ISSN 0044-4537

Том 84, Номер 10

Октябрь 2010



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



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



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 84 № 10 2010 Октябрь

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

Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 8-499-238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

© Российская академия наук, 2010 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2010 г.

НОМЕР ПОСВЯЩЕН 80-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

СОДЕРЖАНИЕ

Том 84, номер 10, 2010

"Журналу физической химии" 80 лет

Главный редактор, академик РАН В. В. Лунин 1803

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Закономерности равновесия жидкость–пар в многокомпонентных двухфазных системах различной природы

Л. А. Серафимов 1805

Зависимость молекулярной поляризуемости от ориентационной упорядоченности нематических жидких кристаллов

Е. М. Аверьянов 1817

Фазовые равновесия в системах вода–пропанол(-1, -2)

Д. И. Шишин, А. Л. Восков, И. А. Успенская 1826

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

СВЧ-активация катализаторов и каталитических процессов

Л. М. Кустов, И. М. Синев 1835

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Ионные жидкости как поверхностно-активные вещества

Н. А. Смирнова, Е. А. Сафонова 1857

Особенности самодиффузии воды и катионов щелочных металлов в системах бисульфосодержащие ароматические полиамиды–вода

В. И. Волков, А. А. Павлов, Ю. А. Федотов, А. А. Маринин 1868

Гидратация неэлектролитов в бинарных водных растворах

А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский 1876

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Молекулярная теория сферических капель в паровой фазе

Ю. К. Товбин 1882

Внутримолекулярные нековалентные взаимодействия: конформеры бис(толуол)хрома(0)

П. И. Демьянов, П. М. Полещук, И. П. Глориозов, А. Ю. Васильков 1898

Квантово-химическое и электронографическое исследование строения формилфосфина и ацетилдиметилфосфина

Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, Н. Ф. Степанов 1913

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Состав железосодержащих микрофаз в структуре многослойных углеродных нанотрубок
А. В. Соболев, Н. Б. Черкасов, И. А. Пресняков, С. В. Савилов, А. С. Иванов, В. В. Лунин 1920

Таммовские состояния в углеродных нанотрубках типа зигзаг. Аналитические оценки в приближении Хюккеля
М. В. Павлов, А. М. Балашов, А. Ю. Ермилов 1928

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сверхсшитые полистирольные сетки с предельными степенями сшивания и их сорбционная активность
М. П. Цюрупа, З. К. Блинникова, В. А. Даванков 1937

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Изменение энергии Гиббса и энтропии при объединении фракций на входе ступеней варианта разделительного каскада прямоугольной формы
В. П. Чижков, В. Н. Бойцов, А. В. Демин 1943

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Природа цветности трифенилметановых, ксантеновых, фталоцианиновых и тиазиновых красителей
Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Ю. А. Ершов 1949

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кинетические модели роста на разных биологических уровнях развития
Ю. А. Ершов, В. В. Котин 1964

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Принципы флуктуационной метрологии
С. Ф. Тимашев , Ю. С. Поляков, С. Г. Лакеев, П. И. Мисуркин, А. И. Данилов 1980

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1803–1804

"ЖУРНАЛУ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ" 80 лет

В 1930 г. вышел в свет первый номер "Журнала физической химии" – преемника публиковавшегося с 1879 г. "Журнала Русского физико-химического общества". В первом номере журнала было опубликовано обращение к читателям, в котором подчеркивалась необходимость отразить на страницах журнала новейшие успехи и направления физической химии, в том числе в области строения атомов, молекул и элементарных химических процессов. В обращении отмечалось, что "стремление к живому общению физики и химии вылилось в форму периодических физико-химических конференций", и по решению Бюро этих конференций основан "Журнал физической химии", который "наряду с обслуживанием классической физической химии способствовал бы развитию в нашей стране и новых разделов этой науки". Открывала первый номер статья будущего лауреата Нобелевской премии академика Н.Н. Семенова "Кинетика цепных реакций", посвященная как общей теории цепных реакций, так и рассмотрению пределов воспламенения для ряда конкретных систем. Статья В.Н. Кондратьева была посвящена рассмотрению механизма и кинетики фотохимической диссоциации молекул в газовой фазе и в растворах. В этом же выпуске опубликованы статьи А.Н. Фрумкина и Ф.Дж. Сервиса с описанием электрокапиллярных свойств амальгам и В.А. Каргина с обсуждением коагуляции коллоидов электролитами. В первых номерах журнала появился и ряд статей других авторов, имена которых, наряду с уже указанными, сегодня известны каждому физикохимику, как имена основателей важных направлений современной физической химии (статьи П.А. Ребиндера, Н.И. Кобозева, В.А. Киреева, С.З. Рогинского, А.Н. Теренина, А.А. Гринберга, А.А. Баландина, М.М. Дубинина, М.И. Темкина, А.А. Жуховицкого, А.И. Рабиновича).

