_a$ )

где  $F_{p_{mes}, T_a}$  – измеренная расходомером объемная скорость через “холодную” колонку в условиях градуировки при том же значении избыточного давления  $\Delta p_i$ , что и для нагретой колонки (кроме того, в большинстве случаев при этом  $\Delta p_o = 0$ ),  $\eta_a$  и  $\eta_c$  – значения вязкости газа-носителя при температурах  $T_a$  и  $T_c$  соответственно.

При новых параметрах окружающей среды  $T_a'$  и  $p_a'$  расчетную формулу следует скорректировать:

$$F_{\bar{p}, T_c} = F_{p_{mes}, T_a} \frac{p_{mes} T_a' \eta_a'}{\bar{p}' \eta_c}, \quad (6)$$

( $T_c \neq T_a$ )                      ( $T_c = T_a$ )

где среднее по длине колонки давление при новом атмосферном давлении вычисляется как  $\bar{p}' = p_a' / j_3^2$ , а

$$j_3^2 = \frac{3(1 + \Delta p_i / p_a')^2 - 1}{2(1 + \Delta p_i / p_a')^3 - 1}.$$

Если правую часть уравнения (6) умножить и разделить на  $j_3^2$ , то нетрудно показать, что оно эквивалентно соотношению, полученному в работе [6]:

$$F_{\bar{p}, T_c} = F_{p_{mes}, T_a} j_3^2 \frac{p_{mes} T_a' \eta_a' j_3^2}{p_a' T_a \eta_c j_3^2}. \quad (7)$$

( $T_c \neq T_a$ )                      ( $T_c = T_a$ )

При использовании уравнения (7) на практике в работе [6] было предложено в качестве градуировочной функции использовать зависимость величины  $F_{p_{mes}, T_a} j_3^2$  от избыточного давления  $\Delta p_i$ .

( $T_c = T_a$ )

При этом величину  $j_3^2$ , не входящую в градуировочную функцию, необходимо рассчитывать с использованием атмосферного давления  $p_a$ , но при том значении  $\Delta p_i$ , которое установилось для колонки, нагретой до температуры  $T_c$ . Такой способ расчета неудобен, поскольку при использовании уравнения (7) необходимо всегда помнить параметры окружающей среды при определении градуировочной функции, кроме того, ее построение становится невозможным при изменении параметров окружающей среды в процессе измерения.

Расчеты можно существенно упростить, если пользоваться непосредственно уравнением (6), взяв в качестве градуировочной функции зависимость величины  $F_{p_{mes}, T_a} p_{mes} / T_a$  от избыточного давления  $\Delta p_i$ . Отношение вязкостей газа-носителя при двух температурах можно вычислять так же, как и в [6], по уравнению:

$$\frac{\eta'_a}{\eta'_c} = \frac{T_c + C}{T'_a + C} \left( \frac{T'_a}{T_c} \right)^{3/2}, \quad (8)$$

где  $C$  – константа Сатерленда для используемого в эксперименте газа-носителя [7]. Расчет по уравнению (6) требует знания меньшего числа параметров, чем по уравнению (7), а также меньшего количества вычислительных операций, что должно приводить к уменьшению погрешности определения величины  $F_{\bar{p}, T_c}$ .

Аналогичный подход можно использовать и для расчета “мертвого” времени  $t_M$  при требуемой температуре исследования. Действительно, поскольку  $1/t_M \sim F_{\bar{p}, T_c}$ , то изменение “мертвого” времени при варьировании температуры колонки и постоянстве избыточного давления обусловлено температурной зависимостью вязкости газа-носителя. Из уравнения (6) следует, что при постоянстве  $\Delta p_i$  и двух различных температурах колонки  $T'_c$  и  $T''_c$ :

$$\frac{F_{\bar{p}, T'_c}}{F_{\bar{p}, T''_c}} = \frac{(1/t_M)_{T'_c}}{(1/t_M)_{T''_c}} = \frac{\eta''_c}{\eta'_c}. \quad (9)$$

Если для отношения вязкостей при двух температурах использовать уравнение (8), то

$$(1/t_M)_{T'_c} = (1/t_M)_{T''_c} \frac{\eta'_c}{\eta''_c} = (1/t_M)_{T''_c} \frac{T''_c + C}{T'_c + C} \left( \frac{T'_c}{T''_c} \right)^{3/2}. \quad (10)$$

Поскольку  $1/t_M \sim F_{\bar{p}, T_c}$ , а  $F_{\bar{p}, T_c} \sim \Delta p_i$ , то в уравнении (10) в качестве градуировочной функции для пересчета величины  $t_M$  на температуру колонки, отличную от температуры градуировки  $T'_c$ , можно взять

зависимость величины  $(1/t_M)_{T'_c} (T'_c)^{3/2} / (T'_c + C)$  от избыточного давления на входе в колонку.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили на хроматографе Цвет-100 с пламенно-ионизационным детектором при использовании стальной колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненной порохромом N AW зернением 0.08–0.12 мм с 15 мас. % полиметилсилоксана ПМС-100. Газ-носитель – азот. Объемную скорость газа-носителя измеряли с помощью двух измерителей – традиционного мыльно-пленочного расходомера, расположенного после колонки и “меточного” расходомера на входе в колонку, принцип работы которого основан на определении времени прохождения пробы водорода через петлю калиброванного объема  $V_{mes} = 6.87 \text{ см}^3$ , расположенную между двумя чувствительными элементами. Все измерения выполняли при условии  $\Delta p_0 = 0$ .

Экспериментальные значения  $F_{\bar{p}, T_c}$  определяли с использованием уравнения (4) при различных величинах  $\Delta p_i$  (от 9.022 до 56.094 кПа) и атмосферном давлении  $p_a = 101.83 \text{ кПа}$ . При этом оба расходомера и колонка находились при температуре окружающей среды  $T_c = T_{mes} = T_a = 297.08 \text{ К}$ . Давление в мыльно-пленочном расходомере  $p_{mes} = p_a - p_w$  было постоянным и составляло 98.869 кПа, а давление в “меточном” расходомере  $p_{mes} = p_i = p_a + \Delta p_i$  изменялось в зависимости от избыточного давления на входе в колонку. Таким же образом определяли объемную скорость при температуре колонки  $T_c = 373.15 \text{ К}$  и различных величинах  $\Delta p_i$  (от 8.826 до 55.898 кПа). В этом случае  $T'_a = 298.25 \text{ К}$ ,  $p'_a = 100.5 \text{ кПа}$ , а  $p_{mes} = 97.683 \text{ кПа}$ . Экспериментальные данные, полученные для “холодной” колонки, использовали при построении градуировочных функций и последующего расчета объемной скорости  $F_{\bar{p}, T_c}$  при  $T_c = 373.15 \text{ К}$  новым способом по уравнению (6) и известным способом [6] по уравнению (7).

Время удерживания несорбирующегося вещества определяли экспериментально по метану при двух температурах колонки и одних и тех же значениях избыточного давления, изменявшихся от 13.729 до 57.369 кПа. Экспериментальные данные, полученные при температуре  $T'_c = 289.95 \text{ К}$ , использовали для построения градуировочной функции и последующего расчета величины  $t_M$  при температуре  $T''_c = 353.15 \text{ К}$  с помощью уравнения (10).

**Таблица 1.** Сравнение экспериментальных (I, II) и рассчитанных (III–V) значений объемной скорости ( $F_{\bar{p}, T_c}$ , см<sup>3</sup>/с) газа-носителя ( $T_c = 373.15$  К,  $T'_a = 298.25$  К,  $p'_a = 100.5$  кПа,  $T_{mes} = T_a = 297.08$  К,  $p_a = 101.83$  кПа)

$\Delta p_i$ , кПа	I	II	III	IV	V
8.826	0.0810	0.0826 (1.97)	0.0752 (–7.16)	0.0788 (–2.62)	0.0802 (–1.00)
11.768	0.1054	0.1075 (1.97)	0.1021 (–3.15)	0.1056 (0.13)	0.1054 (–0.02)
14.710	0.1326	0.1331 (0.42)	0.1291 (–2.62)	0.1320 (–0.44)	0.1307 (–1.44)
17.652	0.1593	0.1591 (–0.14)	0.1560 (–2.10)	0.1580 (–0.81)	0.1559 (–2.14)
21.575	0.1946	0.1964 (0.92)	0.1915 (–1.60)	0.1921 (–1.30)	0.1896 (–2.58)
24.517	0.2143	0.2159 (0.72)	0.2178 (1.62)	0.2170 (1.28)	0.2148 (0.24)
27.459	0.2439	0.2448 (0.37)	0.2437 (–0.07)	0.2415 (–0.97)	0.2400 (–1.57)
30.401	0.2705	0.2686 (–0.69)	0.2693 (–0.43)	0.2655 (–1.83)	0.2653 (–1.92)
34.323	0.2996	0.2977 (–0.64)	0.3028 (1.05)	0.2967 (–0.97)	0.2989 (–0.25)
37.265	0.3232	0.3228 (–0.11)	0.3274 (1.30)	0.3195 (–1.13)	0.3241 (0.27)
40.207	0.3491	0.3493 (0.05)	0.3516 (0.70)	0.3418 (–2.09)	0.3493 (0.03)
43.149	0.3791	0.3740 (–1.35)	0.3754 (–0.99)	0.3637 (–4.07)	0.3744 (–1.24)
47.072	0.4087	0.4028 (–1.42)	0.4065 (–0.54)	0.3921 (–4.06)	0.4080 (–0.16)
50.014	0.4299	0.4251 (–1.11)	0.4293 (–0.15)	0.4128 (–3.97)	0.4332 (0.76)
52.956	0.4542	0.4496 (–1.03)	0.4516 (–0.57)	0.4331 (–4.65)	0.4583 (0.90)
55.898	0.4798	0.4652 (–3.04)	0.4736 (–1.29)	0.4530 (–5.60)	0.4835 (0.77)

Примечание. В скобках указано отклонение (в %) соответствующих величин относительно результатов измерений, выполненных традиционным способом с использованием мыльно-пленочного расходомера; I – мыльно-пленочный расходомер на выходе из колонки, II – “меточный” расходомер на входе в колонку, III и IV – расчет по уравнению (6), V – по уравнению (7) с использованием изотермической градуировки с помощью мыльно-пленочного (III, V) и “меточного” расходомера (IV).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены экспериментальные и рассчитанные значения усредненной объемной скорости газа-носителя (азота)  $F_{\bar{p}, T_c}$  в наполненной сорбентом колонке при  $T_c = 353.15$  К. Экспериментальные величины  $F_{\bar{p}, T_c}$  определены традиционным способом ( $T_c > T_a$ ) с использованием уравнения (4) на основании измерений объемной скорости  $F_{p_{mes}, T_a}$  на входе в колонку (“меточный”

( $T_c = T_a$ ) расходомер) и на выходе из колонки (мыльно-пленочный расходомер) при  $T_{mes} = T_a$ .

На рис. 2 в логарифмических координатах представлены градуировочные функции, соответствующие уравнению (6). Они описываются уравнением вида:

$$\lg \left( F_{p_{mes}, T_a} \frac{p_{mes}}{T_a} \right) = a + b \lg(\Delta p_i), \quad (11)$$

где  $a_1 = -2.571$ ,  $b_1 = 1.115$  – коэффициенты уравнения, найденные при использовании мыльно-пленочного расходомера,  $a_2 = -2.503$ ,  $b_2 = 1.065$  – аналогичные коэффициенты для “меточного” расходомера при тех же условиях.

Градуировочная функция, полученная предложенным ранее способом [6], для расчетов с использованием уравнения (7) представлена на рис. 3. Эта функция описывается уравнением вида:

$$F_{p_{mes}, T_a} j_3^2 = a_3 + b_3 \Delta p_i, \quad (12)$$

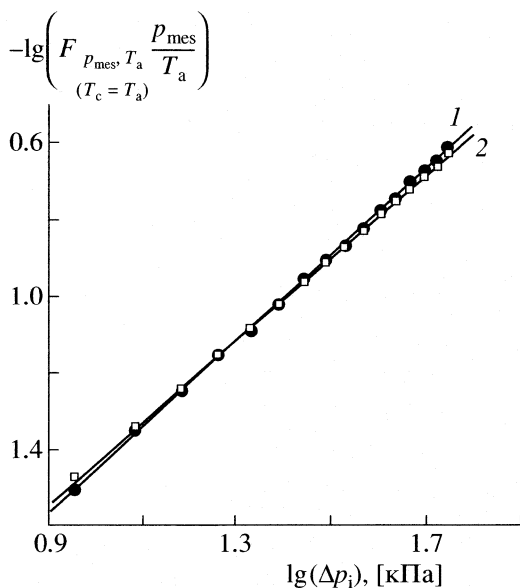
$(T_c = T_a)$

где  $a_3 = 5.004 \times 10^{-3}$ ,  $b_3 = 1.002 \times 10^{-2}$  – коэффициенты уравнения, полученные при использовании мыльно-пленочного расходомера.

При проведении расчетов объемной скорости по уравнению (6) необходимо измерить избыточное давление на входе в колонку  $\Delta p_i$ , температуру колонки  $T_c$ , температуру окружающей среды  $T'_a$  и атмосферное давление  $p'_a$ . Далее следует записать уравнение (6) с учетом уравнения (11) и выражений для среднего давления в колонке  $\bar{p}'$  и отношения вязкостей газа-носителя при температурах  $T'_a$  и  $T_c$  по уравнению (8). Окончательно уравнение для расчета объемной скорости новым способом примет вид:

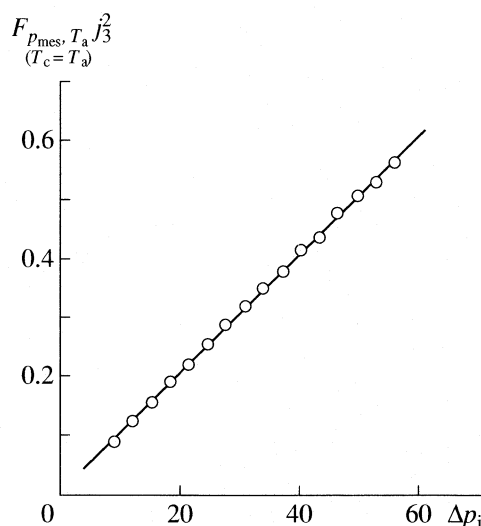
$$F_{\bar{p}, T_c} = \frac{10^{a+b \lg(\Delta p_i)} T'_a}{p'_a} \frac{3(1 + \Delta p_i/p'_a)^2 - 1 T_c + C(T'_a)^{3/2}}{2(1 + \Delta p_i/p'_a)^3 - 1 T'_a + C(T'_a)^{3/2}} \quad (13)$$

Проводить расчет объемной скорости по уравнению (7) можно только на основании градуировки, выполненной с использованием мыльно-пленочного расходомера, поскольку в данном уравнении предполагается, что такая градуировка должна быть выполнена при постоянстве давления газа в расходомере  $p_{mes}$ . Необходимо изме-



**Рис. 2.** Градуировочные зависимости, полученные в изотермических условиях работы хроматографической системы ( $T_c = T_{mes} = T_a$ ) с помощью мыльно-пленочного расходомера (1) и “меточного” расходомера (2) на входе в колонку;  $F_{p_{mes}, T_a}$  – измеренная объемная скорость ( $T_c = T_a$ )

( $см^3/с$ ),  $p_{mes}$  – давление в расходомере (кПа),  $T_a$  – температура окружающей среды, при которой измерялась объемная скорость газа-носителя (297.08 К),  $\Delta p_i$  – избыточное давление на входе в колонку.



**Рис. 3.** “Холодная” градуировка колонки по объемной скорости газа-носителя известным способом с использованием мыльно-пленочного расходомера, обозначения и размерности величин см. рис. 2.

рения примененных в эксперименте расходомеров (~5%), если за истинное значение объемной скорости принять величину, определенную при использовании мыльно-пленочного расходомера на выходе из нагретой колонки. В области традиционно применяемых на практике средних значений  $\Delta p_i$  отклонение расчетных значений от экспериментальных не превышает 1–2%. Максимальное отклонение расчетных значений имеет место в области малых (градуировка с помощью мыльно-пленочного расходомера) и больших (градуировка с помощью “меточного” расходомера) значений избыточного давления. Указанные расхождения обусловлены, по-видимому, влиянием систематических погрешностей измерений, зависящих как от конструкции и принципа работы расходомера, так и от величины  $\Delta p_i$ , при которой проводились измерения.

На рис. 4 приведен градуировочный график, предназначенный для расчета “мертвого” времени по уравнению (10), который получен в изотермических условиях при температуре  $T'_c = 289.95$  К (т.е. на “холодной” колонке независимо от градуировки по объемной скорости). Представленная на рис. 4 зависимость может быть описана линейным уравнением:

$$(1/t_M)_{T'_c} (T'_c)^{3/2} / (T'_c + C) = a_4 + b_4 \Delta p_i, \quad (15)$$

где  $a_4 = -7.421 \times 10^{-2}$ ,  $b_4 = 1.807 \times 10^{-2}$  – коэффициенты уравнения. С учетом уравнения градуировочной функции (15) и уравнения (10) можно за-

речь те же параметры, что и в предыдущем случае ( $\Delta p_i$ ,  $T_c$ ,  $T'_a$  и  $p'_a$ ). После этого можно записать уравнение (7) с учетом уравнения (12), параметров окружающей среды и давления насыщенного пара воды в мыльно-пленочном расходомере при проведении градуировки, а также выражений для отношения вязкостей газа-носителя, давления в расходомере и коэффициентов Джеймса–Мартина. Окончательно уравнение для расчета объемной скорости известным способом [6] примет вид:

$$F_{\bar{p}, T_c} = (a_3 + b_3 \Delta p_i) \frac{p_a - p_w T'_a T_c + C (T'_a)^{3/2}}{T_a p'_a T'_a + C (T'_c)^{3/2}} \times \frac{(1 + \Delta p_i / p'_a)^2 - 1 (1 + \Delta p_i / p_a)^3 - 1}{(1 + \Delta p_i / p'_a)^3 - 1 (1 + \Delta p_i / p_a)^2 - 1} \quad (14)$$

Анализ величин  $F_{\bar{p}, T_c}$ , представленных в табл. 1, показывает, что как известный способ, так и новый в двух вариантах с градуировкой при помощи как мыльно-пленочного, так и меточного расходомеров удовлетворяют требованиям газовой хроматографии, так как расхождение экспериментальных и рассчитанных значений в широком диапазоне  $\Delta p_i$  не превышает погрешности изме-

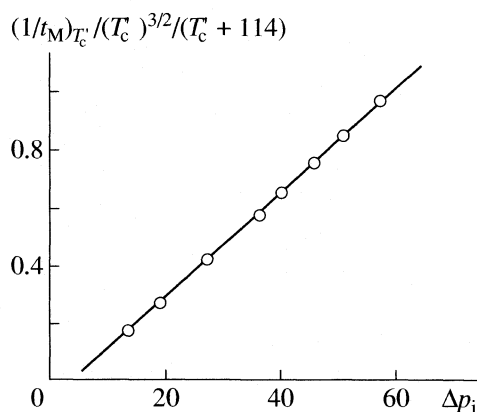


Рис. 4. Градуировка колонки по "мертвому" времени при температуре  $T_c'' = 289.95$  К,  $t_M$  – измеренное значение "мертвого" времени (с),  $\Delta p_1$  – избыточное давление на входе в колонку (кПа), константа Сатерленда для азота  $C = 114$ .

писать выражение для расчета непосредственно величины  $t_M$ :

$$t_M = \left[ (a_4 + b_4 \Delta p) \frac{T_c'' + C}{(T_c'')^{3/2}} \right]^{-1} = \frac{1}{a_4 + b_4 \Delta p} \frac{(T_c'')^{3/2}}{T_c'' + C}, \quad (16)$$

причем здесь из параметров эксперимента требуются только численные значения  $\Delta p_1$  и  $T_c''$ . В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные значения "мертвого" времени при температуре  $T_c'' = 353.15$  К. Отклонение рассчитанных величин от экспериментальных не превышает 3.5%, а в области средних значений  $\Delta p_1$  – 1–2%.

Таким образом, в работе предложены новые расчетные способы определения объемной скорости газа-носителя и времени удерживания несорбирующегося вещества в газовой хроматографии, основанные на предварительной градуировке

**Таблица 2.** Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (10) значения времени удерживания ( $t_M$ , с) несорбирующегося вещества при  $T_c'' = 353.15$  К ( $T_c' = 289.95$  К)

$\Delta p_1$ , кПа	Опыт	(10)
13.729	78.9	81.7 (3.5)
19.123	51.9	52.3 (0.8)
27.459	33.9	33.7 (-0.8)
36.284	24.8	24.4 (-1.7)
40.207	22.2	21.8 (-1.9)
46.091	19.1	18.7 (-2.2)
50.994	17.2	16.8 (-2.4)
57.369	15.1	14.8 (-2.6)

Примечание. В скобках указано отклонение (в %) рассчитанных значений  $t_M$  от результатов непосредственных измерений.

наполненной сорбентом колонки. Использование этих способов уменьшает трудоемкость определения удельного объема удерживания  $V_g^T$  при необходимости варьирования температуры колонки в широком интервале. Несмотря на кажущуюся громоздкость расчетных уравнений, их несложно применять на практике, если выполнять требуемые вычисления с использованием компьютера и стандартных пакетов прикладных программ. Наиболее существенным, пожалуй, является требование периодической проверки значений коэффициентов уравнений (11)–(13), поскольку проницаемость наполненной хроматографической колонки в процессе ее эксплуатации может меняться.

Следует отметить, что экспериментальная оценка возможностей новых способов определения объемной скорости и "мертвого" времени проведена нами только для простейшего случая, когда все измерения при градуировке колонки выполнены при постоянных значениях параметров окружающей среды. Однако предложенные уравнения пригодны и в том случае, когда градуировка делается поэтапно (например, в разные дни) и параметры окружающей среды различны для каждой серии измерений. Это достигается путем специального выбора градуировочной функции  $F_{p_{mes}, T_a} p_{mes} / T_a = f(\Delta p_1)$ . Так, даже в рассмотренном нами простейшем случае при использовании "меточного" расходомера величина  $p_{mes}$  меняется, а в случае мыльнопленочного расходомера остается постоянной, тем не менее, градуировочные зависимости на рис. 2 для обоих расходомеров практически совпадают.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Littlewood A.B., Phillips C.S.G., Price D.T. // J. Chem. Soc. 1955. № 5. P. 1480.
- Davankov V.A., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Arutunov Yu.I. // Chromatographia. 1999. V. 49. № 7/8. P. 449.
- Даванков В.А., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1783.
- Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. С. 154.
- Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1677.
- Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю. // Там же. 1998. Т. 72. № 9. С. 1724.
- Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. С. 513.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.723.23:547-32-304.2

РАВНОВЕСИЕ ОБМЕНА В СИСТЕМЕ  
Н-СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИК  
КУ-2 × 8–ФЕНИЛАЛАНИН–ГИСТИДИН

© 2007 г. Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, Н. В. Домарева, Ю. А. Черенкова

Воронежский государственный университет

E-mail: kris\_SL\_TN@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2006 г.

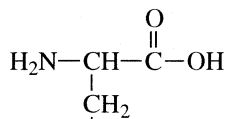
Исследованы равновесные свойства сорбции фенилаланина и гистидина на сульфокатионообменнике КУ-2 × 8 при их совместном присутствии в растворе. Установлено влияние соотношения аминокислот в растворе на их сорбционные характеристики. Определены коэффициенты разделения и распределения аминокислот между фазами сорбента и раствора.

При исследовании закономерностей сорбции биологически активных соединений на полимерных ионообменниках необходимо учитывать взаимовлияние компонентов [1, 2]. Известно, что все ионообменные процессы с участием аминокислот осложняются образованием ассоциатов как в растворе [3, 4], так и в фазе сорбента [5, 6]. В работах [1, 6, 7] показано, что при многокомпонентной сорбции органических соединений наблюдается как конкурентный, так и синергический механизмы процесса. Ранее нами были исследованы закономерности сорбции аминокислот ароматической (фенилаланина) и алифатической (цистеина) – на Н-сульфокатионообменнике КУ-2 × 8 при их совместном присутствии в растворе [8]. В данной работе приведены результаты изучения взаимовлияния фенилаланина и гистидина на равновесные характеристики сорбции на Н-сульфокатионообменнике КУ-2 × 8 из модельных смесей при их различном соотношении в исходном растворе.

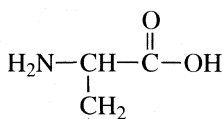
В качестве сорбента выбрали сульфокатионообменник КУ-2 × 8 в Н-форме с диаметром зерен 0.50–0.63 мм с обменной емкостью по иону натрия – 4.75 мг-экв/г. Сорбцию аминокислот проводили из растворов с рН  $4.2 \pm 0.2$ , содержащих индивидуальные аминокислоты, и их смесей при температуре 293 К. Концентрация фенилаланина во внешнем растворе изменялась от 0.8 до 12.5 ммоль/дм<sup>3</sup> при постоянной концентрации гистидина, равной 25 ммоль/дм<sup>3</sup>. В исходном растворе фенилаланин присутствовал в виде катиона (Phe<sup>+</sup>) и цвиттер-иона (Phe<sup>±</sup>), гистидин – в виде катиона (His<sup>+</sup>). Концентрацию аминокислот определяли спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-4А при аналитической длине волны  $\lambda_{\text{Phe}} = 257$  нм и  $\lambda_{\text{His}} = 210$  нм [9]. При изучении равновесных характеристик использовали статический метод уравнивания ионообменника и раствора аминокислоты с последующим анализом равновесных фаз [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали аминокислоты – фенилаланин (Phe) и гистидин (His) фирмы “Reanal”, классификации “ч.д.а.”. Растворимость аминокислот в воде при температуре 298 К составляет 3.00 и 4.30 г на 100 г растворителя соответственно для Phe и His. Структурные формулы аминокислот приведены ниже:



(Phe)



(His)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 приведены изотермы сорбции аминокислот из растворов, содержащих индивидуальные аминокислоты, и смеси фенилаланина и гистидина. В исследуемой многокомпонентной системе наблюдается одновременное поглощение катионообменником Phe и His. При сорбции аминокислот из бинарного раствора резко изменяется распределение компонентов между фазами. Следует отметить, что с увеличением концентрации фенилаланина в растворе наблюдаются рост сорбционной способности катионообменника по отношению к ионам ароматической аминокислоты и понижение ее по отношению к ионам гистидина. Влияние гистидина проявляется в увеличении сорбционной способности ионообменника по отношению к ионам фенилаланина в 1.4 раза по

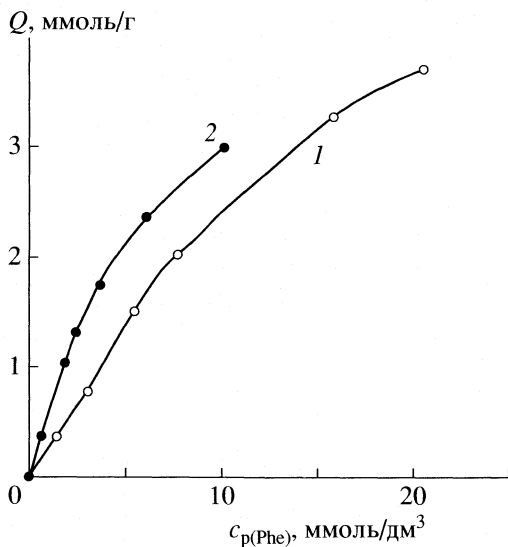


Рис. 1. Изотермы сорбции цвиттер-ионов фенилаланина на сульфокатионообменнике КУ-2 × 8; 1 – Phe, 2 – в присутствии His.

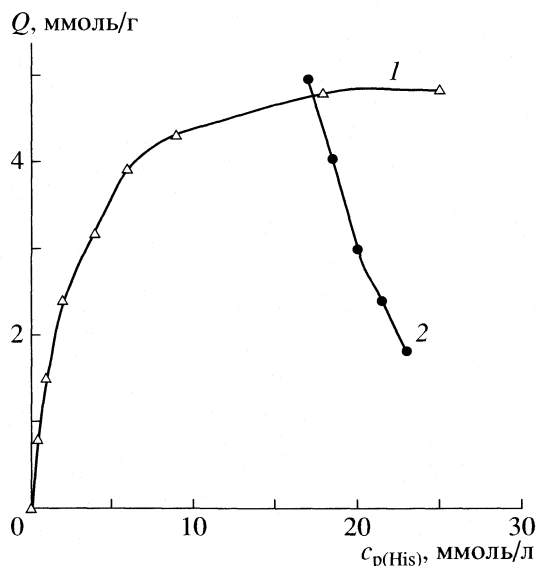


Рис. 2. Изотерма сорбции катионов гистидина на Н-сульфокатионообменнике, 1 – His, 2 – в присутствии Phe.

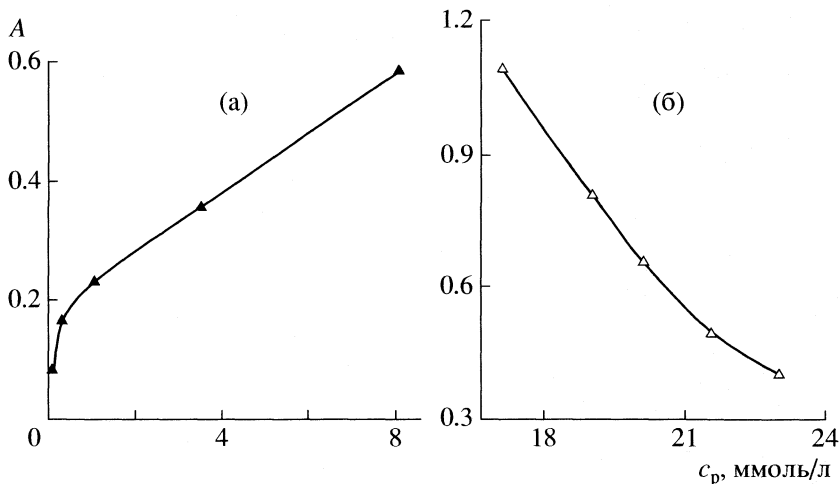


Рис. 3. Зависимость сорбционного параметра от равновесной концентрации аминокислоты в растворе: а – Phe, б – His.

сравнению с сорбцией индивидуальной аминокислоты. Присутствие ароматической аминокислоты в растворе приводит к изменению вида изотермы сорбции гетероциклической аминокислоты и понижает сорбционную способность катионообменника по отношению к гистидину в 1.6 раза по сравнению с сорбцией индивидуальной аминокислоты.

Вычислен параметр использования сорбционной емкости катионообменника по отношению к Phe и His (A), который определен как отношение количества сорбированных в данных условиях ионов аминокислоты к емкости ионообменника по сульфогруппам (рис. 3) [11]. Установлено, что с ростом концентрации ароматической аминокислоты во внешнем растворе значение параметра A для Phe возрастает, а для His – снижается.

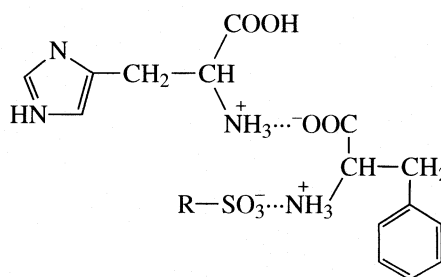
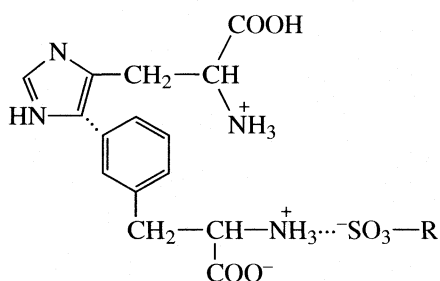
Как следует из рис. 4, с ростом отношения  $c_{His}/c_{Phe}$  количество поглощенной катионообменником ароматической аминокислоты уменьшается, а количество гистидина в фазе ионообменника увеличивается. Отмечается, что сорбционная способность КУ-2 × 8 по отношению к Phe снижается более резко по сравнению с монотонным возрастанием количества поглощенного His.

По мере уменьшения отношения  $c_{His}/c_{Phe}$  коэффициент распределения аминокислот между фазами катионообменника и раствора ( $\tilde{K}_{AK}$ ) снижается для гистидина и повышается для фенилаланина (таблица). Значения коэффициента распределения для ароматической аминокислоты выше, чем для гистидина. Уменьшение избирательности сорбции гистидина с ростом концентрации арома-

тической аминокислоты во внешнем растворе указывает на то, что реализуется взаимодействие гистидина не с функциональными группами ионообменника, а возможно образование ассоциатов фенилаланин – гистидин.

Падение сорбционной емкости и величины  $\tilde{K}_{AK}$  для Phe с уменьшением его концентрации во внешнем растворе (возрастание величины  $c_{His}/c_{Phe}$ ) является результатом понижения эффекта ассоциации ароматической аминокислоты как в исходном растворе, так и в фазе ионообменника. Превышение сорбционной емкости катионообменника по сульфогруппам в 1.2 раза для аминокислот при  $c_{His}/c_{Phe} = 30$ , вероятно, в большей степени определяется образованием ассоциатов фенилаланин – гистидин.

Рассчитан коэффициент разделения аминокислот ( $\alpha_{His/Phe}$ ) (рис. 5). С ростом содержания ароматической аминокислоты в исходном растворе величина коэффициента разделения Phe и His увеличивается.



Следует также учитывать возможность сорбции аминокислот в виде ассоциатов, образующихся во внешнем растворе [3, 15]. Сорбция компонентов из бинарного раствора возможна как за счет электростатического взаи-

модействия аминокислот с функциональной группой ионообменника, так и в виде их ассоциатов. На различных этапах сорбционного процесса соотношение этих вкладов будет изменяться.

$c_{His}/c_{Phe}$	$\tilde{K}_{His}$	$\tilde{K}_{Phe}$	$c_{His}/c_{Phe}$	$\tilde{K}_{His}$	$\tilde{K}_{Phe}$
2	0.20	4.83	16	0.65	1.53
4	0.28	3.50	25	0.67	1.48
8	0.42	2.36	32	0.70	1.43

При сорбции аминокислот из смешанного бинарного раствора можно предположить реализацию следующих вариантов сорбции: конкурентная сорбция компонентов на ограниченном числе сорбционных центров; формирование в фазе ионообменника ассоциатов как индивидуальных аминокислот [12, 13], так и образующихся между Phe и His за счет гидрофобных сил, диполь-дипольного взаимодействия цвиттер-ионных групп и образования Н-связей (механизм, определяемый синергическим эффектом) [6, 7, 14]:

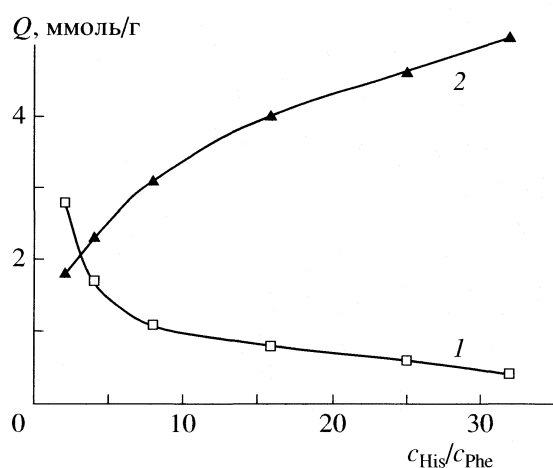


Рис. 4. Зависимости количества сорбционного цвиттер-лита катионообменником КУ-2 × 8 от концентрационного соотношения аминокислот во внешнем растворе: 1 – Phe, 2 – His.

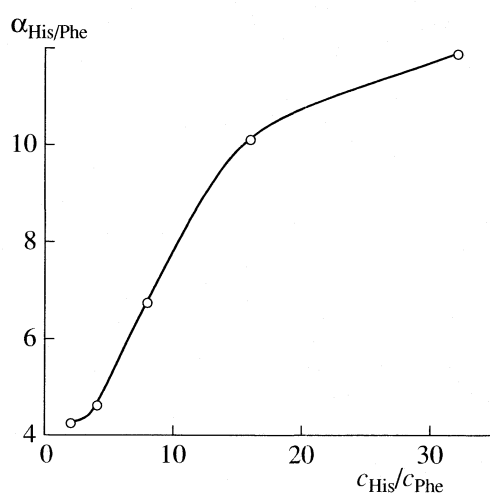


Рис. 5. Коэффициент разделения аминокислот.

Таким образом, эффект изменения избирательности в ходе сорбции аминокислот из бинарных растворов – результат проявления различных типов межмолекулярных взаимодействий в системе. Межфазное распределение фенилаланина и гистидина взаимосвязано и определяется конкуренцией кулоновских, ион-дипольных, диполь-дипольных и гидрофобных взаимодействий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Helfferich F., Klein G.* Multicomponents chromatography. N.Y.: Marcel Dekker, 1970.
2. *Меленевский А.Т., Чижова Е.Б., Папукова К.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1464.
3. *Котова Д.Л., Бейлина Д.С., Крысанова Т.А.* // Там же. 2004. Т. 78. № 3. С. 458.
4. *Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др.* Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 403 с.
5. *Arai T., Norde W.* // *Colloids and Surfaces.* 1990. V. 51. № 1. P. 343.
6. *Демин А.А., Могилевская А.Д., Самсонов Г.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2059.
7. *Katti A.M., Guiochon G.* // *Chromatogr.* 1990. V. 21. P. 499.
8. *Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Рожнова О.И.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1309.
9. *Бернштейн Н.Я., Каминский Ю.А.* Спектрофотометрический анализ в физической химии. Л.: Химия, 1986. 186 с.
10. *Самсонов Г.В., Меленевский А.Т.* Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
11. *Иванов В.А.* Новые возможности разделения веществ на ионитах со слабокислотными группами: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2000. 339 с.
12. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1676.
13. *Iones J.L., Carta G.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V. 35. P. 107.
14. *Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Бейлина Д.С.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1292.
15. *Котова Д.Л., Бейлина Д.С.* // Там же. 2003. Т. 77. № 4. С. 672.

УДК 539.19+547.633.6

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПРОТОНИРОВАНИЕ АНИОНОВ ФЛУОРЕСЦЕИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2007 г. Н. О. Мчедлов-Петросян, В. В. Иванов

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

E-mail: mchedlov@univer.kharkov.ua

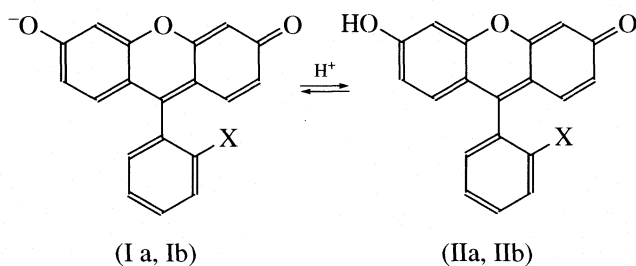
Поступила в редакцию 26.12.2005 г.

Выполнен анализ влияния растворителя на спектры и константы протонирования ( $K_{H,1}$ ) двухзарядного аниона флуоресцеина и его аналога, не содержащего в положении 2' – группы  $\text{COO}^-$  (однозарядного аниона 6-гидрокси-9-фенилфлуорона). Установлено, что сольватохромные эффекты согласуются с результатами квантово-химических расчетов, проведенных в рамках поляризационно-континуальной модели. После оптимизации геометрии методом AM1 расчет спектральных переходов выполнен в рамках приближения CNDO/S. При переходе от воды к неводным средам влияние дополнительного отрицательного заряда на положение полосы поглощения (гипсохромный сдвиг), и на величину  $K_{H,1}$  усиливается, причем характер последнего эффекта согласуется с моделью Бьерума–Кирквуда–Вестхаймера.

Флуоресцеин и другие гидроксиксантены, являясь традиционными объектами исследования в фотофизике и фотохимии [1, 2], находят все более широкое применение в различных областях физической химии и сопредельных наук. В частности, флуоресцеиновые красители используются в сенсорных устройствах [3], в пленках Ленгмюра–Блоджетт [4], в иммуноанализе в составе микрочипов [5], при создании молекулярных маяков [6] и в нанохимии [7, 8]. Поэтому вновь возрос интерес к влиянию растворителя на положение протолитических равновесий флуоресцеина [9] и на спектры поглощения и флуоресценции отдельных ионных форм [9, 10]. Исследуются кислотно-основные свойства флуоресцеина в возбужденном состоянии [11] и колебательные спектры в растворах [12]. Появились также работы, в которых на основании расчетов *ab initio* делаются выводы о преобладании тех или иных таутомеров нейтральной и анионной форм флуоресцеина не только в газовой фазе, но и в растворителях различной полярности [13]. Были измерены и сопоставлены скорости присоединения протона к двум центрам основности двухзарядного аниона флуоресцеина [14].

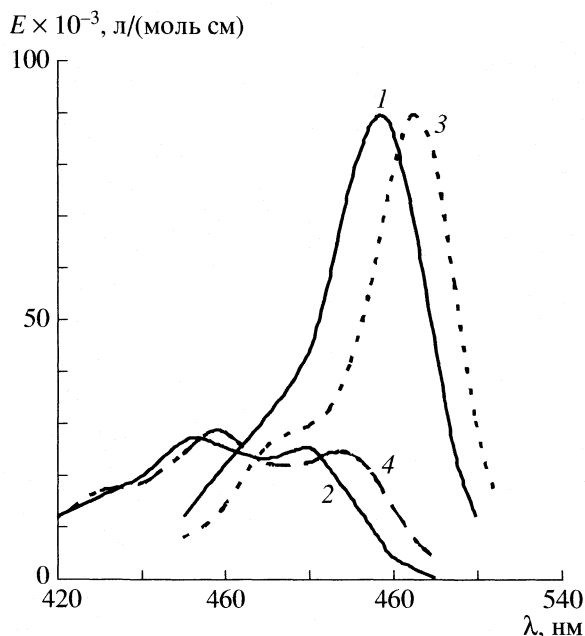
Между тем, все еще остается не выясненным вопрос о характере влияния заряда карбоксилатной группы дианиона  $\text{R}^{2-}$  флуоресцеина (Ia) на протонирование отрицательно заряженной хромофорной системы и на полосу поглощения в ви-

димой области. Приведем одну из мезомерных структур I и II:



X =  $\text{CO}_2^-$  (a) и H (b)

Еще меньше рассматривался вопрос о зависимости указанных эффектов от природы растворителей. Сравнительное исследование дианиона флуоресцеина  $\text{R}^{2-}$  (Ia) и моноаниона 6-гидрокси-9-фенилфлуорона  $\text{R}^-$  (Ib) показало, что различие в положении максимумов как полос поглощения, так и полос испускания двух анионов, как правило, увеличиваются при переходе от воды к органическим растворителям, особенно если последние не являются донорами водородных связей [15]. Имеются работы, посвященные сольватохромии и сольватофлуорохромии дианиона  $\text{R}^{2-}$  (Ia) [16] и моноаниона  $\text{HR}^-$  (IIa) [9] флуоресцеина. В то время как спектры поглощения структур IIa и IIb в видимой области сходны и характер их сравнительно мало зависит от природы растворителя, узкие полосы анионов Ia и Ib различаются гораздо заметнее, причем обычно в одном и том же растворителе  $\lambda_{\text{max}}(\text{Ib}) > \lambda_{\text{max}}(\text{Ia})$ . Аналогичная закономерность наблюдается и для спектров испус-



Спектры поглощения форм флуоресцеина (1, 2) и 6-гидрокси-9-фенилфлуорона (3, 4) в 79–81%-ном водном этаноле: 1 – Ia, 2 – IIa, 3 – Ib, 4 – IIb.

кания [15]. Это различие увеличивается при переходе от воды к неводным растворам. Как известно, учет данного сдвига необходим для правильной интерпретации таутомерных равновесий флуоресцеина и его производных [17].

Настоящая работа посвящена анализу значений  $\lambda_{\max}$  и  $K_{H,1}$  для анионов Ia и Ib в различных растворителях.