В состав первой редколлегии журнала вошли выдающиеся химики и физики: В.А. Кистяковский, Н.С. Курнаков, Л.В. Писаржевский, А.И. Рабинович, Н.Н. Семенов, Я.К. Сыркин, Я.И. Френкель, А.Н. Фрумкин, Н.А. Шилов и Э.В. Шпольский. Первым ответственным редактором "Журнала физической химии" был Э.В. Шпольский, известный ученый-физик, специалист в области атомной и молекулярной спектроскопии. В последующие годы редколлегию журнала возглавляли крупные ученые, с именами которых связаны выдающиеся исследования в важнейших областях физической химии: Н.Н. Семенов, М.И. Темкин, Н.А. Изгошев, А.Н. Фрумкин, Я.И. Герасимов, В.М. Грязнов.

Традиции, заложенные с первых номеров существования "Журнала физической химии", активно поддерживались все последующие годы. В журнале публикуются крупные работы, обобщающие результаты исследований в различных областях физической химии и отражающие итоги развития этих областей за тот или иной период времени. Наряду с такими публикациями в журнале активно представлены оригинальные научные статьи. Журнал имеет следующие постоянные рубрики: Химическая термодинамика и термохимия, Химическая кинетика и катализ, Физическая химия растворов, Строение вещества и квантовая химия, Физическая химия нанокластеров и наноматерилов, Физическая химия поверхностных явлений, Физическая химия процессов разделения и хроматография, Коллоидная химия и электрохимия, Фотохимия и магнетохимия, Биофизическая химия, Прочие вопросы физической химии, Методы и техника физико-химических исследований, Краткие сообщения, Письма в редакцию, Дискуссии. Публикуются также рецензии на книги. Отдельные выпуски журнала посвящаются полностью или частично представлению обобщающих материалов наиболее важных конференций по отдельным разделам физической химии. Работы же частного характера по отдельным разделам физической химии редколлегия рекомендует, как правило, направлять в имеющиеся по этим разделам специализированные журналы.

Более 15 лет "Журнал физической химии" полностью переводился на английский язык издательством British Library и выходил под названием "Russian Journal of Physical Chemistry", а с 1993 г. осуществляется его одновременное издание на английском языке под тем же названием в соответствии с лицензионным соглашением Российской академии наук с издательством Pleiades Publishing МАИК "Наука/Interperiodica" (distributed by Springer).

В журнале активно представлены работы физикохимиков стран СНГ. В последние годы все больше рукописей статей приходит в "Журнал физической химии" от ученых Германии, Болгарии, Польши, Китая, Индии, Турции, Ирана, Японии и других стран. Количество представляемых для публикации статей за последние годы непрерывно возрастает, что свидетельствует не только о

его высоком авторитете, но и о сохранении в России и странах СНГ тех научных школ в области физической химии, которыми знаменита все годы существования журнала наша страна.

Премиями, учрежденными Международной академической издательской компанией "Наука/Интерпериодика" и присуждаемыми за лучшие научные публикации в журналах, издаваемых этой компанией или при ее поддержке, были отмечены следующие работы: за 1997 г. – статья В.П. Чижкова и Н.В. Стерхова "Принцип разделения компонентов бинарных растворов циркуляционной хроматографией", за 1998 г. – цикл статей А.А. Бучаченко и Н.Ф. Степанова "Электронные состояния и свойства молекулярных систем атом благородного газа – молекула галогена"; за 1999 г. – статья Т.В. Ягодовской, А.Р. Громова и В.В. Лунина "Низкотемпературное взаимодействие системы HCl–вода с озоном", за 2002 г. – статья В.В. Азатяна, И.А. Болодьяна, В.Ю. Навценьи и Ю.Н. Шебеко "Доминирующая роль конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей в формировании концентрационных пределов распространения пламени", за 2003 г. – статья В.Л. Бердинского, Л.Л. Ясиной, А.Л. Бучаченко "Электрон-ядерные магнитные взаимодействия и химическая реакционная способность в слабых магнитных полях", за 2004 г. – цикл работ Ю.К. Товбина, А.Б. Рабиновича, Д.В. Еремич и Е.Е. Гвоздевой "Молекулярная теория равновесия и транспорта газов и жидкостей в сложных узкопористых системах", за 2005 г. – статья Г.Ф. Воронина "Выпуклые функции в термодинамике гетерогенных веществ", за 2006 г. – цикл работ В.И. Дейнеки "Метод относительного анализа удерживания", за 2007 г. – цикл работ П.А. Чернавского, Г.В. Панкиной, В.В. Лунина, А.С. Лермонтова, Н.В. Пескова, А.В. Мугтасимова "Применение магнитного метода для изучения размерных эффектов в наночастицах кобальта в кобальтнанесенных катализаторах синтеза Фишера–Тропша".

Пользуясь случаем, хочу выразить искреннюю благодарность сотрудникам редакции, всем членам редколлегии, рецензентам за творческую, кропотливую, доброжелательную по отношению ко всем авторам работу, любовь к нашему журналу.

Надеюсь на дальнейшее плодотворное сотрудничество с еще более широким кругом авторов и читателей.

Главный редактор, академик РАН, В.В. Лунин

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1805–1816

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.015.34

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2010 г. Л. А. Серафимов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
E-mail: serafimov@list.ru

Поступила в редакцию 17.02.2010 г.

Рассмотрены с современных позиций основные законы гетерогенного равновесия в многокомпонентных двухфазных системах жидкость–пар и основные закономерности в системах такого типа, полученные за 2002–2009 гг.

Первый закон Коновалова

Одним из основных законов гетерогенного равновесия в системах жидкость–пар и в непрерывных системах жидкость–твердое тело и твердое тело–твердое тело, отражающих взаимосвязь между изменением состава, давления и температуры, является первый закон Коновалова [1]. Изначально закон был сформулирован и подтвержден натурным экспериментом для случая бинарных смесей [1]. Его современная формулировка применительно к двухкомпонентным системам, данная в работе [2], звучит следующим образом: "пар относительно богаче тем веществом, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара или при данном давлении снижает равновесную температуру". В случае систем жидкость–пар речь идет о температуре кипения.

Вопрос соблюдения первого закона Коновалова применительно к бинарным и многокомпонентным зеотропным и азеотропным смесям неоднократно привлекал внимание исследователей [2–6].

Согласно [2] рассматриваемый закон не может считаться общим и соблюдается только для идеальных бинарных смесей. В случае бинарных азеотропных систем, по мнению автора, для целой области составов этот закон может не выполняться. В работе [3] формулировку первого закона Коновалова считают следствием закона об однонаправленном изменении составов паровой и жидкой фаз, который иногда называют третьим законом Коновалова.

В отличие от бинарных систем, где возможен единственный способ изменения состава, в многокомпонентных смесях, начиная с тройных, таких способов бесконечное множество. В связи с этим в работах [4, 5] было исследовано соблюдение первого закона Коновалова вдоль различных многообразий, соответствующих определенным способам изменения состава в концентрационном треугольнике. Установлено, что закон Коновалова вдоль секущих и сечений выполняется частично, если смесь неидеальна и азеотропна. В то же время для линий термодинамического упрощения, а также вдоль траекторий открытого равновесного испарения закон Коновалова полностью выполняется. Если трехкомпонентная смесь идеальна, то по сведению [4, 5] вдоль секущих закон также соблюдается полностью.

В работе [6] приведено доказательство соблюдения закона Коновалова для идеальных бинарной и трехкомпонентной смесей. Однако это доказательство ошибочно.

Таким образом, до 2007 г. в литературе не существовало единого мнения относительно соблюдения первого закона Коновалова. Данный вопрос применительно к идеальным, неидеальным и азеотропным многокомпонентным смесям был исследован в работах [7–10]. Ниже кратко изложены основные результаты этих работ.

Прежде всего отметим, что в общем случае многокомпонентной смеси любой компонент, коэффициент равновесного распределения между паром и жидкостью которого больше единицы, является легколетучим и, наоборот, любой компонент, коэффициент распределения которого меньше единицы, должен считаться тяжелокипящим [11, 12]. В связи с этим паровая фаза всегда обогащена легколетучими компонентами и если этот пар полностью конденсируется, то при постоянном давлении температура в общем случае понижается. Добавление к смеси бесконечно малого количества любого из легколетучих компонентов также приводит к понижению равновесной температуры.