Последовательное протонирование дианиона флуоресцеина Ia, приводящее к образованию катиона ( $R^{2-} \rightarrow HR^- \rightarrow H_2R \rightarrow H_3R^+$ ), описывается ступенчатыми константами  $K_{H,1}$ ,  $K_{H,2}$  и  $K_{H,3}$ . Здесь мы не затрагиваем всей сложной детальной схемы протолитического равновесия, учитывающей существование различных таутомеров [17], ограничиваясь лишь значениями  $K_{H,1}$ . Дополнительно к имеющемуся массиву данных, константы диссоциации были определены в водно-этанольной смеси с 79.4 мас. % спирта. Присоединение второго протона приводит к возникновению в растворах равновесной смеси трех таутомеров с брутто-формулой  $H_2R$  (хиноидного, цвиттер-ионного и лактонного), доли которых зависят от природы растворителя [17, 18]. Но для анализа значений  $K_{H,1}$  этот вид таутомерии роли не играет. Значения  $K_H$  в различных растворителях выражены в шкалах  $ra_{H^+}^*$ ; в качестве стандартного состояния выбирается гипотетический раствор с  $a_{H^+}^* = 1$  моль/л и со свойствами бесконечно разбавленного раствора [17–19].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препараты красителей, описанные ранее [17–23]. Спектры поглощения измеряли с помощью прибора СФ-46. Константы протонирования Ia определяли спектрофотометрически при 293 К в водном этаноле с содержанием спирта 79.4 мас. % (относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 33.6$ ), по описанной ранее процедуре [18–21]; ионная сила 0.002 моль/л, число рабочих растворов 23. Значения  $ra_{H^+}^*$  буферных растворов рассчитывали с использованием термодинамических значений  $\lg K_H$  анионов: 5.00 (гидросалицилат), 6.76 (бензоат), 9.44 (5,5-диэтилбарбитурат); коэффициенты активности ионов рассчитывали по Дебаю–Хюккелю. Термодинамические значения:  $\lg K_{H,1} = 8.26 \pm 0.18$ ;  $\lg K_{H,2} = 7.81 \pm 0.11$ ;  $\lg K_{H,3} = 0.95 \pm 0.10$  (последнее определяли в растворах кислоты  $HClO_4$ , которую считали диссоциированной нацело). Термодинамическое значение  $\lg K_{H,1}$  для соединения Ib при данном содержании этанола (7.36) оценивали пересчетом значения 7.39, полученного ранее в 80.65%-ном водном этаноле при 298 К [23]. Спектры анионов I измеряли в растворах NaOH (0.002–0.01 моль/л), коэффициенты молярного поглощения  $E$  форм II рассчитывали из равновесных данных совместно с  $\lg K_H$  [17–21] (рисунок). Малые вариации состава водно-этанольной смеси (в пределах 1–2%) не отражаются на спектрах поглощения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Множество работ посвящено квантово-химическому исследованию флуоресцеина и его структурно-химических аналогов. В настоящей работе мы отметим лишь наиболее интересные, на наш взгляд. В них, в частности, подчеркивается важнейшая структурная особенность этих красителей – неплоская структура молекул и, как следствие, отсутствие сопряжения между о-карбоксофенильным и ксантеновым фрагментами. Так, в работе [24] при проведении полуэмпирического  $\pi$ -электронного расчета (метод Попла–Паризера–Парра, ППП) для молекул флуоресцеина и эозина величина диэдрального угла предполагалась равной  $\theta = 73^\circ$ . Такой вывод был сделан на основе грубого рассмотрения эмпирических данных о ван-дер-ваальсовых радиусах атомов. Расчет двухцентровых остовных (резонансных) интегралов по формуле Вольфберга–Гельмгольца корректировали соответствующим фактором ( $\cos\theta$ ), позволяющим существенно изолировать указанные фрагменты молекул. Дальнейший расчет возбужденных состояний и соответствующих переходных свойств (энергии возбуждения, соотношение интенсивностей для различных переходов,

**Таблица 1.** Рассчитанные и экспериментальные (в скобках) значения максимумов полос поглощения ( $\lambda_{\max}$ , нм) дианиона флуоресцеина  $R^{2-}$  (Ia) и моноаниона 6-гидрокси-9-фенилфлуорона  $R^{-}$  (Ib)

Растворитель	$\epsilon$	$\epsilon_{\infty}$	$\lambda_{\max}$ (Ia)	$\lambda_{\max}$ (Ib)
H <sub>2</sub> O	78.39	1.776	485 (490)	486 (491)
Метанол	32.70	1.760	489 (496)	509 (503)
Этанол	24.55	1.848	485 (499)	510 (508)
N,N-Диметилформамид	36.71	2.030	496 (519)	520 (526)

поляризация перехода) продемонстрировал удовлетворительное согласие с экспериментальными данными на качественном уровне. Столь же успешно было применение метода ППП для описания спектра 6-гидроксифлуорона – базисной модельной системы для ксантеновых красителей [25]. Осознание важности  $\sigma$ -электронной части в описании спектральных свойств ксантеновых красителей привело к применению всевалентных квантово-химических методов.

В работе [26] использовался метод ППДП (CNDO). Расчеты показали в целом удовлетворительное описание спектра различных форм. В этой же работе подчеркивается, что все ионные и молекулярные формы находятся в равновесии друг с другом, и приложение результатов расчета к интерпретации спектральных данных требует тонкого учета влияния растворителя, в частности pH среды и специфических взаимодействий (водородная связь с растворителем). Весьма интересны исследования влияния эффектов замещения на спектральные проявления. Так, методом ППДП со спектроскопической параметризацией исследовано влияние природы гетероатома и фенильного заместителя на электронные характеристики дианионных форм некоторых ксантеновых красителей [27]. При этом плоскость карбоксиарильного фрагмента полагалась повернутой на 90° относительно плоскости ксантенового фрагмента. Эффекты, связанные с линейным и угловым аннелированием, рассматривались с применением полуэмпирических методик AM1 и ЧПДП [28]. Продемонстрирован, в частности, существенный батохромный сдвиг поглощения и флуоресценции при некоторых способах аннелирования. Сольватационные эффекты учитывались в рамках континуального подхода, а также прямым супермолекулярным расчетом (краситель в окружении пяти молекул воды) [28]. Интересные данные о геометрии моно- и двухзарядной формы флуоресцеина получены с использованием неэмпирического варианта метода Хартри-Фока в базисе 6-31++G\* [12]. Установлено, что упоминавшийся ранее диэдральный угол для однозарядной формы IIa существенно меньше (70°), чем для двухзарядной Ia (90°). Сходный результат (71 и 90°) был получен позднее с использованием модели V3PW91/6-311G\*\* [29].

Таким образом, в итоге многолетних квантово-химических исследований спектральных свойств ксантеновых красителей сложилось два направления. Первое – концентрируется на структурно-химических и геометрических аспектах молекул в вакууме и их влиянии на спектральные свойства, второе – представляет собой попытку увязать многообразие ионно-молекулярных форм красителей в растворе с соответствующими спектральными проявлениями. В связи с последней задачей (наименее разработанной на сегодняшний день) особую важность приобретает исследование влияния растворителя на спектральные свойства красителей (в особенности, на спектральные сдвиги). Один из подходов, позволяющих выделить неспецифические эффекты, – так называемая поляризационно-континуальная модель (*Polarizable Continuum Model*, PCM).

На сегодняшний день известно множество подходов к описанию сольватационных эффектов в рамках PCM. В настоящей работе мы использовали один из вариантов учета влияния среды по Кирквуду, описанный ранее [30]. При этом рассматривалась сферически симметричная полость, погруженная в диэлектрическую среду, которая описывается соответствующей диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ .

Для исследуемого иона предварительно при помощи метода AM1 оптимизировалась геометрия. В частности, расчет торсионного угла между фенильным и ксантеновым фрагментами в методе AM 1 для структур Ia и Ib привел к значениям соответственно 93 и 89°. Это обстоятельство свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь значимого сопряжения между указанными фрагментами. Вычисленные декартовы координаты затем сдвигались так, чтобы центр координат был совмещен с центром тяжести атомных зарядов. При вычислении радиуса полости использовались данные о ван-дер-ваальсовых радиусах атомов [31]. Расчет собственно спектральных переходов был проведен нами в рамках приближения CNDO/S. Двухцентровые интегралы вычислялись по известной формуле Матага–Нишимото. Результаты расчета приведены в табл. 1; качественно они согласуются с экспериментальными данными о сольватохромии форм Ia и Ib [15, 16]. Как видно, в целом метод неплохо описывает характер спек-

**Таблица 2.** Значения  $\lg K_{H,1}$  и  $\Delta \lg K_{H,1}$  флуоресцеина (Ia) и 6-гидрокси-9-фенилфлуорона (Ib) в различных растворителях, а также значения  $\delta \lg K_{H,1}$  ( $T = 293\text{--}298$  К; в круглых скобках – содержание органического компонента в водно-органической смеси, мас. %)

Растворитель	$\epsilon$	Ia		Ib		$\delta \lg K_{H,1}$
		$\lg K_{H,1}$	$\Delta \lg K_{H,1}$	$\lg K_{H,1}$	$\Delta \lg K_{H,1}$	
Вода [18, 22]	78.4	6.80	0	6.28	0	0.52
Этанол (15.7) [22]	71.2	7.02	0.22	6.34	0.06	0.68
Этанол (51) [22]	50	7.68	0.88	6.80	0.52	0.88
Этанол (79.4)	33.6	8.26	1.46	7.36	1.08	0.90
Этанол (91) [22, 23]	28.5	9.41	2.61	7.85	1.57	1.56
Метанол [19]	32.7	11.50	4.70	10.25	3.9	1.25
Этанол [21]	24.55	12.59	5.8	10.35	4.1	2.24
ДМСО (91.3) [18, 22]	56	8.98	2.2	8.01	1.7	0.97
Ацетон (90) [22]	24	11.20	4.40	10.26	4.0	0.94
1,4-диоксан (64) [22]	24	9.53	2.7	8.13	1.8	1.40

тральных сдвигов при переходе от воды к растворителям с более низкими значениями  $\epsilon$ .

Таким образом, впервые на основании квантово-химических расчетов обоснован факт красного смещения полосы аниона Ib по отношению к полосе дианиона Ia, а также уменьшение этого смещения по мере перехода от органических растворителей к воде. Тот факт, что экспериментальные эффекты оказываются меньше предсказанных, следует объяснить влиянием специфической сольватации, не учитываемой в наших расчетах.

При варьировании доли этанола в смеси с водой от 16 до 91 мас. % значение  $\delta \lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{Ib}) - \lambda_{\max}(\text{Ia})$  монотонно увеличивается от 5 до 9 нм. Разность значений  $\lg K_{H,1}$  анионов Ia и Ib, обозначаемая нами как  $\delta \lg K_{H,1}$ , также растет при переходе от воды к неводным растворителям (табл. 2). Отличие термодинамического значения  $\lg K_{H,1}$  в данном растворителе от значения в воде выражается через коэффициенты активности переноса  $\gamma_{tr}$  протона, а также форм HA и A (заряды не указаны) из воды в данный растворитель:

$$\begin{aligned} \Delta \lg K_{H,1} &= \lg K_{H,1} - \lg K_{H,1}(\text{в воде}) = \\ &= \lg \gamma_{tr}^s(\text{H}^+) + \lg \left[ \frac{\gamma_{tr}^s(\text{A})}{\gamma_{tr}^s(\text{HA})} \right]. \end{aligned}$$

Для разделения  $\Delta \lg K_{H,1}$  на составляющие необходимы внутермодинамические допущения относительно значений  $\gamma_{tr}$  отдельных ионов. В отличие от  $\Delta \lg K_{H,1}$ , значение  $\delta \lg K_{H,1}$  не зависит от  $\lg \gamma_{tr}^s(\text{H}^+)$ . В табл. 2 представлены некоторые типичные результаты; подобных данных имеется гораздо больше [17–22]. При переходе от воды к водно-органическим и безводным растворителям

величина  $\delta \lg K_{H,1}$  растет. Простейшим объяснением эффекта является снижение эффективного значения относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{эф}$ ), усиливающее влияние отрицательного заряда иона  $\text{R}^{2-}$ , в соответствии с моделью Бьеррума–Кирквуда–Вестхаймера [20, 21, 32]:

$$\begin{aligned} \delta \lg K_{H,1} &= \\ &= \frac{e^2 N_A}{2.302 RT \times 4\pi \times 8.854 \times 10^{-2}} \times \frac{1}{\epsilon_{эф} r} = \frac{24.3}{\epsilon_{эф} r}, \end{aligned}$$

где  $\delta \lg K_{H,1}$  – разность между значениями  $\lg K_{H,1}$  двух кислот – содержащих и не содержащих дополнительную отрицательно заряженную группу,  $r$  – расстояние между заряженной и диссоциирующей группой (в нм);  $T = 298.15$  К. В рассматриваемом случае часть силовых линий электрического поля заряда группы  $\text{COO}^-$ , бесспорно, проходит через растворитель, и снижение макроскопического значения  $\epsilon$  влечет за собой также и снижение  $\epsilon_{эф}$ , а следовательно, и увеличение  $\delta \lg K_{H,1}$ . Это и наблюдается в эксперименте.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
2. Нурмухаматов Р.Н., Кунавин Н.И., Хачатурова Г.Т. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 3. С. 517.
3. Choi M.F., Hawkins P. // Sensors and Actuators. B. 1997. V. 38–39. P. 390.
4. Алексеева В.И., Ибраев Н.Х., Лукьянец Е.А. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2226.
5. Yakovleva J., Davidsson R., Lobanova A. et al. // Anal. Chem. 2002. V. 74. P. 2994.

6. Zhang P., Beck T., Tan W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. № 2. P. 402.
7. Jing B., Zhang D., Zhu D. // *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. P. 8559.
8. Montalti M., Prodi L., Zaccheroni N. et al. // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 7. P. 2989.
9. Klonis N, Sawyer W.H. // *Photochem. Photobiol.* 2000. Vol. 72. No. 2. P. 179.
10. Kubista M., Ismail I.H., Forootan A., Sjoegreen B. // *J. Fluoresc.* 2004. V. 14. № 2. P. 139.
11. Alvarez-Rez J.M., Ballesteros L., Talavera E., Yguera-bide J. // *J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 105. P. 6320.
12. Wang L., Roitberg A., Meuse C., Gaigalas A.K. // *Spectrochim. Acta. Pt A.* 2001. V. 57. P. 1781.
13. Jang Y.H., Hwang S., Chung D.S. // *Chem. Lett.* 2001. P. 1316.
14. Mezer A., Friedman R., Noivirt O. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. № 22. P. 11379.
15. Martin M.M. // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 35. № 1. P. 105.
16. Choi M.F., Hawkins P. // *Spectroscopy Letters.* 1994. V. 27. P. 1049.
17. Mchedlov-Petrossyan N.O., Kukhtik V.I., Bezugliy V.D. // *J. Phys. Org. Chem.* 2003. V. 16. P. 380.
18. Mchedlov-Petrossyan N.O., Salinas Mayorga R. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. V. 88. № 20. P. 3025.
19. Мчедлов-Петросян Н.О., Васецкая Л.В. // *Журн. общ. химии.* 1989. Т. 59. Вып. 3. С. 691.
20. Мчедлов-Петросян Н.О. // Там же. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 288.
21. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд-во ХНУ, 2004. 326 с.
22. Мчедлов-Петросян Н.О. // *Вестн. Харьк. нац. ун-та.* 2004. № 626. Химия. Вып. 11 (34). С. 221.
23. Мчедлов-Петросян Н.О. // *Докл. АН СССР.* 1987. Т. 293. Вып. 5. С. 1178.
24. Hirano K. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1983. V. 56. № 3. P. 850.
25. Shen T. // *Dyes and Pigments.* 1987. V. 8. P. 375.
26. Маслов В.Г., Тураева З.Н., Шахвердов Т.А. // *Журн. аналит. химии.* 1986. Т. 41. № 4. С. 622.
27. Апостолова Е.С., Ельцов А.В. // *Журн. общ. химии.* 1990. Т. 60. Вып. 11. С. 2606.
28. Fabian W.M.F., Schuppler S., Wolfbeis O.S. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1996. V. 2. P. 853.
29. Tamulis A., Tamulienė J., Balevicius M.L. et al. // *Structural Chem.* 2003. V. 14. P. 643.
30. Лузанов А.В., Иванов В.В. // *Укр. физ. журн.* 1997. Т. 42. № 10. С. 1187.
31. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1987. 828 с.
32. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 325 с.

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА  
АТОМА ВОДОРОДА В МОЛЕКУЛЯРНОМ КРИСТАЛЛЕ

© 2007 г. М. В. Базилевский\*, \*\*, В. А. Тихомиров\*\*

\*Российская академия наук, Центр фотохимии, Москва

E-mail: basil@photonics.ru

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

Поступила в редакцию 20.01.2006 г.

Выполнен расчет константы скорости туннельной бимолекулярной реакции переноса атома водорода в конденсированной фазе. Для системы флуорен + акридин ( $T_1$ ) в молекулярном кристалле флуорена вычислены двухмерные туннельные амплитуды перехода (численным решением уравнения Шредингера) и проведен полный расчет кинетики реакции в рамках “золотого правила Ферми” при квантовании уровней энергии реагентов и продуктов реакции и с явным учетом фононного спектра кристалла. Сечения поверхности потенциальной энергии, в которой учтено взаимодействие химической подсистемы с кристаллическим окружением, вычислены описанным ранее методом. Показано, что экспериментально наблюдаемую кинетику удается удовлетворительно воспроизвести в температурном интервале  $30\text{ K} < T < 300\text{ K}$  за счет вариации параметров фононного спектра кристалла флуорена в пределах 20% по отношению к результатам их независимого расчета. Предложена интерпретация низкотемпературной кинетики, которая отличается от данной ранее на основе асимптотической оценки. Обсуждены принципиальные проблемы, возникающие при применении “золотого правила Ферми” к реакциям переноса атома водорода при низкой температуре.

По теории реакций переноса атома Н имеется обширная литература, обсуждаемая в монографиях и обзорах [1–4]. Согласно общепринятой модели, в реакционной системе  $A \cdots H \cdots B$  (где А и В – тяжелые молекулярные фрагменты и Н – переходящий атом водорода) рассматривают реакционные ( $s$ ) и промотирующие ( $R$ ) координаты. Реакционные моды характеризуют положение атома Н, причем конфигурация системы не обязательно линейна, в нелинейном случае имеется несколько реакционных координат  $s$ . В качестве промотирующей координаты  $R$  принимают расстояние между фрагментами А и В. Эта координата рассматривается как комбинация нормальных мод всей системы, включая фононные колебания кристалла. По определению промотирующая координата не изменяется в ходе реакции. В сложных химических системах помимо перестройки координат атома Н (моды  $s$ ) необходимо учитывать изменения некоторых внутримолекулярных координат.

Детальный механизм и кинетику процесса мы исследуем на примере конкретной фотохимической реакции  $\text{FluH} + \text{Ac} \rightarrow \text{Flu} + \text{AcH}$ , где FluH и Ac – молекулы флуорена (выделен переходящий атом Н) и акридина, а радикалы Flu (без атома Н) и AcH – продукты реакции. Реакционный центр показан на рис. 1. Промотирующей координатой является расстояние между атомами С и N. Реакция происходит в молекулярном кристалле флуорена в присутствии примеси акридина, возбуж-

денного в низшее триплетное состояние. Кинетика тщательно исследована экспериментально в широком интервале температур (20–300 К) и давлений (от атмосферного до 30 кбар) [5–7]. Опубликован ряд работ по теоретической интерпретации этих результатов [8–11].

Стандартная формулировка теории основана на применении “золотого правила Ферми” для вероятности туннельного перехода в единицу времени:

$$P_{12} = \frac{|A_{12}|^2}{\hbar} \delta(E_2 - E_1). \quad (1)$$

Здесь  $A_{12}$  – амплитуда квантового перехода между начальным и конечным (индексы 1 и 2) состояниями системы с энергиями  $E_1$  и  $E_2$ . Согласно рассматриваемой модели,  $A_{12}$  и  $P_{12}$  – функции координаты  $R$ . Принимается параметризация

$$A_{12}(R) = A_0 \exp[-\mu(R - R_0) - \nu(R - R_0)^2], \quad (2)$$

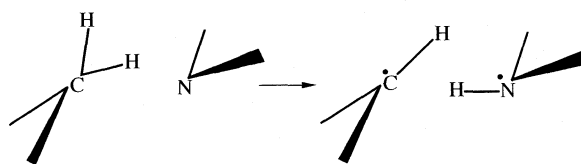


Рис. 1. Схема реакционного центра.

где  $R_0$  – равновесное значение  $R$ . Координата  $R - R_0$  разлагается по нормальным модам системы  $Q_n$  с частотами  $\omega_n$  и массами  $m_n$ :

$$R - R_0 = \sum_n c_n Q_n. \quad (3)$$

Среди  $Q_n$  имеются как внутри-, так и межмолекулярные колебания. Моды  $Q_n$  не изменяются в ходе реакции, так что эффект “реорганизации среды” исключен. Это соответствует определению  $R$  как “промотирующей координаты”. Модель (1)–(3) была разработана Трахтенбергом и его соавторами [1, 12]. С другой стороны, как уже упоминалось, необходимо учитывать изменения некоторых внутримолекулярных координат (они указаны ниже), перестраивающихся в ходе реакции. Мы моделировали их как одну эффективную квантовую моду, изменение которой учитывалось при расчете амплитуды перехода (2).

В методическом отношении наши расчеты значительно отличаются от серии исследований той же системы, выполненных Трахтенбергом с соавторами [9–11]. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) явно учитывает влияние кристаллического окружения на реакционную подсистему. Многомерные туннельные амплитуды найдены численным квантово-механическим методом [13] с учетом квантования уровней энергии в яме продуктов. Константа скорости реакции вычислена по единой методике во всем интервале температур. Эта методика явно учитывает квантование уровней энергии продуктов и обмен энергией между реакционными и промотирующими координатами, включая как локальные моды, так и моды фононного спектра. Последние найдены и описаны в специальном расчете [14].

### КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Для модели перехода, заданной формулами (1)–(3), выражение для константы скорости  $k$  известно [1, 12]. Запишем его в виде:

$$k = \left(\frac{A_0}{\hbar}\right)^2 \exp\left(-\frac{\omega_R}{2\omega_T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[-i\omega_R t + \Phi(t)], \quad (4)$$

где

$$\Phi(t) = \frac{1}{2} \hbar \mu^2 \sum_n \frac{c_n^2}{m_n \omega_n} \left[ \text{cth} \frac{\omega_n}{2\omega_T} + \frac{\cos \omega_n t}{\text{sh}(\omega_n/2\omega_T)} \right]. \quad (5)$$

Здесь введены сокращенные обозначения

$$\omega_T = k_B T / \hbar, \quad \omega_R = (E_2 - E_1) / \hbar. \quad (6)$$

Мы будем называть  $\omega_T$  термической частотой, а  $\omega_R$  – расстройкой резонанса. В формуле (4) контур интегрирования по времени  $t$  смещен в комплексную плоскость [1, 15]:  $t \rightarrow t + i/2\omega_T$ . Выра-

жение (5) получено в предположении, что  $v = 0$  в уравнении (2); обобщение на случай  $v \neq 0$  рассмотрено ниже.

Непрерывный спектр частот среды учитывается введением функции спектральной плотности [16]:

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_n \frac{c_n^2}{m_n \omega_n} \delta(\omega - \omega_n), \quad (7)$$

$$\omega \geq 0; \quad \omega_n \geq 0.$$

Нас интересует случай, включающий помимо непрерывного спектра локальную моду  $Q_L$  с амплитудой  $c_L$ , частотой  $\omega_L$  и массой  $m_L$ , тогда

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{c_L^2}{m_L \omega_L} \delta(\omega - \omega_L) + \frac{c_L^2}{m_L} J_{\text{cont}}(\omega). \quad (8)$$

Здесь введена трансляционная координата  $Q_L$  с амплитудой  $c_L$  и массой  $m_L$ . Она разлагается по непрерывному фононному спектру. Используем стандартную параметризацию [16]:

$$J_{\text{cont}}(\omega) = J_0 (\omega/\omega_c)^s \exp(-\omega/\omega_c), \quad (9)$$

$$J_0 = \pi/2 \omega_c^2 (s+1)!$$

с параметрами  $J_0$  (интенсивность взаимодействия),  $\omega_c$  (обрезающая частота) и показателем степени  $s$ . В рассматриваемом случае (фононный спектр трехмерного кристалла)  $s = 3$  [16]. Выражение (5) приводится к виду:

$$\Phi(t) = \frac{1}{2} \hbar \mu^2 \frac{c_L^2}{m_L \omega_L} \left( \text{cth} \frac{\omega_L}{2\omega_T} + \frac{\cos \omega_L t}{\text{sh}(\omega_L/2\omega_T)} \right) + \Phi_{\text{cont}}(t). \quad (10)$$

Вклад непрерывного спектра равен

$$\Phi_{\text{cont}}(t) = \frac{c_L^2}{m_L} J_0 \frac{\hbar \mu^2}{\pi} [F_1 + F_2(t)], \quad (11)$$

где

$$F_1 = \int_0^{\infty} d\omega \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^s \exp\left(-\frac{\omega}{\omega_c}\right) \text{cth} \frac{\omega}{2\omega_T}, \quad (12)$$

$$F_2 = \int_0^{\infty} d\omega \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^s \exp\left(-\frac{\omega}{\omega_c}\right) \frac{\cos \omega t}{\text{sh}(\omega/2\omega_T)}.$$

Выражение (10) порождает множитель  $\exp\left(z_L \frac{\cos \omega_L t}{\text{sh}(\omega_L/2\omega_T)}\right)$  в константе скорости (4). Его следует разложить по модифицированным функциям Бесселя  $I_k\left(\frac{z_L}{\text{sh}(\omega_L/2\omega_T)}\right)$  [1], причем

$$z_L = (\mu^2/2)l_0^2, \quad l_0 = (c_L^2 \hbar / m_L \omega_L)^{1/2}, \quad (13)$$

где  $l_0$  – эффективная амплитуда нулевого колебания локальной моды. В результате получаем окончательное выражение для константы скорости:

$$k = \left(\frac{A_0}{\hbar}\right)^2 \exp\left(-\frac{\omega_R}{2\omega_T}\right) \exp\left(z_L \operatorname{cth}\frac{\omega_L}{2\omega_T}\right) \times \\ \times \sum_{k=-\infty}^{\infty} I_k\left(\frac{z_L}{\operatorname{sh}(\omega_L/2\omega_T)}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[-it(\omega_R - k\omega_L)] \times (14) \\ \times \exp\left\{\frac{c_i^2 \hbar \mu^2}{m_i \pi} J_0[F_1 + F_2(t)]\right\}.$$

### РЕГУЛЯРИЗАЦИЯ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ

В предыдущих теоретических исследованиях кинетики реакции  $\text{FluH} + \text{Ac}$  [7–11] использовалось упрощенное выражение для константы скорости  $k$ . Оно может быть получено из (14), если игнорировать влияние непрерывного спектра, полагая, что  $\sum_k(\dots)$  не зависит от температуры.

При этом удастся описать области температур  $\omega_L/\omega_T \geq 1$ , где  $\ln k$  является почти линейной функцией  $T$ , а задача абсолютного расчета  $k$  не ставится. В последнем расчете из этой серии [11] непрерывный спектр учитывался в области низких температур путем асимптотической оценки.

В настоящей работе предпринята попытка явно учесть роль непрерывного спектра во всей температурной области. При этом выясняется, что при низкой температуре подход, основанный на канонической формулировке “золотого правила”, не может быть использован. Формула (14) является удовлетворительным приближением при следующем условии на термическую частоту  $\omega_T$ :

$$\hbar \omega_c / k_B T = \omega_c / \omega_T \ll 1, \quad (15)$$

где  $\omega_c$  – обрезающая частота фононного спектра. Другими словами, фононные моды должны быть классическими. Формула (14) с модификациями, указанными ниже, будет использована для вычисления константы скорости, отсчитанной от ее низкотемпературного предела. Для температур, лежащих ниже границы, определяемой неравенством (15), такой расчет является эмпирической экстраполяцией.

Дефект формулы (14) выявляется при интегрировании множителя, содержащего функцию  $F_2(t)$ . Если  $s \geq 1$ , то можно показать (приложение А), что  $F_2(t)$  (уравнение (12)) при  $|t| \rightarrow \infty$  обращается в нуль; в этом пределе

$$\exp\left[\frac{c_i^2 \hbar \mu^2}{m_i \pi} J_0 F_2(t)\right] = 1.$$

Таким образом, при  $s \geq 1$  интеграл по  $t$  в (14) не существует. В (14) можно выделить регулярную и нерегулярную части следующим образом. Введем функцию

$$g(t) = \exp\left[\frac{c_i^2 \hbar \mu^2}{m_i \pi} J_0 F_2(t)\right] - 1. \quad (16)$$

Тогда интеграл по  $t$  можно записать как сумму регулярной части

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[-it(\omega_R - k\omega_L)] g(t) \quad (17)$$

и нерегулярной части

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[-it(\omega_R - k\omega_L)]. \quad (18)$$

В выражении для константы скорости нерегулярная часть (18) порождает неконтролируемые флуктуации. Можно надеяться, что они пренебрежимо малы, если  $g(t=0) \gg 1$ , поскольку функция  $g(t)$  представляет собой симметричный пик с максимумом в центре  $t=0$ , затухающий на бесконечных пределах. Как показано в приложении А, это условие обеспечивается неравенством (15).

Интерпретируя проблему на физическом уровне, укажем, что при понижении температуры она возникает в связи с возрастающим вкладом низкочастотных мод непрерывного спектра в результирующую кинетику. Эволюция этих мод в итоге становится лимитирующей кинетической стадией и разрушает исходную неадиабатическую модель туннельного перехода. В таких условиях вероятности перехода (1) оказываются плохо определенными величинами, кинетика становится неэкспоненциальной, и формулировка модели, основанной на “золотом правиле Ферми”, требует модификации.

### ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ СХЕМА

Формула (14) записана для единственного квантового перехода  $1 \rightarrow 2$  между состояниями 1 и 2. В практике расчетов многомерных систем приходится рассматривать серии переходов  $i \rightarrow f$  между состояниями  $i$  и  $f$ . Эти переходы соответствуют приближенным ферми-резонансам с расстройкой  $\omega_R = \omega_{if}$ , модуль которой по порядку величины не превышает нескольких значений локальной частоты (т.е. в формуле (14) в показателе экспоненты  $itk\omega_L$  целое число  $k$  не превышает нескольких единиц). Таким образом, мы должны рассмотреть серии констант  $k_{if}$ , пометив индексом  $if$  парамет-

ры этих констант. Соответствующее изменение обозначений поясняется схемой:

$$\begin{aligned} \omega_R &\longrightarrow \omega_{if}, \\ A_0 &\longrightarrow A_{if}, \\ \mu &\longrightarrow \mu_{if}, \\ v &\longrightarrow v_{if}, \\ g(t) &\longrightarrow g_{if}(t). \end{aligned} \quad (19)$$

Полная константа скорости равна

$$k = \sum_{if} k_{if}. \quad (20)$$

Вычисление констант  $k_{if}$  основано на формуле (14) с двумя уточнениями:

(а) вводится регуляризация по схеме (16)–(19);

(б) используется полная параметризация амплитуды перехода (2), учитывающая квадратичный член в экспоненте ( $v \neq 0$ ).

Соответствующие формулы выведены в Приложении Б. С их учетом константы индивидуальных квантовых переходов равны:

$$\begin{aligned} k_{if} &= \left( \frac{A_{if}}{\hbar} \right)^2 \exp\left( -\frac{\omega_{if}}{2\omega_T} \right) \left( \text{th} \frac{\omega_L}{2\omega_T} + l_0^2 v_{if} \right)^{-1} \times \\ &\times \left( \text{cth} \frac{\omega_L}{2\omega_T} + l_0^2 v_{if} \right)^{-1} \exp\left\{ \frac{\mu_{if}^2 l_0^2}{2} \text{ch} \frac{\omega_L}{2\omega_T} / \left[ \text{sh} \frac{\omega_L}{2\omega_T} + \right. \right. \\ &\left. \left. + l_0^2 v_{if} \left( \text{ch} \frac{\omega_L}{2\omega_T} + 1 \right) \right] \right\} \times \\ &\times \exp\left( \frac{c_l^2 \hbar \mu_{if}^2}{m_l \pi} J_0 F_1 \right) \sum_{k=-\infty}^{\infty} I_k(\eta_{if}) \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[-i(\omega_{if} - k\omega_L)t] g_{if}(t), \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$g_{if}(t) = \exp\left[ \frac{c_l^2 \hbar \mu_{if}^2}{m_l \pi} J_0 F_2(t) \right] - 1. \quad (22)$$

Амплитуда нулевого колебания  $l_0$  здесь определена согласно (13), т.е. включает в себя коэффициент  $c_L$ . Аргументы функции Бесселя равны

$$\eta_{if} = \frac{1}{2} \mu_{if}^2 l_0^2 \left[ \text{sh} \frac{\omega_L}{2\omega_T} + l_0^2 v_{if} \left( \text{ch} \frac{\omega_L}{2\omega_T} + 1 \right) \right]. \quad (23)$$

Результат (14) (регуляризованный) восстанавливается при  $v_{if} = 0$ . Наконец, величины  $F_1$  и  $F_2(t)$

(формулы (12)) выражаются через пси-функции  $\Psi^{(3)}$  (пентагамма функции [17]) следующим образом:

$$\begin{aligned} F_1 &= 2\omega_c \gamma^4 [\Psi^{(3)}(\gamma) - 3/\gamma^4], \\ F_2(t) &= \omega_c \gamma^4 [\Psi^{(3)}\{\gamma(1 + i\omega_c t) + 1/2\} + \\ &+ \Psi^{(3)}\{\gamma(1 - i\omega_c t) + 1/2\}], \\ \gamma &= \omega_T/\omega_c \end{aligned} \quad (24)$$

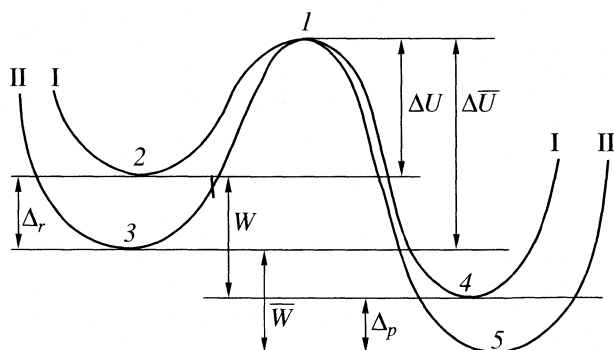
и вычисляются по стандартной программе. При этом, как следует для трехмерных кристаллических структур [16], мы полагаем  $s = 3$ .

Соотношение (22) исключает нерегулярный вклад (18) в константу скорости (21). В низкотемпературном ( $T \rightarrow 0$ ) пределе  $F_2(t) = 0$  и  $g_{if}(t) = 0$ , что следует из формулы (24). Поэтому величину (21), которая здесь и далее обозначена как  $k_{if}$ , более правильно было бы интерпретировать как  $k_{if}(T) - k_{if}(T = 0)$ . Это замечание становится существенным при очень низкой температуре.

### АМПЛИТУДЫ ПЕРЕХОДА

ППЭ для реакционной пары FluH + Ac рассчитывались с учетом кристаллического окружения [18] для заданного набора координат  $R$ . В окружающем кластере учитывались неполные четыре координационные оболочки (500 молекул флуорена). При фиксированных значениях  $R$  варьировались все остальные переменные реакционной пары, т.е. две активные координаты  $x, y$  атома H и прочие координаты  $Q$ . Обозначая пару координат  $(x, y)$  через  $s$ , можно записать эти глобальные ППЭ в виде  $U(s, Q|R)$ . На каждой из этих ППЭ были найдены минимумы реагентов  $\bar{U}_r = U(\bar{s}_r, Q_r|R)$  и продуктов  $\bar{U}_p = U(\bar{s}_p, Q_p|R)$ , а также переходные состояния, т.е. седловые точки  $U^\ddagger = U(s^\ddagger, Q^\ddagger|R)$ . Обозначения для их координат очевидны. Для рассматриваемой реакции переход атома водорода двухмерен [18, 19]. Поэтому далее для того же набора координат  $R$  рассчитывались двухмерные сечения для перехода атома H в координатах  $(x, y)$ , теперь при фиксированных значениях координат  $Q^\ddagger$ :  $U = U(s, Q^\ddagger|R)$ . Они были использованы для расчетов амплитуд перехода атома водорода как функций промотирующей координаты  $R$ . Переходные состояния (ПС) этих ППЭ совпадают с ПС глобальных ППЭ, а минимумы смещены в точки  $s_r$  и  $s_p$  и имеют энергии  $U_r = U(s_r, Q^\ddagger|R)$  и  $U_p = U(s_p, Q^\ddagger|R)$ . Одномерные сечения ППЭ обоих типов показаны на рис. 2, а их построение комментируется в приложении В. Энергетические сдвиги минимумов равны

$$\begin{aligned} \Delta_r &= U_r - \bar{U}_r = U(s_r, Q^\ddagger|R) - U(\bar{s}_r, Q_r|R), \\ \Delta_p &= U_p - \bar{U}_p = U(s_p, Q^\ddagger|R) - U(\bar{s}_p, Q_p|R). \end{aligned} \quad (25)$$



**Рис. 2.** Одномерные сечения ППЭ с релаксацией (II) и без релаксации (I) гибридных координат; 1 –  $U(s^{\ddagger}, Q^{\ddagger}|R)$ , 2 –  $U(s_r, Q^{\ddagger}|R)$ , 3 –  $U(\bar{s}_r, Q_{\ddagger}|R)$ , 4 –  $U(s_p, Q^{\ddagger}|R)$ , 5 –  $U(\bar{s}_p, Q_p|R)$  (обозначения см. в тексте).

Они обусловлены релаксацией координат из конфигурации переходного состояния  $Q^{\ddagger}$  в конфигурации минимумов  $Q_r$  и  $Q_p$ .

При расчете кинетики изменения координат  $Q$  необходимо учитывать наряду с изменениями двух активных степеней свободы атома Н [18, 19]. Наиболее существенны изменения длин связей и валентных углов при тяжелых атомах реакционного центра, т. е. атомов углерода (во флуорене) и азота (в акридине) (см. рис. 1). В принятой нами схеме расчета эти реорганизуемые степени свободы моделируются одной эффективной осцилляторной модой  $q$  с частотой  $\Omega$ . Таким образом, явно рассчитываются трехмерные амплитуды  $A_{if}$  перехода в координатах  $x, y, q$  по формуле [20]:

$$A_{if} = H_{if} - (1/2)(E_i + E_f)S_{if},$$

где  $H$  – трехмерный гамильтониан,  $S_{if}$  – интеграл перекрытия. Вычисление величин  $H_{if}$  (матричный элемент  $H$ ) и  $S_{if}$  производится с адиабатическими волновыми функциями  $\phi_i(x, y), \phi_f(x, y)$  (для перехода атома Н) и  $\chi_i(q), \chi_f(q)$  (для осцилляторной гибридной моды):

$$\left. \begin{aligned} H_{if} &= \langle \phi_i \chi_i | H | \phi_f \chi_f \rangle \\ S_{if} &= \langle \phi_i \chi_i | \phi_f \chi_f \rangle \end{aligned} \right\} \quad i, f = 0, 1, \dots \quad (26)$$

Энергии адиабатических состояний обозначаются  $\varepsilon_{i,f}$  (для  $\phi_{i,f}$ ) и  $e_{i,f}$  (для  $\chi_{i,f}$ ). Энергия  $E_i$  соответствует начальному состоянию и является суммой адиабатических энергий, т.е.  $E_i = \varepsilon_i + e_i$ ; энергия  $E_f$  определена аналогично. Для  $H_{if}$  мы применяем приближение Кондона:

$$H_{if} = h_{if} \langle \chi_i | \chi_f \rangle,$$

где  $h_{if}$  – матричный элемент двухмерного гамильтониана, описывающего переход атома Н на адиабатической ППЭ  $U(x, y, Q^{\ddagger}|R)$ . Таким образом,

$$A_{if} = \left[ h_{if} - \frac{(E_i + E_f)}{2} S_{if} \right] \langle \chi_i | \chi_f \rangle, \quad (27)$$

$$h_{if} = \langle \phi_i | h | \phi_f \rangle, \quad S_{if} = \langle \phi_i | \phi_f \rangle,$$

причем

$$h = T + U(x, y, Q^{\ddagger}|R) \quad (28)$$

и  $T$  – оператор кинетической энергии в координатах  $(x, y)$ .

Адиабатические функции  $\phi_i(x, y), \phi_f(x, y)$  и их энергии  $\varepsilon_i, \varepsilon_f$  были найдены численным решением двухмерных уравнений Шредингера со специально подготовленными одноячменными потенциалами. Подробности приведены в приложении Г. Там же описано вычисление матричных элементов  $h_{if}$  и  $S_{if}$ . Ввиду сложного рельефа потенциалов переменные  $(x, y)$  не разделяются, и факторизация квантовых чисел на пары нецелесообразна. Индексы  $i, f = 0, 1, \dots$  просто нумеруют уровни энергии в порядке их возрастания. Квант энергии в яме реагентов составляет  $\sim 2$  ккал/моль, поэтому в исследуемом температурном интервале ( $T < 300$  К) достаточно положить  $i = 0$ . Для реорганизуемой осцилляторной координаты  $q$  фактор ФК (Франка–Кондона) равен

$$\langle \chi_0 | \chi_f \rangle^2 = \frac{1}{f!} \xi^f e^{-\xi}. \quad (29)$$

Параметр  $\xi$  равен

$$\xi = \lambda_Q / \hbar \Omega, \quad (30)$$

где  $\lambda_Q$  – энергия реорганизации координат  $Q$ , которая является функцией  $R$ . Она выражается через энергетические сдвиги (25) (см. рис. 2 и приложение В):

$$\lambda_Q = \Delta_r + \Delta_p + 2(\Delta_r \Delta_p)^{1/2}. \quad (31)$$

Рассчитанные по такой процедуре амплитуды  $A_{if}(R)$  представлялись в экспоненциальной форме (2). Найденные значения параметров  $(A_0)_{if}$  и  $\mu_{if}$  приведены в табл. 1.

## РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОМОТИРУЮЩЕЙ КООРДИНАТЫ ПО НОРМАЛЬНЫМ МОДАМ

Коэффициенты  $c_n^2/m_n$ . Разложение (3) координаты  $R - R_0$  по промотирующим нормальным модам системы  $Q_n$  будем считать линейным (коэффициенты  $c_n$  не зависят от  $Q_n$ ). Перейдем к масс-взвешенным координатам (декартовым):  $\bar{R} = M^{1/2}(R - R_0)$ ;

$\bar{Q}_n = m_n^{1/2} Q_n$ , где  $M$  и  $m_n$  – соответствующие массы. В этом представлении

$$\bar{R} = \sum_n \bar{c}_n \bar{Q}_n, \quad (32)$$

$$\bar{c}_n = (M/m_n)^{1/2} c_n.$$

Поскольку координаты декартовы, справедливо условие нормировки

$$\sum_n \bar{c}_n^2 = 1. \quad (33)$$

Комбинируя его с (32), находим эффективную массу

$$\frac{1}{M} = \sum_n \frac{c_n^2}{m_n}. \quad (34)$$

Разделим координаты системы на локальные (индекс  $n = l$ ) и моды непрерывного спектра, объединенные в трансляционную координату  $Q_t$  с массой  $m_t$ . Удобно сразу использовать масс-взвешенное представление:  $\bar{Q}_t = m_t^{1/2} Q_t$ , в этом случае

$$R - R_0 = \sum_l c_l Q_l + \frac{c_t}{m_t^{1/2}} \bar{Q}_t. \quad (35)$$

Фонные переменные  $Q_v$  сразу считаем нормальными модами, т.е. их массы  $m_v = 1$ . Тогда имеет место разложение

$$\bar{Q}_t = \sum_v b_v Q_v, \quad (36)$$

$$\sum_v b_v^2 = 1.$$

Определим еще эффективную локальную моду  $Q_L$ , полагая для нее

$$\frac{c_L^2}{m_L} = \sum_l \frac{c_l^2}{m_l}. \quad (37)$$

Это имеет смысл, если есть группа координат  $Q_l$  с примерно одинаковыми частотами  $\omega_l$ , которые можно заменить единственной средней частотой  $\omega_L$ . Для таких групп частот выражение (4) для константы скорости упрощается, так как выражение для функции  $\Phi(t)$ , определяемое как сумма по модам в уравнении (5), сводится к единственному члену, соответствующему эффективной локальной моде  $Q_L$ . С учетом непрерывного спектра получается система соотношений (10)–(12) для  $\Phi(t)$ .

*Спектральная плотность.* Интенсивность  $J_0$  спектральной функции  $J_{\text{conf}}(\omega)$  задана уравнением (9). Для ее явного определения используем условие

**Таблица 1.** Характеристики туннельных переходов при  $\Omega = 1200 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_c = 58 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_i = 119.2 \text{ ккал/моль}$  ( $\Delta = E_f - E_i$ )

$m$	$n$	$E_f$ ккал/моль	$\Delta$ , ккал/моль	$A_0$ , а.е.	$\mu$ , а.е.
0	0	104.8	14.4	$3.8 \times 10^{-12}$	13.25
0	1	108.2	10.9	$1.4 \times 10^{-11}$	13.12
0	2	111.7	7.5	$3.6 \times 10^{-11}$	12.99
0	3	115.1	4.1	$7.4 \times 10^{-11}$	12.85
0	4	118.5	0.6	$1.3 \times 10^{-10}$	12.72
0	5	122.0	-2.8	$2.0 \times 10^{-10}$	12.59
0	6	125.4	-6.2	$2.7 \times 10^{-10}$	12.46
0	7	128.8	-9.7	$3.5 \times 10^{-10}$	12.23
0	8	132.3	-13.1	$4.2 \times 10^{-10}$	12.19
0	9	135.7	-16.5	$4.6 \times 10^{-10}$	12.06
10	0	119.1	0.1	$4.5 \times 10^{-13}$	12.86
10	1	122.5	-3.3	$2.0 \times 10^{-12}$	11.88
10	2	125.9	-6.8	$6.9 \times 10^{-12}$	11.58
10	3	129.4	-10.2	$1.8 \times 10^{-11}$	11.36
10	4	132.8	-13.6	$3.5 \times 10^{-11}$	11.17
10	5	136.2	-17.1	$6.0 \times 10^{-11}$	10.99
10	6	139.7	-20.5	$8.9 \times 10^{-11}$	10.83
10	7	143.1	-23.9	$1.2 \times 10^{-10}$	10.68
10	8	146.5	-27.4	$1.5 \times 10^{-10}$	10.53
10	9	149.9	-30.8	$1.7 \times 10^{-10}$	10.38

нормировки (36) и правило сумм, которое в случае произвольной функции  $F(\omega)$  имеет вид [21, 22]:

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} J(\omega) F(\omega) d\omega = \sum_v \frac{b_v^2}{\omega_v} F(\omega_v). \quad (38)$$

Здесь учтено, что  $m_v = 1$ . Полагая  $F(\omega) = \omega$ , находим

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega J(\omega) d\omega = \sum_v b_v^2 = 1. \quad (39)$$

Вычисляя интеграл, получаем результат (9):

$$J_0 = \frac{\pi}{2\omega_c^2 \Gamma(s+2)} = \frac{\pi}{2\omega_c^2 (s+1)!}, \quad (40)$$

где  $\Gamma(z)$  – гамма-функция, и последнее равенство соответствует целым значениям показателя степени  $s$ .

Наконец, можно выразить обрезанную частоту  $\omega_c$  через дебаевскую частоту  $\omega_D$ , принимая за основу инвариантный интеграл (39). Согласно модели Дебая, следует ввести спектральную плотность  $J_D(\omega)$ , заменяя экспоненциальный множитель  $\exp(-\omega/\omega_c)$  на ступенчатую функцию  $\theta(z)$ :

$$J_D(\omega) = J_0(\omega/\omega_c)^s \theta(\omega - \omega_D).$$

Используя (39), получаем условие

$$\int_0^{\omega_D} d\omega \omega^{s+1} = \int_0^{\infty} d\omega \omega^{s+1} e^{-\omega/\omega_c},$$

из которого следует  $(\omega_D/\omega_c)^{s+2} = (s+2)!$ . Для  $s = 3$  это дает  $\omega_D = 2.605\omega_c$ . Частота  $\omega_c$ , найденная таким образом, исходя из расчета фононного спектра кристалла флуорена [14], равна 40–50 см<sup>-1</sup>.

Оценка величин  $c_L^2/m_L$  и  $c_i^2/m_i$ . Основной вклад в промотирующую координату дают четыре моды [5–7]: две межмолекулярные и две внутримолекулярные. Межмолекулярные моды: трансляционная ( $Q_1$ ) и ориентационная ( $Q_1$ ) – рассмотрены в [14]. Для них  $c_i^2/m_i = 0.0095m_0^{-1}$  и  $c_i^2/m_i = 0.0182m_0^{-1}$ ;  $m_0 = 1836$  а.е.м. Коэффициенты  $c_i$  и  $m_i$  и эффективные массы  $m_i$  и  $m_i$  определяются характером мод и геометрией реакционного центра [14]. Частота ориентационной моды  $\omega_1 = 130$  см<sup>-1</sup> найдена из расчета фононного спектра [14]. Две внутримолекулярные моды  $Q_2$  и  $Q_3$  были идентифицированы [5, 7] как колебания молекулы флуорена с частотами 95 и 238 см<sup>-1</sup>. Из квантово-химического расчета мы нашли активные частоты  $\omega_2 = 93.7$  (метод PM3) и 94.7 (базис 4-31G) см<sup>-1</sup> и  $\omega_3 = 236$  (PM3) и 265 (4-31G) см<sup>-1</sup>. Коэффициенты  $c_2^2/m_2 = 0.0024m_0^{-1}$  и  $c_3^2/m_3 = 0.0034m_0^{-1}$  найдены в результате анализа формы колебаний в том же расчете.

На основании этих данных мы объединили моды  $Q_1$  и  $Q_2$  с близкими частотами в одну локальную моду  $Q_L$  с частотой  $\omega_L = 120$  см<sup>-1</sup> и величиной  $c_L^2/m_L = 0.0206m_0^{-1}$  (см. формулу (37)). Это суммарная по двум модам величина. При вычислении использовались данные для дейтерированных молекул флуорена C<sub>13</sub>D<sub>8</sub>H<sub>2</sub> и акридина C<sub>13</sub>ND<sub>9</sub>, для которых известны результаты экспериментов. Мода  $Q_3$  не учитывалась. Эффективная амплитуда нулевого колебания равна  $l_0 = (c_L^2 \hbar / m_L \omega_L)^{1/2} = 0.135$  ат. е.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

**Параметризация туннельных амплитуд.** Амплитуды вычислялись по формуле (27) на ППЭ, описанной в приложении Д. Вычисление входящих в эту формулу матричных элементов с водородными адиабатическими функциями описано в приложении Г. Найденные значения амплитуд аппроксимировались формулой (2), и на этом этапе были определены параметры разложения логарифма  $A_{if}$  по колебаниям промотирующей коор-

динаты  $R - R_0$ , т.е. величины  $A_{0if}$ ,  $\mu_{if}$ ,  $\nu_{if}$ . Значение  $R_0 = 3.46$  Å было найдено ранее при расчете ППЭ [18]. Необходимо указать, что во всех расчетах систематически получаются отрицательные значения параметра  $\nu$ . Они, как правило, велики по абсолютной величине: безразмерный параметр  $l_0^2 \nu$ , где  $l_0^2$  – амплитуда нулевого колебания промотирующей моды, достигает величины 0.5–0.7. Расчеты кинетики с такими амплитудами не были успешными. Возможно, учет квадратичных членов  $\nu(R - R_0)^2$  в рамках линейного разложения (3) координаты ( $R - R_0$ ) по нормальным модам разрушает внутреннюю согласованность вычислительной процедуры. Во всех представленных далее расчетах мы полагали  $\nu = 0$ . Описанная выше процедура параметризации амплитуд построена таким образом, что величина  $\mu$  в (2) получается одна и та же, независимо от того, учтен или не учтен квадратичный член.

Добавление реорганизуемой осцилляторной моды  $q$  в расчет амплитуд  $A_{if}$  требует специального обсуждения. Мы используем двойные индексы  $i = 00$  и  $f = mn$ , где первая часть (т.е.  $m$ ) относится к водородной (двухмерной) координате  $s$ , а вторая (т.е.  $n$ ) нумерует состояние моды  $q$ . Такая модель перехода адекватна только при условии сильного взаимодействия между  $s$  и  $q$ . Иначе в выражении для амплитуды должен был бы присутствовать фактор, характеризующий малую эффективность обмена энергией между этими модами. Его невозможно учесть в используемой нами эмпирической схеме, где отсутствует явное описание моды  $q$ . Опыт вычислений показал, что модель (27) в случае переходов с межмодовым обменом энергии не работает, и целесообразно ограничиться адиабатическим приближением для  $q$ , не меняя значения  $n = 0$ . В окончательных вычислениях рассматривались только переходы  $00 \rightarrow m0$ . Оба указанные приближения для амплитуд:  $\nu = 0$  и адиабатичность фактора ФК (29) использовались без обсуждения в предыдущих расчетах [8–11].

**Некоторые тестовые вычисления.** В адиабатическом приближении по осцилляторной моде  $q$  расчетная формула (27) для амплитуд упрощается:

$$A_{if} = \left[ h_{if} + \frac{\hbar \Omega + \varepsilon_i + \varepsilon_f}{2} S_{if} \right] \exp\left(-\frac{\lambda}{\hbar \Omega}\right). \quad (41)$$

Здесь  $\lambda$  – энергия реорганизации (31), а частота  $\Omega$  заранее не определена. Выбирая ее, можно варьировать абсолютное значение константы скорости. Расчеты по формулам (27) и (41) сравниваются в табл. 1. Приведены результаты для адиабатического перехода  $00 \rightarrow m0$  и предельно неадиабатического по  $q$  перехода  $00 \rightarrow 0n$ , который соответствует полному переносу теплового эффекта реакции с водородной на осциллятор-

ную координату. Тепловой эффект (т.е. разность между энергиями основных состояний потенциальных ям реагентов и продуктов) составляет 14.2 ккал/моль; этому соответствуют значения  $m = 10$  и  $n = 4$  ( $\Omega = 1200 \text{ см}^{-1}$ ). Для каждого перехода в табл. 1 даны значения расстройки резонанса  $\Delta = E_f - E_i$ , предэкспоненциального множителя  $(A_0)_{if}$  и коэффициента  $\mu_{if}$  в линейном члене показателя экспоненты (формула (2)). Парциальные константы скорости  $k_{if}$  приведены только для переходов с малой расстройкой резонанса:  $|\omega_R/\omega_L| = |\Delta/\hbar\omega_L| \leq 1$  (табл. 2). Более сильные расстройки резонанса кинетически неэффективны: они не дают ощутимого вклада в полную константу скорости  $k = \sum k_{if}$ .

Величина  $\mu_{if}$  для двух серий переходов изменяется незначительно. Различие в парциальных константах обусловлено ФК-фактором (29) и проявляется в основном в величинах  $A_{0if}$ . Для нерезонансных по моде  $q$  переходов  $0 \rightarrow 5$  он увеличивается на 2 порядка по сравнению с адиабатическими переходами  $0 \rightarrow 0$ . Это приводит к тому, что неадиабатические по  $q$  переходы полностью доминируют при формировании константы скорости. Именно для того чтобы исключить такой нефизический результат, приходится постулировать адиабатическую модель переходов в соответствии с обсуждением, приведенным в предыдущем разделе.

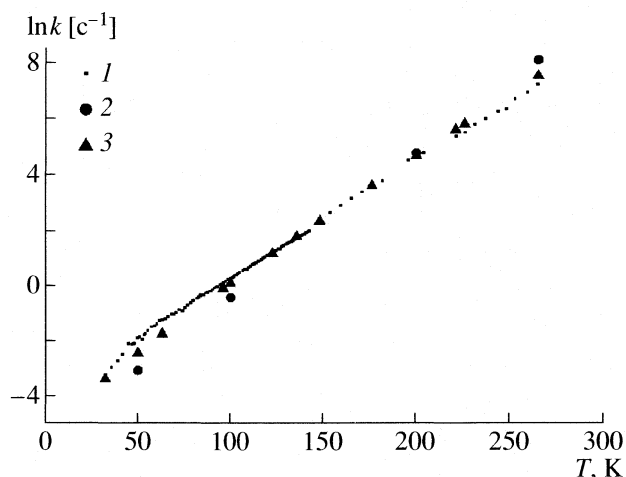
**Расчет константы скорости.** Частоты  $\Omega$  и  $\omega_c$  были использованы в качестве подгоночных параметров. Мы считали допустимым изменять значение  $\omega_c$  в разумных пределах, имея в виду весьма приближенный характер изотропной дебаевской модели спектра. Окончательные вычисления для перехода  $0-0 \rightarrow 10-0$  ( $m = 10$ ) были выполнены при следующих значениях параметров:  $\Omega = 1200 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_c = 58 \text{ см}^{-1}$ . Для  $\Omega = 1200 \text{ см}^{-1}$  параметры формулы (2) имеют значения:  $A_0 = 4.5 \times 10^{-13}$  и  $\mu = 12.86$  ат. ед. Парциальные константы скорости в зависимости от температуры приведены на рис. 3 в сравнении с экспериментальными данными. С подобранными параметрами как температурная зависимость, так и абсолютные значения констант удовлетворительно совпадают с экспериментальными. Значения констант в высокотемпературной области завышены на 30%, в низкотемпературной – занижены на 50%. Совпадение можно было бы улучшить, увеличивая параметры  $\Omega$  и  $\omega_c$ . Мы не пытались это делать, имея в виду, во-первых, отсутствие серьезного обоснования основных уравнений модели (раздел 3) в области низких температур и, во-вторых, дискуссионность интерпретации низкотемпературного эксперимента [23]. Заметим, что величина  $k_{if}$ , которую мы рассчитываем, должна быть, как указано выше, интерпретирована как  $k_{if}(T) - k_{if}(T = 0)$ . Это позволяет сопоставлять ее с экспериментальными данными в интерпретации авторов [23]. В области низких

**Таблица 2.** Константы скорости ( $k$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) реакции переноса водорода при различных температурах

$m$	$n$	265 К	200 К	100 К	50 К
0	4	$3.6 \times 10^8$	$2.0 \times 10^7$	$3.2 \times 10^5$	$7.1 \times 10^4$
10	0	1913	107.5	1.101	0.0864
опыт		1431	94–120	1.29–1.33	0.15

температур она существенно отличается от предложенной в [11].

Следует обратить внимание на значение важного параметра  $\mu$  (таблица 1). Его величина, найденная в альтернативных расчетах [9–11], составляет 17–18 ат. ед. В указанных работах амплитуда рассчитывалась приближенным квазиклассическим методом с учетом только классически запрещенной подбарьерной области на ППЭ. Как известно [2], при вычислении многомерных туннельных амплитуд области классически разрешенного движения вносят существенный вклад. В квантово-механической методике, описанной в приложении Г, такой эффект очевиден: классически доступная область ППЭ является оператором возмущения, вызывающим переход. Это объясняет, почему различаются результаты двух типов расчета. Различие достаточно значительное, чтобы либо исказить характер кинетической температурной зависимости, либо, при эмпирической подгонке параметров фононного спектра [11], сильно изменить значения этих параметров. (Эмпирическая подгонка [11] дала значения  $\omega_c = 175\text{--}180 \text{ см}^{-1}$  для низкотемпературной области и значение частоты трансляционной моды кристалла флуорена  $330\text{--}350 \text{ см}^{-1}$ ; прямой расчет [14] дает оценки  $30\text{--}50 \text{ см}^{-1}$  для  $\omega_c$  и  $40\text{--}105 \text{ см}^{-1}$  для трансляционной моды.)



**Рис. 3.** Температурная зависимость константы скорости: 1 – экспериментальные данные, 2 и 3 – расчет при  $\Omega = 1000$  и  $1200$ ,  $\omega_c = 43$  и  $58 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые выполнен расчет константы скорости для туннельной реакции переноса атома водорода в молекулярном кристалле с явным учетом фононного спектра кристалла. В рамках фононного механизма рассмотрен обмен энергией между химической подсистемой и средой. Для изученной нами конкретной реакционной системы опубликованы уникальные экспериментальные измерения кинетики в интервале  $20 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  [5–7]. Они служат надежной основой для тестирования теоретических моделей.

В представленных расчетах получены следующие новые результаты.

1. Показано, что использование “золотого правила Ферми” в его стандартной формулировке приводит к расходимости выражения для константы скорости, которую можно устранить специальной процедурой регуляризации. Расчетная схема становится все менее надежной при понижении температуры. Ниже критической температуры, которая определяется верхней границей фононного спектра, ее нельзя считать обоснованной. Оценка этой границы, найденная в нашем расчете, составляет  $40\text{--}60 \text{ см}^{-1}$ .

2. Амплитуда  $A_{if}$  туннельного перехода атома водорода рассчитана прямым решением уравнения Шредингера в двух измерениях, соответствующих движениям атома водорода в реакционной плоскости на ППЭ, которая явно учитывает взаимодействие реакционной подсистемы с кристаллическим окружением [18]. При описании температурной зависимости константы скорости важны коэффициенты при линейном и квадратичном членах ( $\mu$  и  $\nu$  соответственно в формуле (2)) в разложении логарифма  $A_{if}$  по межмолекулярному расстоянию в реакционной системе (т.е. по промотирующей моде  $(R - R_0)$ ) [1]. Найденные нами значения отличаются от определенных ранее [8–11] в рамках квазиклассической оценки, не учитывающей участков классически разрешенного движения на ППЭ. Типичное значение  $\mu$  в нашем расчете составляет  $12\text{--}13$  ат. ед., а величина  $\nu$  всегда отрицательна ( $-2l_0^2 \nu \leq 0.5\text{--}0.7$ , где  $l_0$  – амплитуда нулевого колебания промотирующей моды). В работах [8–11] использовались значения  $\mu \approx 17$  ат. ед. и  $\nu = 0$ . Отрицательные значения  $\nu$  в нашем расчете – серьезная проблема, которая, возможно, связана с влиянием кристаллического окружения на ППЭ и требует дополнительного исследования. В настоящей работе этот эффект не принимался во внимание: во всех окончательных расчетах мы аппроксимировали амплитуды, полагая  $\nu = 0$ .

3. Еще одно осложнение возникает вследствие необходимости учесть в амплитудах перехода не только реорганизацию координат переходящего

атома H, но и реорганизацию нескольких внутримолекулярных координат (валентных углов и длин связей), которые изменяются вместе с изменениями гибридизации реакционного центра [18, 19]. В расчете рассматривалась единственная осцилляторная мода  $q$  с подгоночной частотой  $\Omega$ . Результаты вычислений однозначно указывают на то, что для переходов по этой моде необходимо принять адиабатическое приближение. Аккуратное явное вычисление трехмерных амплитуд с межмодовым обменом энергией в настоящее время неосуществимо. Простейшая ФК-модель (27) для неадиабатических переходов такого типа, по-видимому, не работает.

4. В рамках сделанных приближений температурная зависимость константы скорости удовлетворительно воспроизводится во всем измеренном диапазоне температур. Хотя согласие с экспериментом можно улучшить, увеличивая подгоночные параметры  $\Omega$  и  $\omega_c$ , это вряд ли целесообразно, если учесть серьезные методологические погрешности расчетной схемы, указанные выше.

Часть отмеченных трудностей разрешается модификацией формулировки “золотого правила” применительно к рассматриваемой задаче химической кинетики. Модификация снимает проблему расходимости выражения для константы скорости благодаря учету немарковских эффектов в кинетике релаксации фононного теплового резервуара. В результате удается удовлетворительно описать температурную зависимость константы скорости во всем температурном интервале ( $20 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ) с указанными выше рассчитанными параметрами амплитуд перехода и фононного спектра. Эти результаты будут опубликованы в [24].

Проблема вычисления и учета квадратичного члена в разложении величин логарифма  $A_{if}$  по малым колебаниям промотирующей моды остается нерешенной. Она, однако, не имеет отношения к собственно кинетической теории, а связана с трудностями расчета амплитуды перехода  $A_{if}$  для данной конкретной сложной реакционной системы. К этой же категории относится проблема, связанная с учетом туннельной реорганизации внутримолекулярных (“гибридизационных”) мод в  $A_{if}$ . Надежное вычисление многомерных туннельных амплитуд представляет собой наиболее трудную и уязвимую часть теоретических исследований низкотемпературных химических реакций в конденсированной фазе.

При попытке приблизить к реальности теоретическое исследование туннельной кинетики сложной химической системы мы обнаружили серьезные проблемы. В любом случае нельзя обойтись без дополнительных эмпирических предположений о структуре туннельных амплитуд. Описанные выше расчеты основаны на стандартной

формулировке “золотого правила”, которая имеет ограниченную область применимости. Более аккуратное моделирование экспериментальных данных возможно в рамках усовершенствованной теории [24].

ПРИЛОЖЕНИЕ А.  
СВОЙСТВА ИНТЕГРАЛА  $F_2(t)$

Функцию  $F_2(t)$  (12) запишем в виде

$$F_2(t) = \int_0^{\infty} d\omega F(\omega) \cos \omega t, \tag{A1}$$

$$F(\omega) = \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^s \exp\left(-\frac{\omega}{\omega_c}\right) \frac{1}{\text{sh}(\omega/2\omega_T)}.$$

Если  $s \geq 1$ , то функция  $F(\omega)$  имеет единственный максимум в точке  $\omega_{\max} \geq 0$ . В пределе  $|t| \rightarrow \infty$  интеграл (A1) оценивается методом стационарной фазы. При этом можно положить

$$F(\omega) \cong \text{const} \times \exp\left[-\left(\frac{\omega - \omega_{\max}}{\bar{\omega}}\right)^2\right],$$

где  $\bar{\omega}$  – ширина гауссовой экспоненты. Таким образом,

$$F_2(t) \propto \exp\left[-\frac{1}{2}(\bar{\omega}t)^2\right] \rightarrow 0.$$

Это обстоятельство как раз и порождает проблему сходимости интеграла (14), которая обсуждалась выше.

Максимальное значение функции  $F_2(t)$  в точке  $t = 0$  оценим по формуле (24) для  $s = 3$ :

$$F_2(0) = 2\omega_c \gamma^4 \Psi^{(3)}(\gamma + 1/2).$$

Можно использовать разложение, справедливое при  $\gamma = \omega_T/\omega_c > 1$  [14]:

$$\Psi^{(3)}(z) = \frac{2}{z^3} \left(1 + \frac{3}{2z} + \frac{1}{z^2} + \dots\right).$$

Достаточно рассмотреть случай  $\gamma \geq 1$ , тогда

$$F_2(0) \approx 8\omega_c \gamma \left(\frac{\gamma}{\gamma + 1/2}\right)^3 \geq 2\omega_c \gamma.$$

В этом приближении из (22) следует

$$g_{if}(0) \cong \exp\left[\gamma \frac{\hbar \mu_{if}^2 c_i^2}{24\omega_c m_i}\right] - 1.$$

Для принятых в тексте оценок  $c_i^2/m_i = 0.0095 m_0^{-1}$ ,  $\mu_{if} \approx 12.5$  ае,  $\omega \approx 40\text{--}70$  см<sup>-1</sup> показатель экспоненты составляет 1, если  $\gamma > 2$ .

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. УЧЕТ КВАДРАТИЧНОГО ЧЛЕНА В АМПЛИТУДЕ ПЕРЕХОДА

Влияние квадратичного слагаемого в экспоненте амплитуды перехода:

$$A_{12}(R) = A_0 \exp\left[-\mu(R - R_0) - \nu(R - R_0)^2\right] \tag{B1}$$

можно оценить приближенно, основываясь на вычислении константы скорости без непрерывного спектра, т.е. учитывающем только вклад единственной локальной моды  $Q_L$ . При этом  $R - R_0 = c_L Q_L$ . Точный результат такого вычисления имеет вид:

$$k_{12} = \frac{1}{Z} \left(\frac{A_0}{\hbar}\right)^2 \exp\left(-\frac{\omega_R}{2\omega_T}\right) \times \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega_R t) G(\lambda_1, \lambda_2) \exp\left(\frac{c_L^2 \mu^2}{2\Sigma_i}\right). \tag{B2}$$

Здесь  $Z$  – статистическая сумма локальной моды, остальные обозначения те же, что в формуле (14), причем

$$\lambda_1 = \frac{1}{\omega_T} - it, \quad \lambda_2 = \frac{1}{\omega_T} + it,$$

$$G(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{2l_0^2} [\Sigma_i \Sigma_c \text{sh}(\lambda_1 \omega_L) \text{sh}(\lambda_2 \omega_L)]^{-1/2},$$

$$\Sigma_i = \frac{1}{2l_0^2} \left[ \text{th} \frac{\lambda_1 \omega_L}{2} + \text{th} \frac{\lambda_2 \omega_L}{2} \right] + c_L^2 \nu, \tag{B3}$$

$$\Sigma_c = \frac{1}{2l_0^2} \left[ \text{cth} \frac{\lambda_1 \omega_L}{2} + \text{cth} \frac{\lambda_2 \omega_L}{2} \right] + c_L^2 \nu,$$

$$l_0 = (\hbar/m_L \omega_L)^{1/2}.$$

В дальнейшем целесообразно включить коэффициент  $c_L$  в определение величины амплитуды  $l_0$ :  $c_L^2 l_0^2 \rightarrow l_0^2$ . Это обозначение используется в основном тексте статьи (см. формулу (13)).

Выражение (B2) само по себе не имеет смысла, так как без учета непрерывного спектра оно не существует (сводится к  $\delta$ -функциям). Однако выражения (B2), (B3) указывают, как изменить часть (14), которая определяется локальной модой. Часть, определяемую непрерывным спектром, оставляем без изменения. При этом все еще необходимы дополнительные упрощения в формуле (B3). Мы сохраняем в ней только наиболее сильную зависимость от  $t$  в числителе множителя  $\exp[c_L^2 \mu^2 / 2\Sigma_i]$ :

$$\begin{aligned} \exp[c_L^2 \mu^2 / 2 \Sigma_r] &\approx \exp \left[ \frac{c_L^2 \mu^2 l_0^2 [\operatorname{ch}(\omega_L / 2 \omega_T) + \cos \omega_L t]}{2 c_L^2 l_0^2 \nu [\operatorname{ch}(\omega_L / 2 \omega_T) + \cos \omega_L t] + 2 \operatorname{sh}(\omega_L / 2 \omega_T)} \right] \approx \\ &\approx \exp \left[ \frac{c_L^2 \mu^2 l_0^2}{2} \cdot \frac{1}{c_L^2 l_0^2 \nu [\operatorname{ch}(\omega_L / 2 \omega_T) + 1] + \operatorname{sh}(\omega_L / 2 \omega_T)} \right], \end{aligned}$$

т.е. мы полагаем  $t = 0$  и  $\cos \omega_L t = 1$  в знаменателе. Такое же приближение используется во всех остальных местах в (Б3). Оно приводит к рабочим формулам (21)–(24), которые являются точными в пределах низкой и высокой температуры.

### ПРИЛОЖЕНИЕ В. РЕОРГАНИЗАЦИЯ ГИБРИДИЗАЦИОННЫХ МОД

Кроме перехода атома Н (координаты  $s(x, y)$ ) в исследуемой системе происходит реорганизация координат  $Q$ . Наиболее сильно изменяются длины связей и валентные углы при тяжелых атомах (С и N) реакционного центра, так как изменяется состояние гибридизации этих атомов (рис. 1). Мы называем изменяющиеся координаты  $Q$  “гибридизационными”. Их изменения вносят вклад в рельеф полной (глобальной) ППЭ и высоту ее потенциального барьера [18, 19]. Для оценки этого вклада мы делаем два расчета двумерных сечений ППЭ в координатах  $s = (x, y)$ . В первом расчете при фиксированном значении промотирующей координаты  $R$  определяется седловая точка глобальной ППЭ (энергия  $U(s^\ddagger, Q^\ddagger|R)$ ) и затем, сохраняя фиксированной конфигурацию  $Q = Q^\ddagger$ , мы варьируем пару координат  $s$ . Полученное сечение ППЭ (приложение Д) используется для расчета амплитуд перехода. Оно имеет два минимума (реагентов и продуктов) с энергиями  $U(s_r, Q^\ddagger|R)$  и  $U(s_p, Q^\ddagger|R)$ , где  $s_r$  и  $s_p$  – координаты этих минимумов. На одномерной схеме (рис. 2) этому сечению соответствует двухъямный профиль I.

Во втором расчете допускается релаксация реорганизующихся тяжелых координат  $Q$  из конфигурации  $Q^\ddagger$  в их равновесные положения при том же фиксированном значении  $R$ . Координаты этих минимумов обозначены  $\bar{s}_r, Q_r$  и  $\bar{s}_p, Q_p$ , их энергии

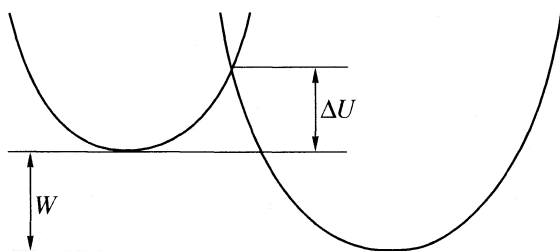


Рис. 4. Аппроксимация двухъямного профиля ППЭ двумя пересекающимися параболой.

равны  $\bar{U}_r = U(\bar{s}_r, Q_r|R)$  и  $\bar{U}_p = U(\bar{s}_p, Q_p|R)$ ; этому сечению ППЭ соответствует профиль II на рис. 2. В реальном расчете требуются только эти два минимума и седловая точка  $Q^\ddagger$ . Высота потенциального барьера и тепловой эффект реакции равны  $U, W$  – в первом расчете и  $\bar{Q}, \bar{W}$  – во втором. Для дальнейшего необходимы энергетические сдвиги минимумов

$$\Delta_r = U(s_r, Q^\ddagger|R) - U(\bar{s}_r, Q_r|R), \quad (\text{B1})$$

$$\Delta_p = U(s_p, Q^\ddagger|R) - U(\bar{s}_p, Q_p|R).$$

Они определяют величину вклада гибридизационных мод  $Q$  в высоту потенциального барьера. Аппроксимируем двухъямные профили на рис. 2 двумя пересекающимися параболой одинаковой кривизны; для профиля I это показано на рис. 4. Высота барьера в этой схеме выражается через энергию реорганизации  $\lambda$  по формуле Маркуса  $\Delta U = (\lambda + W)^2 / 4\lambda$ . Аналогично аппроксимируется профиль II; для него энергия реорганизации равна  $\bar{\lambda}$ . Величина  $\lambda_Q = \bar{\lambda} - \lambda$  представляет собой энергию реорганизации координат  $Q$ , и она может быть выражена через величины (Д1):

$$\lambda_Q = \Delta_r + \Delta_p + 2(\Delta_r \Delta_p)^{1/2}. \quad (\text{B2})$$

Этот результат используется при вычислении фактора ФК.

### ПРИЛОЖЕНИЕ Г. ПОДРОБНОСТИ РАСЧЕТА АМПЛИТУД ПЕРЕХОДА

*Расчет адиабатических состояний.* Рассмотрим два одноямные адиабатические потенциала  $U_r(x, y)$  (яма реагентов) и  $U_p(x, y)$  (яма продуктов). Они получаются из полного двухъямного потенциала  $U(x, y) = U(x, y, Q^\ddagger|R)$  (см. приложение Д) в результате процедуры [20, 25], которая состоит в удалении одной из ям (рис. 5) и более подробно описана ниже. Можно записать

$$U(x, y) = U_r(x, y) + V_r(x, y) = U_p(x, y) + V_p(x, y),$$

где  $V_r$  и  $V_p$  – удаляемые части потенциала  $U$ , т.е. возмущения. Адиабатические функции  $\phi_r(x, y)$ ,  $\phi_p(x, y)$  и их энергии  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_p$  определяются решением уравнений Шредингера

$$\begin{aligned} h_r \phi_i &= \varepsilon_i \phi_i, & h_r &= T + U_r, \\ h_p \phi_f &= \varepsilon_f \phi_f, & h_p &= T + U_p, \end{aligned} \quad (\text{Г1})$$

где  $T$  – оператор кинетической энергии. Мы вычисляем величины

$$\begin{aligned} h_{if} &= \langle \phi_i | T + U | \phi_f \rangle, \\ S_{if} &= \langle \phi_i | \phi_f \rangle. \end{aligned} \quad (\text{Г2})$$

С помощью выписанных выше уравнений легко получить соотношения

$$\begin{aligned} h_{if} &= \frac{\varepsilon_i \langle \phi_i | V_p | \phi_f \rangle - \varepsilon_f \langle \phi_f | V_r | \phi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_f}, \\ S_{if} &= \frac{\langle \phi_i | V_p | \phi_f \rangle - \langle \phi_f | V_r | \phi_i \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_f}. \end{aligned} \quad (\text{Г3})$$

Уравнения (Г1) решались численным методом [13], и найденные функции  $\phi_i$ ,  $\phi_f$  использовались для вычисления матричных элементов возмущений  $V_p$ ,  $V_r$  в формулах (В3).

**Потенциалы  $U_r$ ,  $V_r$ ,  $U_p$ ,  $V_p$ .** Методика расчета как адиабатических волновых функций, так и интегралов переходов основана на использовании потенциалов с отсечкой, т.е. двухмерных потенциалов  $U(s, Q^\# | R)$ , в которых часть ямы реагентов или продуктов отсечена на высоте определенного энергетического уровня противоположного минимума. Отсеченная часть удаляется из основного двухямого потенциала и становится оператором возмущения ( $V_r$  или  $V_p$ ). На рис. 5 представлена схема отсечки для прямого процесса переноса атома водорода. В соответствии с изложенным в разделе “Амплитуды переходов” подходом мы рассматриваем двухмерное водородное сечение и принимаем нижний энергетический уровень левой ямы (реагентов) за начало отсчета энергии; часть потенциала в правой яме (продуктов) ниже этого уровня удаляется. Для процесса обратного переноса точно так же на уровне энергии в правом минимуме отсекается часть ППЭ в области левого минимума (реагентов). Отличие состоит в том, что в правой яме последовательно перебираются несколько уровней, и вычисляются соответствующие интегралы обратного переноса. Уровней правой ямы включается столько, чтобы последний (верхний) из них лежал не ниже нижнего уровня минимума реагентов. Правая яма глубже, и уровни энергии в ней начинаются ниже, чем в левой. Первые (нижние) из них оказываются даже ниже минимума ямы реагентов. С такими отсеченными потенциалами вычисляются волновые функции  $\phi_i$  и  $\phi_f$ , их энергии  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_f$ , а с ними и с операторами переноса  $V_r$  и  $V_p$  вычисляются интегралы переноса. Далее используется формула (Г3).

Для тестирования методики вычислялись амплитуды перехода на симметризованных двухмерных сечениях ППЭ. Симметризованное сечение

строится зеркальным отражением левой (симметризованная по яме реагентов) или правой (симметризованная по яме продуктов) части ППЭ в плоскости, проходящей через седловую точку. Спектр симметризованной ППЭ расщепляется, расстояние между расщепленными уровнями должно равняться удвоенной амплитуде. Тест был успешным.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ Д. РАСЧЕТ ДВУХМЕРНЫХ СЕЧЕНИЙ ППЭ

Для вычисления амплитуд перехода требуется вычислить интегралы

$$I_{if} = \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{y_1}^{y_2} dy \phi_i(x, y) V_{r,p}(x, y) \phi_f(x, y).$$

Величины в подынтегральном выражении рассчитаны на двухмерных ППЭ  $U(s, Q^\# | R)$ , где  $s = (x, y)$  – независимые координаты переходящего атома водорода, а расстояние  $R$  и другие геометрические параметры системы  $Q^\#$  фиксированы. Они совпадают с геометрией пары флуорен–акридин для седловой точки ППЭ  $Q^\#$ , предварительно вычисленной для этой пары при условии полной оптимизации ее геометрии  $Q(R)$  при одной только фиксированной координате  $R = R(C-N)$ . Полуэмпирическим квантово-химическим методом (мы использовали РМЗ [26]) с явным учетом кристаллического окружения [18] для некоторого набора фиксированных расстояний  $R(C-N)$  и с полной оптимизацией всех остальных параметров вычисляются ППЭ  $U(s, Q | R)$  для процесса перехода атома водорода в системе флуорен–акридин. Вычисления проводятся в области стационарных точек: минимума реагентов  $U(s_r, Q | R)$ , минимума продуктов  $U(s_p, Q | R)$  и седловой точки  $U(s, Q^\# | R)$ , которые только и используются в дальнейших вычислениях. Были вычислены семь глобальных ППЭ  $U(s, Q | R)$  при расстояниях  $R = 3.2 - (0.05) - 3.5 \text{ \AA}$ . Далее энергии минимумов использовались для вычисления энергий реорганизации координат  $Q$ , а геометрия седловой точки – для построения двухмерных сечений ППЭ, на которых и вычислялись

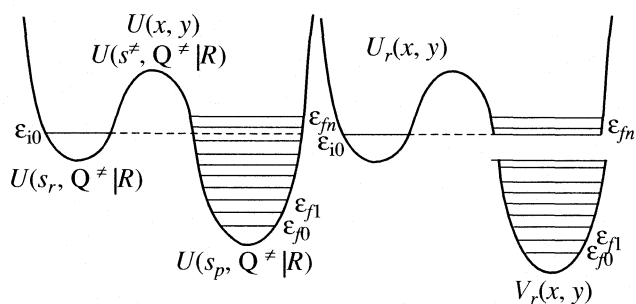


Рис. 5. Преобразование полного потенциала для расчета адиабатических состояний.

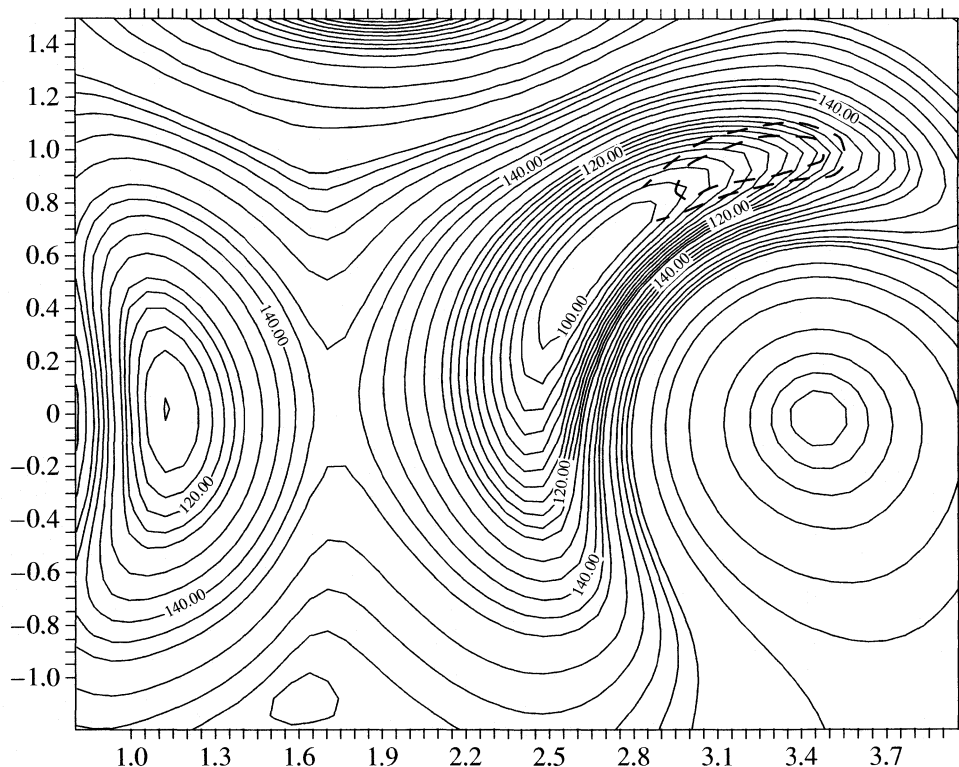


Рис. 6. Двухмерное сечение ППЭ  $U(s, Q^{\ddagger}|R)$ ; пунктиром показано положение второго, удаленного, минимума продуктов.

амплитуды перехода. На фиксированной геометрии  $Q^{\ddagger}$  вычислены семь теперь уже двухмерных сечений  $U(x, y, Q^{\ddagger}|R)$ . Диапазон координат  $x$  и  $y$  таков, чтобы ППЭ содержала минимумы реагентов и продуктов, а на границах энергии были выше энергии седловой точки. Для рассчитанных сечений  $0.8 < x < 4.6$ ,  $-1.0 < y < 1.5$  Å. Шаг составлял 0.05 по  $x$  и 0.1 Å по  $y$ . Каждая такая ППЭ содержала ~2000 точек. Одномерные профили ППЭ  $U(s, Q^{\ddagger}|R)$  и  $U(s, Q^{\ddagger}|R)$  показаны на рис. 2.

Следует описать важную особенность получаемых двухмерных сечений. В них яма продуктов двойная: два примерно одинаковой глубины минимума разделены низким (~1 ккал/моль) барьером. Минимумы отвечают равновероятному положению атома водорода по ту или другую сторону плоскости молекулы акридина. Наличие двойной ямы продуктов не меняет описанную выше схему расчета амплитуд, но усложняет их практические вычисления, усложняя спектр. Было решено модифицировать водородные сечения  $U(s, Q^{\ddagger}|R)$ , удалив второй минимум. Модификация проводилась таким образом, чтобы рельеф ППЭ на месте удаленного минимума максимально согласовывался с рельефом первого минимума в области сшивки. Второе условие – максимальное подобие изменений для всех ППЭ при разных расстояниях  $R$ . Модифицированная ППЭ со стенкой в яме про-

дуктов представлена на рис. 6. Именно такие ППЭ использовались при расчете амплитуд.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33015) за финансовую поддержку работы. Компьютерная программа для расчета туннельной кинетики была написана А.А. Фокеевым, которому мы особенно признательны. Мы также благодарны М.В. Венеру за помощь в освоении программы решения двухмерного уравнения Шредингера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
2. Benderskii V.A., Makarov D.E., Wight C.A. Chemical Dynamics at low Temperatures. N.Y.: Wiley, 1994.
3. Siebrand W., Smedarchina Z.K., Zgierski M.Z., Fernandez-Ramos A. // Int. Rev. Phys. Chem. 1999. V. 18. P. 5.
4. Базилевский М.В., Венера М.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 3.
5. Chan I.Y., Demis M.S., Wong C.M. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 2959.
6. Chan I.Y., Hallock A.J., Prass B., Stehlik D. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 344.
7. Prass B., Stehlik D., Chan I.Y. et al. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. V. 102. S. 498.

8. *Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.I.* // Chem. Phys. 1998. V. 232. P. 175.
9. *Трахтенберг Л.И., Фокеев А.А., Долин С.П.* // Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 41.
10. *Trakhtenberg L.I., Fokeyev A.A., Dolin S.P. et al.* // Chem. Phys. 2004. V. 303. P. 107.
11. *Trakhtenberg L.I., Fokeyev A.A., Dolin S.P. et al.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 114508.
12. *Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.I., Pshezhetsky S.Ya.* // Chem. Phys. 1982. V. 69. P. 121.
13. *Bowman J.M., Gazdy B.* // Ibid. 1991. V. 94. P. 454.
14. *Серов С.А., Базилевский М.В., Тухомиров В.А.* // Журн. физ. химии. В печати.
15. *Lang G., Paladino E., Weiss U.* // Chem. Phys. 1999. V. 244. P. 111.
16. *Weiss U.* Quantum Dissipative Systems. World Scientific, Singapore, 1999.
17. *Абрамовиц М., Стиган П.* Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979.
18. *Tikhomirov V.A., Soudackov A.V., Basilevsky M.V.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 3226.
19. *Тухомиров В.А., Судаков А.В., Базилевский М.В., Трахтенберг Л.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 332.
20. *Basilevsky M.V., Davidovitch G.V.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 6072.
21. *Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М.* // Электрохимия. 1971. V. 7. P. 763.
22. *Dogonadze R.R., Kornyshev A.A.* // Phys. Status Solidi B. 1972. V. 53. P. 439.
23. *Prass B.* // URL: <http://bernd-prass.de>.
24. *Basilevsky M.V., Davidovich G.V., Titov S.V., Voronin A.I.* // J. Chem. Phys. In press.
25. *Ivanov G.K., Kozhushner M.A.* // Chem. Phys. 1993. V. 170. P. 302.
26. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209.

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ЛОКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ КАВИТАЦИОННЫХ ПУЗЫРЬКОВ

© 2007 г. М. А. Маргулис, И. М. Маргулис

ГНЦ РФ ФГУП “Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева”, Москва

E-mail: margulis@akin.ru

Поступила в редакцию 20.05.2005 г.

Изложены основные положения теории локальной электризации кавитационных пузырьков, объясняющей возникновение сонолюминесценции (СЛ) и звукохимических реакций, приведены ответы на основные дискуссионные вопросы. Показано, что теории локальной электризации, в отличие от тепловых теорий, удовлетворяет огромный массив экспериментальных данных, полученных при исследовании кавитационного облака. В качестве обоснования предложенной теории рассмотрены следующие эксперименты: решающая роль электрокинетических явлений для возникновения СЛ, появление линий и полос в спектре СЛ при деформации и расщеплении акустических и лазерных пузырьков, опыты с тушителями СЛ, несимметричная временная форма соновспышек, СЛ при малых колебаниях пузырьков и др.

Акустическую кавитацию изучают около столетия, и она активно используется во многих научных исследованиях, а также в химической технологии, медицине и других областях [1]. Одним из наиболее сложных и загадочных эффектов, связанных с кавитацией, является эмиссия света из кавитационных пузырьков – сонолюминесценция (СЛ). Для объяснения механизма возникновения СЛ, а также химического действия кавитации существуют две группы теорий: тепловые [2], согласно которым, эти эффекты – результат сильного разогрева (до  $\sim 10^4$  К) пара и газа в пузырьке при его сжатии, и электрические [1], согласно которым, эти процессы – результат электрических разрядов в парогазовой смеси.

В настоящее время дискуссионным является вопрос об областях применимости этих теорий. Из электрических теорий наиболее разработана теория локальной электризации кавитационных пузырьков [1], а ранние электрические теории [3], как показано в [4], оказались неадекватными, и в настоящее время они представляют лишь исторический интерес. Теория локальной электризации опубликована два десятилетия назад [5]; на случаи возникновения различных видов деформации кавитационных пузырьков она обобщена в [6, 7]. Целесообразно систематически рассмотреть вопросы, возникшие при многочисленных обсуждениях механизма возникновения звукохимических реакций и СЛ. На многие из них мы уже отвечали ранее, однако, ответы разбросаны по многим журналам. По нашему мнению, свечение из неподвижного, сферического, одиночного кавитационного пузырька [8, 9], стабильно пульси-

рующего в пучности стоячей волны (“однопузырьковая” СЛ ОСЛ), – тепловое, в отличие от “обычной” многопузырьковой СЛ (МСЛ), которая имеет электрическую природу. ОСЛ – самостоятельный эффект [10], и в данной работе рассматривается переход от ОСЛ к МСЛ лишь как пример перехода от теплового механизма СЛ к электрическому.

В настоящей работе конспективно изложены основные положения теории локальной электризации, приведены ответы на основные дискуссионные вопросы, а также рассмотрены результаты многочисленных экспериментов, подтверждающие эту теорию.