Наряду с легколетучими и тяжелокипящими компонентами в системах начиная с бинарных появляются азеотропы различной размерности –

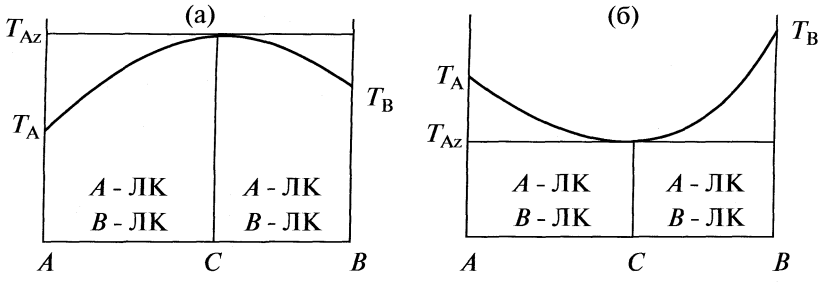


Рис. 1. Распределение компонентов по летучести в зависимости от состава в бинарных азеотропных системах: (а) – случай отрицательного азеотропа, (б) – случай положительного азеотропа; ЛК – легколетучий компонент, ТК – тяжелокипящий компонент.

смеси, при равновесном переходе в пар сохраняющие свой состав по каждому из компонентов неизменным. Вместе с тем в системах начиная с тройных через каждую азеотропную точку проходит в общем случае n многообразий, вдоль которых коэффициент распределения одного из компонентов равен единице, а концентрация данного компонента в жидкости равна, таким образом, его концентрации в паре.

Общая характеристика любого объективного закона включает в себя его формулировку, математическую экспликацию и область применимости. Очевидно, что область действия первого закона Коновалова распространяется на любой состав жидкой фазы за исключением азеотропных точек и так называемых единичных K_i-многообразий, вдоль которых коэффициент распределения i-ого компонента равен единице. В азеотропных точках вместо закона Коновалова для каждого из компонентов действует закон Гиббса–Коновалова, в случае же K_i-многообразий закон Коновалова не применим в отношении i-ого компонента. Не определив область действия того или иного закона, зачастую мы предлагаем природе делать то, чего она не умеет. Теперь же, выявив границы применимости первого закона Коновалова, мы можем перейти к изложению метода исследования и основных результатов работ [7–9].

Исследование было проведено с помощью уравнения, полученного в работе [13] и проанализированного в работе [14], которое имеет вид:

$$-\Delta S^{LV}\mathrm{grad}\,T = |g_{ij}|_{PT}(Y - X). \qquad (1)$$

Здесь ΔS^{LV} – энтропия фазового перехода, являющаяся в данном случае скалярным множителем; $|g_{ij}|$ – матрица вторых производных G-функции Гиббса по составу при постоянных давлении и температуре; $Y - X$ – вектор-нода жидкость–пар, причем Y – состав пара, X – состав жидкости; $\mathrm{grad}\,T$ – градиент равновесной температуры, равный:

$$\mathrm{grad}\,T = \left[\frac{\partial T}{\partial x_1}\frac{\partial T}{\partial x_2}\ldots\frac{\partial T}{\partial x_{n-1}}\right], \qquad (2)$$

где n – число компонентов в системе. Это уравнение отличается от известного уравнения Ван-дер-Ваальса–Сторонкина [4], которое оперирует скалярными произведениями вектора градиента на вектор состава многокомпонентной смеси и вектора-ноды на тот же вектор состава и имеет вид:

$$-\Delta S^{LV}dT = \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-1}(y_j - x_j)g_{ji}dx_i. \qquad (3)$$

Оба уравнения в точке n-компонентного азеотропа обнуляются. Теперь перейдем к основным результатам работ [7–9].

Для азеотропных бинарных и любых многокомпонентных смесей первый закон Коновалова является локальным законом, действующим в точке концентрационного симплекса, соответствующей данному составу. Глобальное значение он приобретает для зеотропных бинарных смесей, включая идеальные смеси. В этом и только в этом случае понятия "легколетучий компонент" и "тяжелокипящий компонент" определяются лишь температурой кипения вещества в чистом состоянии при данном давлении и сохраняются для любого состава. В остальных случаях концентрационный симплекс распадается на ряд областей, в каждой из которых имеется свой легколетучий (и тяжелокипящий) компонент, поэтому соответствие двух указанных понятий строго определенным веществам в масштабах диаграммы в целом здесь теряется.

В случае бинарных азеотропных систем границей между подобными областями является азеотропная точка. Если азеотроп отрицательный (рис. 1а), то добавление бесконечно малого количества компонента А в любой точке, принадлежащей отрезку АС, понижает температуру кипения смеси. Следовательно, компонент А является в области АС легколетучим, так как его коэффициент распределения между паром и жидкостью больше единицы. Если же в точке, лежащей на отрезке ВС, ввести в систему бесконечно малое количество компонента В, то равновесная температура кипения смеси также понизится. Таким об-

разом, при переходе через азеотропную точку легколетучий компонент становится тяжелокипящим, а тяжелокипящий – легколетучим.