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ЛОКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ

В 1985 г. была опубликована теория локальной электризации кавитационных пузырьков при их расщеплении [5]. Она была развита и обобщена в последующих работах [10, 11]. Согласно этой теории, пульсация пузырьков приводит к их росту, потере сферичности, возникновению деформаций и расщеплению. Известно, что в жидкости у поверхности раздела с газом образуется двойной электрический слой вследствие двух эффектов: ориентационного и примесного. При ориентационном механизме молекулы, имеющие ненулевой дипольный момент, располагаются на поверхности раздела фаз преимущественно одним концом наружу. Примесный механизм обусловлен тем, что некоторые ионы примесей адсорбируются преимущественно вблизи поверхности раздела. По-

верхность раздела имеет относительно газовой фазы потенциал, равный термодинамическому  $\psi$ . Согласно схеме Штерна–Гельмгольца [12], можно условно выделить близкую к поверхности плотную часть двойного слоя (толщиной  $d_0$  порядка нескольких диаметров молекулы жидкости) и более удаленную диффузную часть, где адсорбционными силами можно пренебречь, и ионы могут свободно перемещаться в жидкости. Образование двойного электрического слоя на поверхности раздела фаз – общее свойство жидкостей (не только воды).

Под действием потоков жидкости в движение относительно поверхности раздела фаз вовлекается не весь двойной ионный слой, а лишь его часть с координатой  $x > x_c$  ( $x_c$  – граница скольжения); обычно  $x_c \gg d_0$ . При  $x < x_c$  заряды могут перемещаться только вместе с поверхностным слоем; именно они образуют на поверхности жидкости нескомпенсированный электрический заряд [12]. Потенциал в жидкости на расстоянии  $x_c$  от поверхности называют электрокинетическим ( $\zeta$ -потенциалом) [12].

Распределение плотности заряда в жидкости описывается уравнением Пуассона [12]:

$$\rho_{el} = -\epsilon\epsilon_0(\partial^2\phi/\partial x^2),$$

где  $\phi$  – потенциал,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость жидкости,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная. При расщеплении кавитационного пузырька образуется шейка между двумя фрагментами пузырька, и распределение скорости потока в ньютоновской жидкости у поверхности шейки может быть записано в виде

$$v(x) = F_N(x - x_c)/2\pi r_n l \mu, \tag{1}$$

(где  $F_N(x)$  – ньютоновская сила, возникающая вследствие движения слоев жидкости со скоростью  $v(x)$ ,  $\mu$  – вязкость жидкости,  $r_n$  и  $l$  – радиус и длина шейки соответственно. При  $x \sim x_c$  поток жидкости можно рассматривать как ламинарный ( $dv/dx = \text{const}$ ) и сила  $F_N$  постоянна. Ток заряжения поверхности шейки определяется соотношением [5]:

$$I = \iint_S v(x) \rho_{el} dx dy = \tag{2}$$

$$= -\frac{\epsilon\epsilon_0 F_N}{2\pi r_n l \mu} \oint_{0 \dots 2\pi r_n} dy \int_{x_c}^{\infty} x \frac{d^2 \phi}{dx^2} dx = \frac{\epsilon\epsilon_0 F_N \zeta}{\mu l},$$

где  $S$  – площадь сечения потока жидкости. На кавитационный пузырек в жидкости действует множество сил, и для этого “мягкого” объекта можно

записать следующее условие баланса сил:  $F_N = -\pi r_n^2 \sum \Delta p_i$ , где  $\Delta p_i$  – разности давлений, соответствующие силам, действующим на расщепляющийся пузырек, отнесенным к сечению шейки. При фрагментации пузырька акустическое поле создает перепад давлений [11]

$$\sum \Delta p_i = \frac{\sigma}{r_n} + \frac{16}{3} \pi^2 f^2 a \rho \frac{r^3}{r_n^2} + 12\pi \mu a f \frac{r}{r_n^2} + \frac{Q^2}{8\pi^2 \epsilon \epsilon_0 r_n^2 t^2} \tag{3}$$

(где  $f$  и  $a$  – частота и амплитуда звуковых колебаний,  $Q$  – нескомпенсированный заряд) для преодоления силы поверхностного натяжения, давления для создания возмущения на поверхности пузырька, стоковской силы и электростатического отталкивания одноименных зарядов на стенках стягивающейся шейки пузырька соответственно. Эти силы затрудняют дробление пузырька, и в результате их преодоления накапливается энергия, часть которой, в конечном счете, может преобразоваться в энергию электрического разряда. Баланс нескомпенсированного заряда на шейке описывается уравнением:  $dQ/dt = I - i$ , где  $I$  определяется из (2),(3), а ток проводимости равен [5]:

$$i \leq \frac{Q}{2\epsilon\epsilon_0 \lambda_0 x_c} r_n, \tag{4}$$

где  $\lambda_0$  – электропроводность жидкости. В пренебрежении изменением параметров акустического поля и пузырька при его расщеплении (т.е. считая, что от времени  $t$  зависит только заряд  $Q$ ) уравнение баланса заряда  $Q(t)$  было проинтегрировано [11]:

$$Q = \frac{\pi \epsilon^2 \epsilon_0 \lambda_0 x_c \zeta}{\mu l r_n} \left( \sigma r_n + \frac{16}{3} \pi^2 f^2 a \rho r^3 + 12\pi \mu a f r \right) \times \tag{5}$$

$$\times \exp\left(-\frac{r_n}{4\epsilon\epsilon_0 \lambda_0 x_c} t\right).$$

При разрыве шейки заряд  $Q$  делится между двумя фрагментами пузырька, сорбируясь на небольших пятнах радиуса  $\sim r_n$ . Электрическая напряженность вблизи них равна [11]:

$$E_{\max} = Q(0)/2\epsilon\epsilon_0 r_n^2. \tag{6}$$

Пробой парогазовой смеси внутри пузырька возможен при соблюдении условий [5, 13]:

$$E_{\max} > E_{\text{cr}}; \quad E_{\text{cr}} \approx E_{\text{cr}}^0(p_{\text{gv}}/p_{\text{gv}}^0)(T_{\text{gv}}^0/T_{\text{gv}}); \quad (7)$$

$$r_n > 5\lambda,$$

где  $\lambda$  – длина свободного пробега электрона. Формула (7) описывает зависимость критической электрической напряженности  $E_{\text{cr}}$  от природы газа в пузырьке, давления  $p_{\text{gv}}$  и температуры  $T_{\text{gv}}$  парогазовой смеси [13]. Напряженность  $E_{\text{cr}}^0$  соответствует “нормальным” условиям: давлению  $p_{\text{gv}}^0 = 1$  атм, температуре  $T_{\text{gv}}^0 = 293$  К; при этом в воздухе  $E_{\text{cr}}^0 = 3 \times 10^6$  В/м, а  $\lambda = 8 \times 10^{-8}$  м.

При  $r_n = l = 10^{-6}$  м,  $x_c = 10^{-7}$  м,  $a = 10^{-5}$  м,  $f = 20$  кГц в воде ( $\rho = 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\mu = 10^{-2}$  П,  $\epsilon = 81$ ,  $\zeta = 0.055$  В,  $\sigma = 73$  мН м,  $\lambda_0 = 10^3$  Ом м) получим  $Q(0) = 8.5 \times 10^{-14}$  Кл; локальная плотность заряда на заряженном пятне  $\langle \sigma_0(0) \rangle = 2.8 \times 10^{-2}$  Кл/м<sup>2</sup>,  $E_{\max} = 1.5 \times 10^9$  В/м  $\gg E_{\text{cr}}^0$ , и вероятность пробоя велика даже при давлении в пузырьке  $\sim 100$  атм. Существенно, что время стока зарядов за счет электропроводности (0.3 мкс) значительно меньше периода колебаний ( $\sim 50$  мкс), но значительно превышает время развития лавины при электрическом пробое ( $\sim 10^{-11}$  с [10, 13]).

В работах [6, 7, 10] теория локальной электризации была развита на случаи их пульсации и деформации без расщепления. Такие условия осуществляются, в частности, когда отсутствует “схлопывание” кавитационных пузырьков: при малой интенсивности звука, при высокой вязкости жидкости, при низких звуковых частотах ( $f \sim 10$ – $200$  Гц) и т.д. Электрическое поле внутри равномерно заряженной сферы равно нулю, поэтому при анализе электрических явлений мы рассматривали разного вида деформации поверхности пузырька. Образование поверхностных “шероховатостей” широко распространено также в гидродинамических потоках, при взрыве вольфрамовой нити в жидкости, при воздействии пучка лазера [14] и т.д. Анализ скоростных голографических кинокадров работы Эбелинга [15] показал [1], что практически все кавитационные пузырьки в УЗ-поле с частотой 22 кГц деформированы, их поверхность испещрена отростками, выступами, микронеоднородностями и т.д.

Деформация поверхности пузырьков развивается уже при весьма малых звуковых давлениях ( $p_m \sim 10$ – $100$  Па) и сопровождается электризацией поверхности [1, 6]. Максимальный заряд образу-

ется вблизи поверхности с наибольшей кривизной. Типы деформации весьма разнообразны, но анализ [6] показал, что для общего решения задачи достаточно рассмотреть всего два случая: локальные возмущения в форме выступа [6] и в форме перетяжки (шейки) [7].

Были рассмотрены электрические явления на поверхности деформированного пузырька *после того, как диффузный слой уже смыт*. Обозначим:  $x$  – расстояние от границы жидкости и газа до рассматриваемой точки в жидкости,  $d_0$  – толщина плотного электрического слоя,  $\psi$  – термодинамический потенциал поверхности (при  $x = 0$ ). Величина  $d_0 \sim 1$  нм, причем  $d_0 \ll x_c \sim 100$  нм,  $\psi = 0.25$  В [12], обозначим  $\phi(d_0) = \phi_0$ . В воде  $\zeta = 0.055$  В, в органических жидкостях величина  $\zeta$  может достигать нескольких вольт [12]. На основании уравнения Пуассона для потенциала  $\phi$  плотность заряда в области, расположенной вблизи поверхности жидкости при  $x \leq x_c$  и  $d_0 \ll x_c$ , равна [6, 10]:

$$\sigma_{\text{el}} = \epsilon \epsilon_0 \int_{d_0}^{x_c} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} dx \approx \frac{\epsilon \epsilon_0 (\phi_0 - \zeta) \ln(\phi_0/\zeta)}{x_c}. \quad (8)$$

Заметим, что  $\sigma_{\text{el}}$  – плотность одинарного электрического слоя. Для акустических частот, при которых наблюдаются звукохимические эффекты, как правило, радиус пузырька  $r$  и радиус кривизны его деформации намного превосходят  $x_c$ , и формула (8), полученная для плоской границы, применима и для пузырьков. Эксперименты [12] по изучению электрокинетических явлений показали, что величина  $\sigma_{\text{el}}$  практически не зависит от скорости потоков жидкости, омывающей пузырек, но сильно зависит от химического состава жидкости и количества примесей в ней. При деформации пузырька в форме выступа с радиусом основания  $r_p \ll r$  и высотой  $H$  максимальная напряженность  $E_{\max}$  соответствует точке наибольшей кривизны на конце выступа [6]:

$$E_{\max} \approx \frac{\sigma_{\text{el}}}{\epsilon_0} \left( \frac{r^2}{(r+H)^2} + v \int_0^{H/r_p} \frac{(1/4 + y^2)^{1/2}}{(1+y^2)^{3/2}} dy \right), \quad (9)$$

где  $y$  – переменная интегрирования, интеграл есть функция отношения  $H/r_p$ . При  $H/r_p > 5$  он равен  $\approx 1.1$ ; коэффициент  $v_p(H/r_p) \approx 1$ . Для обычных условий в воде при  $H/r_p > 5$  получим  $E_{\max} \approx 1.5 \times 10^7$  В/м. Электрический пробой происходит при соблюдении условий (7). В этом примере  $E_{\max} > E_{\text{cr}}^0$ , и пробой возникает при  $p_{\text{gv}} < 5$  атм и высоте выступа  $H > 10\lambda$ , т.е. при  $H > 0.8$  мкм. Деформация в форме шейки с граничным радиусом  $r_n$ , длиной  $l$  и ми-

нимальным радиусом  $r_{n, \min}$  возникает при отрыве осколочного пузырька от основного. Максимальная напряженность образуется у поверхности шейки в газовой фазе в месте наибольшего сужения [7]:

$$E_{\max} = \varepsilon \zeta [r_n^2 l^2 + 4(r_n^2 - r_{n, \min}^2)^2]^{1/2} / 2rr_n l. \quad (10)$$

Численные расчеты по приведенным формулам показывают, что пробой внутри пузырька при образовании шейки также весьма вероятен [7].

Таким образом, пробой возможен как при расширении, так и при сжатии пузырька, и момент возникновения разряда определяется конкретными размерами пузырька и условиями внутри него, когда достигается критическая напряженность (см. (7)). В [6, 10] предложен еще один механизм возникновения СЛ: при *длительных* пульсациях пузырьков на их поверхности появляются микроскопические возмущения, в которых создаются микрозаряды. Этим можно объяснить, в частности, возникновение СЛ и звукохимических реакций при малых колебаниях пузырьков, когда их расщепление затруднено, а сильное сжатие невозможно даже теоретически (при малой интенсивности УЗ, в сильновязких жидкостях, см. ниже).

## ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТЕПЛОВОЙ ТЕОРИИ

Нолтинг и Непайрас [2] получили уравнение и выдвинули теорию “горячего пятна”, согласно которой, при адиабатическом сжатии кавитационного пузырька в нем развивается максимальная температура  $T_{\max} \sim 10^4$  К, и возникающее свечение является тепловым излучением черного тела. Однако в настоящее время теория представляет лишь исторический интерес, так как спектры СЛ весьма далеки от спектров излучения черного тела. Были предложены и другие варианты тепловой теории.

Джармен [16] предположил, что кавитационный пузырек при “схлопывании” можно рассматривать как микроскопическую сферическую ударную трубу, в которой фокусируются ударные волны. Возникающая при этом СЛ так же, как и свечение в ударных трубах, по его мнению, должна быть тепловым процессом. Для однопузырьковой СЛ (ОСЛ) показано [17], что ударная волна “не успевает” сформироваться за время сжатия пузырьков. Образование ударной волны в сжимающемся пузырьке в кавитационном облаке тем более не происходит, так как сжатие сильно ослабляется деформацией поверхности и поступательным движением [18]. Многократное образование ударных волн в жидкости снаружи пу-

зырька происходит вследствие образования кумулятивных струй или возникновения высокого давления (~50 атм) на границе пузырька с жидкостью, но эти эффекты не связаны с возникновением в пузырьке высоких температур ( $T_{\max}$ ).

Согласно гипотезе автора [19], которая подерживается в [20], свечение возникает при рекомбинации радикалов Н, ОН, образовавшихся при термической диссоциации паров воды (естественно, в присутствии других растворителей образуются другие радикалы). Заметим, что рекомбинация радикалов происходит и при электрическом пробое. Авторы [20] считают, что СЛ “не есть результат излучения черного тела или электрического разряда, а является “формой хемилюминесценции” – термическим хемилюминесцентным процессом, не сходным с излучением в пламенах”.

Выводы авторов [20] вызывают ряд возражений.

1. Непонятна причина отсутствия линий в спектрах однопузырьковой СЛ (ОСЛ) и их присутствие при многопузырьковой СЛ (МСЛ), если ОСЛ и МСЛ – термические процессы.

2. Хемилюминесценцией (ХЛ) называют излучение света при химической реакции. Спектры ХЛ известных реакций обычно являются широкополосными, и при наличии в растворе солей металлов резонансные линии этих металлов отсутствуют [21] (в спектре МСЛ линии металлов очень интенсивные). Хотя рекомбинация радикалов позволяет объяснить возникновение континуума в спектрах СЛ, неясно, какие именно ХЛ-реакции приводят к эмиссии линий металлов.

3. ХЛ должна осуществляться при невысокой температуре, когда нет температурного равновесия между возбужденными и невозбужденными частицами. Если свечение будет осуществляться из высокотемпературной области, возбужденные частицы приобретут ту же энергию, что и высокотемпературная область, и будут высвечивать континуум как черное тело. Кроме того, при повышенных температурах обычно наблюдается эффективное тушение люминесцентных процессов нагретыми частицами, а не их усиление.

## ДИСКУССИОННЫЕ ВОПРОСЫ

Существует более 20 (!) групп экспериментов, противоречащих тепловой теории и не противоречащих теории локальной электризации (см. ниже). В этом разделе будут рассмотрены вопросы, возникшие при обсуждении теории локальной электризации. Авторы [20] приводят следующий аргумент против электрических теорий: в спек-

трах СЛ углеводородов в присутствии  $O_2$ ,  $N_2$  или  $NH_3$  имеются полосы возбужденных состояний  $C_2$ ,  $CN$ ,  $OH$ ,  $CO_2$ , которые присутствуют и в спектрах пламен, а в спектрах, которые излучаются микроразрядами, должны были бы регистрироваться также полосы возбужденных состояний  $N_2$ ,  $N_2^+$ , а в присутствии  $Cl_2$  – линии возбужденных состояний  $Cl_2^+$ . Авторы [20] считают, что в разрядах должны наблюдаться сильные полосы  $N_2$  и отсутствовать полосы  $CN$ . Однако это не так. Недавние работы по спектрам электрических разрядов углеводородов в присутствии  $O_2$ ,  $N_2$  или  $NH_3$  [22] показали, что полосы возбужденных состояний  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $Cl_2^+$  присутствуют в спектрах лишь при большом избытке азот- или хлорсодержащего газа. При сонолизе углеводородов в момент пробоя внутри пузырька концентрация углеводорода значительно выше, чем газа. Действительно, в момент наибольшего расширения пузырька (при  $r = R_m$ ) парциальное давление углеводорода равно давлению насыщенных паров ( $\sim 0.01$ – $0.1$  атм), а давление газа  $\sim p_h(r_0/R_m)^3$ , и даже при небольшом расширении пузырька (в 10 раз) оно составляет лишь  $0.001$  атм (здесь  $r_0$  – начальный радиус). При быстром сжатии пузырька пар не успевает “выйти” из него, и соотношение концентраций пара и газа остается примерно постоянным. Согласно [20], уже при отношении концентраций  $\geq 1 : 1$  линия  $CN$  значительно интенсивнее линии  $N_2$ , что и наблюдается в спектрах МСЛ. Поэтому полосы состояний  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $Cl_2^+$  при небольшом разрешении спектров, естественно, должны отсутствовать. Заметим, что отсутствующая в спектре полоса при увеличении чувствительности аппаратуры может быть зарегистрирована.

Авторы [20] считают, что образование  $^{14}N$ – $^{15}N$  при сонолизе воды, насыщенной смесью  $^{14}N$ – $^{14}N$  и  $^{15}N$ – $^{15}N$ , соответствует высокотемпературному процессу, при котором вода расщепляется на радикалы  $H$ ,  $OH$ , взаимодействующие с молекулами  $N_2$ . В результате происходит диссоциация, и образуются смешанные молекулы  $^{14}N$ – $^{15}N$ . Во-первых, изотопный обмен может происходить и при электрическом разряде в кавитационном пузырьке [1], а, во-вторых, известно, что радикалы  $H$ ,  $OH$  не взаимодействуют с молекулами  $N_2$ ! Авторы [20] полагают, что распределение продуктов сонолиза декана соответствует термическому пиролизу. Однако можно привести многочислен-

ные результаты плазменного пиролиза, например [23], с аналогичным распределением продуктов.

Авторы [20] полагают, что теория локальной электризации не может объяснить СЛ в неводных, неполярных жидкостях, но эксперименты с этими жидкостями, наоборот, непосредственно подтверждают эту теорию (подробнее см. ниже). Авторы [20] ошибочно указывают, что мы считаем время подъема вспышки СЛ при термическом механизме  $100$  нс. Временные параметры соновспышек рассматриваются в следующем разделе.

Согласно [24], условие баланса сил (3) применимо лишь для жидких тел, а не для пузырьков. Но мы использовали другой физический подход [5, 11] и для анализа равновесия расщепляющегося пузырька применили силу Ньютона  $F_N$  (формулы (1)(2)).

Как было отмечено при обсуждении теории локальной электризации с увеличением концентрации  $NaCl$  в растворе возрастает электропроводность  $\lambda_0$ , нескомпенсированные заряды должны стекать с поверхности пузырька, и суммарная интенсивность СЛ должна уменьшаться, что противоречит экспериментальным данным. Однако, во-первых, ионы  $Na^+$  не столько увеличивают электропроводность, сколько добавляют в слабое рекомбинационное свечение сильнейшую линию ( $D$ -линию  $Na^+$ ), интенсивность которой на  $1$ – $2$  порядка превышает суммарный поток СЛ от континуума. Поэтому при добавлении  $NaCl$  суммарная интенсивность СЛ резко увеличивается. Во-вторых, при увеличении концентрации соли уменьшается не только  $\xi$ , но и толщина  $x_c$  границы скольжения. Поскольку плотность нескомпенсированного заряда на поверхности пузырька и, следовательно,  $E_{max}$  пропорциональны  $\xi/x_c$  (см. (8)), то при увеличении концентрации соли  $E_{max}$  может даже возрастать.

Свечение в ртути [25] и в расплавах металлов [26] рассматривалось авторами [27] как сильный аргумент против электрических теорий, потому что электропроводность металлов очень велика. Однако в [1] показано, что это свечение вообще не является СЛ, так как свечение не может излучаться из непрозрачного металла. Свечение обусловлено электрическим пробоем внутри линзообразной полости, образующейся при отрыве жидкого металла от поверхности стекла [1]. Поэтому в

противоположность [27], указанные эксперименты не опровергают электрических теорий.

### АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для объяснения механизма возникновения СЛ из кавитационного облака наиболее разработанными и обоснованными можно считать теорию локальной электризации [1, 5–7, 10, 11] и тепловую теорию [2, 19, 20]. Рассмотрим основные группы экспериментов и их корреляцию с этими теориями.

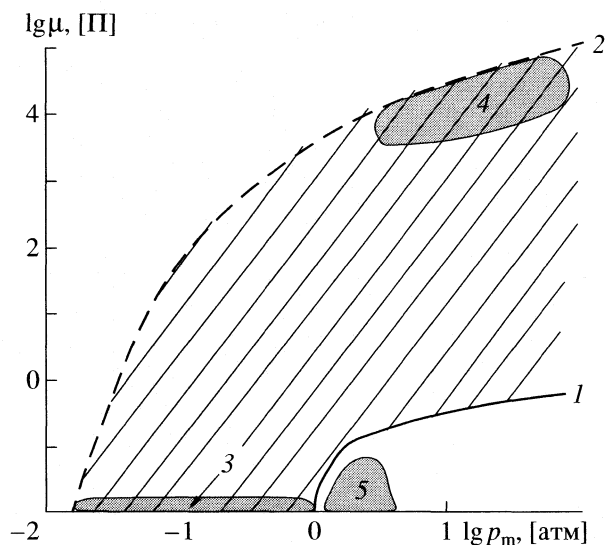
*Спектры МСЛ.* Авторы [28–30] получили спектры МСЛ воды, водных растворов, углеводов и т.д., содержащие многие характерные линии и полосы. Максимум континуума спектра соответствует 0.3–1 эВ. Электрические теории, естественно, объясняют основные свойства спектра. Согласно им, эмиссионный спектр, содержащий ряд интенсивных полос, обусловлен неравновесным, люминесцентным излучением возбужденных атомов, молекул, радикалов при электрическом пробое внутри пульсирующих кавитационных пузырьков. Континуум же обусловлен переходами между возбужденными уровнями атомов, молекул и т.д. Если одно из состояний некваंटовано, максимум континуума соответствует энергии электронов, которую они набирают на длине своего пробега. Тепловая теория “горячего пятна” позволяет объяснить возникновение континуума, но в принципе не может объяснить наличия в спектре МСЛ линий и полос. Заметим, что спектр однопузырьковой СЛ [9] – монотонный, в нем отсутствуют полосы и линии; он обусловлен термическим излучением [10]. С помощью хемилюминесцентного механизма [19] (одна из модификаций тепловой теории) можно объяснить часть из этих различий. Однако данная гипотеза не может объяснить других экспериментальных данных.

*Временная форма соновспышки МСЛ, ее длительность и время появления.* Уравнения динамики кавитационного пузырька приводят к зависимости температуры в пузырьке  $T$  от времени  $t$  и соответственно формы соновспышки, симметричной относительно точки максимального сжатия пузырька  $t_c$  вблизи  $t \sim t_c$ . Действительно, форма соновспышки “одиночного” пузырька, имеющей тепловую природу, симметрична, причем времена подъема  $\tau_{up}$  и спада  $\tau_{down}$  оказались очень малыми:  $\tau_{up} = \tau_{down} \sim 0.05\text{--}0.15$  нс [31]. Если МСЛ – результат электрического пробоя, то следует ожидать быстрого подъема  $\tau_{up} \ll 2$  нс (т.е. меньше времени инерции ФЭУ) и медленного спада, причем  $\tau_{down}$  определяется скоростью дезактивации возбуж-

денных состояний. Согласно нашим измерениям [32], при УЗ-частоте 20 кГц время  $\tau_{up} \approx 2$  нс,  $\tau_{down} \approx 15$  нс, что соответствует экспериментальным данным других авторов [33]. В [32] получена вспышка от микрозаряда, искусственно созданного в воздухе, близкая к соновспышке МСЛ по форме и длительности. Некоторые исследователи связывают несимметричность временной формы соновспышки МСЛ с тем, что СЛ исходит из кавитационного облака, и каждая вспышка – сумма отдельных вспышек. Но в таком случае наблюдались бы также и вспышки с медленным подъемом и быстрым спадом, однако, они не зарегистрированы.

*Фаза возникновения соновспышек МСЛ* является случайной [1, 34] и не совпадает с минимумом светорассеяния  $S$ , как должно было бы быть по тепловой теории, так как  $S(t) \sim t^2(t)$ . Вероятность появления соновспышки максимальна в фазе начала сжатия пузырьков, когда их средний радиус  $\sim 0.8$  от максимального [34], и пузырьки теряют сферическую форму. В ответ на замечания авторов [20] о погрешностях методики измерения фазы соновспышки отметим, что, в отличие от многих других публикаций, в [34] регистрировали момент соновспышки и минимум светорассеяния  $S$ , соответствующий минимальному радиусу. Мы усовершенствовали методику Негиши [35] и облучали кавитационное облако ИК-светом [34], чтобы не происходила “засветка” ФЭУ, малочувствительного в ИК-области спектра. Это позволило регистрировать с высокой точностью *одновременно* светорассеяние и момент соновспышки (аналогичная методика использована в более поздних работах Паттермана [9]). Регистрация сдвига фазы СЛ при повышении звукового давления относительно момента наибольшего сжатия и возникновение соновспышек в обоих полупериодах [36] звукового давления позволяют считать, что в кавитационном облаке момент соновспышки *не совпадает* с моментом максимального сжатия пузырька.

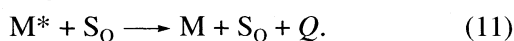
*Отличие от результатов при использовании установок адиабатического сжатия.* Если бы звукохимические реакции и СЛ были результатом “схлопывания” кавитационных пузырьков, действие УЗ на воду было бы аналогичным наблюдаемому при использовании установок адиабатического сжатия [37]: в обоих случаях образовывались бы в больших количествах только оксиды азота. Однако при химическом действии кавитации, кроме NO, в больших количествах образуется и  $H_2O_2$ . Это термодинамически возможно только в том случае, если кавитационный пузырек – холодный, так как при повышенных температурах  $H_2O_2$  быстро разлагается. Данный факт соот-



**Рис. 1.** Диаграмма соответствия области значений звуковых давлений  $p_m$  и вязкостей жидкости  $\mu$  (в логарифмическом масштабе, гидростатическое давление 1 атм, УЗ-частота 20 кГц), в которой в принципе возможно возникновение высоких температур  $T_{\max}$  (области под кривой 1, расчет проводился по уравнению Нолтинга–Непайраса, которое приводит к сильно завышенным значениям  $T_{\max}$ ), и области, в которой СЛ и звукохимические реакции зарегистрированы экспериментально (расположена под кривой 2). Показаны следующие области: 3 – “предпороговая” МСЛ, 4 – МСЛ в расплавах полимеров в момент начала их плавления, 5 – ОСЛ (термическая). Область параметров ( $p_m$ ,  $\mu$ ), в которой экспериментально зарегистрированы СЛ и звукохимические реакции, но не может быть высоких температур, заштрихована.

ветствует электрическому механизму возникновения звукохимических реакций и МСЛ; эксперименты [1, 38] показали, что при электрическом разряде в воде образуются и NO, и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Опыты с тушителями.** В [39, 40] изучалось влияние различных добавок на поток СЛ ( $U$ ). Показано, что эффективность  $U/U_Q$  влияния добавок на СЛ убывает в ряду: бензол > *трет*-бутанол > *n*-пропанол > этанол > метанол > иодид калия >  $\alpha$ -нафтол (последние две добавки подавляют свечение в жидкой фазе), причем зависимость  $U/U_Q$  от концентрации добавки линейна. Эти данные невозможно объяснить демпфированием “схлопывания” пузырьков в рамках тепловой теории, так как добавки с более высокой температурой кипения  $T_{\text{boil}}$ , например, бутанол, должны меньше, чем, например, метанол, проникать в пузырьки и в меньшей степени понижать  $U$ . Для объяснения необходимо считать [1], что уменьшение  $U$  в присутствии добавок есть результат дезактивации возбужденных состояний  $M^*$  молекулами тушителя  $S_Q$  в газовой фазе:



Более эффективное тушение определяется не величиной  $T_{\text{boil}}$  добавки, а *химической структурой* тушителя, большим числом колебательных уровней молекулы, по которым диссипирует энергия возбуждения  $M^*$ . Поэтому спирты с длинной цепочкой более эффективно тушат свечение, хотя их концентрация в пузырьке мала. Одностороннее преобразование энергии возбуждения в тепло возможно лишь при отсутствии температурного равновесия между веществом и излучением, и поэтому тушение, согласно уравнению (11), не происходит при термическом излучении. Действительно, в этом случае молекулы добавки проникали бы в пузырек на стадии расширения, приобретали бы температуру схлопывающегося пузырька и высвечивали в момент “схлопывания” так же, как и парогазовая смесь в пузырьке. Тушение МСЛ ударами второго рода Франка–Герца по уравнению (11) доказывает ее неравновесную, люминесцентную природу и то, что при МСЛ пузырьки должны быть *холодными* [1].

Анализ [2] работы Хенглейна с сотр. [41] показал, что эффективность влияния этих же тушителей на звукохимические реакции в воде также возрастает с увеличением  $T_{\text{boil}}$  добавки, что также противоречит тепловым теориям и объясняется тушением возбужденных состояний, возникающих при электрическом пробое в холодном пузырьке. Реакция (11) объясняет и прямую пропорциональность  $U/U_Q$  концентрации тушителя [1]. Если бы механизм тушения был связан с демпфированием сжатия пузырька, значение  $U/U_Q$  зависело бы от концентрации тушителя заведомо нелинейно.

**Опыты при линейных колебаниях пузырьков.** В рамках тепловых теорий в принципе невозможно объяснить возникновение МСЛ и звукохимических реакций при малых интенсивностях УЗ (“предпороговая” СЛ возникает при  $\sim 0.01$  Вт/см<sup>2</sup>) [42] и высокой вязкости среды, например, в расплавах полимеров [43] в момент начала их плавления, так как амплитуды пульсации пузырьков ничтожно малы. Согласно теории локальной электризации, “предпороговая” СЛ возникает вследствие электрических микрозарядов при образовании локальных микроскопических возмущений на поверхности пульсирующих пузырьков (см. выше 1) [6, 10]. Зарегистрирована СЛ в умеренных УЗ-полях при температуре жидкости  $T_{\infty}$ , близкой к температуре кипения  $T_{\text{boil}}$ , при пониженном гидростатическом давлении  $p_h$ , близком к давлению насыщенных паров, а также при быстром вакуумировании системы [1]. При этом “схлопывания” пузырьков не происходит, поскольку значительно более вероятен их рост. Изложенное выше поясняет рис. 1, на котором в логарифмическом масштабе показана очень узкая область (под кривой 1), в которой

возможно в принципе получить расчетным путем высокие температуры  $T_{\max}$ . Однако область экспериментальных условий, в которой осуществляются МСЛ и звукохимические реакции, намного больше.

*Кавитация при очень низких звуковых частотах* ( $f \sim 10\text{--}100$  Гц) изучалась в [44], при этом резонансный радиус пузырька  $\sim 1\text{--}3$  см. Было показано, что в жидкости присутствуют два типа пузырьков – малые сферические ( $r \sim 1$  мм) и большой деформированный (БДП) с  $r \sim 1\text{--}2$  см. Показано [1, 44], что СЛ и звукохимические реакции протекают только в присутствии БДП, а малые сферические пузырьки, в которых, согласно уравнениям типа уравнения Нолтинга и Непайраса, могли бы возникнуть высокие температуры, неактивны. Скоростная киносъемка показала отсутствие “схлопывания” БДП, наблюдалась лишь сильная деформация его поверхности [44].

### РЕШАЮЩАЯ РОЛЬ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

В предыдущем разделе были рассмотрены экспериментальные факты, которые позволяют различить электрические и тепловые механизмы возникновения СЛ и звукохимических реакций. Более углубленное изучение имеющегося экспериментального материала позволило понять фундаментальную роль электрокинетических явлений в обосновании теории локальной электризации. Ни один из приведенных ниже экспериментов невозможно объяснить в рамках не только тепловых теорий, но и других электрических теорий. Отметим, что для образования поверхностного заряда необходимо присутствие примесей в столь ничтожном количестве ( $\sim 7 \times 10^8$  см<sup>-3</sup>), что их практически невозможно определить аналитически, поскольку они не влияют на физико-химические свойства жидкости.

*Влияние малых добавок  $MgCl_2$  на скорость окисления  $NaI$ .* В работе [45] изучалась зависимость скорости  $w$  окисления  $NaI$  под действием УЗ-волн при добавлении в раствор  $MgCl_2$ . Контрольные эксперименты показали, что эта добавка влияет только на величину  $\xi$ -потенциала и не влияет непосредственно на ход химической реакции. При изменении концентрации  $MgCl_2$  от  $10^{-4}$  М до 1 М скорость  $w$  оставалась практически постоянной, за исключением очень узкой области концентраций  $MgCl_2$ :  $(\sim 2.2\text{--}2.3) \times 10^{-3}$  М (рис. 2). В этой области  $\xi \approx 0$  [45], изменяется знак  $\xi$ -потенциала, и в связи с тем, что величина  $\xi$  очень мала, ничтожно малые изменения концентрации  $MgCl_2$  приводят к тому, что  $\xi$ -потенциал может резко изменяться, и скорость  $w$  резко уменьшаться. В осталь-

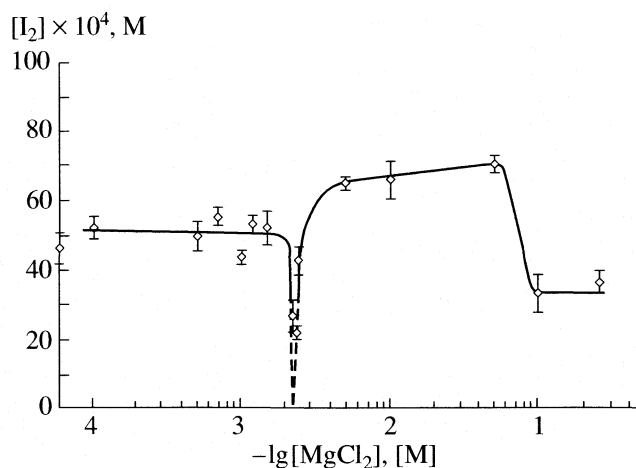


Рис. 2. Зависимость концентрации иода, образовавшегося при звукохимическом окислении  $NaI$  в течение 30 мин, от концентрации  $MgCl_2$ , УЗ-частота 1.67 МГц.

ной области концентраций  $MgCl_2$ , согласно (6), при расщеплении пузырька электрическая напряженность  $E_{\max}$  на много порядков больше  $E_{cr}$ . Поскольку величина  $E_{\max}$  пропорциональна  $\xi$ , даже при уменьшении  $\xi$  на порядок пробой может произойти. Таким образом, работу [45], в которой удалось найти узкую область концентраций  $MgCl_2$ , когда  $\xi \rightarrow 0$  и  $\xi$ -потенциал изменяет знак, можно считать экспериментальным подтверждением теории локальной электризации. В рамках тепловых теорий это объяснить невозможно.

*СЛ в чистых органических жидкостях.* В настоящее время известно, что в некоторых очищенных органических жидкостях (глицерине,  $CCl_4$ ,  $CS_2$  и др.), не содержащих следов воды, свечение отсутствует. В работах [46–48] показано, что сухой глицерин не светится в УЗ-поле, но амплитуда соновспышек в глицерине, к которому добавили микроколичество воды, в 5 раз больше, чем в воде. Аналогичные результаты получены и для неполярных, недиссоциирующих органических жидкостей:  $CCl_4$ ,  $CS_2$  и др. [48, 49]. Тепловые теории не могут объяснить такого резкого изменения интенсивности МСЛ, поскольку добавки следов примесей практически не изменяют физико-химических параметров жидкости. Теория локальной электризации естественно объясняет этот эффект: при полном отсутствии примесей на поверхности раздела фаз жидкость–газ не может образоваться двойной электрический слой, и соответственно не возникают электрические разряды. При добавлении весьма малого количества воды на поверхности раздела жидкость–воздух образуется двойной электрический слой.

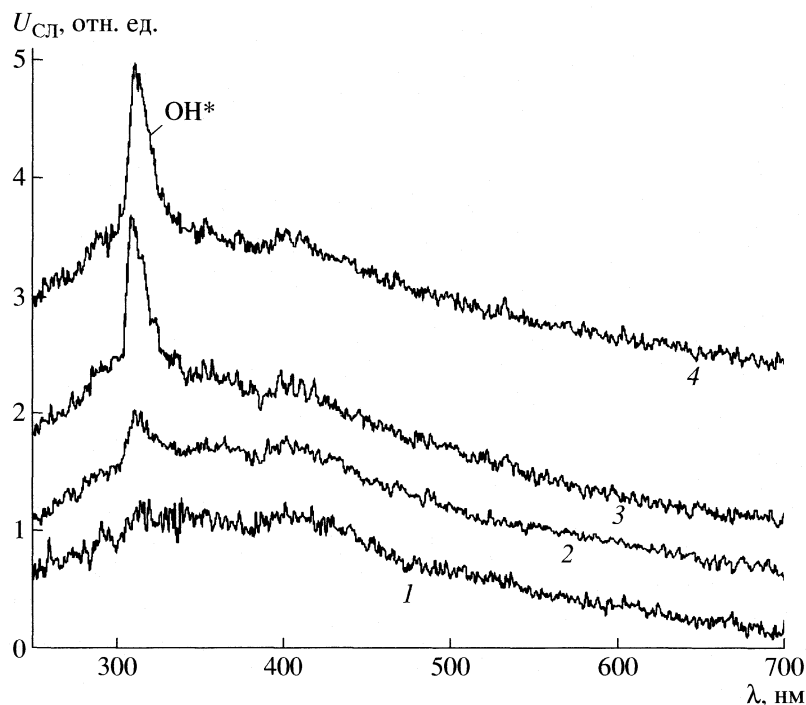


Рис. 3. Спектры свечения, возникающего при сжатии лазерного пузырька в воде [58] (после отсечения свечения, вызванного первоначальным лазерным пробоем) при различных максимальных радиусах  $R_m$ : 1 – 0.75–1.00, 2 – 1.00–1.25, 3 – 1.25–1.50, 4 – 1.75–2.00 мм.

### ЗНАЧИТЕЛЬНАЯ РОЛЬ ДЕФОРМАЦИИ КАВИТАЦИОННОГО ПУЗЫРЬКА

Уравнения Нолтинга и Непайраса [2], на которых базируются тепловые теории, описывают движение сферических кавитационных пузырьков, но они не применимы для описания динамики деформированных пузырьков. Хотя многие авторы изучают движение деформированных пузырьков [50, 51], вопрос о влиянии деформации на  $T_{\max}$  в настоящее время теоретически не решен. В [52] на основании экспериментов [53] проведена оценка индекса кавитации  $K$  (отношение максимального объема пузырьков к объему кавитационного облака), при котором термическое свечение полностью подавляется вследствие взаимодействия пузырьков:  $K_{cr} \sim 10^{-3}$ . Поскольку в экспериментах наблюдается  $K \approx 0.1-0.95 \gg K_{cr}$ , то сделан вывод о том, что взаимодействие пузырьков решающим образом изменяет динамику пузырьков и механизм СЛ.

Проанализируем изменение параметров СЛ при переходе от термического механизма к электрическому. Теория локальной электризации предсказывает, что при переходе от колебаний сферических неподвижных пузырьков к колебаниям деформированных пузырьков, движущихся поступательно, в первоначально однородном спектре СЛ должны появиться характерные полосы, соответ-

ствующие различным возбужденным состояниям. По тепловой теории следовало бы ожидать только смещения максимума спектра СЛ в длинноволновую область, однако, в экспериментах этого не наблюдается [54–57].

– В [54] в качестве рабочей жидкости использовался 1 М раствор NaCl в этиленгликоле. Исследовался переход от “одиночного” пузырька к кавитационному облаку путем небольшого увеличения звукового давления, при котором пузырек дробился. Показано, что при переходе от ОСЛ к МСЛ резко увеличивается длительность соновспышки – от 0.2 до 70 нс, и уменьшается общая интенсивность СЛ. Кроме того, вместо однородного, бесполосного спектра ОСЛ, в спектре МСЛ появляется сильная  $D$ -линия Na.

– Вильямс с сотр. [55] искусственно деформировали первоначально “одиночный” пузырек, и он становился полусферическим, когда его располагали на проволочке. СЛ из такого пузырька оказалась гораздо слабее, чем ОСЛ, а в опытах с органическими жидкостями наблюдались полосы Свана, как и при МСЛ.

– В [56] сообщается, что при весьма малом звуковом давлении в воде пропадает сильное свечение “одиночного” кавитационного пузырька, спектр которого является однородным, бесполосным. Тем не менее, было обнаружено очень слабое

свечение (в  $\sim 400$  раз более слабое, чем ОСЛ). Спектр этого свечения записывался в течение 5 суток и оказался аналогичным спектру МСЛ: в нем появилась интенсивная полоса  $\lambda \approx 310$  нм, соответствующая свечению  $\text{OH}^*$ . При таких малых звуковых давлениях пузырек не “схлопывается”. Отмечено также, что максимум спектра СЛ не смещался [56].

– Согласно интересному эксперименту Саслика с сотр. [57], если первоначально неподвижный “одиночный” пузырек *начинает двигаться*, то интенсивность СЛ уменьшается; кроме того, в ее спектре появляются линии (рис. 3). Мы считаем, что, в соответствии с моделью поступательного движения кавитационных пузырьков [52], появление линий в спектре движущегося пузырька также связано с электрическими явлениями, обусловленными повышением вероятности его деформации.

Итак, различные способы воздействия на “одиночный” кавитационный пузырек (повышение или понижение звукового давления, искусственная деформация, создание поступательного движения и т.д.) приводят к подавлению термического свечения ОСЛ и проявлению электрических механизмов свечения деформированных кавитационных пузырьков. Приведенные авторами [54–57] объяснения наблюдаемых эффектов представляются неубедительными, так как предположение об одинаковой, тепловой природе ОСЛ и МСЛ не позволяет интерпретировать полученные результаты.

В работе [58] получены спектры многопузырьковой СЛ водных растворов солей Li, Na, Ca, Mg при повышении гидростатического давления жидкости  $p_h$  (до 2–2.6 атм). По аналогии с рассмотренной выше ОСЛ следовало бы ожидать значительного усиления сжатия пузырьков и температуры внутри них, и интенсивность континуума должна была бы возрастать по сравнению с интенсивностью линий металлов. Однако авторы [58], наоборот, обнаружили, что при повышении  $p_h$  в спектре МСЛ интенсивность линий металлов возрастает в 5–17 раз, в то время как интенсивность континуума изменяется незначительно. Следовательно, и при повышенном  $p_h$  деформации поверхности пузырьков не позволяют достигнуть высоких температур при их сжатии.

Вильямс с сотр. [58] впервые зарегистрировали спектр свечения в воде “лазерного пузырька” (кавитационного пузырька, возникающего при пробое жидкости фокусированным лазерным лучом большой мощности). Показано, что если его максимальный радиус  $R_m < 1$  мм, то спектр СЛ не содержит полос или линий (рис. 3). При увеличе-

нии  $R_m$  в спектре свечения появляется линия  $\text{OH}^*$ , причем ее относительный вклад в общую интенсивность СЛ резко возрастает с ростом  $R_m$ . Согласно [58], именно при  $R_m \sim 1$  мм поверхность пузырька становится неустойчивой, на ней появляются выступы, и пузырек может дробиться. Мы полагаем, что при этом электрическая составляющая СЛ может “накладываться” на тепловую. Таким образом, при потере пузырьком строго сферической формы в спектре СЛ появляются полосы, что можно рассматривать как еще одно подтверждение теории локальной электризации [1, 10].

Таким образом, противоречат тепловым теориям и подтверждают теорию локальной электризации следующие экспериментальные данные по многопузырьковой СЛ и звукохимическим реакциям.

#### 1. Особенности спектра многопузырьковой СЛ

континуум, полосы  $\text{OH}^*$ , линии металлов и т.д. – значительное отличие от спектра излучения черного тела,

принципиальное отличие от бесполосного спектра ОСЛ.

#### 2. Особенности временной формы соновспышек

несимметричность соновспышек МСЛ и их большая длительность:  $\tau_{\text{up}} < 2$  нс,  $\tau_{\text{down}} \approx 10\text{--}70$  нс, в отличие от симметричных и коротких соновспышек ОСЛ:  $\tau_{\text{up}} = \tau_{\text{down}} \sim 0.1$  нс,

максимальная вероятность соновспышек МСЛ при  $r \approx 0.8R_{\text{max}}$ , а вспышек ОСЛ – в момент максимального сжатия пузырька.

#### 3. Сравнение с химическим действием установок адиабатического сжатия

отсутствие образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  и синтез NO при работе импульсных установок адиабатического сжатия,

образование  $\text{H}_2\text{O}_2$  и NO при электрическом пробое в воде.

#### 4. Опыты с тушителями СЛ

зависимость  $U/U_Q$  от структуры тушителя,

возрастание  $U/U_Q$  и эффективности подавления скорости звукохимической реакции при повышении  $T_{\text{boil}}$  тушителя,

линейная зависимость эффективности тушения  $U/U_Q$  от концентрации добавки.

#### 5. СЛ в условиях, при которых “схлопывание” пузырьков невозможно

в очень вязких жидкостях и в полимерах в момент начала их плавления,

при очень малом звуковом давлении ( $< 0.1$  атм), при очень высокой частоте УЗ (11 МГц),

СЛ и звукохимические реакции при  $f \sim 100$  Гц: кинограмма доказывает, что “схлопывание” химически активного большого ( $R_m \sim 1$  см) пузырька не происходит, а маленькие пузырьки ( $R_m < 1$  мм), которые могли бы “схлопнуться”, неактивны,

СЛ при  $T_\infty \sim T_{\text{boil}}$  и  $p_h \sim p_s$  при быстром вакуумировании системы.

6. *Решающая роль электрокинетических явлений*

отсутствие СЛ в высокоочищенных органических жидкостях (глицерин,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ),

усиление потока СЛ на несколько порядков при добавлении микроколичества воды к высокоочищенному глицерину и  $\text{CCl}_4$ ,

подавление реакции звукохимического окисления  $\text{NaI}$  при добавлении  $\text{MgCl}_2$  в очень узкой области концентраций.

7. *Возникновение линий в спектре СЛ при деформации “одиночного” пузырька*

при очень малом звуковом давлении,

при поступательном движении пузырька,

при переходе к режиму “нескольких пузырьков”.

8. *Появление линий в спектре СЛ при деформации и дроблении “лазерного” пузырька.*

9. *Возрастание в спектре СЛ относительной интенсивности линий металлов по сравнению с континуумом при повышении гидростатического давления.*

В последние годы все большее число исследователей кавитации приходят к выводу о том, что природа МСЛ и химического действия кавитации – электрическая, причем в настоящее время теория локальной электризации является единственной, удовлетворяющей огромному массиву экспериментальных данных по многопузырьковой кавитации.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (коды проектов № 02-02-16397, № 03-02-16232, № 02-02-17143) и Государственную программу поддержки ведущих научных школ (проект НШ-1176-2003-2) за финансовую поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach, 1995. 543 p.
2. Noltingk B.E., Neppiras E.A. // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 674.
3. Френкель Я.И. // Журн. физ. химии. 1940. Т. 14. С. 305.
4. Маргулис М.А. // Там же. 1981. Т. 55. С. 154.
5. Маргулис М.А. // Там же. 1985. Т. 59. С. 1497.
6. Маргулис М.А., Маргулис И.М. // Там же. 1997. Т. 71. С. 1890.
7. Маргулис М.А., Маргулис И.М. // Там же. 1998. Т. 72. С. 752.
8. Gaitan F.D., Crum L.A., Church C.C., Roy R.A. // J. Acoust. Soc. Amer. 1992. V. 91. P. 3166.
9. Barber B.P., Hiller R.A., Lofstedt R. et al. // Phys. Reports. 1997. V. 281. P. 65.
10. Маргулис М.А. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 177. № 3. С. 263.
11. Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1885.
12. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
13. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 437 с.
14. Cavitation and Inhomogeneities in Underwater Acoustics / Ed. by W. Lauterborn. Berlin: Springer, 1980. 322 p.
15. Ebeling K.J. // Proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng. 1980. V. 136. № 2. P. 348.
16. Jarman P.D. // J. Acoust. Soc. Amer. 1960. V. 32. P. 1459.
17. Brenner M.P., Hilgenfeldt S., Lohse D. // Rev. Modern Phys. 2002. V. 74. P. 425.
18. Маргулис И.М., Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1871.
19. Griffing V. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 6. P. 939.
20. Suslick K.S., McNamara W.B. III, Didenko Y.T. Sonochemistry and Sonoluminescence / Ed. by L.A. Crum, T.J. Mason, K.S. Suslick. Dordrecht: Kluwer Pub., Netherlands. 1999. P. 191.
21. Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луковская Н.М. Хемилюминесцентный анализ. Киев: Техника, 1966. 250 с.
22. Yang W., Wang P., Liu Zh. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 3223.
23. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 308 с.
24. Lepoint-Mullie F., Pauw D., Lepoint T. // Ultrasonics Sonochemistry. 1996. V. 3. P. 73.
25. Kuttruff H. // Acustica. 1962. V. 12. P. 230.
26. Маргулис М.А., Грундель Л.М., Эскин Г.И., Швецов П.Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 1170.
27. Флин Г. Физическая акустика / Ред. У. Мэзон. Пер. с англ. Т. 1Б. М.: Мир, 1967. С. 7.
28. Ultrasound, Its Chemical, Physical and Biological Effects / Ed. by K.S. Suslick. N.Y.: VCH Pub. Inc., 1988. 336 p.
29. Taylor K.J., Jarman P.D. // Austral. J. Phys. 1970. V. 29. P. 319.
30. Suslick K.S., Doktycz S.J., Flint E.B. // Ultrasonics. 1990. V. 28. № 5. P. 280.
31. Gompf B., Gunte R., Nick G. et al. // Phys. Rev. L. V79. 1997. P. 1405.
32. Смородов Е.А., Валитов Р.Б., Курочкин А.К., Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1234.

33. *Giri A., Arakeri V.H.* // *Phys. Rev. E.* 1998. V. 58. P. 2713.
34. *Смордов Е.А., Валитов Р.Б., Курочкин А.К., Маргулис М.А.* // *Журн. физ. химии.* 1986. Т. 60. С. 648.
35. *Negishi K.* // *J. Phys. Soc. Japan.* 1961. V. 16. P. 1450.
36. *Голубничий П.И., Гончаров В.Д., Протопопов Х.В.* // *Акуст. журн.* 1969. Т. 15. С. 534.
37. Импульсное сжатие газов в химии и технологии / Под ред. Ю.А. Колбановского. М.: Наука, 1982. 283 с.
38. *Гаврилов В.А., Маргулис М.А.* // *Журн. физ. химии.* 1991. Т. 65. С. 588.
39. *Sehgal C., Steer R.P., Sutherland R.G., Verral R.E.* // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. P. 2618.
40. *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. С. 1409.
41. *Henglein A.* // *Adv. in Sonochemistry* / Ed. by T.J. Mason. 1993. V. 3. P. 17.
42. *Маргулис М.А., Грундель Л.М.* // *Журн. физ. химии.* 1981. Т. 55. С. 687.
43. *Маргулис М.А., Грундель Л.М., Капитык А.В.* // *Докл. АН СССР.* 1983. Т. 300. С. 1399.
44. *Маргулис М.А., Грундель Л.М.* // *Журн. физ. химии.* 1982. Т. 56. № 6. С. 1441.
45. *Voglet N., Mullie F., Lepoint T.* // *New. J. Chem.* 1993. V. 17. P. 519.
46. *Saksena T.K., Nyborg W.L.* // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 1722.
47. *Голубничий П.И., Гончаров В.Д., Протопопов Х.В.* // *Акуст. журн.* 1969. Т. 15. С. 534.
48. *Jarman P.* // *Proc. Phys. Soc.* 1959. V. 72B. P. 628.
49. *Prudhomme R.O.* // *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1957. V. 39. № 4. P. 425.
50. *Zhang Sh., Duncan J.H., Chahine G.L.* // *Bubble Dynamics and Interface Phenomena: Kluwer Academic Pub., Netherlands,* 1994. P. 429.
51. *Blake J. R., Pearson A., Otto S. R.* // *Proc. IV Int. Symp. on Cavitation CAV2001. June 20–23, 2001. Inst. of Technology, Pasadena, California, USA. Lecture 004.* P. 1.
52. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. С. 1326.
53. *Lauterborn W., Kurz T., Mettin R., Ohl C.D.* // *Adv. Chem. Phys.* / Ed. by I. Prigogine and S.A. Rice. John Wiley and Sons Inc. 1999. V. 110. P. 295.
54. *Giri A., Arakeri V.H.* // *Phys. Rev. E.* 1998. V. 58. P. 2713.
55. *Weninger K.R., Cho H., Hiller R.A., Putterman S.J., Williams G.A.* // *Ibid.* 1997. V. 56. № 6. P. 6745.
56. *Young J.B., Nelson J.A., Kang W.* // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. № 12. P. 2673.
57. *Didenko Y.T., McNamara W.B., Suslick K.S.* // *Nature.* 2000. V. 407. № 19. P. 877.
58. *Baghdassarian O., Chu H.-C., Tabbert B., Williams G.A.* // *Proc. IV Int. Symp. on Cavitation CAV2001. June 20–23, 2001. Inst. of Technology, Pasadena, California USA. Session A2.001.* P. 1.

УДК 541.123:546.659'711'21

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ 

© 2007 г. А. М. Янкин, О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев, Ю. В. Голиков

Российская академия наук, Уральское отделение

Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: am-yankin@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2006 г.

Статическим методом на вакуумной циркуляционной установке с последующим рентгенофазовым анализом закаленных твердых фаз изучены фазовые равновесия при термической диссоциации  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  в интервале температур 973–1123 К и давлений  $10^3$ – $10^{-16}$  Па. Установлено, что процесс термической диссоциации  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  происходит с образованием фаз постоянного состава в следующей последовательности:  $\text{SmMn}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SmMnO}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SmMnO}_3 + \text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{O}_2$ . Из температурных зависимостей равновесного давления кислорода для обнаруженных моновариантных фазовых равновесий рассчитаны термодинамические характеристики реакций диссоциации и образования  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{SmMnO}_3$  из элементов.

Первое сообщение о синтезе фаз с общей формулой  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  появилось в 1964 г. [1]. После этого была определена кристаллическая структура данных соединений [2], их магнитные свойства [3]. Термическая диссоциация соединения  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  на воздухе была изучена в [4]. Для получения справочных термодинамических данных для этого соединения в интервале температур 1300–1530 К методом термогравиметрии была определена его термодинамическая стабильность [5]. Недостаток этой методики определения температур термического разложения заключается в том, что исследование проводится в неравновесных условиях. Равновесным методом термогравиметрии были исследованы фазовые равновесия в системе  $\text{Sm-Mn-O}$ , в том числе и с участием соединения  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ , при одной температуре (1373 К) [6].

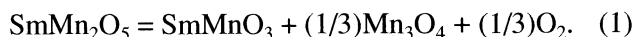
Более продуктивным, на наш взгляд, методом исследования гетерогенных равновесий при переменных температуре и давлении кислорода является статический метод [7], позволяющий последовательно удалять из образца небольшие количества кислорода в условиях, близких к равновесным. В сочетании с рентгенофазовым анализом этот метод позволяет установить однозначную связь между фазовым составом и давлением кислорода наиболее подробно и точно в более широком диапазоне температур.

В настоящей работе фазовые равновесия при термической диссоциации  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  изучены статическим методом в сочетании с рентгенофазовым анализом закаленных кристаллических продуктов диссоциации в интервале температур 973–1123 К и давлений кислорода  $10^3$ – $10^{-16}$  Па. Используемая экспериментальная установка обеспечивает поддержание температуры с точностью  $\pm 3$  К, определение парциального давления кислорода

методом ЭДС с твердым электролитом – с точностью  $\lg p_{\text{O}_2}$  [Па] –  $\pm 0.1$ . Рентгенофазовый анализ исходных образцов и продуктов их диссоциации проводился на дифрактометре ДРОН-2.0 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

Объект исследования  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  получали керамическим синтезом на воздухе при 1363 К из оксидов  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  марки  $\text{SmO-И}$  (ОСТ 48–198–81) и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  квалификации “ос.ч”. Полученный гомогенный оксид обладает орторомбической кристаллической структурой (пространственная группа  $Pbam$  [2]) с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.74624(5)$ ,  $b = 0.86405(1)$ ,  $c = 0.57213(6)$  нм.

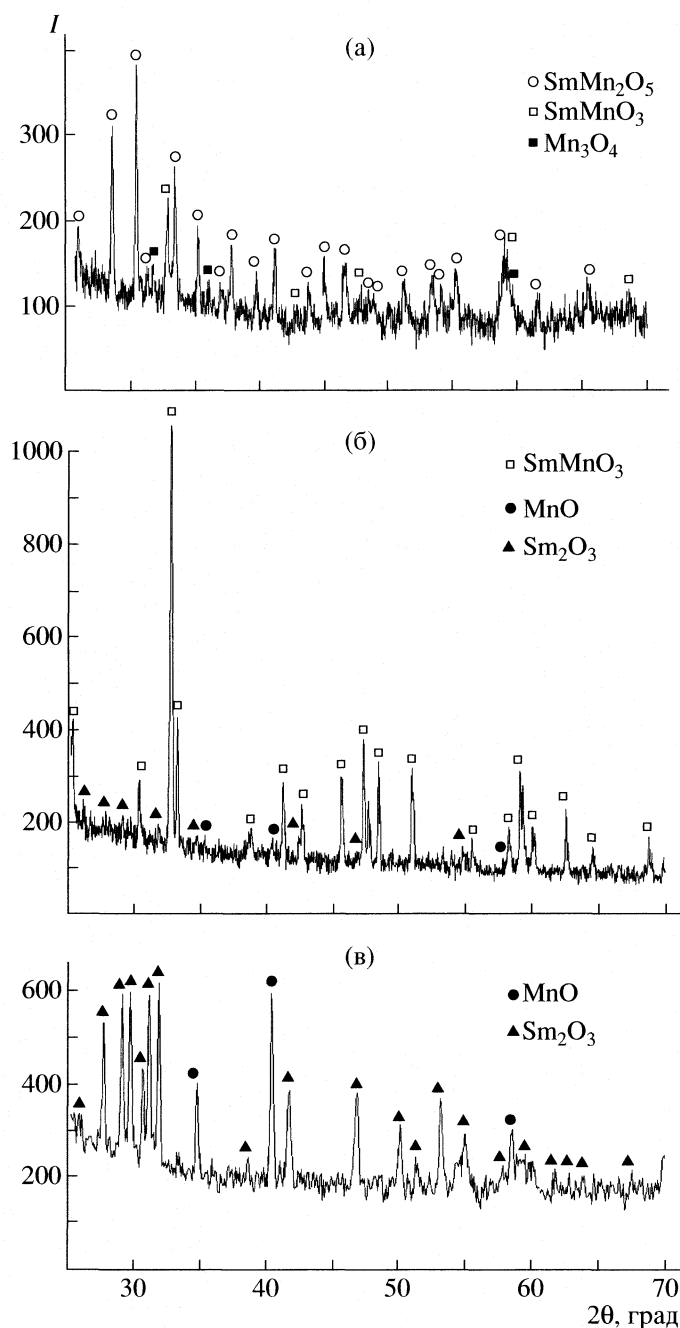
В результате изучения термической диссоциации  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  установлено, что на первом этапе удаления кислорода при достижении низкокислородной границы области гомогенности данного соединения при соответствующей температуре наблюдается распад исходной фазы с образованием  $\text{SmMnO}_3$  (орторомбическая структура, пр.гр.  $Pbnt$ ) и гаусманита  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  (пр.гр.  $I4/amd$ ) (рис. 1а). Таким образом, первая стадия диссоциации  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  соответствует моновариантному равновесию, которое описывается уравнением:



Для равновесия (1) определено уравнение температурной зависимости равновесного давления кислорода:

$$\lg p_{\text{O}_2} [\text{Па}] = 28.44 - 31625/T \pm 0.1. \quad (2)$$

В этих условиях параметры элементарной ячейки  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ :  $a = 0.74501(3)$ ,  $b = 0.86095(7)$ ,  $c = 0.57061(3)$  нм несколько отличаются от параметров исходного вещества, полученного на воздухе, что может быть следствием изменения кис-

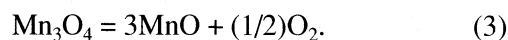


**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов на первом (а), третьем (б) этапах восстановления  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  и конечных продуктов диссоциации (в) в условиях нашего эксперимента.

лородной нестехиометрии данного соединения. Это предположение подтверждается данными [6], согласно которым, коэффициент при кислороде в химической формуле соединения  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  при уменьшении давления от 1 до  $1 \times 10^{-1.55}$  атм уменьшился от 5 до 4.92 (1373 К).

После исчезновения  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  наблюдается резкое падение давления кислорода, и начинается второй этап, где в равновесии с газовой фазой находятся оксиды  $\text{SmMnO}_3$ ,  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}$  (кри-

сталлическая структура  $\text{NaCl}$ , пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Нами это равновесие в данной работе не изучалось, так как оно подробно исследовано в [8] и описывается известной реакцией диссоциации



Температурная зависимость давления кислорода для реакции (3), согласно [8], описывается уравнением:

$$\lg p_{\text{O}_2} [\text{Па}] = 16.63 - 23257/T. \quad (4)$$

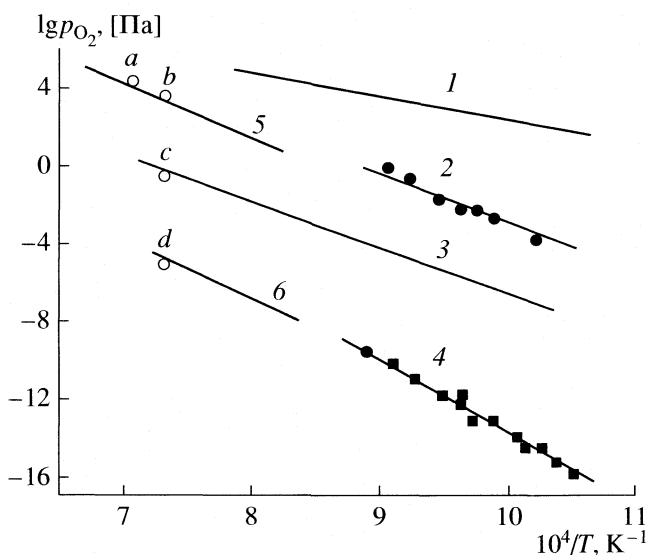
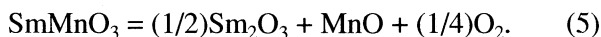


Рис. 2. Температурные зависимости парциального давления кислорода при термической диссоциации  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  (пояснения в тексте).

После полного разложения  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и резкого уменьшения давления кислорода начинается третий этап – диссоциация  $\text{SmMnO}_3$  с образованием оксидов самария и марганца (рис. 1б). Этот этап представляет собой моновариантное равновесие и описывается уравнением:



Температурная зависимость равновесного давления кислорода для равновесия (5) представляется в виде:

$$\lg p_{\text{O}_2} [\text{Па}] = 25.35 - 39150/T \pm 0.1. \quad (6)$$

Дальнейший вывод кислорода из образца приводит к полному исчезновению манганита самария, резкому падению равновесного давления кислорода до минимально возможного в условиях нашего эксперимента значения, и на рентгенограмме закаленных конечных продуктов диссоциации имеются только рефлексы простых оксидов (рис. 1в).

Таким образом, процесс термической диссоциации  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  сопровождается образованием фаз постоянного состава в следующей последовательности:  $\text{SmMn}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SmMnO}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SmMnO}_3 + \text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{O}_2$ .

На рис. 2 представлены температурные зависимости парциального давления кислорода для двух этапов диссоциации  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ . На том же рисунке приведены аналогичные зависимости для реакций диссоциации  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (линия 1) [8],  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (3) [8],  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  (5) [5],  $\text{SmMnO}_3$  (6) [9]. Видно, что линия 5 может рассматриваться как продолжение полученной нами температурной зависимости давления кислорода для реакции диссоциации  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  (линия 2) в области более высоких температур, а

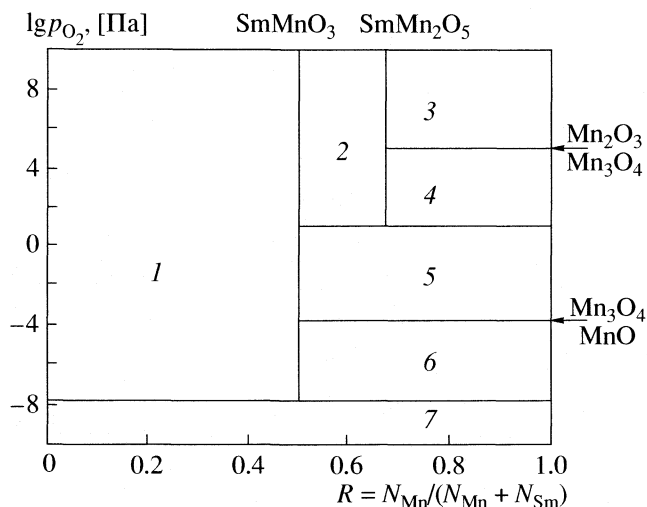


Рис. 3. Проекция изотермического разреза диаграммы состояния Sm–Mn–O при 1173 К. Стрелками указаны давления кислорода для моновариантных равновесий в системе Mn–O [8]. С газовой фазой сосуществуют:  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{SmMnO}_3$  (1),  $\text{SmMnO}_3 + \text{SmMn}_2\text{O}_5$  (2),  $\text{SmMn}_2\text{O}_5 + \text{Mn}_2\text{O}_3$  (3),  $\text{SmMn}_2\text{O}_5 + \text{Mn}_3\text{O}_4$  (4),  $\text{SmMnO}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$  (5),  $\text{SmMnO}_3 + \text{MnO}$  (6),  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$  (7).

линия 6 – полученной нами аналогичной зависимости для  $\text{SmMnO}_3$  (линия 4). Кроме того, точка *a*, которая получена в [4] для термической диссоциации  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  на воздухе (1418 К), и точки *b*, *c* и *d*, характеризующие давления кислорода для трех этапов диссоциации  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  для 1373 К [6] соответствуют приведенным данным.

Более наглядную информацию о полученных результатах дает проекция изотермического разреза диаграммы состояния исследуемой системы на оси  $\lg p_{\text{O}_2}$  – состав (рис. 3). Изображенная на рис. 3 горизонтальная конода, разделяющая области 3 и 4, соответствует линии 1 на рис. 2; конода, разделяющая области 2, 4 и 5 – линии 2 на рис. 2; конода, разделяющая области 5 и 6 – линии 3 на рис. 2; а конода, разделяющая области 1, 6 и 7 – линии 4 на рис. 2.

Уравнения (2) и (6) использованы для расчета изменений свободной энергии Гиббса для реакций (1) и (5). Для реакции (1) с учетом температурной зависимости равновесного давления кислорода (2) изменение энергии Гиббса выражается уравнением:

$$\Delta G_T^\circ, \text{кДж/моль} = 200.80 - 0.149T \pm 3.05. \quad (7)$$

Для равновесия (5) с учетом температурной зависимости равновесного давления кислорода (6) получено уравнение изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^\circ, \text{кДж/моль} = 187.62 - 0.09T \pm 1.62. \quad (8)$$

Таким образом, изменения энтальпии и энтропии для реакции (1) составляют:  $\Delta H_T^\circ = 200.82$  кДж/моль,  $\Delta S_T^\circ = -149.35$  Дж/(моль К); для реакции (5):  $\Delta H_T^\circ = 187.62$  кДж/моль,  $\Delta S_T^\circ = -90.35$  Дж/(моль К). С использованием полученных значений  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  для реакций (1) и (5) вычислены стандартные изменения энтальпии и энтропии для реакций образования  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  и  $\text{SmMnO}_3$  из элементов. Для  $\text{SmMnO}_3$ :  $\Delta H_T^\circ = -1485.706$  кДж/моль,  $\Delta S_T^\circ = 244.39$  Дж/(моль К), а для  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ :  $\Delta H_T^\circ = -2150.91$  кДж/моль,  $\Delta S_T^\circ = 512.48$  Дж/(моль К). Эти данные следует рассматривать как предварительные, так как они получены без учета изменений теплоемкостей при изменении температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32120) и Программы

Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-5566-2006.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Quezel-Ambrunaz S., Bertaut F., Buisson G.* // *Comp. und. Acad. Sci. Paris.* 1964. V. 258. № 11. P. 3025.
2. *Alonso J.A., Casais M.T., Martinez-Lope M.J., Rasines I.* // *J. Solid State Chem.* 1997. V. 129. № 1. P. 105.
3. *Buisson G.* // *Phys. State Sol. (a).* 1973. V. 16. P. 533.
4. *Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф., Тумова С.Г. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2003. Т. 48. № 1. С. 17.
5. *Satoh H., Suzuki S., Yamamoto K., Kamegashira N.* // *J. Alloys Comp.* 1966. V. 234. № 1. P. 1.
6. *Kitayama K., Kobayashi M., Kimoto T.* // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 167. № 1. P. 160.
7. *Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б., Федорова О.М.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 11. С. 2108.
8. *Третьяков Ю.Д.* *Химия нестехиометрических окислов.* М.: Изд-во МГУ, 1974. 364 с.
9. *Atsumi T., Ohgushi T., Namikata H., Kamegashira N.* // *J. Alloys Comp.* 1997. V. 252. № 1. P. 67.

УДК 539.192

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НИТРОГУАНИДИНА И ТЕТРАМЕТИЛНИТРОГУАНИДИНА: СТАБИЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ, СИЛОВЫЕ ПОЛЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

© 2007 г. Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, Ю. В. Вишнеvский

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

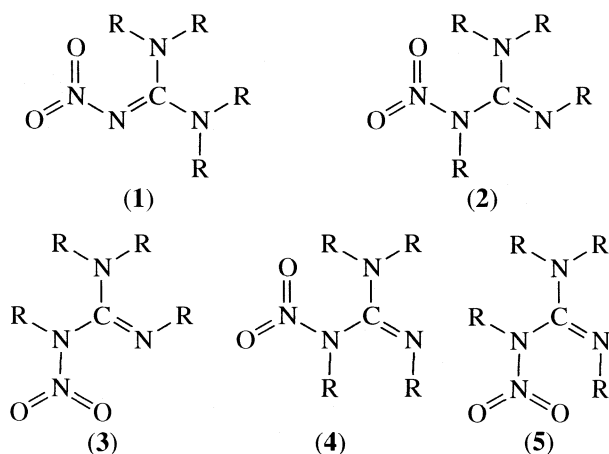
E-mail: grikina@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 14.03.2006 г.

Проведен поиск устойчивых структур нитрогуанидина и тетраметилнитрогуанидина с помощью квантово-химического расчета в приближениях MP2 и V3LYP при использовании базисных наборов 6-31G(*d,p*) и 6-311G(*d,p*). Для нитрогуанидина выполнено масштабирование квантово-химических силовых полей по известным из литературы экспериментальным колебательным спектрам семи изотопомеров. На основании найденных масштабирующих множителей получены теоретические оценки частот и их отнесение в спектре тетраметилнитрогуанидина.

До сих пор нет определенности в вопросе о том, сколько изомеров нитрогуанидина (НГ) и его тетраметилпроизводного (ТМНГ) может существовать при обычных условиях [1–4]. Для того чтобы несколько прояснить ситуацию, нами был проведен поиск устойчивых структур обоих соединений с помощью квантово-химического расчета в приближении MP2 и методом функционала плотности V3LYP при использовании базисных наборов 6-31G(*d,p*) и 6-311G(*d,p*). Вычисления проведены с помощью программы GAUSSIAN-03 [5].

Найденные устойчивые формы различных изомеров нитрогуанидина (R=H) и его тетраметилпроизводного (R=CH<sub>3</sub>) схематически представлены ниже:



Относительные энергии изомеров НГ, полученные при полной оптимизации геометрических параметров (кроме закрепленных двугранных углов, определяющих тип изомера), показывают, что нитроиминная форма **1** (т.е. 2-нитрогуанидин) энергетически наиболее устойчива. Так как пол-

ные энергии нитроаминовых структур **2–5** выше всего лишь на 5–15 ккал/моль (табл. 1), очевидно, что форма **1** не является единственной стабильной конфигурацией НГ при обычных условиях.

Если рассматривать ТМНГ, то согласно расчету V3LYP/6-311G(*d,p*) нитроиминная структура **1**, т.е. 1,1,3,3-тетраметил-2-нитрогуанидин, также наиболее энергетически выгодна среди других изомеров тетраметилпроизводного нитрогуанидина. Относительные энергии структурных форм ТМНГ **2–5** (1,2,3,3-тетраметил-1-нитрогуанидины) невелики: всего лишь на 3–5 ккал/моль выше, чем для наиболее устойчивой формы **1**. В этом проявляется определенное отличие от аналогичных структур НГ (см. табл. 1).

Расчет геометрических параметров НГ и ТМНГ показал, что в основном нитрогуанидиновом фрагменте длины связей становятся промежуточными между значениями, характерными для соответствующих одинарных и двойных связей (табл. 2). Это свидетельствует о делокализации  $\pi$ -электронной плотности. В наиболее устойчивой нитроиминной форме НГ **1** (2-нитрогуани-

**Таблица 1.** Относительные энергии  $\Delta E$  и энергии нулевых колебаний  $E_0$  (ккал/моль) для различных изомерных структур молекулы НГ, полученные методами: I – MP2(full)/6-311G(*d,p*), II – MP2(full)/6-31G(*d,p*)

Форма	$\Delta E$ (I)	$\Delta E$ (II)	$E_0$ (II)
<b>1</b>	0.0	0.0	50.48
<b>2</b>	5.56	6.69	50.60
<b>3</b>	14.05	15.47	50.04
<b>4</b>	8.16	9.44	50.41
<b>5</b>	7.99	9.29	50.38

**Таблица 2.** Длины связей (в Å) для нитрогуанидинового остова структурных форм **1** и **2** молекул НГ и ТМНГ, рассчитанные в приближении V3LYP/6-311G(d,p)

Связь	НГ 1	НГ 2	ТМНГ 1	ТМНГ 2
=C–N	1.346, 1.368	1.431, 1.367	1.366, 1.374	1.445, 1.387
C=N	1.324	1.273	1.318	1.271
N–N	1.386	1.389	1.397	1.399
N=O	1.248, 1.214	1.226, 1.216	1.235, 1.219	1.224, 1.220

**Таблица 3.** Значения некоторых силовых постоянных 2-нитрогуанидина (**1**) после масштабирования силовых полей в вариантах: I – MP2(full)/6-31G(d,p), II – V3LYP/6-311G(d,p)

Внутренняя координата	Силовая постоянная		Внутренняя координата	Силовая постоянная	
	I	II		I	II
<b>=N–NO<sub>2</sub> str</b>	<b>5.13</b>	<b>4.82</b>	<b>N=O str</b>	<b>7.45, 8.17</b>	<b>7.62, 9.56</b>
/C=N str	0.61	0.73	/N=O' str	0.30	1.23
/N=O str	0.66, 0.70	0.93, 1.16	<b>C=N rock</b>	<b>1.62</b>	<b>1.62</b>
/=CNN bend	1.17	1.27	/=CNN bend	–1.04	–1.06
<b>C=N str</b>	<b>7.73</b>	<b>7.81</b>	<b>NCN scis</b>	<b>1.34</b>	<b>1.34</b>
/=CN str	0.67, 0.60	0.80, 0.67	<b>=CNN bend</b>	<b>3.46</b>	<b>3.52</b>
/NCN scis	–0.74	–0.79	/NN rock	0.87	0.93
/=CNN bend	1.51	1.58	<b>NN rock</b>	<b>1.85</b>	<b>1.96</b>
<b>=CN str</b>	<b>5.76, 6.28</b>	<b>5.76, 6.20</b>	<b>C=N wag</b>	<b>0.59</b>	<b>0.60</b>
<b>ONO scis</b>	<b>1.69</b>	<b>1.75</b>	<b>NN wag</b>	<b>0.66</b>	<b>0.65</b>

Примечание. Жирным шрифтом выделены диагональные постоянные, за которыми следуют через косую черту постоянные взаимодействия между рассматриваемой и остальными координатами. Обозначения колебаний: str – валентное, bend – деформационное валентного угла, scis – ножничное, wag – веерное, rock – маятниковое. Силовые постоянные валентных колебаний и взаимодействий между ними выражены в мдин/Å, деформационных колебаний всех типов – в мдин Å, взаимодействия валентных и деформационных колебаний – в мдин.

дин) несвязанное расстояние =O...H, замыкающее шестичленное кольцо фрагмента O=NNCNH, укорочено и составляет ~2.0 Å. Наличие слабого взаимодействия по типу водородной связи, безусловно, способствует стабилизации данной структурной формы НГ. В случае ТМНГ в форме **1** (1,1,3,3-тетраметил-2-нитрогуанидин) этот эффект выражен еще сильнее, и можно сделать вывод о существовании слабой водородной связи между атомом кислорода и атомом водорода метильной группы.

В приближениях MP2(full)/6-31G(d,p) и V3LYP/6-311G(d,p) для всех пяти стабильных форм НГ были рассчитаны силовые поля. Затем полученное силовое поле для наиболее устойчивой формы **1** было масштабировано согласно процедуре, предложенной Пулаи [6], при использовании литературных данных об ИК-спектрах и спектрах КР в кристаллической фазе для семи изотопомеров нитрогуанидина (основной, пердеитерированный и различные <sup>15</sup>N-замещенные) [2]. При этом экспериментальных частот в спектре оказалось

существенно больше, чем можно было отнести к колебаниям молекулы НГ в форме **1**.

В случае наиболее устойчивой формы **1** для масштабированного силового поля в варианте MP2(full)/6-31G(d,p) силовые постоянные валентных колебаний N=O и NN (N=Ostr и =N–NO<sub>2</sub>str) и их взаимодействий (особенно N=Ostr/N=O'str) несколько отличаются от полученных после масштабирования силового поля в варианте V3LYP/6-311G(d,p). В остальном оба силовых поля после масштабирования стали весьма схожи (табл. 3).

С помощью найденных масштабирующих множителей, хорошо переносимых в кругу родственных соединений, были получены оценки частот для нитроаминовых структур НГ **2–5**. Многие из экспериментальных полос при использовании масштабирования отнесены к полосам изомеров **2–5** и отличаются от полос, отнесенных к изомеру **1**. Они приведены в табл. 4 для наиболее характерных колебаний 2- и 1-нитрогуанидина (для форм **1, 2** и **4**). Полученные результаты свидетельствуют о необходимости учета взаимного сосуществования при обычных условиях различных

**Таблица 4.** Отнесение наиболее характеристичных экспериментальных полос [2] для изотопомеров  $-d_0$  и  $-d_4$  трех структурных форм нитрогуанидина (**1**, **2** и **4**)

Колебание	1		2		4	
	$-d_0$	$-d_4$	$-d_0$	$-d_4$	$-d_0$	$-d_4$
C=N str	1520 пл	1490 ср	1640 с	1619 с	1670 с	–
NO <sub>2</sub> as. str	1532 ср	1530 ср	1614 пл	1605 пл	1640 с 1410 с	1605 пл
NO <sub>2</sub> s. str	–	1280 с 1230 ср	1284 пл	1280 с	1312 с 1284 пл	1319 с 1280 с
NN wag	784 ср	785 сл	743 о.сл	722 о.сл	743 о.сл	722 о.сл
C=N wag	724 о.сл 642 сл	–	642 сл 630 о.сл	–	630 сл 570 ср	–

Обозначения: ср – средняя, сл – слабая, о.сл – очень слабая, с – сильная полоса, пл – плечо; s и as – симметричное и антисимметричное колебания, обозначения остальных колебаний см. в табл. 3.

изомерных форм нитрогуанидина. Найденные масштабирующие множители позволяют также скорректировать квантово-химическое силовое поле в приближении ВЗЛУР для тетраметилпроизводного и получить теоретические оценки частот и их отнесение в его колебательном спектре.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32445).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шляпочников В.А. // Колебательные спектры алифатических соединений. М.: Наука, 1989. С. 71.
2. Морозова Н.С., Метелкина Э.Л., Новикова Т.А. и др. // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 1228.
3. Astachov A.M., Nefedov A.A., Vasiliev A.D. et al. // Energetic Materials – Structure and Properties. 35-th Intern. ICT-Conf. Karlsruhe (FRG), 2004. P. 58/1.
4. Arbutnikov A.V., Sheludyakova L.A., Burgina E.B. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. P. 239.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. // Gaussian 03, Revision B.03. Pittsburgh (PA): Gaussian Inc., 2003.
6. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7037.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 80, 2006 г.

- Абайдуллина Д.И. 2011–2015 (1790–1794)  
Абдох А.А. 1200–1205 (1050–1055)  
Абдрахимов В.З. 1227–1232 (1077–1082)  
Абдрахимова Е.С. 1227–1232 (1077–1082)  
Абросимов В.К. 256–258, 2016–2019 (193–195, 1795–1798)  
Авдонин В.В. 1543–1546 (1359–1362)  
Аверкиев С.В. 1515–1521 (1336–1341)  
Авраменко Н.В. 1825–1829 (1622–1625)  
Аграфонов Ю.В. 775–779 (667–671)  
Ажигалиев К.Г. 231–235 (169–172)  
Азатян В.В. 82–86, 634–639, 1194–1199 (72–76, 541–545, 1044–1049)  
Аксенова Н.А. 137–143 (124–130)  
Аксенова Т.В. 1386–1391 (1215–1220)  
Алдошин С.М. 350–356 (281–287)  
Алеева С.В. 1671–1673 (1481–1483)  
Александрова В.А. 935–939 (815–818)  
Алексеев В.Г. 1615–1619 (1428–1432)  
Алексеев С.А. 700–703 (601–604)  
Алексеева М.В. 1046–1052 (915–921)  
Алиев Ф.В. 77–81 (68–71)  
Алов Н.В. 360–362 (291–293)  
Аль-Кафавейн Дж.К. 1200–1205 (1050–1055)  
Альпер Г.А. 269–273, 1885–1888 (205–209, 1676–1679)  
Амирбеков А.Н. 77–81 (68–71)  
Аммосов Р.М. 1856–1862 (1650–1655)  
Ананьев В.А. 1327–1329 (1167–1169)  
Андбаева В.Н. 495–499 (413–417)  
Андреев В.А. 39–44 (31–36)  
Андреев В.В. 628–633 (535–540)  
Андрианова З.С. 1194–1199 (1044–1049)  
Анжана Шах 1206–1210 (1056–1060)  
Антина Е.В. 1244–1249 (1093–1098)  
Антипенко Э.Е. 653–657, 839–844 (557–561, 726–731)  
Антонова О.А. 256–258 (193–195)  
Аптикашева А.Г. 365–367 (296–297)  
Арефьев И.М. 380–382, 548–551 (310–312, 464–466)  
Аркатова Л.А. 1403–1406 (1231–1234)  
Арутюнов Ю.И. 1493–1498 (1315–1320)  
Арутюнян Н.А. 413–423, 787–798, 997–1006 (335–344, 678–688, 869–877)  
Арымбаева А.Т. 2220–2225 (1980–1985)  
Астракова Т.В. 1060–1066 (928–934)  
Атякшева Л.Ф. 733–736 (630–633)  
Афак Ахмад 1297–1301 (1141–1145, 2058)  
Афанасьев В.Н. 2167–2171 (1929–1933)  
Афанасьев П.В. 1664–1670 (1475–1480)  
Ахлебинина А.А. 72–76 (63–67)  
Ахремкова Г.С. 1324–1326 (1164–1166)  
Бадалов А. 1713–1716 (1521–1524)  
Баделин В.Г. 436–439, 780–786 (357–360, 672–677)  
Базилевская М.С. 315–320 (249–253)  
Байдаков В.Г. 495–499, 528–531, 594–597, 1711–1712 (413–417, 445–448, 501–504, 1519–1520)  
Баковец В.В. 199–203 (139–142)  
Балакирев В.Ф. 955–956, 1932–1934 (834–835, 1714–1716)  
Барчак М. 1071–1077 (939–944)  
Басаргин Н.Н. 127–131, 2260–2263 (115–119, 2016–2019)  
Басин А.С. 1717–1719 (1525–1527)  
Баскаков С.А. 758–762 (654–658)  
Басова Л.В. 1503–1514 (1325–1335)  
Баталина Л.С. 263–268 (200–204)  
Батов Д.В. 2016–2019 (1795–1798)  
Бацанов С.С. 148–151 (135–138)  
Бедило А.Ф. 1239–1243 (1088–1092)  
Белашенко Д.К. 285–291, 602–615, 872–883, 1767–1777, 2207–2219 (220–226, 509–522, 758–768, 1567–1577, 1968–1979)  
Белеванцев В.И. 263–268 (200–204)  
Белкова Г.В. 137–143 (124–130)  
Белов А.С. 1219–1226 (1069–1076)  
Белов Г.В. 400–407 (323–329)  
Белоусова В.Н. 1403–1406 (1231–1234)  
Беляева Е.В. 250–255 (187–192)  
Беляков В.Н. 1067–1070 (935–938)  
Белякова Л.А. 1257–1261 (1105–1109)  
Бергман Г.А. 2040–2043 (1816–1818)  
Бережковский А.М. 87–93, 1283–1289 (77–83, 1129–1134)  
Бережной Е.О. 1577–1588 (1392–1402)  
Березин М.Б. 1244–1249 (1093–1098)  
Березкин В.Г. 1089–1093 (955–959)  
Березкин В.И. 2226–2233 (1986–1992)  
Березовский Г.А. 1863–1867, 2148–2152 (1656–1660, 1911–1914)  
Бертолини Ж.К. 1868–1873 (1661–1665)  
Бибииков С.Б. 1117–1122 (980–985)  
Бисенов А.З. 1407–1411 (1235–1239)  
Бобров М.Ф. 682–688 (584–590)  
Богачёв А.Г. 803–807 (693–696)  
Богдан В.И. 646–652 (551–556)  
Богданова А.К. 1577–1588 (1392–1402)  
Богилло В.И. 315–320 (249–253)

- Богута Д.Л. 1530–1531 (1350–1351)  
 Бойко М.А. 1396–1402 (1225–1230)  
 Боймирзаев А.С. 1527–1529 (1347–1349)  
 Бойцов В.Н. 523–527, 891–895 (440–444, 776–780)  
 Болодьян И.А. 634–639 (541–545)  
 Болотников М.Ф. 1361–1367 (1191–1197)  
 Болтачев Г.Ш. 528–531, 594–597 (445–448, 501–504)  
 Борисов Ю.А. 1407–1411 (1235–1239)  
 Борисова И.В. 729–732 (626–629)  
 Борисова Н.В. 1995–1999 (1776–1779)  
 Бородина И.Б. 1022–1028 (892–898)  
 Боронина И.Е. 989–996 (861–868)  
 Братчикова И.Г. 1720–1723 (1528–1531)  
 Бричка С.Я. 689–694 (591–596)  
 Бродская Е.Н. 1465–1471 (1289–1294)  
 Бронников С.В. 427–431 (348–352)  
 Брыкина Г.Д. 952–954, 1336–1338 (831–833, 1175–1177)  
 Брюхова Е.В. 1532–1534, 2301–2034 (1352–1354, 2054–2057)  
 Бубнов А.В. 1262–1267 (1110–1114)  
 Бугерко Л.Н. 1308–1313 (1151–1155)  
 Бугрин В.С. 137–143 (124–130)  
 Бузник В.М. 2178–2187 (1940–1948)  
 Буквецкий Б.В. 2192–2195 (1953–1956)  
 Булавченко А.И. 2220–2225 (1980–1985)  
 Булавченко О.А. 2220–2225 (1980–1985)  
 Булдыгин С.В. 1989–1991 (1770–1772)  
 Бульенков Н.А. 1784–1805 (1584–1604)  
 Буркеев М.Ж. 1477–1481 (1300–1304)  
 Буров С.В. 1434–1440 (1259–1264)  
 Бурухин А.С. 2139–2143 (1902–1906)  
 Бурцев В.Т. 413–423 (335–344)  
 Бурылев Б.П. 2119–2122 (1883–1886)  
 Бутылина Н.А. 50–54 (42–46)  
 Бучаченко А.А. 2196–2206 (1957–1967)  
 Бучаченко А.Л. 729–732, 1150–1152 (626–629, 1009–1010)  
 Буянова Е.С. 1943–1948 (1725–1730)  
 Быков В.А. 1975–1978 (1757–1760)  
 Быков М.А. 400–407 (323–329)  
 Быкова Т.А. 45–49 (37–41)  
 Вальковская Т.М. 568–570 (483–485)  
 Ван-Чин-Сян Ю.Я. 50–54, 408–412, 2127–2131 (42–46, 330–334, 1891–1894)  
 Ванин А.А. 1465–1471 (1289–1294)  
 Ванников А.В. 537–544 (453–460)  
 Варакин А.И. 344–349 (275–280)  
 Варламова Т.М. 1441–1444, 1880–1884 (1265–1268, 1671–1675)  
 Варущенко Р.М. 1955–1959, 1960–1966 (1737–1741, 1742–1748)  
 Варфоломеев М.А. 763–766, 2011–2015 (659–662, 1790–1794)  
 Василёв В.А. 598–601 (505–508)  
 Васильев В.П. 144–147, 851–853 (131–134, 738–740)  
 Васильев Р.Ф. 913–917 (795–798)  
 Васильева И.Г. 2068–2073 (1842–1847)  
 Васильков А.Ю. 292–295, 476–487 (227–230, 394–405)  
 Васина Т.В. 646–652 (551–556)  
 Ваховская З.С. 622–627 (529–534)  
 Ведмидь Л.Б. 1932–1934 (1714–1716)  
 Великов А.А. 377–379, 2293–2294 (307–309, 2047–2048)  
 Венедиктов Е.А. 545–547 (461–463)  
 Вершубский А.В. 552–559 (467–474)  
 Веряева Е.С. 55–58 (47–50)  
 Викторова Т.И. 1412–1416 (1240–1243)  
 Викторовский И.В. 2226–2233 (1986–1992)  
 Виноградов С.А. 1747–1752 (1548–1553)  
 Вишнецкая М.В. 236–238, 239–243, 363–364, 918–922 (173–175, 176–180, 294–295, 799–802)  
 Владимирова Т.В. 957–958, 1034–1038 (836–837, 904–908)  
 Власенко К.К. 2298–2300 (2051–2053)  
 Власов А.Ю. 39–44 (31–36)  
 Воденкова Н.Н. 2032–2039 (1809–1815)  
 Водянкина О.В. 818–825 (706–713)  
 Волков А.В. 1029–1033 (899–903)  
 Володин А.М. 1239–1243 (1088–1092)  
 Волохова Д.М. 250–255 (187–192)  
 Воробьев А.Х. 673–676 (575–578)  
 Воробьев Н.В. 1615–1619 (1428–1432)  
 Воробьев П.Н. 663–666 (566–569)  
 Воробьева В.П. 2074–2080 (1848–1854)  
 Воронин И.А. 1174–1177 (1025–1028)  
 Воронков М.Г. 2144–2147 (1907–1910)  
 Воронова М.И. 1472–1476 (1295–1299)  
 Воротынцев И.В. 2264–2267 (2020–2023)  
 Ворошина О.В. 1233–1238, 1589–1596 (1083–1087, 1403–1410)  
 Встовский Г.В. 137–143 (124–130)  
 Вьюгин А.И. 1429–1433 (1255–1258)  
 Гавлина О.Т. 2051–2057 (1826–1831)  
 Гавриленко М.А. 574–576 (489–490)  
 Гаврилов С.А. 1856–1862 (1650–1655)  
 Гаврилова Л.Я. 1386–1391 (1215–1220)  
 Гайнутдинова Н.З. 2011–2015 (1790–1794)  
 Галактионова Л.В. 1403–1406 (1231–1234)  
 Галяметдинов Ю.Г. 753–757 (649–653)  
 Гарист И.В. 979–984 (852–856)  
 Гарсия Сервантес Г. 1868–1873 (1661–1665)  
 Гембицкий П.А. 360–362 (291–293)  
 Герасимов Г.Н. 1819–1824 (1617–1621)  
 Герасимова Г.В. 1880–1884 (1671–1675)  
 Герасимчук С.И. 2127–2131 (1891–1894)  
 Гервиц Л.Л. 1960–1966 (1742–1748)  
 Гиричев Г.В. 332–335 (264–267)  
 Глаголев Н.Н. 137–143 (124–130)  
 Гладилов Д.Ю. 2172–2177 (1934–1939)

- Гладкова Е.В. 226–230 (164–168)  
Глазунов А.В. 1597–1602 (1411–1416)  
Глебов И.О. 1219–1226 (1069–1076)  
Глориозов И.П. 292–295, 476–487, 813–817 (227–230, 394–405, 702–705)  
Гойко И.Ю. 908–912 (791–794)  
Голиков Ю.В. 955–956, 1932–1934 (834–835, 1714–1716)  
Голлай А.В. 1986–1988, 1989–1991 (1767–1769, 1770–1772)  
Голобоков Н.Н. 1403–1406 (1231–1234)  
Головина Н.И. 350–356 (281–287)  
Голубев В.В. 269–273 (205–209)  
Голубев Л.В. 2226–2233 (1986–1992)  
Голубина Е.Н. 1129–1133 (991–994)  
Голубь А.С. 1117–1122 (980–985)  
Гончаров В.Б. 357–359, 571–573 (288–290, 486–488)  
Горбунова Ю.Г. 537–544 (453–460)  
Горленко Л.Е. 1007–1010 (878–881)  
Городец О.Ю. 908–912 (791–794)  
Городец С.В. 908–912 (791–794)  
Горшков В.И. 2051–2057 (1826–1831)  
Горюшкина Ю.В. 622–627, 808–812, 1928–1931 (529–534, 697–701, 1710–1713)  
Граждан К.В. 1445–1448 (1269–1272)  
Григорьев Г.А. 360–362 (291–293)  
Григорьев Е.И. 560–563, 2287–2292 (475–478, 2041–2046)  
Григорьев С.В. 377–379, 2293–2294 (307–309, 2047–2048)  
Григорян Г.Л. 2241–2244 (1999–2001)  
Гридчин С.Н. 663–666 (566–569)  
Гринберг Е.Е. 799–802 (689–692)  
Гришина А.Д. 537–544 (453–460)  
Громадкова И. 1674–1679 (1484–1488)  
Громов В.Ф. 1819–1824 (1617–1621)  
Громов Д.Г. 1856–1862 (1650–1655)  
Гроховская Т.Е. 1515–1521 (1336–1341)  
Губина Т.И. 1319–1323 (1160–1163)  
Гукасян П.С. 2241–2244 (1999–2001)  
Гурьева Т.А. 1381–1385 (1210–1214)  
Гусаров А.В. 2092–2096 (1864–1867)  
Гусаров В.В. 1170–1173 (1021–1024)  
Гусева Л.Н. 460–470, 967–978 (380–389, 841–851)  
Дабровский А. 1071–1077 (939–944)  
Даванков В.А. 1493–1498 (1315–1320)  
Давыдов В.А. 803–807, 1554–1561, 1849–1855 (693–696, 1370–1377, 1643–1649)  
Давыдов Е.Я. 460–470, 967–978 (380–389, 841–851)  
Дадунашвили Г.Г. 1524–1526 (1344–1346)  
Данилов Д.Н. 2063–2067 (1837–1841)  
Дейнека В.И. 507–510, 511–516, 704–708, 1083–1088, 1333–1335 (425–428, 429–434, 605–608, 950–954, 1172–1174)  
Демин А.А. 1674–1679 (1484–1488)  
Дзязько Ю.С. 1067–1070 (935–938)  
Дибривный В.Н. 50–54, 408–412, 2127–2131 (42–46, 330–334, 1891–1894)  
Диркинг И. 427–431 (348–352)  
Дмитриева Н.Г. 663–666 (566–569)  
Дмитриевский А.Н. 1250–1256 (1099–1104)  
Доброва Е.П. 1720–1723 (1528–1531)  
Доброхотова Ж.В. 400–407, 622–627 (323–329, 529–534)  
Добрянская Г.И. 1071–1077 (939–944)  
Додарбеков А.Ш. 667–672 (570–574)  
Долгонос А.М. 1094–1097, 1098–1103 (960–963, 964–968)  
Донченко М.И. 908–912 (791–794)  
Дорофеева О.В. 1955–1959 (1737–1741)  
Дресвянников А.Ф. 321–327 (254–259)  
Дробот Д.В. 2044–2050 (1819–1825)  
Дроздов П.Н. 2264–2267 (2020–2023)  
Дружинина А.И. 1960–1966 (1742–1748)  
Дубихин В.В. 350–356 (281–287)  
Дубровский А.В. 1914–1919 (1703–1707)  
Дунаев С.Ф. 787–798, 997–1006 (678–688, 869–877)  
Дупал А.Я. 2295–2297 (2049–2050)  
Дуплякин В.К. 1262–1267 (1110–1114)  
Дурга Прасад Оджда 440–444 (361–365)  
Душина С.В. 1445–1448 (1269–1272)  
Дыбовская Ю.Н. 1503–1514 (1325–1335)  
Дышин А.А. 269–273 (205–209)  
Дьяконов С.Г. 204–208 (143–147)  
Дэвис Д.Б. 854–859 (741–746)  
Дюрршмидт Т. 1046–1052 (915–921)  
Дюсенгалиев К.И. 1407–1411 (1235–1239)  
Дячук О.А. 1319–1323 (1160–1163)  
Евсеева Н.К. 328–331 (260–263)  
Евстигнеев М.П. 854–859 (741–746)  
Егоров В.В. 1104–1109 (969–973)  
Егорова С.Р. 365–367 (296–297)  
Еженкова Л.Л. 700–703 (601–604)  
Елисеева О.В. 269–273, 1885–1888 (205–209, 1676–1679)  
Елюхина И.В. 940–943 (819–822)  
Емелина А.Л. 622–627 (529–534)  
Емельяненко В.Н. 979–984 (852–856)  
Емельянов А.А. 1724–1728 (1532–1536)  
Емельянов А.Н. 363–364, 918–922 (294–295, 799–802)  
Емельянова Г.И. 1007–1010 (878–881)  
Емельянова Ю.В. 1943–1948 (1725–1730)  
Енакиева Ю.Ю. 537–544 (453–460)  
Еняшин А.Н. 451–459 (372–379)  
Еремич Д.В. 488–494, 2250–2259 (406–412, 2007–2015)  
Ермаков А.Н. 2132–2138 (1895–1901)  
Ермаков Д.Ю. 1015–1021 (886–891)  
Ермакова М.А. 1015–1021 (886–891)  
Ершов Ю.А. 432–435, 460–470, 967–978 (353–356, 380–389, 841–851)

- Ершова А.В. 45–49, 1376–1380, 2153–2157 (37–41, 1205–1209, 1915–1919)  
 Ефимов К.М. 360–362 (291–293)  
 Ефимова А.А. 1960–1966 (1742–1748)  
 Ефремова М.М. 622–627 (529–534)  
 Еремин В.В. 1219–1226 (1069–1076)  
 Железняк Н.И. 1724–1728 (1532–1536)  
 Желиговская Е.А. 1784–1805 (1584–1604)  
 Жирардон Ж.-С. 845–850 (732–737)  
 Жуковский В.М. 1943–1948 (1725–1730)  
 Журавлев Л.Т. 1272–1282 (1119–1128)  
 Журавлева Т.С. 1117–1122, 2287–2292 (980–985, 2041–2046)  
 Жуховицкий Д.И. 1680–1688 (1489–1497)  
 Завьялов С.А. 560–563, 1650–1655, 2287–2292 (475–478, 1461–1466, 2041–2046)  
 Задорова М.А. 663–666 (566–569)  
 Зайнуллина В.М. 1943–1948 (1725–1730)  
 Зайцев А.И. 413–423, 787–798, 997–1006 (335–344, 678–688, 869–877)  
 Зайцева Н.Е. 413–423, 787–798, 997–1006 (335–344, 678–688, 869–877)  
 Зайчиков А.М. 1422–1428 (1249–1254)  
 Закордонский В.П. 1039–1045 (909–914)  
 Зарифов А. 864–871 (751–757)  
 Захаров А.Г. 1472–1476 (1295–1299)  
 Захаров И.И. 1233–1238, 1589–1596 (1083–1087, 1403–1410)  
 Зверев В.В. 110–116 (99–105)  
 Зевакин М.А. 1445–1448 (1269–1272)  
 Зейгарник А.В. 8–38 (4–30, 665–666)  
 Зекель Л.А. 1250–1256 (1099–1104)  
 Зеленина Л.Н. 199–203, 2148–2152, 2158–2162 (139–142, 1911–1914, 1920–1924)  
 Зеленский Е.С. 1689–1694 (1498–1503)  
 Землянский Н.Н. 729–732 (626–629)  
 Зенкевич И.Г. 1841–1848 (1636–1642)  
 Зицерман В.Ю. 87–93, 1283–1289 (77–83, 1129–1134)  
 Зломанов В.П. 2063–2067 (1837–1841)  
 Золотухина Е.В. 716–722 (615–620)  
 Зуб Ю.Л. 1071–1077 (939–944)  
 Зуев А.Ю. 1935–1942 (1717–1724)  
 Зуенко М.А. 226–230 (164–168)  
 Зюзин И.Н. 1543–1546 (1359–1362)  
 Зябкина О.А. 432–435 (353–356)  
 Иванникова В.В. 296–302 (231–237)  
 Иванов А.В. 902–907 (786–790)  
 Иванов А.И. 1053–1059, 1702–1710 (922–927, 1510–1518)  
 Иванов В.А. 2051–2057 (1826–1831)  
 Иванов В.Л. 729–732, 1150–1152 (626–629, 1009–1010)  
 Иванов Е.В. 256–258, 2016–2019 (193–195, 1795–1798)  
 Иванов-Шиц А.К. 1011–1014 (882–885)  
 Иванова А.Н. 1194–1199 (1044–1049)  
 Иванова А.С. 1186–1193 (1037–1043)  
 Иванова И.И. 1022–1028 (892–898)  
 Ивановская В.В. 451–459 (372–379)  
 Ивановский А.Л. 451–459, 2123–2126 (372–379, 1887–1890)  
 Игнатъева Л.Н. 2178–2187 (1940–1948)  
 Игнатъева Н.Ю. 1515–1521 (1336–1341)  
 Ильиных Н.И. 1975–1978 (1757–1760)  
 Ильичев А.Н. 918–922 (799–802)  
 Илюхина Е.А. 2051–2057 (1826–1831)  
 Имшенник В.К. 2163–2166 (1925–1928)  
 Иориш В.С. 2092–2096 (1864–1867)  
 Исаева С.Х. 564–567 (479–482)  
 Исламова Н.И. 1825–1829 (1622–1625)  
 Йозеф Бартел 568–570 (483–485)  
 Кабальнова Н.Н. 2245–2249 (2002–2006)  
 Каверин А.М. 495–499 (413–417)  
 Кадет Сантос Айрес Ф.Ж. 1868–1873 (1661–1665)  
 Каичев В.В. 1015–1021 (886–891)  
 Калинина Л.А. 1949–1954 (1731–1736)  
 Калинин А.И. 1486–1492, 1689–1694 (1309–1314, 1498–1503)  
 Калиновская И.В. 1574–1576 (1389–1391)  
 Каляя О.Л. 336–343 (268–274)  
 Калугин О.Н. 1449–1456 (1273–1280)  
 Каменский А.В. 826–838 (714–725)  
 Капинус Е.И. 1412–1416 (1240–1243)  
 Каплун А.Б. 2097–2102 (1868–1873)  
 Карандашев В.К. 328–331 (260–263)  
 Карасев В.Е. 1574–1576, 2192–2195 (1389–1391, 1953–1956)  
 Карлина О.К. 2040–2043 (1816–1818)  
 Карпова И.Л. 2103–2108 (1874–1879)  
 Касацкий Н.Г. 1403–1406 (1231–1234)  
 Касенов Б.К. 1477–1481 (1300–1304)  
 Каюмова Д.Б. 568–570, 947–951, 1839–1840 (483–485, 826–830, 1634–1635)  
 Кизим Н.Ф. 1129–1133 (991–994)  
 Килин К.Н. 1530–1531 (1350–1351)  
 Ким И.П. 743–752 (639–648)  
 Ким Ю.А. 1914–1919 (1703–1707)  
 Кирпичев Е.П. 1543–1546 (1359–1362)  
 Кирюхин Д.П. 743–752, 1896–1901 (639–648, 1686–1691)  
 Киселев М.Г. 269–273 (205–209)  
 Киселева И.А. 1170–1173 (1021–1024)  
 Кискин М.А. 400–407 (323–329)  
 Кичигина Г.А. 1896–1901 (1686–1691)  
 Клименко И.В. 2287–2292 (2041–2046)  
 Климов В.Л. 2040–2043 (1816–1818)  
 Климовицкая А.В. 1856–1862 (1650–1655)  
 Клинов А.В. 204–208 (143–147)

- Клочихин В.Л. 471–475 (390–393)  
 Князев А.В. 45–49, 985–988, 1376–1380, 1381–1385, 2153–2157 (37–41, 857–860, 1205–1209, 1210–1214, 1915–1919)  
 Князев А.С. 818–825 (706–713)  
 Кобенин В.А. 677–681, 1302–1307 (579–583, 1146–1150)  
 Коботаева Н.С. 1314–1318 (1156–1159)  
 Ковалева Н.В. 1078–1082 (945–949)  
 Ковалевский А.В. 532–536 (449–452)  
 Коваленко В.И. 110–116 (99–105)  
 Ковальчуков Н.А. 1695–1701 (1504–1509)  
 Ковба В.М. 1461–1464 (1285–1288)  
 Ковба М.Л. 55–58, 622–627 (47–50, 529–534)  
 Кожевников В.Л. 616–621 (523–528)  
 Кожушнер М.А. 1819–1824 (1617–1621)  
 Козин Л.Ф. 1577–1588 (1392–1402)  
 Козлов А.В. 1825–1829 (1622–1625)  
 Козлов А.Г. 1262–1267 (1110–1114)  
 Козлов Ю.Н. 2132–2138 (1895–1901)  
 Кокшаров С.А. 1671–1673 (1481–1483)  
 Колесник Е.А. 1892–1895 (1683–1685)  
 Колесник Я.В. 1449–1456 (1273–1280)  
 Колкер А.М. 424–426, 1825–1829 (345–347, 1622–1625)  
 Колосова Е.Ю. 2006–2010 (1786–1789)  
 Колпаков М.Е. 321–327 (254–259)  
 Колядина О.А. 2245–2249 (2002–2006)  
 Комилов К. 864–871 (751–757)  
 Конев Д.В. 1486–1492 (1309–1314)  
 Коренман Я.И. 2234–2240 (1993–1998)  
 Корнилов А.Н. 1174–1177 (1025–1028)  
 Коробов М.В. 803–807 (693–696)  
 Королев А.А. 132–136, 709–715, 896–901, 1290–1296 (120–123, 609–614, 781–785, 1135–1140)  
 Королев В.В. 380–382, 548–551 (310–312, 464–466)  
 Королев В.П. 64–71, 209–214, 256–258, 1724–1728 (56–62, 148–153, 193–195, 1532–1536)  
 Королев Д.В. 929–934, 1979–1985 (809–814, 1761–1766)  
 Королева Л.А. 296–302 (231–237)  
 Корочкова Е.А. 528–531 (445–448)  
 Корсаков В.Г. 700–703 (601–604)  
 Корсунский Б.Л. 350–356 (281–287)  
 Корунов А.А. 767–768 (663–664)  
 Корыткова Э.Н. 1170–1173 (1021–1024)  
 Котельникова М.В. 2000–2005 (1780–1785)  
 Кочергина Л.А. 144–147, 851–853, 1029–1033 (131–134, 738–740, 899–903)  
 Кочкиков И.В. 1457–1460 (1281–1284)  
 Кочубей В.В. 50–54 (42–46)  
 Кравченко Т.А. 716–722, 1486–1492, 1689–1694 (615–620, 1309–1314, 1498–1503)  
 Краева О.В. 100–105 (90–94)  
 Краснощеков С.В. 1636–1644 (1448–1455)  
 Крестинин А.В. 1896–1901 (1686–1691)  
 Крестьянинов М.А. 1422–1428, 1724–1728 (1249–1254, 1532–1536)  
 Кривенко Т.В. 537–544 (453–460)  
 Криничная Е.П. 2287–2292 (2041–2046)  
 Крицкая Е.Б. 2119–2122 (1883–1886)  
 Крицкий В.Е. 2119–2122 (1883–1886)  
 Кроль О.В. 1960–1966 (1742–1748)  
 Крутов Д.В. 144–147, 851–853, 1029–1033 (131–134, 738–740, 899–903)  
 Крутова О.Н. 144–147, 851–853, 1029–1033 (131–134, 738–740, 899–903)  
 Крысанов В.А. 716–722, 1689–1694 (615–620, 1498–1503)  
 Кубышев С.С. 902–907 (786–790)  
 Кубышкин А.П. 1250–1256 (1099–1104)  
 Кувшинов Г.Г. 1015–1021 (886–891)  
 Кудряшов С.Ю. 1268–1271, 1493–1498 (1115–1118, 1315–1320)  
 Кудряшова О.С. 2000–2005 (1780–1785)  
 Кузема П.А. 1482–1485 (1305–1308)  
 Кузина С.И. 743–752, 935–939, 1874–1879, 1896–1901 (639–648, 815–818, 1666–1670, 1686–1691)  
 Кузнецов Ф.А. 2144–2147 (1907–1910)  
 Кузнецова Н.А. 336–343 (268–274)  
 Кузнецова О.В. 1992–1994 (1773–1775)  
 Кузьмина И.А. 860–863 (747–750)  
 Кузьмина К.А. 564–567 (479–482)  
 Кузьмич Л.Ф. 1902–1907 (1692–1697)  
 Куликова Т.В. 1975–1978 (1757–1760)  
 Кулько Е.В. 1186–1193 (1037–1043)  
 Куприянов Л.Ю. 1650–1655 (1461–1466)  
 Кураева Ю.Г. 1268–1271 (1115–1118)  
 Курамшина А.Р. 2245–2249 (2002–2006)  
 Курамшина Г.М. 279–284 (214–219)  
 Курбатова С.В. 517–522 (435–439)  
 Курганов А.А. 132–136, 709–715, 896–901, 1290–1296 (120–123, 609–614, 781–785, 1135–1140)  
 Курзина И.А. 1868–1873 (1661–1665)  
 Курина Л.Н. 818–825, 1403–1406 (706–713, 1231–1234)  
 Курская А.А. 1972–1974 (1754–1756)  
 Курышева А.С. 1417–1421 (1244–1248)  
 Курявый В.Г. 1574–1576 (1389–1391)  
 Кусков И.В. 653–657, 839–844 (557–561, 726–731)  
 Кустов А.В. 64–71, 1724–1728 (56–62, 1532–1536)  
 Кустов Л.М. 646–652 (551–556)  
 Кучменко Т.А. 2234–2240 (1993–1998)  
 Лавренко П.Н. 250–255 (187–192)  
 Лагута И.В. 1482–1485 (1305–1308)  
 Лалаян С.С. 1351–1360 (1181–1190)  
 Ламберов А.А. 365–367 (296–297)  
 Ланин С.Н. 1078–1082 (945–949)  
 Лапина В.А. 1324–1326 (1164–1166)  
 Лаптев В.И. 1159–1163 (1011–1015)  
 Ларин И.К. 2132–2138 (1895–1901)  
 Ларионов О.Г. 517–522 (435–439)  
 Лебедева Н.Ш. 1429–1433 (1255–1258)

- Лебедева Т.Н. 1472–1476 (1295–1299)  
 Леванов А.В. 653–657, 839–844 (557–561, 726–731)  
 Левин О.В. 365–367 (296–297)  
 Леденков С.Ф. 1417–1421 (1244–1248)  
 Лезов А.В. 1164–1169, 2273–2277 (1016–1020, 2029–2032)  
 Лемперт Д.Б. 1543–1546 (1359–1362)  
 Лененко Н.Д. 1117–1122 (980–985)  
 Леонидов И.А. 616–621 (523–528)  
 Леушина А.П. 2063–2067 (1837–1841)  
 Лефедова О.В. 226–230, 231–235 (164–168, 169–172)  
 Лилеев А.С. 1830–1838 (1626–1633)  
 Лилин С.А. 332–335 (264–267)  
 Литова Н.А. 677–681 (579–583)  
 Лихачева О.В. 700–703 (601–604)  
 Лобышев В.И. 1778–1783 (1578–1583)  
 Логвиненко В.А. 1368–1375 (1198–1204)  
 Логинов Б.А. 2287–2292 (2041–2046)  
 Логинова Д.В. 1830–1838 (1626–1633)  
 Локетт В.Н. 2139–2143 (1902–1906)  
 Лопатин С.И. 1967–1971 (1749–1753)  
 Лузгина В.Н. 137–143 (124–130)  
 Лунин В.В. 640–645, 653–657, 839–844, 845–850, 1007–1010, 1011–1014, 1515–1521, 1664–1670 (546–550, 557–561, 726–731, 732–737, 878–881, 882–885, 1088–1092, 1336–1341, 1475–1480)  
 Луцьк В.И. 2074–2080 (1848–1854)  
 Лыгин В.И. 374–376 (304–306)  
 Лыкасов А.А. 1986–1988, 1989–1991, 1992–1994 (1767–1769, 1770–1772, 1773–1775)  
 Лыткин А.И. 583–587 (491–495)  
 Любарец Л.В. 716–722 (615–620)  
 Любимов Ю.А. 2278–2286 (2033–2040)  
 Лященко А.К. 1830–1838 (1626–1633)
- Магаева А.А. 818–825 (706–713)  
 Магомедов М.Н. 274–278 (210–213)  
 Маерле А.А. 1145–1146 (1004–1005)  
 Мазур В.В. 344–349 (275–280)  
 Макаров Д.А. 336–343 (268–274)  
 Малкова А.С. 1522–1523 (1342–1343)  
 Малыгин А.В. 204–208 (143–147)  
 Мамедова С.А. 77–81 (68–71)  
 Марголин А.Д. 1351–1360 (1181–1190)  
 Маргулис И.М. 1123–1128 (986–990)  
 Маргулис М.А. 1123–1128, 1908–1913 (986–990, 1698–1702)  
 Маркин А.В. 803–807, 989–996 (693–696, 861–868)  
 Марочкина М.Н. 45–49, 985–988, 1376–1380, 2153–2157 (37–41, 857–860, 1205–1209, 1915–1919)  
 Мартыненко В.М. 758–762 (654–658)  
 Мартынов Г.А. 1736–1742 (1538–1543)  
 Масауд Н.А. 1200–1205 (1050–1055)  
 Маслобойщикова О.В. 646–652 (551–556)  
 Матвеев В.К. 296–302 (231–237)
- Матусова С.М. 952–954, 1336–1338 (831–833, 1175–1177)  
 Махновский Ю.А. 87–93, 1283–1289 (77–83, 1129–1134)  
 Мгалоблишвили Д.К. 1524–1526 (1344–1346)  
 Мгалоблишвили К.Д. 1524–1526 (1344–1346)  
 Медведева О.В. 1949–1954 (1731–1736)  
 Межевой И.Н. 780–786 (672–677)  
 Мезенцева Н.В. 1239–1243 (1088–1092)  
 Меленевский А.Т. 1674–1679 (1484–1488)  
 Мелик-Нубаров Н.С. 137–143 (124–130)  
 Мельник Г.В. 408–412 (330–334)  
 Мельник И.В. 1071–1077 (939–944)  
 Мельников Г.В. 1319–1323 (1160–1163)  
 Мельниченко Н.А. 1603–1609 (1417–1422)  
 Мельханова С.В. 1972–1974 (1754–1756)  
 Мешалкин А.Б. 2097–2102 (1868–1873)  
 Миклин М.Б. 1327–1329 (1167–1169)  
 Милонов А.С. 2081–2086 (1855–1859)  
 Минасян К.А. 767–768, 2298–2300 (663–664, 2051–2053)  
 Мирочник А.Г. 2192–2195 (1953–1956)  
 Мирсаидов И.У. 1713–1716 (1521–1524)  
 Мисуркин И.А. 2287–2292 (2041–2046)  
 Михайлов А.И. 743–752, 935–939, 1874–1879, 1896–1901 (639–648, 815–818, 1666–1670, 1686–1691)  
 Михайлов Г.Г. 2058–2062, 2087–2091 (1832–1836, 1860–1863)  
 Михайлова В.А. 1053–1059, 1702–1710 (922–927, 1510–1518)  
 Михайлова М.С. 1522–1523 (1342–1343)  
 Михаленко И.И. 1011–1014, 1720–1723 (882–885, 1528–1531)  
 Михеев Ю.А. 460–470, 967–978 (380–389, 841–851)  
 Моисеев Г.К. 1975–1978, 2123–2126 (1757–1760, 1887–1890)  
 Мокрушина Л.В. 1046–1052 (915–921)  
 Монаенкова А.С. 622–627, 808–812, 1928–1931 (529–534, 697–701, 1710–1713)  
 Морачевский А.Г. 2006–2010 (1786–1789)  
 Мороз Э.М. 1186–1193 (1037–1043)  
 Москвин П.П. 1562–1567, 1568–1573 (1378–1383, 1384–1388)  
 Московская И.Ф. 72–76, 1145–1146 (63–67, 1004–1005)  
 Мочалов Г.М. 2264–2267 (2020–2023)  
 Мошорин Г.В. 215–217, 944–946 (154–156, 823–825)  
 Муринов К.Ю. 2245–2249 (2002–2006)  
 Муринов Ю.И. 2245–2249 (2002–2006)  
 Мустафин Е.С. 1477–1481 (1300–1304)  
 Мухаметзянов Т.А. 923–928 (803–808)  
 Муштакова С.П. 1880–1884 (1671–1675)
- Навценя В.Ю. 634–639 (541–545)  
 Назарова О.В. 989–996 (861–868)  
 Назмутдинов А.Г. 2032–2039 (1809–1815)  
 Найбороденко Ю.С. 1403–1406 (1231–1234)  
 Накашидзе В.Т. 1524–1526 (1344–1346)  
 Насонов А.Г. 427–431 (348–352)

- Невоструев В.А. 1327–1329 (1167–1169)  
 Неделько В.В. 350–356 (281–287)  
 Недозоров П.М. 1530–1531 (1350–1351)  
 Недоступ В.И. 1392–1395 (1221–1224)  
 Недоступ О.В. 1392–1395 (1221–1224)  
 Немцева М.П. 226–230 (164–168)  
 Неручев Ю.А. 1361–1367 (1191–1197)  
 Нестеренко П.Н. 564–567 (479–482)  
 Нестеров А.С. 775–779 (667–671)  
 Нестеров И.А. 2032–2039 (1809–1815)  
 Нестерова Т.Н. 2032–2039 (1809–1815)  
 Нехаевский С.Ю. 2172–2177 (1934–1939)  
 Нехорошев Г.А. 1089–1093 (955–959)  
 Низовский А.И. 1262–1267 (1110–1114)  
 Никешин В.В. 204–208 (143–147)  
 Никифоров М.Ю. 1885–1888 (1676–1679)  
 Николенко Ю.М. 1574–1576 (1389–1391)  
 Никольский В.М. 583–587 (491–495)  
 Никонова В.Ю. 2226–2233 (1986–1992)  
 Новаковская Ю.В. 117–126 (106–114)  
 Новиков А.Н. 598–601 (505–508)  
 Новиков В.Б. 2011–2015 (1790–1794)  
 Новиков В.В. 1645–1649 (1456–1460)  
 Новиков Ю.Н. 1117–1122 (980–985)  
 Новоженина Т.П. 2032–2039 (1809–1815)  
 Новожилов А.В. 723–728 (621–625)  
 Новосадов Б.К. 1457–1460 (1281–1284)  
 Новоселов Н.П. 106–109 (95–98)  
 Новоторцев В.М. 400–407 (323–329)
- Обрезкова М.В. 1515–1521 (1336–1341)  
 Овчинников О.Б. 1123–1128 (986–990)  
 Огиенко А.Г. 2158–2162 (1920–1924)  
 Огородова Л.П. 1170–1173 (1021–1024)  
 Одегова Г.В. 818–825 (706–713)  
 Одинаев С. 667–672, 864–871 (570–574, 751–757)  
 Окаев Е.Б. 1104–1109 (969–973)  
 Ольшевская В.А. 137–143 (124–130)  
 Онучак Л.А. 1268–1271, 1493–1498 (1115–1118, 1315–1320)  
 Орлова Т.Д. 583–587, 663–666 (491–495, 566–569)  
 Осадчев А.Ю. 244–249 (181–186)  
 Осипова В.В. 753–757 (649–653)  
 Оскотская Э.Р. 127–131, 2260–2263 (115–119, 2016–2019)  
 Островский О.И. 285–291, 602–615 (220–226, 509–522)  
 Очкин А.В. 2172–2177 (1934–1939)  
 Очкур О.В. 1674–1679 (1484–1488)
- Павловская М.С. 1986–1988, 1989–1991 (1767–1769, 1770–1772)  
 Пазюк Е.А. 1461–1464 (1285–1288)  
 Панкина Г.В. 640–645, 845–850, 1664–1670 (546–550, 732–737, 1475–1480)  
 Панкратьев Ю.Д. 1186–1193 (1037–1043)
- Паренаго О.П. 500–506 (418–424)  
 Пармон В.Н. 1186–1193, 1589–1596 (1037–1043, 1403–1410)  
 Парфенюк В.И. 332–335, 658–662 (264–267, 562–565)  
 Парфёнов А.Н. 775–779 (667–671)  
 Патракеев М.В. 616–621 (523–528)  
 Пашигрева А.В. 1589–1596 (1403–1410)  
 Пашинкин А.С. 1522–1523 (1342–1343)  
 Пенкина Н.В. 1743–1746, 1839–1840 (1544–1547, 1634–1635)  
 Пентин Ю.А. 279–284, 296–302 (214–219, 231–237)  
 Перлович Г.Л. 1547–1553 (1363–1369)  
 Перов Н.С. 1664–1670 (1475–1480)  
 Песков Н.В. 1664–1670 (1475–1480)  
 Петин В.И. 758–762 (654–658)  
 Петров А.Н. 1386–1391, 1935–1942 (1215–1220, 1717–1724)  
 Петров О.А. 1597–1602 (1411–1416)  
 Петрова Е.В. 1110–1116 (974–979)  
 Петрова Н.И. 2220–2225 (1980–1985)  
 Петрова С.А. 1943–1948 (1725–1730)  
 Петрова-Куминская С.В. 979–984 (852–856)  
 Петухов А.Г. 488–494, 2250–2259 (406–412, 2007–2015)  
 Печенюк С.И. 1902–1907 (1692–1697)  
 Пивкина А.Н. 560–563, 1650–1655 (475–478, 1461–1466)  
 Пименова С.М. 1972–1974 (1754–1756)  
 Пинаков Д.В. 1368–1375 (1198–1204)  
 Пиотровская Е.М. 1434–1440, 1465–1471 (1259–1264, 1289–1294)  
 Писарев О.А. 303–307 (238–242)  
 Плюснин П.Е. 2158–2162 (1920–1924)  
 Поваров В.Г. 2103–2108 (1874–1879)  
 Поленов Ю.В. 1671–1673 (1481–1483)  
 Поликарпов Н.А. 360–362 (291–293)  
 Полторак О.М. 733–736 (630–633)  
 Полушин С.Г. 1164–1169 (1016–1020)  
 Полянский Л.Н. 1486–1492 (1309–1314)  
 Помахина Е.Б. 1022–1028 (892–898)  
 Помеленок Е.В. 1104–1109 (969–973)  
 Пономарева О.А. 1022–1028 (892–898)  
 Попов К.И. 1889–1891 (1680–1682)  
 Попов Ю.А. 1695–1701 (1504–1509)  
 Попова А.А. 622–627, 808–812, 1928–1931 (529–534, 697–701, 1710–1713)  
 Попова Г.В. 682–688 (584–590)  
 Попова Н.Н. 2234–2240 (1993–1998)  
 Попова Т.П. 132–136, 709–715, 896–901, 1290–1296 (120–123, 609–614, 781–785, 1135–1140)  
 Посошков И.В. 471–475 (390–393)  
 Поталов В.В. 1272–1282 (1119–1128)  
 Поталов Д.А. 813–817 (702–705)  
 Предтеченская Д.М. 259–262 (196–199)  
 Прибоченко А.А. 1302–1307, 1620–1624 (1146–1150, 1433–1437)  
 Прибылов А.А. 1250–1256 (1099–1104)

- Приклонский В.И. 552–559 (467–474)  
 Приходько Г.П. 689–694 (591–596)  
 Прокунин С.В. 1499–1502 (1321–1324)  
 Просенко А.Е. 1396–1402 (1225–1230)  
 Проценко С.П. 1711–1712 (1519–1520)  
 Прудковский А.Г. 1098–1103 (964–968)  
 Прусов А.Н. 1472–1476 (1295–1299)  
 Пуджа Варшни 1297–1301 (1141–1145, 2058)  
 Пурмаль А.П. 2132–2138 (1895–1901)  
 Путинцев Д.Н. 2188–2191 (1949–1952)  
 Путинцев Н.М. 2188–2191 (1949–1952)  
 Пылинина А.И. 1011–1014 (882–885)
- Радугин М.В. 1472–1476 (1295–1299)  
 Раевский А.В. 350–356 (281–287)  
 Раевский А.М. 1532–1534, 2301–2304 (1352–1354, 2054–2057)  
 Разоренова С.С. 1219–1226 (1069–1076)  
 Разумов В.Ф. 758–762, 1896–1901 (654–658, 1686–1691)  
 Раменская Л.М. 100–105, 957–958, 1034–1038 (90–94, 836–837, 904–908)  
 Рамишвили Ц.М. 1022–1028 (892–898)  
 Расматова С.В. 1308–1313 (1151–1155)  
 Растунова И.Л. 1499–1502 (1321–1324)  
 Рахлин В.И. 2144–2147 (1907–1910)  
 Рахманина А.В. 803–807 (693–696)  
 Рахманько Е.М. 1104–1109 (969–973)  
 Рашковецкий Л.В. 1562–1567, 1568–1573 (1378–1383, 1384–1388)  
 Ребров А.И. 1022–1028 (892–898)  
 Редичев Е.Н. 1856–1862 (1650–1655)  
 Репкин Г.И. 215–217, 944–946 (154–156, 823–825)  
 Рёнккомьяки Х. 1889–1891 (1680–1682)  
 Роганов Г.Н. 979–984 (852–856)  
 Рогожин В.Б. 1164–1169 (1016–1020)  
 Родионов А.Г. 700–703 (601–604)  
 Родионова И.А. 500–506 (418–424)  
 Родникова М.Н. 568–570, 947–951, 1743–1746, 1747–1752, 1806–1808, 1839–1840 (483–485, 826–830, 1544–1547, 1548–1553, 1605–1607, 1634–1635)  
 Рождественская Л.М. 1067–1070 (935–938)  
 Розенкевич М.Б. 1499–1502 (1321–1324)  
 Рознятовский В.А. 729–732, 1150–1152 (626–629, 1009–1010)  
 Розовский Ю.Г. 127–131 (115–119)  
 Роик Н.В. 1257–1261 (1105–1109)  
 Романов А.С. 380–382, 548–551 (310–312, 464–466)  
 Романова А.О. 1429–1433 (1255–1258)  
 Романова Р.Г. 1110–1116 (974–979)  
 Романовский Б.В. 72–76, 1145–1146 (63–67, 1004–1005)  
 Ротинян Т.А. 2273–2277 (2029–2032)
- Рубцов Ю.И.** 1543–1546 (1359–1362)  
 Рудаков А.М. 2020–2025, 2026–2031 (1799–1803, 1804–1808)  
 Руднев В.С. 1530–1531 (1350–1351)
- Рукавишникова И.В. 2139–2143 (1902–1906)  
 Рул К. 1465–1471 (1289–1294)  
 Румянцев Б.М. 1117–1122 (980–985)  
 Румянцев Е.В. 1244–1249 (1093–1098)  
 Румянцева И.А. 583–587 (491–495)  
 Руфов Ю.Н. 363–364, 918–922 (294–295, 799–802)  
 Рыбаков Ю.П. 1695–1701 (1504–1509)  
 Рюмцев Е.И. 1164–1169, 2273–2277 (1016–1020, 2029–2032)  
 Рябенко А.Г. 1896–1901 (1686–1691)  
 Рябинкин И.Г. 117–126 (106–114)
- Саба Бег 1297–1301 (1141–1145, 2058)  
 Сабурова Е.А. 1503–1514 (1325–1335)  
 Савельев В.В. 537–544 (453–460)  
 Сагадеев Е.В. 391–395 (315–318)  
 Садовничий Д.Н. 471–475 (390–393)  
 Садыков В.А. 1239–1243 (1088–1092)  
 Сажина Ю.С. 985–988 (857–860)  
 Сайханов М.Б. 1330–1332 (1170–1171)  
 Саланов А.Н. 818–825 (706–713)  
 Салий Я.П. 368–370 (298–300)  
 Самадани Лангеруди Н. 1078–1082 (945–949)  
 Самонин В.В. 2226–2233 (1986–1992)  
 Сангадиев С.Ш. 737–742 (634–638)  
 Сандитов Д.С. 737–742, 775–779, 1339–1341 (634–638, 667–671, 1178–1179)  
 Сарита 1297–1301 (1141–1145, 2058)  
 Саркисов Г.Н. 396–399 (319–322)  
 Сафина Ю.Г. 391–395 (315–318)  
 Сафиуллин Р.Л. 445–450 (366–371)  
 Сафонова Е.А. 1046–1052 (915–921)  
 Сафонова Л.П. 424–426, 1302–1307, 1620–1624, 1625–1632 (345–347, 1146–1150, 1433–1437, 1438–1444)  
 Сашина Е.С. 106–109 (95–98)  
 Седов И.А. 763–766 (659–662)  
 Селиванова Н.М. 753–757 (649–653)  
 Семеско Д.Г. 445–450 (366–371)  
 Семин Г.К. 1532–1534, 2301–2304 (1352–1354, 2054–2057)  
 Семушина Ю.П. 1902–1907 (1692–1697)  
 Сенаторова С.В. 1892–1895 (1683–1685)  
 Сенин А.В. 1992–1994 (1773–1775)  
 Сенявин В.М. 279–284, 803–807 (214–219, 693–696)  
 Сергиевский В.В. 2020–2025, 2026–2031 (1799–1803, 1804–1808)  
 Сериков Т.П. 1407–1411 (1235–1239)  
 Серянов Ю.В. 344–349 (275–280)  
 Сидоренкова И.А. 236–238, 239–243 (173–175, 176–180)  
 Сидоров А.А. 1674–1679 (1484–1488)  
 Сидоров В.Е. 1975–1978 (1757–1760)  
 Сидорова Е.В. 1674–1679 (1484–1488)  
 Сизов В.В. 1142–1144 (1002–1003)  
 Синько С.В. 279–284 (214–219)  
 Сироткин В.А. 923–928, 929–934, 1979–1985 (803–808, 809–814, 1761–1766)

- Скибицкая Н.А. 1250–1256 (1099–1104)  
 Сколис Ю.Я. 55–58 (47–50)  
 Скоробогатов Г.А. 826–838 (714–725)  
 Слижов Ю.Г. 574–576 (489–490)  
 Смирнов В.В. 813–817 (702–705)  
 Смирнов В.И. 436–439, 780–786 (357–360, 672–677)  
 Смирнов П.Р. 94–99 (84–89)  
 Смирнова Н.А. 39–44, 1046–1052, 1809–1818 (31–36, 915–921, 1608–1616)  
 Смирнова Н.Н. 45–49, 985–988, 989–996, 1376–1380, 2153–2157, 2264–2267 (37–41, 857–860, 861–868, 1205–1209, 1915–1919, 2020–2023)  
 Смирнягина Н.Н. 2081–2086 (1855–1859)  
 Снигирева Е.М. 1863–1867 (1656–1660)  
 Сойфер Г.Б. 1147–1149 (1006–1008)  
 Соколов В.Н. 677–681, 1302–1307, 1620–1624 (579–583, 1146–1150, 1433–1437)  
 Соколова О.Б. 2103–2108 (1874–1879)  
 Солдатов А.П. 500–506 (418–424)  
 Солдатов Д.В. 2158–2162 (1920–1924)  
 Соловей А.Б. 1778–1783 (1578–1583)  
 Соловьев С.Н. 767–768, 1892–1895, 2295–2297, 2298–2300 (663–664, 1683–1685, 2049–2050, 2051–2053)  
 Соловьева А.Б. 137–143 (124–130)  
 Соловьева Ю.В. 1060–1066 (928–934)  
 Соломонов Б.Н. 763–766, 2011–2015 (659–662, 1790–1794)  
 Соцкая Н.В. 1486–1492 (1309–1314)  
 Ставинская О.Н. 1482–1485, 2163–2166 (1305–1308, 1925–1928)  
 Старцев А.Н. 1233–1238, 1589–1596 (1083–1087, 1403–1410)  
 Стенин Ю.Г. 199–203, 2148–2152 (139–142, 1911–1914)  
 Степанов В.П. 2139–2143 (1902–1906)  
 Степанов Н.Ф. 117–126, 1636–1644 (106–114, 1448–1455)  
 Степанова Т.П. 244–249 (181–186)  
 Стоянов Е.С. 818–825 (706–713)  
 Суворов С.С. 2264–2267 (2020–2023)  
 Сулейманов С.М. 2234–2240 (1993–1998)  
 Сулейманов Ю.В. 2196–2206 (1957–1967)  
 Султанова Н.М. 1889–1891 (1680–1682)  
 Сумкина О.Г. 2074–2080 (1848–1854)  
 Сувор А.О. 1547–1553 (1363–1369)  
 Сувор О.В. 1472–1476, 1547–1553 (1295–1299, 1363–1369)  
 Суровой Э.П. 1308–1313 (1151–1155)  
 Сухоруков Б.И. 1503–1514, 1914–1919 (1325–1335, 1703–1707)  
 Схоунман Й. 1650–1655 (1461–1466)  
 Сырников Ю.П. 1743–1746, 1839–1840 (1544–1547, 1634–1635)  
 Сычев М.М. 700–703 (601–604)  
 Сыщенко А.Ф. 1724–1728 (1532–1536)  
 Тадевосян Л.Г. 2241–2244 (1999–2001)  
 Тажбаев Е.М. 1477–1481 (1300–1304)  
 Танашев Ю.Ю. 1186–1193 (1037–1043)  
 Танклевская Н.М. 2087–2091 (1860–1863)  
 Тарасов Ю.И. 1457–1460 (1281–1284)  
 Татарчук В.В. 2220–2225 (1980–1985)  
 Теннов В.А. 1664–1670 (1475–1480)  
 Терах Е.И. 1396–1402 (1225–1230)  
 Титов А.А. 2144–2147 (1907–1910)  
 Титов В.А. 799–802, 1174–1177, 2144–2147 (689–692, 1025–1028, 1907–1910)  
 Титов С.В. 2287–2292 (2041–2046)  
 Тифлова Л.А. 622–627, 808–812, 1928–1931 (529–534, 697–701, 1710–1713)  
 Тихомирова Т.И. 564–567 (479–482)  
 Тихонов А.Н. 552–559 (467–474)  
 Товбин Ю.К. 488–494, 1134–1141, 1753–1766, 2250–2259 (406–412, 995–1001, 1554–1566, 2007–2015)  
 Томин В.И. 371–373, 723–728 (301–303, 621–625)  
 Тотчасов Е.Д. 1885–1888 (1676–1679)  
 Тощевиков В.П. 303–307 (238–242)  
 Тощевикова А.Ю. 303–307 (238–242)  
 Трахтенберг Л.И. 1819–1824 (1617–1621)  
 Тренихин М.В. 1262–1267 (1110–1114)  
 Троицкий В.М. 947–951 (826–830)  
 Тугай А.В. 1039–1045 (909–914)  
 Туранов А.Н. 328–331 (260–263)  
 Туркадзе Ц.Д. 1524–1526 (1344–1346)  
 Туров В.В. 689–694 (591–596)  
 Тюлин В.И. 296–302 (231–237)  
 Тюнина Е.Ю. 2167–2171 (1929–1933)  
 Тюрина Л.А. 813–817 (702–705)  
 Украинцева Э.А. 2158–2162 (1920–1924)  
 Улитин М.В. 231–235 (169–172)  
 Уракаев Ф.Х. 218–225 (157–163)  
 Усачева Т.Р. 860–863 (747–750)  
 Успенская И.А. 622–627 (529–534)  
 Устынюк Л.Ю. 1351–1360 (1181–1190)  
 Устынюк Ю.А. 292–295, 476–487, 729–732, 1150–1152 (227–230, 394–405, 626–629, 1009–1010)  
 Ушаков В.М. 1995–1999 (1776–1779)  
 Ушакова Ю.Н. 1949–1954 (1731–1736)  
 Фадеева В.П. 1368–1375 (1198–1204)  
 Фадеева Ю.А. 424–426 (345–347)  
 Федоренко Е.В. 2192–2195 (1953–1956)  
 Федоров В.А. 263–268 (200–204)  
 Федорова О.М. 955–956, 1932–1934 (834–835, 1714–1716)  
 Федосов С.А. 733–736 (630–633)  
 Фешин В.П. 1147–1149 (1006–1008)  
 Филипченко З.А. 979–984 (852–856)  
 Филиппов С.К. 1046–1052 (915–921)  
 Фомина И.Г. 400–407 (323–329)  
 Фоминых Е.Г. 1949–1954 (1731–1736)

- Фушман Э.А. 1351–1360 (1181–1190)
- Халдояниди К.А. 588–593, 1368–1375 (496–500, 1198–1204)
- Халявка Т.А. 1412–1416 (1240–1243)
- Харламова Т.С. 1403–1406 (1231–1234)
- Харланов А.Н. 1007–1010 (878–881)
- Хаула Е.В. 918–922 (799–802)
- Хейдоров В.П. 432–435 (353–356)
- Хейфец Л.И. 259–262 (196–199)
- Хелковская-Сергеева Е.Г. 646–652 (551–556)
- Хелль В. 1689–1694 (1498–1503)
- Ходаков А.Ю. 845–850 (732–737)
- Хомич В.В. 854–859 (741–746)
- Хоффманн Х. 1046–1052 (915–921)
- Хохлова С.С. 1702–1710 (1510–1518)
- Хубиш К. 371–373, 723–728 (301–303, 621–625)
- Хурсан С.Л. 445–450 (366–371)
- Цапко М.Д. 689–694 (591–596)
- Цаплев Ю.Б. 913–917 (795–798)
- Цемехман Л.Ш. 2006–2010 1786–(1789)
- Цивадзе А.Ю. 537–544 (453–460)
- Цирельсон В.Г. 682–688 (584–590)
- Цыденова Д.Н. 737–742 (634–638)
- Цыдыпов Ш.Б. 775–779, 1339–1341 (667–671, 1178–1179)
- Цымбулов Л.Б. 2006–2010 (1786–1789)
- Цыренжапов Б.Б. 2081–2086 (1855–1859)
- Чабан В.В. 1449–1456 (1273–1280)
- Чанкина Т.И. 658–662 (562–565)
- Чашкова Н.А. 1589–1596 (1403–1410)
- Чеброва А.В. 2260–2263 (2016–2019)
- Чекунова М.Д. 2167–2171 (1929–1933)
- Черепанов В.А. 1386–1391 (1215–1220)
- Чернавский А.П. 1664–1670 (1475–1480)
- Чернавский П.А. 640–645, 845–850, 1664–1670 (546–550, 732–737, 1475–1480)
- Чернова Д.А. 673–676 (575–578)
- Чернова Л.А. 2058–2062 (1832–1836)
- Черноруков Н.Г. 45–49, 985–988, 1376–1380, 1381–1385, 2153–2157 (37–41, 857–860, 1205–1209, 1210–1214, 1915–1919)
- Черных Г.Г. 1711–1712 (1519–1520)
- Чернявская Н.В. 583–587 (491–495)
- Чернявский Л.И. 1174–1177 (1025–1028)
- Чесалов Ю.А. 818–825 (706–713)
- Чехова Г.Н. 1368–1375 (1481–1483)
- Чижек В.П. 523–527, 891–895 (440–444, 776–780)
- Чистякова Г.В. 1671–1673 (1198–1204)
- Чуйкин А.В. 377–379, 2293–2294 (307–309, 2047–2048)
- Чуйко А.А. 1071–1077 (939–944)
- Чуканов Н.В. 350–356 (281–287)
- Чуловская С.А. 332–335 (264–267)
- Чумаевский Н.А. 947–951, 1747–1752 (826–830, 1548–1553)
- Чусова Т.П. 199–203, 2148–2152 (139–142, 1911–1914)
- Чухрай Е.С. 733–736 (630–633)
- Шабарчина Л.И. 1914–1919 (1703–1707)
- Шабловский Я.О. 59–63 (51–55)
- Шапошников Н.Г. 413–423 (335–344)
- Шарифов Н.Ш. 667–672 (570–574)
- Шарнин В.А. 215–217, 860–863, 944–946, 1417–1421, 1445–1448 (154–156, 747–750, 823–825, 1244–1248, 1269–1272)
- Шаталов К.И. 2295–2297 (2049–2050)
- Шафигина Р.Р. 1943–1948 (1725–1730)
- Шахпазов Е.Х. 997–1006 (869–877)
- Шашкин Д.П. 363–364 (294–295)
- Шебеко А.Ю. 634–639 (541–545)
- Шебеко Ю.Н. 634–639 (541–545)
- Шевкунов С.В. 884–890 (769–775)
- Шевченко В.С. 218–225 (157–163)
- Шилова И.А. 935–939 (815–818)
- Шипра Балуга 1206–1210 (1056–1060)
- Широкова Г.И. 1949–1954 (1731–1736)
- Ширяева В.Е. 132–136, 709–715, 896–901, 1290–1296 (120–123, 609–614, 781–785, 1135–1140)
- Шишалов В.И. 532–536 (449–452)
- Шишкин А.В. 1717–1719 (1525–1527)
- Школьников Е.И. 1674–1679 (1484–1488)
- Шмотин В.С. 818–825 (706–713)
- Шпигун О.А. 952–954, 1336–1338 (831–833, 1175–1177)
- Шпирт М.Я. 1250–1256 (1099–1104)
- Шубин Ю.В. 1368–1375 (1198–1204)
- Шугуров С.М. 1967–1971 (1749–1753)
- Шульга Ю.М. 758–762 (654–658)
- Шумская Н.Ю. 517–522 (435–439)
- Шуняев К.Ю. 1975–1978 (1757–1760)
- Шустов В.А. 365–367 (296–297)
- Шусторович Е.М. 8–38 (4–30, 665–666)
- Щеглов П.А. 2044–2050 (1819–1825)
- Щербаков Н.В. 363–364, 918–922 (294–295, 799–802)
- Щербуль Т.В. 2196–2206 (1957–1967)
- Щукин Е.Р. 1819–1824 (1617–1621)
- Щур Д.В. 758–762 (654–658)
- Эль-Баргхаути М.И. 1200–1205 (1050–1055)
- Эльтеков Ю.А. 308–314, 695–699 (243–248, 597–600)
- Эльтекова Н.А. 308–314, 695–699 (243–248, 597–600)
- Эюбова С.М. 77–81 (68–71)
- Ювченко А.П. 50–54, 408–412 (42–46, 330–334)
- Юрина Е.С. 1441–1444 (1265–1268)
- Юрков И.И. 1219–1226 (1069–1076)
- Юстратов В.П. 1060–1066 (928–934)
- Юшин А.С. 2268–2272 (2024–2028)
- Юшкова Э.Ю. 127–131 (115–119)
- Ющенко В.В. 72–76, 1145–1146 (63–67, 1004–1005)

- Яговкина М.А. 2226–2233 (1986–1992)  
 Ягодковская Т.В. 1011–1014 (882–885)  
 Ягодковский В.Д. 77–81 (68–71)  
 Якимова И.Ю. 236–238, 239–243 (173–175, 176–180)  
 Яковлев Е.Н. 1554–1561, 1849–1855 (1370–1377, 1643–1649)  
 Якубович Ю.Я. 1615–1619 (1428–1432)  
 Ямагучи Т. 94–99 (84–89)  
 Янкин А.М. 955–956, 1932–1934 (834–835, 1714–1716)  
 Янковска А. 1007–1010 (878–881)  
 Яровая Т.П. 1530–1531 (1350–1351)  
 Яшин Н.В. 1972–1974 (1754–1756)
- Ali Bayri 1633–1635 (1445–1447)
- Deqing Shi 1656–1663 (1467–1474)
- Gao Hongxu 1183–1185 (1034–1036)
- Haeri H.H. 1211–1218 (1061–1068)  
 Heshmat M. 1211–1218 (1061–1068)  
 Hiremath M.I. 1178–1182 (1029–1033)  
 Hosseini S.M.A. 1610–1614 (1423–1427)  
 Hu Rongzu 1183–1185 (1034–1036)
- Jamalizadeh E. 1610–1614 (1423–1427)
- Kaveh F. 1211–1218 (1061–1068)
- Monajjemi M. 1211–1218 (1061–1068)
- Nandibewoor S.T. 1178–1182 (1029–1033)
- Song Jirong 1183–1185 (1034–1036)
- Wen Xie 1656–1663 (1467–1474)
- Yang Song 1656–1663 (1467–1474)  
 Yuanzhi Song 1656–1663 (1467–1474)
- Zhao Fengqi 1183–1185 (1034–1036)
- Юбилейный год в зеркале юбилейных статей 5 (1)  
 Авторский указатель тома 79, 2005 г.152  
 Содержание к тому 79 за 2005 г.163  
 К сведению читателей и авторов 192, 384, 1342, 1920 (314)  
 Иван Павлович Базаров (1916–2005 гг.) 383 (313)  
 Юрий Андреевич Пентин (к 80-летию со дня рождения) 959 (838)  
 Игорь Алексеевич Мясников (1918–2005) 1535 (1355)  
 Рецензия на монографию Д. К. Белашенко “Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ” 1536  
 К столетию профессора С.М. Скуратова 2109 (1880)

---

---

## СОДЕРЖАНИЕ к ТОМУ 80 за 2006 г.

---

---

### Номер 1

---

---

Юбилейный год в зеркале юбилейных статей	5
Метод UVI-QEP: основы и применение к явлениям хемосорбции на поверхностях переходных металлов. Энергетические характеристики хемосорбции <i>Е. М. Шусторович, А. В. Зейгарник</i>	8

---

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Анализ приближений для электростатического вклада в энергию Гиббса мицеллообразования <i>В. А. Андреев, А. Ю. Власов, Н. А. Смирнова</i>	39
Термодинамические свойства уранобората кальция <i>Н. Г. Черноруков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, Т. А. Быкова, А. В. Ершова</i>	45
Термодинамические свойства и характеристики термолиза 2,5-диметил-2,5-ди-( <i>m</i> -карбораноилперокси)-3-гексина и 1,1-диметил-2-пропин-1-илового дипероксиэфира <i>m</i> -карборан-1,7-дикарбоновой кислоты <i>В. Н. Дибривный, Н. А. Бутылина, В. В. Кочубей, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, А. П. Ювченко</i>	50
Термодинамические свойства манганитов иттрия и диспрозия <i>М. Л. Ковба, Ю. Я. Сколис, Е. С. Веряева</i>	55
Псевдобинарное состояние и структуры ближнего порядка полиморфных неорганических кристаллов в закритической области фазовой диаграммы <i>Я. О. Шабловский</i>	59
Энтальпии и теплоемкости гидратации бромидов аммония и тетраалкиламмония <i>А. В. Кустов, В. П. Королев</i>	64

---

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Каталитическое окисление метанола на высокодисперсном оксиде железа в микро- и мезопористых молекулярных ситах <i>А. А. Ахлебинина, И. Ф. Московская, В. В. Ющенко, Б. В. Романовский</i>	72
Влияние реакции окислительного дегидрирования бутена-1 на фазовый состав катализатора феррит никеля/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ <i>С. М. Эюбова, А. Н. Амирбеков, С. А. Мамедова, Ф. В. Алиев, В. Д. Ягодковский</i>	77
Цепной характер третьего предела самовоспламенения смесей водорода с кислородом и распространения пламени при атмосферном давлении <i>В. В. Азатян</i>	82
Кинетика преодоления “энтропийного барьера” <i>В. Ю. Зицман, А. М. Бережковский, Ю. А. Махновский</i>	87

---

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Структура водного раствора перхлората галлия при различных температурах из данных по дифракции рентгеновских лучей <i>П. Р. Смирнов, Т. Ямагучи</i>	94
Константы диссоциации комплексов цинк(II)–8-оксихинолин в водном и мицеллярном растворах додецилсульфата натрия <i>Л. М. Раменская, О. В. Краева</i>	100

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

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

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

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

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

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

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

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

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

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

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

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Механизм металлизации ионных кристаллов под давлением <i>С. С. Бацанов</i>	148
---	-----

Авторский указатель тома 79, 2005 г.	152
Содержание к тому 79 за 2005 г.	163
К сведению читателей и авторов	192

**Номер 2****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Термодинамические свойства талил- и фенилсиланов <i>Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, Ю. Г. Стенин, В. В. Баковец</i>	199
Расчет термодинамических свойств двухатомных флюидов с использованием многочастичных потенциалов межмолекулярного взаимодействия <i>С. Г. Дьяконов, А. В. Клинов, В. В. Никешин, А. В. Малыгин</i>	204
Расчет параметров взаимодействия и сольвофобные эффекты в тройных системах метанол–1-алканол–алкан и метанол–эфир–алкан <i>В. П. Королев</i>	209
Термохимия сольватации аминов и ионов серебра в метанол-диметилформамидных смесях <i>Г. В. Мошорин, Г. И. Репкин, В. А. Шарнин</i>	215

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Изучение механохимического синтеза наночастиц TiCl <sub>3</sub> методом разбавления конечным продуктом <i>Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко</i>	218
Влияние заместителя на скорость и селективность гидрогенизации 2-нитроазобензолов на скелетном никеле в щелочных и кислых средах <i>М. А. Зуенко, М. П. Немцева, О. В. Лефедова, Е. В. Гладкова</i>	226
Влияние добавок 1,4-фенилендиамина на закономерности жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина <i>К. Г. Ажигалиев, О. В. Лефедова, М. В. Улитин</i>	231
Сверхкислоты как катализаторы окисления неорганических субстратов <i>М. В. Вишнецкая, И. Ю. Якимова, И. А. Сидоренкова</i>	236
Каталитическое окисление органических соединений в сверхкислотных средах <i>М. В. Вишнецкая, И. Ю. Якимова, И. А. Сидоренкова</i>	239

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Эффективные дипольные моменты изомаэляной кислоты в жидкости и в разбавленных растворах в метаноле <i>А. Ю. Осадчев, Т. П. Степанова</i>	244
Оптические и реологические свойства жидкой двухкомпонентной системы дибutilфталат–декалин <i>Е. В. Беляева, Д. М. Волохова, П. Н. Лавренко</i>	250
Энтальпии растворения мочевины в смесях вода–метанол при 298.15 К <i>Е. В. Иванов, В. П. Королев, О. А. Антонова, В. К. Абросимов</i>	256
О применимости теории идеальных адсорбционных растворов для описания равновесия в системе N <sub>2</sub> –O <sub>2</sub> –цеолит NaX <i>Л. И. Хейфец, Д. М. Предтеченская</i>	259
Вторичные эффекты среды на первой ступени протонирования SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> в водно-солевых растворах <i>В. А. Федоров, В. И. Белеванцев, Л. С. Баталина</i>	263
Волюмометрические исследования сольвофобных эффектов в тройных системах щелочной галогенид– <i>n</i> -алканол– <i>n</i> -алкан <i>О. В. Елисеева, В. В. Голубев, А. А. Дышин, М. Г. Киселев, Г. А. Альпер</i>	269

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Об изменении межатомного взаимодействия и свойств алмаза при вариации изотопного состава углерода <i>М. Н. Магомедов</i>	274
Строение, спектры комбинационного рассеяния и силовые поля метилбромсиланов вида CH <sub>3</sub> SiCl <sub><i>n</i></sub> Br <sub>3–<i>n</i></sub> ( <i>n</i> = 0, 1, 2) <i>С. В. Синько, Г. М. Курамшина, В. М. Сенявин, Ю. А. Пентин</i>	279
Механизм самодиффузии ионов в силикатных системах <i>Д. К. Белащенко, О. И. Островский</i>	285
Учет взаимодействия анион–катион при исследовании структуры солей дибензолхрома методом функционала плотности <i>И. П. Глориозов, А. Ю. Васильков, Ю. А. Устынюк</i>	292
Анализ колебательной структуры УФ-спектра поглощения паров акрилоилхлорида <i>Л. А. Королева, В. И. Тюлин, В. В. Иванникова, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин</i>	296

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Оценка кинетических характеристик сорбции органического иона на гетеросетчатом полимерном сорбенте при помощи бидисперсной модели <i>В. П. Тощевиков, А. Ю. Тощевикова, О. А. Писарев</i>	303
--	-----

Изотермы адсорбции ароматических соединений целлюлозой из гептановых растворов, содержащих изопропанол <i>Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков</i>	308
Адсорбция летучих загрязнителей атмосферы на неоднородной поверхности суррогатов твердых аэрозолей <i>В. И. Богилло, М. С. Базилевская</i>	315
Формально-кинетический анализ редокс-процесса Fe(III) → Fe(0) на алюминии с учетом фрактальной размерности поверхности <i>А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков</i>	321

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Извлечение редкоземельных элементов из азотнокислых растворов фуллереновой чернью, импрегнированной диоксидом тетрафенилметилendifосфина <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, Н. К. Евсеева</i>	328
---	-----

### КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных методом катодного восстановления <i>С. А. Чуловская, С. А. Лилин, В. И. Парфенюк, Г. В. Гиричев</i>	332
--	-----

### ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Закономерности фотодеструкции акридиновых красителей в водных средах <i>Д. А. Макаров, Н. А. Кузнецова, О. Л. Калия</i>	336
--	-----

### БИОХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Влияние СВЧ-излучения на осмотическую миграцию анионов антибиотиков через барьер мышечной ткани <i>В. В. Мазур, А. И. Варакин, Ю. В. Серянов</i>	344
---	-----

### ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кинетика и механизм полиморфного перехода в поликристаллическом ε-гексанитрогексаазаизовюрцитане <i>Н. В. Чуканов, В. В. Дубихин, А. В. Раевский, Н. И. Головина, Б. Л. Корсунский, В. В. Неделько, С. М. Алдошин</i>	350
--	-----

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Образование смешанных Fe–Mo-оксокластеров в газовой фазе <i>В. Б. Гончаров</i>	357
Исследование пленки Биобага, адсорбированной на поверхности металлов и керамики методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии <i>К. М. Ефимов, Г. А. Григорьев, П. А. Гембицкий, Н. А. Поликарпов, Н. В. Алов</i>	360
Об эмиссии активных форм кислорода с нанесенного оксида висмута <i>А. Н. Емельянов, Н. В. Щербаков, М. В. Вишнецкая, Д. П. Шашкин, Ю. Н. Руфов</i>	363
Анализ фазового состава и рентгенографическое исследование промышленных гидроксидов алюминия <i>А. Г. Антикашева, А. А. Ламберов, В. А. Шустов, С. Р. Егорова, О. В. Левин</i>	365
Свойства монокристаллов RbTe, легированных галлием, и квазихимическое моделирование их выращивания <i>Я. П. Салий</i>	368
Вращение возбужденных молекул <i>n</i> -диметиламинобензонитрила в процессе релаксации <i>В. И. Томин, К. Хубиш</i>	371
Модели поверхностных структур кремнезема, модифицированного четыреххлористым титаном <i>В. И. Лыгин</i>	374

**МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Твердофазная микроэкстракция и хроматография водных образцов ароматических соединений <i>А. В. Чуйкин, С. В. Григорьев, А. А. Великов</i>	377
Микрокалориметр для изучения магнетокалорического эффекта и теплоемкости в магнитных полях <i>В. В. Королев, А. С. Романов, И. М. Арефьев</i>	380

**ХРОНИКА**

Иван Павлович Базаров (1916–2005 гг.)	383
К сведению читателей и авторов	384

**Номер 3****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Термохимические характеристики испарения и образования органических производных трехкоординированного мышьяка <i>Е. В. Сагадеев, Ю. Г. Сафина</i>	391
Метастабильные состояния в системе твердых сфер <i>Г. Н. Саркисов</i>	396
Термодинамические свойства биядерных ацетатов и пивалатов редкоземельных элементов <i>Ж. В. Доброхотова, И. Г. Фомина, М. А. Кискин, М. А. Быков, Г. В. Белов, В. М. Новоторцев</i>	400
Термодинамические свойства четырех трифенилсилановых ацетиленовых пероксидов <i>В. Н. Дибривный, Г. В. Мельник, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, А. П. Ювченко</i>	408
Экспериментальное исследование и моделирование термодинамических свойств силикатов магния <i>А. И. Зайцев, Н. А. Арутюнян, Н. Г. Шапошников, Н. Е. Зайцева, В. Т. Бурцев</i>	413
Физико-химические свойства тройной системы $\text{LiCl}-\text{CeCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ <i>Л. П. Сафонова, А. М. Колкер, Ю. А. Фадеева</i>	424
Статистическое исследование кинетики фазового разделения жидкокристаллической смеси <i>А. Г. Насонов, С. В. Бронников, И. Диркин</i>	427

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Кинетика реакции окисления пентоксила гипохлорит-ионами <i>В. П. Хейдоров, Ю. А. Ершов, О. А. Зябкина</i>	432
--	-----

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Энтальпии растворения и сольватации глицина в смешанных растворителях вода–формамиды при 298.15 К <i>В. И. Смирнов, В. Г. Баделин</i>	436
--	-----

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Компьютерный анализ упорядочивания в <i>n</i> -этоксипбензилиден- <i>n</i> -бутиланилине методами квантовой механики с учетом межмолекулярных сил <i>Дурга Прасад Оджда</i>	440
Квантово-химическое моделирование реакции отрыва водородных атомов сульфатным анион-радикалом <i>С. Л. Хурсан, Д. Г. Семеско, Р. Л. Сафиуллин</i>	445
Неэмпирические расчеты электронных свойств новых графитоподобных нанотрубок нитрида бора <i>В. В. Ивановская, А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский</i>	451
Супрамолекулярная модель гидрофобных взаимодействий в водных растворах аценов <i>Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Е. Я. Давыдов, Ю. А. Ершов</i>	460
Моделирование методом Монте-Карло радиационной электропроводности неупорядоченных твердых тел <i>В. Л. Клочихин, И. В. Посошков, Д. Н. Садовничий</i>	471

- Исследование структуры и поверхности потенциальной энергии дибензолхрома и его алкилпроизводных методом функционала плотности  
*И. П. Глоризов, А. Ю. Васильков, Ю. А. Устынюк* 476
- 

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

- О капиллярной конденсации адсорбата в цилиндрических каналах мезопористого материала MCM-41  
*Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов, Д. В. Еремич* 488
- Поверхностное натяжение на границе растворов гелий–аргон и неон–аргон в интервале температур 108–140 К  
*А. М. Каверин, В. Н. Андбаева, В. Г. Байдаков* 495
- Влияние пироуглеродной модификации на физико-химические характеристики поверхности пор и транспортные свойства неорганических мембран  
*А. П. Солдатов, И. А. Родионова, О. П. Паренаго* 500
- 

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

- Экспериментальное обоснование метода относительного анализа удерживания в ВЭЖХ  
*В. И. Дейнека* 507
- Карта хроматографического разделения и инкрементные зависимости в методе относительного анализа удерживания в ВЭЖХ  
*В. И. Дейнека* 511
- Хроматографическое удерживание некоторых производных адамантана в высокоэффективной жидкостной хроматографии  
*Н. Ю. Шумская, С. В. Курбатова, О. Г. Ларионов* 517
- Термодинамическая интерпретация элементарного акта разделения эквимолярной бинарной смеси жидкостной экстракцией  
*В. П. Чижков, В. Н. Бойцов* 523
- 

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

- Влияние дальних взаимодействий на поверхностное натяжение  
*Е. А. Корочкова, Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков* 528
- Температурная зависимость электропроводности расплавленных бинарных смесей хлоридов щелочных и редкоземельных металлов  
*А. В. Ковалевский, В. И. Шишалов* 532
- 

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

- Фоторефрактивные композиты ИК-диапазона на основе полиимида и тетра-15-краун-5-фталоцианината рутения(II) с аксиально-координированными молекулами триэтилендиамина  
*А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Ю. Г. Горбунова, Ю. Ю. Енакиева, Т. В. Кривенко, В. В. Савельев, А. Ю. Цивадзе* 537
- О механизме тушения  $O_2(^1\Delta_g)$  тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианином эрбия  
*Е. А. Венедиктов* 545
- Магнетокалорический эффект и теплоемкость ферромагнитных наносистем. Магнитные жидкости и суспензии на основе магнетита  
*В. В. Королев, А. С. Романов, И. М. Арефьев* 548
- 

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Кинетическая модель электронного и протонного транспорта в хлоропластах с неоднородным распределением белковых комплексов в мембранах тилакоидов  
*А. В. Вершубский, В. И. Приклонский, А. Н. Тихонов* 552
- 

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

- Особенности формирования гибридных нанокompозитов металл – поли-*n*-ксилитен  
*С. А. Завьялов, Е. И. Григорьев, А. Н. Пивкина* 560
-

Протолитические свойства кремнезема, модифицированного малеинизированным льняным маслом <i>К. А. Кузьмина, Т. И. Тихомирова, С. Х. Исаева, П. Н. Нестеренко</i>	564
--	-----

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Об упругости сетки водородных связей в водных растворах диаминов, диолов и аминоспиртов <i>М. Н. Родникова, Т. М. Вальковская, Йозеф Бартел, Д. Б. Каюмова</i>	568
Реакционная способность и сродство к водороду заряженных оксокластеров молибдена в газовой фазе <i>В. Б. Гончаров</i>	571
Газохроматографическое разделение фенолов, спиртов и алкилбензолов на адсорбционных слоях ализаринатов меди и никеля <i>Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко</i>	574

## Номер 4

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Тепловые эффекты диссоциации N,N-бис-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты <i>А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, И. А. Румянцева, Т. Д. Орлова, В. М. Никольский</i>	583
Модели диаграмм состояния одно- и двухкомпонентных систем с гетерофазными равновесиями в критической и за критической областях сосуществования жидкости и пара <i>К. А. Халдояниди</i>	588
Термодинамические свойства азота, аргона, кислорода и их смесей в области фазового перехода жидкость–газ <i>Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков</i>	594
Термодинамические свойства и сольватация галогенидов лития в N-метилпирролидоне при 298.15 К <i>А. Н. Новиков, В. А. Василёв</i>	598
Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкие галлий и висмут <i>Д. К. Белащенко, О. И. Островский</i>	602
Термодинамические свойства слабосвязанного кислорода и электронный транспорт в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ в окислительных условиях <i>И. А. Леонидов, М. В. Патракеев, В. Л. Кожевников</i>	616
Термодинамические свойства $Ln_2BaO_4$ ( $Ln = Sm, Dy, Ho$ ) <i>И. А. Успенская, З. С. Ваховская, М. М. Ефремова, М. Л. Ковба, А. Л. Емелина, Ж. В. Доброхотова, Ю. В. Горюшкина, Л. А. Тифлова, А. А. Попова, А. С. Монаenkova</i>	622

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

“Мертвая зона” в пористой грануле катализатора для нестационарной параллельной реакции <i>В. В. Андреев</i>	628
Роль самоингибирования в процессах горения <i>В. В. Азатян, И. А. Болодьян, Ю. Н. Шебеко, В. Ю. Навценя, А. Ю. Шебеко</i>	634
Влияние условий приготовления на размер частиц Co в кобальт-нанесенных катализаторах синтеза Фишера–Тропша <i>П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, В. В. Лунин</i>	640
Превращение толуола на алюмо-оксидных и бифункциональных катализаторах <i>О. В. Маслбойщикова, Е. Г. Хелковская-Сергеева, В. И. Богдан, Т. В. Васина, Л. М. Кустов</i>	646
Окисление хлорид-ионов совместным действием озона и перманганат-ионов <i>А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Лунин</i>	653

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энергии Гиббса переноса ионов кальция из воды в водно-ацетоновые смеси <i>Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк</i>	658
--	-----

Термодинамические характеристики реакций образования комплекса ванадия(V) с малоновой кислотой <i>П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин, Т. Д. Орлова, М. А. Задорова</i>	663
Расчет частотной зависимости коэффициентов вязкости и модулей упругости растворов электролитов в широком интервале изменения термодинамических параметров <i>С. Одинаев, Н. Ш. Шарифов, А. Ш. Додарбеков</i>	667
Вращательная подвижность фуллеропирролинооксида в растворе толуола <i>Д. А. Чернова, А. Х. Воробьев</i>	673
Термодиффузионные характеристики хлоридов водорода и щелочных металлов в водно-метанольных растворах при 298.15 К <i>В. Н. Соколов, В. А. Кобенин, Н. А. Литова</i>	677

### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Топологический анализ электронной плотности и химическая связь в циклофосфазенах $P_nN_nX_{2n}$ ( $X = H, F, Cl; n = 2, 3, 4$ ) <i>М. Ф. Бобров, Г. В. Попова, В. Г. Цирельсон</i>	682
---	-----

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Совместная адсорбция бензола и воды наноразмерными углеродными трубками <i>В. В. Туров, Г. П. Приходько, С. Я. Бричка, М. Д. Цанко</i>	689
Адсорбция моно- и дисахаридов на поверхности аминированного кремнезема <i>Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков</i>	695
Влияние донорно-акцепторных центров поверхности титаната бария на свойства композитов на основе цианового эфира поливинилового спирта <i>С. А. Алексеев, В. Г. Корсаков, М. М. Сычев, О. В. Лихачева, А. Г. Родионов, Л. Л. Еженкова</i>	700

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод относительного анализа удерживания в ВЭЖХ. Сопоставление инкрементных зависимостей <i>В. И. Дейнека</i>	704
Исследование эффективности монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля в газовой хроматографии <i>А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов</i>	709

### КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Вклад ионообменного фактора в потенциал медьсодержащего электроноинообменника <i>Т. А. Кравченко, Е. В. Золотухина, В. А. Крысанов, Л. В. Любарец</i>	716
--	-----

### ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Уширение полос электронных спектров и кинетика люминесценции дапоксила <i>В. И. Томин, К. Хубиш, А. В. Новожиллов</i>	723
Фотохимические реакции 9-(триметилстаннил)антрацена в различных растворителях <i>В. Л. Иванов, В. А. Рознятовский, Н. Н. Землянский, И. В. Борисова, Ю. А. Устьянчук, А. Л. Бучаченко</i>	729

### БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние pH на термостабильность щелочной фосфатазы <i>Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторац, Е. С. Чухрай, С. А. Федосов</i>	733
--	-----

### ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О релаксационной теории стеклования жидкостей <i>Д. С. Сандитов, С. Ш. Сангадиев, Д. Н. Цыденова</i>	737
Низкотемпературная радиационная полимеризация и природа активных центров в системе метилметакрилат–диоксид кремния <i>С. И. Кузина, И. П. Ким, Д. П. Кирюхин, А. И. Михайлов</i>	743

Роль иона лантаноида при мицеллообразовании и самоорганизации лиотропных жидкокристаллических систем <i>Н. М. Селиванова, В. В. Осипова, Ю. Г. Галяметдинов</i>	753
Влияние ультразвуковой обработки растворов $C_{60}$ на кристаллическую структуру осажденного фуллерита <i>Ю. М. Шульга, С. А. Баскаков, В. М. Мартыненко, В. И. Петин, В. Ф. Разумов, Д. В. Щур</i>	758

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Метод расчета энтальпии гидрофобного эффекта <i>Б. Н. Соломонов, И. А. Седов, М. А. Варфоломеев</i>	763
Стандартная энтальпия образования $La_2CoO_4(k)$ <i>С. Н. Соловьев, К. А. Минасян, А. А. Корунов</i>	767

### Номер 5

#### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Описание стеклообразного состояния простых молекулярных систем с помощью уравнения Орнштейна–Цернике <i>А. С. Нестеров, Д. С. Сандитов,, Ш. Б. Цыдыпов, Ю. В. Азрафонов, А. Н. Парфёнов</i>	775
Энтальпии растворения DL- $\alpha$ -аланина в смесях вода–органический растворитель при 298.15 К <i>В. И. Смирнов, В. Г. Баделин, И. Н. Межевой</i>	780
Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе никель–лантан. Превращение жидких сплавов Ni–La в аморфное состояние <i>А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, Н. А. Арутюнян, С. Ф. Дунаев</i>	787
Термодинамические характеристики сублимации трихлорида хрома <i>В. А. Титов, Е. Е. Гринберг</i>	799
Диаграмма состояния фуллерена $C_{60}$ при высоких температурах и давлениях <i>А. Г. Богачёв, М. В. Коробов, В. М. Сенявин, А. В. Маркин, В. А. Давыдов, А. В. Рахманина</i>	803
Энтальпия образования иона празеодима (3+) в бесконечно разбавленном водном растворе <i>Ю. В. Горюшкина, А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова</i>	808

#### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Механизм аллильной изомеризации непредельных соединений, катализируемой магниорганическими кластерами <i>И. П. Глориозов, В. В. Смирнов, Д. А. Потапов, Л. А. Тюрина</i>	813
Формирование активной поверхности промотированного медного катализатора парциального окисления этанола <i>А. А. Магаева, В. С. Шмотин, О. В. Водянкина, А. С. Князев, А. Н. Саланов, Ю. А. Чесалов, Е. С. Стоянов, Г. В. Одегова, Л. Н. Курина</i>	818
Модель формирования колец лизеганга в условиях стимулированного осаждения <i>Г. А. Скоробогатов, А. В. Каменский</i>	826
Кинетика реакции перманганат- и хлорид-ионов в кислых растворах <i>А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Лунин</i>	839
Влияние добавок Ru и Re на размер частиц Co в Co/SiO <sub>2</sub> -катализаторах синтеза Фишера–Тропша <i>Г. В. Панкина, П. А. Чернавский, А. Ю. Ходаков, Ж.-С. Жирардон, В. В. Лунин</i>	845

#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Стандартные энтальпии образования янтарной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе <i>В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова</i>	851
Самоассоциация антибиотика дауномицина в различных буферных растворах <i>М. П. Евстигнеев, В. В. Хомич, Д. Б. Дэвис</i>	854

Термодинамические параметры комплексообразования иона серебра (I) с 2,2'-дипиридиллом в водно-диметилсульфоксидных растворителях <i>Т. Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин</i>	860
К молекулярной теории релаксационных процессов и вязкоупругих свойств магнитных жидкостей <i>С. Одинаев, К. Комилов, А. Зарифов</i>	864

---

### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкое железо <i>Д. К. Белащенко</i>	872
---	-----

---

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Компьютерное моделирование послойной адсорбции молекул воды на поверхности кристалла йодида серебра <i>С. В. Шевкунов</i>	884
--	-----

---

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Термодинамическая концепция идеального каскада в общей теории разделения <i>В. П. Чижков, В. Н. Бойцов</i>	891
Влияние давления газа-носителя на параметры уравнения Ван-Деемтера для силикагельных монолитных колонок в газовой хроматографии <i>А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов</i>	896
Однокомпонентные элюенты для хроматофокусирования в слабоосновных анионообменных колонках <i>А. В. Иванов, С. С. Кубышев</i>	902

---

### ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние магнитного поля на процесс травления стали в растворах азотной кислоты <i>С. В. Горобец, М. И. Донченко, О. Ю. Горобец, И. Ю. Гойко</i>	908
Природа хемилюминесценции фотолизированных растворов антрона <i>Ю. Б. Цаплев, Р. Ф. Васильев</i>	913
Фото- и термогенерация синглетного кислорода на ионах металлов, нанесенных на $Al_2O_3$ и $SiO_2$ <i>Н. В. Щербаков, А. Н. Емельянов, Е. В. Хаула, А. Н. Ильичев, М. В. Вишневецкая, Ю. Н. Руфов</i>	918

---

### БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние ацетонитрила на связывание конкурентного ингибитора профлавина и каталитическую активность бычьего панкреатического $\alpha$ -химотрипсина <i>В. А. Сироткин, Т. А. Мухаметзянов</i>	923
Влияние диоксана на гидратацию сывороточного альбумина человека по данным изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии <i>В. А. Сироткин, Д. В. Королев</i>	929
Радиолиз производных хитозана, проявляющих антимуtagenную активность <i>В. А. Александрова, С. И. Кузина, И. А. Шилова, А. И. Михайлов</i>	935

---

### ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Течение жидкости Джонсона–Сигельмана в крутильно-колебательной системе <i>И. В. Елюхина</i>	940
--	-----

---

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические параметры комплексообразования иона серебра (I) с 2,2'-дипиридиллом в бинарных растворителях метанол–диметилформамид <i>Г. В. Мошорин, Г. И. Репкин, В. А. Шарнин</i>	944
Структура жидкого этиленгликоля <i>М. Н. Родникова, Н. А. Чумаевский, В. М. Троицкий, Д. Б. Каюмова</i>	947

Хроматографическое поведение модельной смеси фенолов на сорбенте, модифицированном фталоцианатом цинка <i>С. М. Матусова, Г. Д. Брыкина, О. А. Шпигун</i>	952
Термическая диссоциация $\text{SmMnO}_3$ <i>А. М. Янкин, О. М. Фёдорова, Ю. В. Голиков, В. Ф. Балакирев</i>	955
Ионные ассоциаты аскорбиновой кислоты с хлоридом цетилпиридиния <i>Т. В. Владимирова, Л. М. Раменская</i>	957

**ХРОНИКА**

Юрий Андреевич Пентин (к 80-летию со дня рождения)	959
--	-----

**Номер 6**

Термодинамические и структурные закономерности солюбилизации антрацена в водных растворах полиэтиленоксида <i>Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Е. Я. Давыдов, Ю. А. Ершов</i>	967
---	-----

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Аддитивная оценка термодинамических свойств триеновых углеводородов в широком интервале температур <i>И. В. Гарист, С. В. Петрова-Куминская, З. А. Филиппенко, В. Н. Емельяненко, Г. Н. Роганов</i>	979
Термодинамические свойства соединения $\text{Ba}_2\text{SrUO}_6$ <i>Н. Г. Черноруков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, Ю. С. Сажина, М. Н. Марочкина</i>	985
Термодинамические свойства звездообразного фуллеренсодержащего поли-N-винилпирролидона <i>А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова, И. Е. Боронина, О. В. Назарова</i>	989
Условия образования и стабильность квазикристаллических фаз в сплавах алюминия с марганцем <i>А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, Е. Х. Шахпазов, Н. А. Арутюнян, С. Ф. Дунаев</i>	997

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Низкотемпературное окислительное модифицирование бурых углей и коксов на их основе <i>Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова, А. Н. Харланов, А. Янковска, В. В. Лунин</i>	1007
Влияние плазмохимических обработок на активность катализатора $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в превращениях бутанола-2 <i>А. И. Пылинина, И. И. Михаленко, А. К. Иванов-Шиц, Т. В. Ягодковская, В. В. Лунин</i>	1011
Исследование химических свойств поверхности нановолокнистых углеродных материалов, получаемых каталитическим разложением метана <i>М. А. Ермакова, Д. Ю. Ермаков, В. В. Каичев, Г. Г. Кувишинов</i>	1015
Механизм метилирования фенола на цеолитных катализаторах кислотного и основного типа <i>И. Б. Бородина, Е. Б. Помахина, Ц. М. Рамшвили, О. А. Пономарева, А. И. Ребров, И. И. Иванова</i>	1022

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

Стандартная энтальпия образования лимонной и винной кислот и продуктов их диссоциации в водном растворе <i>Л. А. Кочергина, А. В. Волков, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова</i>	1029
Устойчивость и растворимость комплексов кадмий(II)–8-оксихинолин в воде и мицеллярном растворе додецилсульфата натрия <i>Л. М. Раменская, Т. В. Владимирова</i>	1034
Закономерности ассоциации полиметакриловой кислоты с бензетоний хлоридом в водных растворах <i>А. В. Тугай, В. П. Загордонский</i>	1039

Структура и реология смешанных мицеллярных растворов додецилсульфата натрия и додецилдиметиламинооксида

*Е. А. Сафонова, М. В. Алексеева, С. К. Филиппов, Т. Дюрримидт,  
Л. В. Мокрушина, Х. Хоффманн, Н. А. Смирнова*

1046

### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Рекомбинация заряда в возбужденных донорно-акцепторных комплексах

*А. И. Иванов, В. А. Михайлова*

1053

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Особенности взаимодействия  $\epsilon$ -капролактама с поверхностью активных углей

*Т. В. Астракова, В. П. Юстратов, Ю. В. Соловьева*

1060

Диффузия ионов  $H^+$  и  $Ni^{2+}$  в неорганической катионообменной матрице

*Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественская, В. Н. Беляков*

1067

Влияние соотношения  $Si(OC_2H_5)_4/(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$  на структурно-адсорбционные характеристики образующихся ксерогелей и доступность функциональных групп в их поверхностном слое

*Г. И. Добрянская, И. В. Мельник, Ю. Л. Зуб, А. А. Чуйко, М. Барчак, А. Дабровский*

1071

Исследование адсорбционных и поверхностных свойств силикагеля КСКГ газохроматографическим методом

*Н. В. Ковалева, С. Н. Ланин, Н. Самадани Лангеруди*

1078

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод относительного анализа удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Определение, применение и роль параметра  $\lg P$  системы *n*-октанол–вода

*В. И. Дейнека*

1083

Планарная хроматография с создаваемым электроосмотическим насосом принудительным потоком подвижной фазы на пластинке с закрытым сорбционным слоем

*В. Г. Березкин, Г. А. Нехорошев*

1089

Эффекты неидеальной адсорбции на поверхности жидкой фазы в газовой хроматографии. Сорбционный потенциал и емкость поверхности

*А. М. Долгонос*

1094

Эффекты неидеальной адсорбции на поверхности жидкой фазы в газовой хроматографии. Показатель “несвободы” и стерический фактор молекул адсорбата

*А. М. Долгонос, А. Г. Прудковский*

1098

Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию двухзарядных анионов

*В. В. Егоров, Е. М. Рахманько, Е. В. Помеленок, Е. Б. Окаев*

1104

### КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Фазовый состав нанокристаллических алюмоциркониевых оксидов, полученных электрохимическим соосаждением

*Р. Г. Романова, Е. В. Петрова*

1110

### ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Получение и фотоэлектрические свойства органико-неорганических полимерных нанокомпозитов на основе ультрадисперсных частиц дисульфида молибдена

*Б. М. Румянцев, Т. С. Журавлева, С. Б. Бибииков, А. С. Голубь, Н. Д. Лененко, Ю. Н. Новиков*

1117

О химических реакциях, возникающих при лазерном пробое жидкости

*М. А. Маргулис, О. Б. Овчинников, И. М. Маргулис*

1123

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

- Влияние колебаний межфазной поверхности среднечастотной области звукового диапазона на интенсивность реэкстракции кислоты  
*Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина* 1129
- Приближение “контактов” для расчета скоростей теплового движения стержнеобразных молекул в узких щелевидных порах  
*Ю. К. Товбин* 1134

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

- Моделирование адсорбции в пространственно-неоднородной пористой системе модифицированным методом Монте-Карло  
*В. В. Сизов* 1142
- Взаимодействие наночастиц металлического железа с молекулярным водородом  
*А. А. Маерле, И. Ф. Московская, В. В. Ющенко, Б. В. Романовский* 1145
- Потенциальный барьер  $CCl_3$ -реориентаций в соединениях  $CCl_3CXClN=CClC_6H_4NO_2-n$  ( $X = H$  и  $Cl$ )  
*В. П. Фешин, Г. Б. Сойфер* 1147
- Химически индуцированный магнитный изотопный эффект на ядрах олова при фотолизе (1-флуоренил)триметиллолова  
*А. Л. Бучаченко, В. А. Рознятовский, В. Л. Иванов, Ю. А. Устынюк* 1150

**Номер 7****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

- Особенности преобразования теплоты в работу при переизлучении энергии в солнечных элементах  
*В. И. Лаптев* 1159
- Эффект Керра в окрестности перехода из изотропной в смектическую А-фазу  
*С. Г. Полушин, В. Б. Рогожин, Е. И. Рюмцев, А. В. Лезов* 1164
- Энтальпии образования природного и синтезированного нанотрубчатого хризотила  
*Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Э. Н. Корыткова, В. В. Гусаров* 1170
- О сплайн-аппроксимации данных низкотемпературной калориметрии  
*В. А. Титов, Л. И. Чернявский, И. А. Воронин, А. Н. Корнилов* 1174

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

- Kinetics and Mechanism of Ruthenium(III) Catalyzed Oxidation of L-proline by Copper(III): A Free Radical Intervention and Decarboxylation  
*M. I. Hiremath, S. T. Nandibewoor* 1178
- Kinetics of the Exothermic Decomposition of 1-Nitro-3-( $\beta,\beta$ -trinitroethyl)-4,5-dinitroimidazolidine-2-one  
*Zhao Fengqi, Hu Rongzu, Song Jirong, Gao Hongxi* 1183
- Теплота смачивания гидроксиоксида алюминия, полученного путем термической активации гидраргиллита  
*Ю. Д. Панкратьев, Ю. Ю. Танащев, Е. В. Кулько, А. С. Иванова, Э. М. Мороз, В. Н. Пармон* 1186
- Роль цепной лавины в развившемся горении смесей водорода с кислородом и воздухом при атмосферном давлении  
*В. В. Азатян, З. С. Андрианова, А. Н. Иванова* 1194

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

- Образование комплексов включения итраконазола с  $\beta$ - и 2-гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстринами в водных растворах  
*М. И. Эль-Баргхаути, Н. А. Масауд, Дж. К. Аль-Кафавейн, А. А. Абдох* 1200

Акустическое исследование шиффовых оснований в 1,4-диоксане и диметилформамиде при 318.15 К <i>Шинра Балуя, Анжана Шах</i>	1206
---	------

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Theoretical Study of Vitamin Properties from Combined QM/MM Methods: Comparison of Chemical Shifts and Energy <i>М. Monajjemi, М. Heshmat, Н. Н. Haeri, F. Kaveh</i>	1211
Фемтосекундная динамика переноса электрона в модифицированном реакционном центре фотосинтеза: квантовый, классический и кинетический анализы <i>В. В. Еремин, И. О. Глебов, С. С. Разоренова, А. С. Белов, И. И. Юрков</i>	1219
Структурные превращения соединений железа в глинистых материалах по данным мессбауэровской спектроскопии <i>Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов</i>	1227
Молекулярная и электронная структура макромолекулы $Mo_{12}S_{24}$ как модель активного компонента катализатора гидрообессеривания <i>И. И. Захаров, О. В. Ворошина, А. Н. Старцев</i>	1233
Использование анион-радикалов $O_2^-$ в качестве спиновых зондов для тестирования наноструктурированных материалов на основе оксида циркония <i>Н. В. Мезенцева, А. Ф. Бедило, А. М. Володин, В. А. Садыков В. В. Лукин</i>	1239
Колебательные спектры и устойчивость гидробромидов дипирролилметенов, их окса- и тиазамещенных <i>Е. В. Румянцев, Е. В. Антина, М. Б. Березин</i>	1244

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Сорбция бутана, пропана, этана, метана и диоксида углерода на асфальтене <i>А. Н. Дмитриевский, А. А. Прибылов, Н. А. Скибицкая, Л. А. Зекель, А. П. Кубышкин, М. Я. Шпирт</i>	1250
Адсорбция хлорной кислоты на поверхности органокремнеземов с химически закрепленными четвертичными аммониевыми группами <i>Н. В. Роик, Л. А. Белякова</i>	1257
Проникновение компонентов индий-галлиевого сплава в алюминий <i>М. В. Тренихин, А. В. Бубнов, А. Г. Козлов, А. И. Низовский, В. К. Дулякин</i>	1262
Адсорбция органических соединений на модифицированном углеродном адсорбенте Carborack B <i>С. Ю. Кудряшов, Ю. Г. Кураева, Л. А. Онучак</i>	1268
Плотность силанольных групп на поверхности кремнезема, осажденного из гидротермального раствора <i>Л. Т. Журавлев, В. В. Потапов</i>	1272
Захват диффундирующих частиц поглощающими центрами на поверхности <i>Ю. А. Махновский, А. М. Бережковский, В. Ю. Цицерман</i>	1283

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

Влияние природы газа-носителя на хроматографические свойства монолитных силикагельных капиллярных колонок <i>А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов</i>	1290
--	------

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Влияние добавок $CrO_3$ на электрические и диэлектрические характеристики $ZrO_2$ <i>Саба Бег, Афак Ахмад, Сарита, Пуджа Варини</i>	1297
Стандартные характеристики термодиффузии хлорида водорода в системе вода–2-пропанол при 298.15 К <i>В. Н. Соколов, В. А. Кобенин, Л. П. Сафонова, А. А. Прибоченко</i>	1302

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Закономерности формирования продуктов фотолиза смесей азидов свинца с кадмием <i>Э. П. Суровой, Л. Н. Бугерко, С. В. Расматова</i>	1308
---	------

Ассоциация молекул трифенилметановых красителей в поли-N-эпоксипропилкарбазоле и ее влияние на сенсibiliзирующие свойства красителей <i>Н. С. Коботаева</i>	1314
Влияние полярности микроокружения пирена на интенсивность его твердофазной люминесценции <i>Г. В. Мельников, Т. И. Губина, О. А. Дячук</i>	1319

### БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Взаимосвязь между адсорбционно-структурными свойствами фитоадсорбента СВ-1 и его основных компонентов <i>В. А. Лапина, Г. С. Ахремкова</i>	1324
---	------

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Эффективность образования пероксонитрита при фотолизе нитрата калия, легированного ионами таллия <i>В. А. Ананьев, М. Б. Миклин, В. А. Невоструев</i>	1327
О термодинамической и кинетической устойчивости неравновесных систем <i>М. Б. Сайханов</i>	1330
Метод относительного анализа удерживания в ВЭЖХ. Термодинамический подход к интерпретации корреляционных уравнений <i>В. И. Дейнека</i>	1333
Взаимодействие водорастворимых витаминов с новой для ВЭЖХ неподвижной фазой на основе фталоцианата цинка <i>С. М. Матусова, Г. Д. Брыкина, О. А. Шпигун</i>	1336
Термостимулируемая релаксация пластической деформации стеклообразных систем в модели возбужденного состояния <i>Д. С. Сандитов, Ш. Б. Цыдыпов</i>	1339
К сведению читателей и авторов	1342

## Номер 8

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические параметры образования ионов при взаимодействии алюминийалкилов с электронодонорами <i>А. Д. Марголин, Э. А. Фушман, Л. Ю. Устынюк, С. С. Лалаян</i>	1351
Энтальпия испарения и энергия межмолекулярных взаимодействий 1-хлоралканов <i>М. Ф. Болотников, Ю. А. Неручев</i>	1361
Структурные характеристики и области гомогенности твердых фаз в системе фторид диграфита–ацетонитрил <i>Д. В. Пинаков, К. А. Халдояниди, Г. Н. Чехова, В. А. Логвиненко, Ю. В. Шубин, В. П. Фадеева</i>	1368
Термодинамические свойства тетрагидрата уранобората магния <i>Н. Г. Черноруков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, А. В. Ершова</i>	1376
Термохимия соединений ряда $A^{III}(HSiUO_6)_3 \cdot nH_2O$ ( $A^{III} - Y, Ln, n = 0, 10$ ) <i>Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, Т. А. Гурьева</i>	1381
Термодинамические параметры дефектов кислородной нестехиометрии в кобальтите лантана, легированном акцепторными примесями (Sr и Ni) <i>Т. В. Аксенова, А. Н. Петров, В. А. Черепанов, Л. Я. Гаврилова</i>	1386
Уравнение состояния газовых смесей в канонической форме <i>В. И. Недоступ, О. В. Недоступ</i>	1392

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

- Взаимосвязь между электрохимической активностью алкил- и тиоалкилзамещенных фенолов и их антиокислительным действием  
*М. А. Бойко, Е. И. Терах, А. Е. Просенко* 1396
- Углекислотная конверсия метана на алюминиде никеля  
*Л. А. Аркатова, Т. С. Харламова, Л. В. Галактионова, Л. Н. Курина, В. Н. Белоусова, Ю. С. Найбороденко, Н. Г. Касацкий, Н. Н. Голобоков* 1403
- Иницирование реакции присоединения тиильных радикалов по связи  $C\equiv C$  комплексами дисульфидов с  $AlBr_3$   
*К. И. Дюсенгалиев, Т. П. Сериков, А. З. Бисенов, Ю. А. Борисов* 1407
- Сорбционные свойства и фотокаталитическая активность рутила в реакциях деструкции красителей  
*Е. И. Капинус, Т. А. Халявка, Т. И. Викторова* 1412

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

- Энтальпии комплексообразования меди(II) с никотинамидом в водном этаноле и ДМСО  
*А. С. Курьшиева, С. Ф. Леденков, В. А. Шарнин* 1417
- Термодинамические характеристики и межмолекулярные взаимодействия в водных растворах N-метилформамида  
*А. М. Зайчиков, М. А. Крестьянинов* 1422
- Процессы комплексообразования гемина с пиридином и их влияние на состояние гемина в водно-пиридиновом растворе  
*Н. Ш. Лебедева, А. О. Романова, А. И. Вьюгин* 1429
- Моделирование свойств и структуры мицелл гексадецилтриметиламмоний хлорида различной формы в водно-солевых растворах методом Монте-Карло  
*С. В. Буров, Е. М. Пиотровская* 1434
- Электролитные системы перхлорат (тетрафтороборат) лития–диэтилкарбонат–пропиленкарбонат  
*Т. М. Варламова, Е. С. Юрина* 1441
- Энергии Гиббса переноса никотинамида из воды в водно-этанольную среду и реакции образования никотинамидного комплекса серебра (I)  
*М. А. Зевакин, К. В. Граждан, С. В. Душина, В. А. Шарнин* 1445
- Корреляции вращательного и поступательного движений молекул метанола в жидкой фазе в отсутствие и в присутствии  $Li^+$   
*О. Н. Калугин, В. В. Чабан, Я. В. Колесник* 1449

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

- Теория и расчет ангармонических поправок второго порядка функции плотности распределения межъядерных расстояний многоатомной молекулы  
*Б. К. Новосадов, И. В. Кочиков, Ю. И. Тарасов* 1457
- Расчеты электронных состояний молекул HgI и HgTe методом ССП- $X_\alpha$ -РВ  
*В. М. Ковба, Е. А. Пазюк* 1461

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

- Адсорбция метана, азота и их смесей в порах слоистого углеродного адсорбента по данным компьютерного моделирования  
*А. А. Ванин, К. Рул, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская* 1465
- Взаимодействие смеси вода–ДМСО с целлюлозой  
*А. Г. Захаров, М. И. Воронова, А. Н. Прусов, О. В. Суров, М. В. Радугин, Т. Н. Лебедева* 1472
- Энтальпия набухания сетчато-сшитых сополимеров  $\beta$ -винилоксиэтиламида акриловой кислоты в воде и этаноле  
*Е. М. Тажбаев, Е. С. Мустафин, М. Ж. Буркеев, Б. К. Касенов* 1477
- Адсорбционные свойства высокодисперсных кремнезёмов с частично гидрофобизованной поверхностью  
*О. Н. Ставинская, И. В. Лагута, П. А. Кузема* 1482

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

- Кинетика восстановления молекулярного кислорода из воды ультрадисперсной медью в ионообменной матрице  
*Д. В. Конев, Т. А. Кравченко, А. И. Калинин, Н. В. Соцкая, Л. Н. Полянский* 1486
- Влияние параметров потока подвижной фазы на величины удерживания и термодинамические характеристики сорбции в газожидкостной хроматографии  
*Л. А. Онучак, С. Ю. Кудряшов, Ю. И. Арутюнов, В. А. Даванков* 1493
- Влияние циклов “модификация–регенерация” и заряда модифицирующего иона на водопроницаемость сульфокатионитной мембраны МФ-4СК  
*М. Б. Розенкевич, И. Л. Растунова, С. В. Прокунин* 1499

**БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Повреждающее действие полистиролсульфоната на структуру гембелков  
*Е. А. Сабурова, Л. В. Басова, Ю. Н. Дыбовская, Б. И. Сухоруков* 1503
- Влияние надмолекулярной организации хрящевой ткани на термическую стабильность коллагена II  
*Н. Ю. Игнатьева, С. В. Аверкиев, В. В. Лунин, Т. Е. Гроховская, М. В. Обрезкова* 1515

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

- Стандартная энтропия и теплоемкость твердого теллурида олова  
*А. С. Пашилкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова* 1522
- Синтез озона под действием УФ-облучения  
*В. Т. Накашидзе, К. Д. Мгалоблишвили, Г. Г. Дадунашвили, Д. К. Мгалоблишвили, Ц. Д. Туркадзе* 1524
- Эксклюзионная хроматография водорастворимых эфиров целлюлозы  
*А. С. Боймирзаев* 1527
- Цирконийсодержащие оксидные слои на титане  
*В. С. Руднев, Д. Л. Богута, К. Н. Килин, П. М. Недозоров, Т. П. Яровая* 1530
- Связь между частотами ЯКР  $^{79}\text{Br}$  кристаллографически неэквивалентных атомов брома  $\text{CBr}_4$  и их полевыми постоянными  
*Г. К. Семин, Е. В. Брюхова, А. М. Раевский* 1532

**ХРОНИКА**

- Игорь Алексеевич Мясников (1918–2005) 1535

**РЕЦЕНЗИИ**

- Рецензия на монографию Д. К. Белашенко “Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ”  
 М.: МИСиС, 2005. 408 с. 1536

**Номер 9****ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

- Стандартные энтальпии образования алкокси-NNO-азоксисоединений  
*Е. П. Кирпичев, И. Н. Зюзин, В. В. Авдонин, Ю. И. Рубцов, Д. Б. Лемперт* 1543
- Избыточные парциальные молярные величины энантиомера и рацемата ибупрофена в *n*-октаноле  
*О. В. Суров, А. О. Суров, Г. Л. Перлович* 1547
- Энергии Гиббса мономерных и полимерных фаз  $\text{C}_{60}$  при давлении 0.1 МПа и температурах 0–800 К  
*Е. Н. Яковлев, В. А. Давыдов* 1554
- Полиассоциативная модель расплава и фазовые равновесия в системах Cd–Te и Hg–Te  
*П. П. Москвин, Л. В. Рашиковецкий* 1562

Полиассоциативная модель расплава и  $p$ - $T$ - $x$ -диаграмма в системе Cd–Hg–Te

*П. П. Москвин, Л. В. Рашковецкий*

1568

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Реакция механохимического синтеза нитрата европия с 1,10-фенантролином

*И. В. Калиновская, В. Е. Карасев, Ю. М. Николенко, В. Г. Курявый*

1574

Кинетика и механизм растворения золота в растворах тиокарбамида с окислителем

*Л. Ф. Козин, Е. О. Бережной, А. К. Богданова*

1577

Молекулярный механизм низкотемпературного разложения сероводорода в условиях сочетания сопряженной хемосорбции и катализа

*И. И. Захаров, А. Н. Старцев, О. В. Ворошина, А. В. Пашигрева, Н. А. Чашкова, В. Н. Пармон*

1589

Кинетические особенности межмолекулярного переноса протонов NH-групп тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина в системе азотистое основание–бензол

*О. А. Петров, А. В. Глазунов*

1597

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Взаимосвязь процессов переноса и релаксации в водных растворах электролитов с числами гидратации и энергиями активации молекулярных движений

*Н. А. Мельниченко*

1603

Calculation of Thermodynamics of Gas-Liquid Solution for 15 Homologous Series of Solutes in *n*-Hexadecane via a Cavity-Interaction Based Method

*E. Jamalizadeh, S. M. A. Hosseini*

1610

Кислотно-основные равновесия в растворах цефотаксима и цефтриаксона

*В. Г. Алексеев, Н. В. Воробьев, Ю. Я. Якубович*

1615

Термодиффузия хлорида водорода в водных растворах ацетонитрила

*В. Н. Соколов, Л. П. Сафонова, А. А. Прибоченко*

1620

Динамика ионов в диметилформамиде

*Л. П. Сафонова*

1625

### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Theoretical Magnetic Behavior and Correct Spectroscopic Assignment of Transition of Some Cobalt (III) Complexes

*Ali Bayri*

1633

Определение равновесной геометрии молекулы с использованием данных микроволновых спектров и теоретических постоянных колебательно-вращательного взаимодействия

*С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов*

1636

Решеточная теплоемкость бинарных соединений в приближении трехмерных дебаевских подрешеток

*В. В. Новиков*

1645

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Микроструктура и перенос заряда в тонких пленках на основе нанокompозитов металл–полимер

*С. А. Завьялов, Л. Ю. Курпьянов, А. Н. Пивкина, Й. Схоунман*

1650

The Electrochemical Behavior of Dopamine at Glassy Carbon Electrode Modified by Nafion Multiwalled Carbon Nanotubes

*Yuanzhi Song, Yang Song, Wen Xie, Deqing Shi*

1656

Кинетика низкотемпературного окисления наночастиц кобальта на углеродном носителе

*П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, А. П. Чернавский, Н. В. Песков, П. В. Афанасьев, Н. С. Перов, В. А. Теннов, В. В. Лушин*

1664

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние температуры на кинетику хемосорбционного поглощения атмосферного кислорода раствором дитионита натрия

*С. В. Алеева, Г. В. Чистякова, С. А. Кокиаров, Ю. В. Поленов*

1671

Взаимосвязь сорбционных свойств и структуры полимерных сеток с различным количеством ионогенных групп

*А. А. Демин, А. Т. Меленевский, О. В. Очкур, Е. И. Школьников, Е. В. Сидорова, А. А. Сидоров, И. Громадкова*

1674

“Левитация” атомов над поверхностью металла

*Д. И. Жуховицкий*

1680

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

Селективное выделение и концентрирование дисперсной меди из разбавленных растворов ионов меди и цинка на слабоосновных аминоанионообменниках

*Т. А. Кравченко, Е. С. Зеленский, В. А. Крысанов, А. И. Калиничев, В. Хелль*

1689

### **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Роль взаимодействия питтингов в динамике их развития

*Ю. А. Попов, Н. А. Ковальчуков, Ю. П. Рыбаков*

1695

### **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Фотоиндуцированный перенос электрона как двухстадийный перенос дробного заряда

*А. И. Иванов, В. А. Михайлова, С. С. Хохлова*

1702

### **КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Термодинамический подход к расчету поверхностного натяжения однокомпонентных жидкостей в компьютерном эксперименте

*В. Г. Байдаков, С. П. Проценко, Г. Г. Черных*

1711

Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов лантанидов

*А. Бадалов, И. У. Мирсаидов*

1713

Флуктуации концентрации и теплоемкость переохлажденных расплавов в системе Fe–В

*А. В. Шишкин, А. С. Басин*

1717

Адсорбция диоксида углерода на оксиде тантала с нанесенным хлоридом палладия

*Е. П. Доброва, И. Г. Братчикова, И. И. Михаленко*

1720

### **МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Калориметрическая установка для измерения тепловых эффектов процессов в растворах

*А. В. Кустов, А. А. Емельянов, А. Ф. Сыщенко, М. А. Крестьянинов, Н. И. Железняк, В. П. Королев*

1724

## **Номер 10**

### **МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА ПО СТРУКТУРЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ**

Предисловие

1735

Теория метастабильных жидкостей и газов

*Г. А. Мартынов*

1736

Вопросы микродинамики в жидкостях и растворах

*Ю. П. Сырников, Н. В. Пенкина, М. Н. Родникова*

1743

Времена жизни и динамика водородных связей жидкой воды

*Н. А. Чумаевский, М. Н. Родникова, С. А. Виноградов*

1747

Проблема самосогласованного описания равновесного распределения частиц в трех агрегатных состояниях

*Ю. К. Товбин*

1753

Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкий рубидий

*Д. К. Белащенко*

1767

Промежуточный максимум на кривой радиального распределения воды и его связь с топологией сетки водородных связей в жидкой воде <i>А. Б. Соловей, В. И. Лобышев</i>	1778
Функциональная модульная динамическая модель поверхностного слоя воды <i>Н. А. Бульенков, Е. А. Желиговская</i>	1784
Механизм сольвофобных взаимодействий <i>М. Н. Родникова</i>	1806
Макроскопические свойства и формы самоорганизации смешанных растворов поверхностно-активных веществ <i>Н. А. Смирнова</i>	1809
Моделирование диффузионно-кинетического процесса адсорбции катионов на поверхности сорбента <i>Г. Н. Герасимов, Е. Р. Щукин, В. Ф. Громов, М. А. Кожушнер, Л. И. Трахтенберг</i>	1819
Термодинамические свойства растворов фуллерена C <sub>60</sub> в смеси четыреххлористого углерода с толуолом <i>А. М. Колкер, Н. И. Исламова, Н. В. Авраменко, А. В. Козлов</i>	1825
СВЧ-диэлектрические свойства водных растворов фторидов калия и цезия <i>Д. В. Логинова, А. С. Лилеев, А. К. Лященко</i>	1830
О времени структурной релаксации различных жидкостей <i>Д. Б. Каюмова, Ю. П. Сырников, Н. В. Пенкина, М. Н. Родникова</i>	1839

#### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Расчет температур кипения органических соединений по данным для предшествующих гомологов с использованием рекуррентных соотношений <i>И. Г. Зенкевич</i>	1841
Энергии Гиббса мономерных и полимерных фаз фуллеренов C <sub>60</sub> в диапазоне давлений до 2.0 ГПа и температур до 800 К <i>Е. Н. Яковлев, В. А. Давыдов</i>	1849
Факторы, определяющие температуру плавления тонких пленок Cu и Ni на инертных поверхностях <i>Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, Е. Н. Редичев, А. В. Климовицкая, Р. М. Аммосов</i>	1856
Теплоемкость дихлорида и тетрахлорида титана в интервале температур 7–314 К <i>Г. А. Березовский, Е. М. Снигирева</i>	1863

#### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Палладиевые катализаторы, нанесенные на нитрид кремния, в реакции глубокого окисления метана <i>И. А. Курзина, Ф. Ж. Кадет Сантос Айрес, Г. Гарсия Сервантес, Ж. К. Бертолини</i>	1868
Реакции окисления и термопревращения макрорадикалов γ-облученной целлюлозы <i>С. И. Кузина, А. И. Михайлов</i>	1874

#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Диаграммы растворимости систем иодид калия–вода–N,N-диметилформамид и иод–иодид калия–вода–N,N-диметилформамид при 25°C <i>Т. М. Варламова, Г. В. Герасимова, С. П. Муштакова</i>	1880
Вязкость и плотность систем метанол + <i>n</i> -нонан, этанол + <i>n</i> -нонан и этанол + <i>n</i> -декан <i>Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, О. В. Елизеева, Г. А. Альпер</i>	1885
Измерение констант диссоциации аномеров D-глюкозы методом ЯМР <sup>13</sup> C <i>К. И. Попов, Н. М. Султанова, Х. Рёнккомьяки</i>	1889
Новое уравнение для расчета энтальпий разбавления растворов неассоциированных электролитов <i>С. Н. Соловьев, С. В. Сенаторова, Е. А. Колесник</i>	1892

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Взаимодействие одностенных углеродных нанотрубок с серной кислотой

*С. И. Кузина, А. Г. Рябенко, Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина,  
А. В. Крестинин, А. И. Михайлов, В. Ф. Разумов*

1896

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**Сорбция ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  из водных растворов на поверхности гидрогелей оксигидроксидов Fe(III), Cr(III), Zr(IV)*С. И. Печенюк, Ю. П. Семушина, Л. Ф. Кузьмич*

1902

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

О механизме многопузырьковой сонолюминесценции

*М. А. Маргулис*

1908

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Влияние температуры на полиэлектролитные микрокапсулы: светорассеяние и конфокальная микроскопия

*А. В. Дубровский, Л. И. Шабарчина, Ю. А. Ким, Б. И. Сухоруков*

1914

К сведению читателей и авторов

1920

**Номер 11****МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ**

Предисловие

1927

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ**Энтальпии образования галогенидов празеодима  $\text{PrCl}_3$ ,  $\text{PrBr}_3$ ,  $\text{PrI}_3$  в кристаллическом состоянии и в водных растворах*Ю. В. Горюшкина, А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова*

1928

Влияние давления кислорода на фазовые равновесия в системах Ln–Mn–O (Ln = Sm, Tb, Dy, Yb, Lu)

*А. М. Янкин, В. Ф. Балакирев, О. М. Федорова, Л. Б. Ведмидь, Ю. В. Голиков*

1932

Равновесные дефекты легированных кристаллов перовскитоподобных кобальтатах лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$  (Me = Cu, Mn)*А. Н. Петров, А. Ю. Зуев*

1935

Кислородпроводящие ионики семейства VIMEVOX: синтез, структура и проводимость

*Ю. В. Емельянова, Р. Р. Шафигина, Е. С. Буянова, В. М. Жуковский,  
В. М. Зайнуллина, С. А. Петрова*

1943

Термодинамические характеристики образования тернарных сульфидов  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  и твердых растворов на их основе*Л. А. Калинина, Ю. Н. Ушакова, О. В. Медведева, Г. И. Широкова, Е. Г. Фоминых*

1949

Стандартные термодинамические функции этил-, формил- и бензоилферроцена в состоянии идеального газа

*О. В. Дорофеева, Р. М. Варуценко*

1955

Температурные зависимости давления насыщенного пара и теплоемкости некоторых перфторполиэфиров

*А. И. Дружинина, О. В. Кроль, А. А. Ефимова, Р. М. Варуценко, Л. Л. Гервиц*

1960

Термодинамические свойства газообразных солей, образованных оксидами некоторых 3d-элементов

*С. М. Шугуров, С. И. Лопатин*

1967

Стандартные энтальпии образования нитросоединений с малыми циклами <i>А. А. Курская, С. В. Мельханова, С. М. Пименова, Н. В. Яшин</i>	1972
Термодинамические свойства расплавов Al–Se <i>Т. В. Куликова, Н. И. Ильиных, Г. К. Моисеев, К. Ю. Шуняев, В. А. Быков, В. Е. Сидоров</i>	1975
Влияние диоксиана на гидратацию бычьего панкреатического $\alpha$ -химотрипсина по данным изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии <i>В. А. Сироткин, Д. В. Королев</i>	1979

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ**

Фазовые равновесия и термодинамические свойства шпинельных растворов системы Fe–Ti–O <i>А. А. Лыкасов, А. В. Голлай, М. С. Павловская</i>	1986
Термодинамические свойства шпинельных растворов системы Fe–Cu–O <i>А. В. Голлай, А. А. Лыкасов, М. С. Павловская, С. В. Булдыгин</i>	1989
Расчет термодинамических характеристик оксидных расплавов методом полного термодинамического моделирования <i>А. В. Сенин, О. В. Кузнецова, А. А. Лыкасов</i>	1992
Стеклование щелочнообратных и щелочносиликатных расплавов <i>В. М. Ушаков, Н. В. Борисова</i>	1995
Растворимость в системе неопентилгликоль–формиат натрия–метанол–вода <i>М. В. Котельникова, О. С. Кудряшова</i>	2000
Термодинамические свойства расплавов системы Cu–Ni–Co–Fe <i>А. Г. Морачевский, Е. Ю. Колосова, Л. Б. Цымбулов, Л. Ш. Цемехман</i>	2006
Калориметрическое определение энтальпии специфического взаимодействия хлороформа и некоторых протоноакцепторов <i>В. Б. Новиков, Д. И. Абайдуллина, Н. З. Гайнутдинова, М. А. Варфоломеев, Б. Н. Соломонов</i>	2011
Энтальпии переноса мочевины из воды в водные растворы карбамида и его метилпроизводных при 298.15 К <i>В. К. Абросимов, Е. В. Иванов, Д. В. Батов</i>	2016
Об адекватности моделирования концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов растворов <i>В. В. Сергиевский, А. М. Рудаков</i>	2020
Активности компонентов бинарных растворов глицерин–вода при 298.15 К <i>А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский</i>	2026
Прогнозирование критических температур равновесия жидкость–пар для органических соединений <i>И. А. Нестеров, Т. Н. Нестерова, А. Г. Назмутдинов, Н. Н. Воденкова, Т. П. Новоженина</i>	2032

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ**

Термодинамические свойства оксикарида диалюминия Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>В. Л. Климов, Г. А. Бергман, О. К. Карлина</i>	2040
Гетерогенные равновесия в системе рений–кислород <i>П. А. Щеглов, Д. В. Дробот</i>	2044
Влияние температуры на термодинамические характеристики обмена ионов в процессах ионообменного разделения веществ на ионитах <i>В. А. Иванов, В. И. Горшков, О. Т. Гавлина, Е. А. Илюхина</i>	2051
Термодинамические характеристики процессов взаимодействия кислорода с металлическими расплавами систем Fe–V–Me–Si–O–C (Me = Cr, Mn) <i>Л. А. Чернова, Г. Г. Михайлов</i>	2058
T–х-диаграмма и транспортные свойства твердого электролита GeSe–GeI <sub>2</sub> <i>Д. Н. Данилов, А. П. Леушина, В. П. Зломанов</i>	2063
Фазовое равновесие и $p$ – $T$ – $x$ -диаграммы систем Ln <sub>2</sub> S <sub>3</sub> –LnS <sub>2</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm–Er) <i>И. Г. Васильева</i>	2068

Параметрические и матричные алгоритмы расчета гетерогенных состояний в системах с инконгруэнтно плавящимся бинарным соединением

*В. И. Луцык, В. П. Воробьева, О. Г. Сумкина*

2074

Фазовые равновесия в системах Me–B–C–O (Me = Ti, Zr, V)

*Н. Н. Смирнягина, Б. Б. Цыренжапов, А. С. Милонов*

2081

Фазовые равновесия в кристаллизующихся расплавах системы Fe–Ti–Cr–Mn–Si–Al–C–N–O

*Н. М. Танклевская, Г. Г. Михайлов*

2087

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Оценка априорной погрешности *ab initio*-вычислений термодинамических величин на примере энергий диссоциации молекул ZnO и ZnS

*А. В. Гусаров, В. С. Иорши*

2092

Приближенные и высокоточные уравнения состояния однокомпонентных нормальных веществ

*А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин*

2097

Модифицированные уравнения Марселена–Де-Донде в кинетике одно- и двухстадийных обратимых химических реакций в неидеальных растворах

*В. Г. Поваров, О. Б. Соколова, И. Л. Карпова*

2103

### ХРОНИКА

К столетию профессора С.М. Скуратова

2109

### Номер 12

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Взаимосвязь физико-химических свойств расплавов  $MnCl_2$ –MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs)

*Б. П. Бурyleв, Е. Б. Крицкая, В. Е. Крицкий*

2119

Численное моделирование состава и агрегатного состояния конденсированной среды, образующейся при нагревании оксида  $Bi_2O_3$  в аргоне

*Г. К. Моисеев, А. Л. Ивановский*

2123

Термодинамические свойства и устойчивость *трет*-бутиловых пероксифиров *о*-, *м*-карборан-1-карбоновой кислоты

*В. Н. Дибривный, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, С. И. Герасимчук*

2127

Термодинамические характеристики пероксида водорода в растворах  $H_2SO_4$ – $H_2O$

*А. Н. Ермаков, И. К. Ларин, Ю. Н. Козлов, А. П. Пурмаль*

2132

Плотность и поверхностное натяжение высокотемпературных расплаивающихся смесей бромидов щелочных металлов с фторидом лития

*И. В. Рукавишников, В. Н. Локетт, А. С. Бурухин, В. П. Степанов*

2139

Термодинамическое моделирование поведения прекурсоров оксида и нитрида кремния в процессах получения диэлектрических слоев

*В. А. Титов, В. И. Рахлин, А. А. Титов, Ф. А. Кузнецов, М. Г. Воронков*

2144

Калориметрическое исследование дибромидов германия

*Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, Ю. Г. Стенин, Г. А. Березовский*

2148

Термодинамические свойства метабората уранила

*Н. Г. Черноруков, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, А. В. Ершова*

2153

Термодинамическая стабильность соединений включения координационных полимеров цинка(II) и никеля(II) с хлорбензолом в качестве гостя: определение давления пара гостя тензиметрическим методом

*Э. А. Украинцева, Д. В. Солдатов, Л. Н. Зеленина, П. Е. Плюснин, А. Г. Огиенко*

2158

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

- Восстановление нанесенных на уголь железосодержащих частиц  
в условиях катализируемой железом реакции гидрогенизации углерода  
*О. Н. Ставинская, В. К. Имиенник* 2163

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ**

- Влияние ультразвука на транспортные свойства в неводных растворах гексафторарсената лития  
*В. Н. Афанасьев, М. Д. Чекунова, Е. Ю. Тюнина* 2167
- Термодинамическое описание распределения воды в системах  
H<sub>2</sub>O–трибутилфосфат и H<sub>2</sub>O–трибутилфосфат–разбавитель  
*Д. Ю. Гладиллов, С. Ю. Нехаевский, А. В. Очкин* 2172

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

- Квантово-химический расчет ИК-спектров поглощения  
модифицированных форм политетрафторэтилена  
*Л. Н. Игнатьева, В. М. Бузник* 2178
- О молярной поляризации и рефракции вещества  
*Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев* 2188
- Строение и люминесценция изомерных ацетилнафтолятов дифторида бора  
*Е. В. Федоренко, А. Г. Мирочник, В. Е. Карасев, Б. В. Буквецкий* 2192
- Дальнедействующее взаимодействие и динамика неадиабатических переходов  
в молекуле I<sub>2</sub>(E) при столкновениях с атомами инертных газов  
*Т. В. Щербуль, Ю. В. Сулейманов, А. А. Бучаченко* 2196
- Молекулярно-динамическое моделирование гомогенной кристаллизации жидкого рубидия  
*Д. К. Белащенко* 2207

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

- Получение наночастиц золота в обратных мицеллах TRITON N-42 после  
предварительного концентрирования из кислых сульфатно-хлоридных растворов  
*А. И. Булавченко, А. Т. Арымбаева, О. А. Булавченко, В. В. Татарчук, Н. И. Петрова* 2220

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

- Адсорбция бензола в дисперсных поликристаллических фуллеритах  
*В. И. Березкин, В. В. Самонин, И. В. Викторовский, В. Ю. Никонова,  
М. А. Яговкина, Л. В. Голубев* 2226
- Влияние морфологии пленок эфиров полиэтиленгликоля на распределение  
карбоновых кислот C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> в системе газовая фаза–сорбент  
*Я. И. Коренман, Н. Н. Попова, Т. А. Кучменко, С. М. Сулейманов* 2234
- Влияние паров воды на химический транспорт оксида цинка пероксидом водорода  
*Г. Л. Григорян, Л. Г. Тадевосян, П. С. Гукасян* 2241
- Адсорбционные свойства комплексов хитозана с хлоридами меди и цинка и сульфатом меди  
*О. А. Колядина, К. Ю. Муринов, А. Р. Курамышина, Н. Н. Кабальнова, Ю. И. Муринов* 2245
- Критическая температура капиллярной конденсации в узких цилиндрических порах  
*Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов, Д. В. Еремич* 2250
- Физико-химическое исследование сорбции свинца(II):  
корреляции в ряду хелатообразующих полимерных сорбентов  
*Н. Н. Басаргин, Э. Р. Оскотская, А. В. Чеброва* 2260
- Сорбция аммиака и азота на ацетате целлюлозы  
*И. В. Воротынец, П. Н. Дроздов, Г. М. Мочалов, Н. Н. Смирнова, С. С. Суворов* 2264

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

Параметры разделения в реакциях летучих галогенидов с водородом <i>А. С. Юшин</i>	2268
--	------

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Релаксация индуцированного электрическим полем жидкокристаллического порядка <i>Т. А. Ротинян, Е. И. Рюмцев, А. В. Лезов</i>	2273
Диэлектрическая проницаемость на “бесконечно большой частоте” <i>Ю. А. Любимов</i>	2278

**ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Пленочные наноконпозиты поли- <i>n</i> -ксилилен + CdS: оптические спектры, фотолуминесценция и топография поверхности <i>И. В. Клименко, Е. П. Криничная, Т. С. Журавлева, С. А. Завьялов, Е. И. Григорьев, И. А. Мисуркин, С. В. Титов, Б. А. Логинов</i>	2287
---	------

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Теплоты сорбции ядерных спиновых изомеров воды на активированном угле <i>А. А. Великов, С. В. Григорьев, А. В. Чуйкин</i>	2293
Стандартная энтальпия образования $\text{LaCoO}_3(\kappa)$ <i>С. Н. Соловьев, А. Я. Дунал, К. И. Шаталов</i>	2295
Стандартные энтальпии образования соединений $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3(\kappa)$ <i>С. Н. Соловьев, К. К. Власенко, К. А. Минасян</i>	2298
Проявление динамического эффекта Опики–Прайса в спектрах ЯКР $^{59}\text{Co}$ соединений $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ <i>Г. К. Семин, Е. В. Брюхова, А. М. Раевский</i>	2301

**В 2006 г. БЫЛ ИЗДАН ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ НОМЕР  
Russian Journal of Physical Chemistry****Structure of Chemical Compounds and Kinetics of Their Transformations****Structure of Chemical Compounds, Including Condensed Media**

Peculiarities of the Interspecies Interactions of Metallocomplexes of Structurally Similar $\alpha,\alpha$ -Dipyrrolylmethene and Porphyrin with Organic Solvents <i>E. V. Antina, G. B. Guseva, and A. I. V'yugin</i>	S1
Structure of Orthophosphoric Acid–N,N-Dimethylformamide Complexes <i>I. V. Fedorova, S. P. Krishtal', M. G. Kiselev, and L. P. Safonova</i>	S7
Atom–Atomic Potentials and the Correlation Distribution Functions for Modeling Liquid Benzene by the Molecular Dynamics Methods <i>T. V. Bogdan</i>	S14
A Noncontinuum Model of van der Waals Interactions for Describing the Physicochemical Properties of Pure Molecular Liquids <i>V. F. Nikolaev</i>	S21
A Model of Competing van der Waals Interactions for Describing the Physicochemical Properties of Binary Solutions of Nonelectrolytes <i>V. F. Nikolaev, I. V. Nikolaev, and V. E. Kataev</i>	S26
The Simulation of Metallic Hydrogen–Helium Solutions under the Conditions of Internal Jupiter Regions <i>D. K. Belashchenko</i>	S31

An Ab Initio Quantum Chemical Investigation of Solvent-Induced Effect on $^{14}\text{N}$ -NQR Parameters of Alanine, Glycine, Valine, and Serine Using a Polarizable Continuum Model <i>M. Monajjemi, B. Honarparvar, H. H. Haeri, and M. Heshmat</i>	S40
The High Possibility of Antiferromagnetic Exchange Interactions in Dinuclear Fe(III) Dithiocarbamates <i>A. Bayri, M. Süllü, and Ö. Aytakin</i>	S45
Electronic and Steric Effect Manifestations in the Structure of 9-Azidoacridine <i>M. F. Budyka, G. V. Shilov, N. V. Biktimirova, D. V. Korchagin, and T. N. Gavrishova</i>	S49
Monte Carlo Simulation Study of Melittin: Protein Folding and Temperature Dependence <i>M. Monajjemi, S. Ketabi, and A. Amiri</i>	S55

## Problems of Chemical Kinetics and Catalysis

Reaction of Acetaldehyde with Hydrogen Peroxide at Low Temperatures: IR Spectra in Xenon Matrices and Calculations of Intermediates and Transition States <i>L. V. Serebrennikov and A. V. Golovkin</i>	S63
Photocatalytic Activity of Water-Soluble Tetrapyrrole Compounds in the Presence of Amino-Containing Polymers <i>N. N. Glagolev, S. Z. Rogovina, A. B. Solov'eva, N. A. Aksenova, and S. L. Kotova</i>	S72
Concentrations of Active Species in a Bulk Barrier Discharge in a Plasmachemical Reactor <i>I. A. Soloshenko, V. V. Tsiolko, S. S. Pogulyai, A. G. Terent'eva, V. Yu. Bazhenov, A. I. Shchedrin, A. V. Ryabtsev, and A. I. Kuzmichev</i>	S77
Kinetics of Nucleation in Highly Polar Substances in the Presence of Ions <i>G. V. Anikin and S. N. Plotnikov</i>	S85
Molecular Dynamics Simulation of Cavitation in a Lead Melt at Negative Pressures <i>T. T. Bazhirov, G. E. Norman, and V. V. Stegailov</i>	S90
The Special Features of the Thermal Oxidative Destruction of Isomeric Dipyrrolylmethanes <i>G. B. Guseva, E. V. Antina, A. S. Semeikin, M. B. Berezin, and A. I. V'yugin</i>	S98
Theoretical Study of Diels–Alder Reactions between Cyclopentadiene and 2-Aryl–4,6-Dinitrobenzotriazole 1-Oxides <i>S. Ayadi, K. Essalah, and M. Abderrabba</i>	S102
Theoretical Studies of the Geometries of $\text{H}_2\text{GeLiCl}$ and Its Insertion Reaction with $\text{R-H}$ ( $\text{R} = \text{F}, \text{OH}, \text{NH}_2$ ) <i>X. Tan, P. Li, X. Yang, and D. Wang</i>	S107
Properties of Copper-Containing Catalysts on a NASICON Support in Transformations of Butanol <i>O. V. Koroleva, A. I. Pylinina, and I. I. Mikhalenko</i>	S111
An Adsorption Calorimetry Study of the Adsorption of Acetone on Raney Nickel under Conditions of Liquid-Phase Hydrogenation <i>N. Yu. Sharonov, M. V. Ulitin, and M. V. Lukin</i>	S116

## Phase Transitions and Thermodynamic Aspects of Structure of Substances

The Use of Chebyshev Polynomials Orthogonal on a Finite Arbitrary System of Points for Interpolating Changes in Nematic–Isotropic Liquid Phase Transition Temperatures in Homologous Series <i>E. M. Aver'yanov</i>	S122
Equilibrium of Point Defects and Charge Transfer in Lanthanum Cobaltite <i>A. N. Petrov, A. Yu. Zuev, A. I. Vylkov, and D. S. Tsvetkov</i>	S128
The Thermodynamic Characteristics of Point Defects and the Mechanism of Charge Transfer in Lanthanum Cobaltite Doped with Strontium and Nickel <i>A. N. Petrov, V. A. Cherepanov, T. V. Aksenova, and L. Ya. Gavrilova</i>	S134
The Thermodynamic Characteristics of Formation of Vacancies in Carbon Subgroup Element Crystals <i>M. N. Magomedov</i>	S140
Calculations of the Enthalpies of Combustion of Organic Compounds by the Additive Scheme <i>E. V. Sagadeev and V. P. Barabanov</i>	S152

Thermodynamic and Transport Properties of Binary Mixtures of Dimethyl Sulfoxide with <i>t</i> -Butyl Alcohol, Butyl Acetate, 2-Butanone and Butyl Amine at Different Temperatures <i>M. N. Roy and M. Das</i>	S163
Adsorption of Aniline, Phenol, and Chlorophenols on Pure and Modified Bentonite <i>A. Yildiz, A. Gür, and H. Ceylan</i>	S172
Interaction between Charge-Regulated Surfaces in the Presence of Polyelectrolytes <i>B. Zhmud</i>	S177
Effect of Treatment with Acids on the State of the Surface of Natural Clay Minerals <i>L. A. Novikova, L. I. Bel'chinskaya, and F. Roessner</i>	S185
The Thermodynamic Functions of Viscous Flow Activation and Structural Features of Triethylene Glycol–Aprotic Polar Solvent Binary Extractants <i>E. I. Grushova and A. I. Yusevich</i>	S189

---

---

---

Сдано в набор 17.07.2006 г.

Подписано к печати 31.10.2006 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отг. 8.0 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 330 экз.

Зак. 1971

---

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