Аналогичная картина наблюдается и в случае наличия в бинарной системе азеотропа с минимумом температуры кипения (рис. 1б): в области АС равновесная температура кипения растет при введении в систему компонента А, в области ВС температура повышается при добавлении компонента В.

При переходе к трехкомпонентным идеальным смесям весь концентрационный треугольник разделяется на две области изотермо-изобарой, имеющей температуру того компонента, который занимает по данному признаку промежуточное положение по отношению к двум другим компонентам. По этому показателю рассматриваемый компонент является среднелетучим, однако в действительности это не так. Если точка состава расположена в области, соответствующей температуре ниже температуры указанной изотермо-изобары, вдоль которой коэффициент распределения рассматриваемого компонента равен единице, добавление данного компонента в бесконечно малом количестве повышает температуру кипения смеси; обратно, если точка состава принадлежит области, соответствующей температуре выше температуры указанной изотермо-изобары, добавление данного компонента понижает температуру кипения смеси; в случае же расположения точки состава на изотермо-изобаре добавление данного компонента температуру кипения не изменяет. Последнее вполне закономерно, так как точка находится в области, где закон Коновалова не действует.

Что касается двух других компонентов, то при любом составе один из них является легколетучим, а другой – тяжелокипящим, т.е. для первого по всему концентрационному треугольнику коэффициент распределения больше единицы, а для второго – меньше. Таким образом, в случае идеальных трехкомпонентных смесей понятия "легколетучий" и "тяжелокипящий" для двух компонентов носят глобальный характер, а для третьего – локальный. В идеальных многокомпонентных системах только компонент с наименьшей температурой кипения является глобально легколетучим и только компонент с наибольшей температурой кипения является глобально тяжелокипящим. Остальные компоненты обладают локальной легколетучестью в зависимости от того, берется ли состав, соответствующий температуре выше температуры изотермоизобарической плоскости, образуемой рассматриваемым компонентом, или ниже ее; их число в общем случае многокомпонентной смеси равно $n - 2$.

В качестве иллюстрации на рис. 2 приведен концентрационный треугольник идеальной смеси, прямая изотермо-изобары, выходящая из вершины 2 и три случая добавления в смесь малого количества компонента 2. Как видно, в зависимости от того, в какой области расположен исходный состав жидкой фазы, компонент 2 может быть легколетучим или тяжелокипящим. В данном случае граничная изотермо-изобара совпадает с одной из секущих. В общем случае неидеальных и в особенности азеотропных смесей границами между различными областями, отличающимися друг от друга ранжировкой летучести, являются единичные K-многообразия, в которых коэффициент распределения одного из компонентов многокомпонентной смеси равен единице.

Известно, что в случае трехкомпонентной смеси в соответствии с классификацией [15] имеется в общей сложности 26 типов диаграмм неориентированных дистилляционных линий, которые после придания направленности траекториям открытого равновесного испарения превращаются в 49 различных типов диаграмм. На рис. 3 приведены диаграммы единичных K-линий, соответствующие указанным 26 типам. Их число равно 34. Как видно, одному типу диаграмм траекторий открытого равновесного испарения может отвечать несколько образов единичных K-линий [16, 17]. Области, ограниченные этими линиями и границей концентрационного треугольника, имеют различную ранжировку летучестей трех компонентов. В этом случае первый закон Коновалова по любому из компонентов носит локальный характер и зависит от того, в какой области находится рассматриваемый состав. В качестве примера на рис. 4 приведена модель диаграммы класса 3.1.0 типа 2 и ранжировка компонентов по величинам коэффициентов распределения в различных ее областях.

Закон Гиббса–Коновалова

Как уже указывалось, структура диаграммы фазового равновесия жидкость–пар определяется наличием так называемых особых точек. К их числу относятся точки, соответствующие чистым компонентам, и азеотропы различной компонентности. Каждая особая точка характеризуется индексом Пуанкаре определенного знака [18] и в соответствии с этим является простой либо сложной. Подробное изложение основ термодинамико-топологического анализа, который, используя правила азеотропии, позволяет произвести исследование локальных и нелокальных свойств особых точек, произведено в обзоре [19]. Здесь же будет рассмотрен закон Гиббса–Коновалова, сформулированный для случая бинарной азеотропной смеси Коновалову в работе [1], а в общем случае многокомпонентной смеси доказанный Гиббсом [20].

Приведем современную формулировку закона Гиббса–Коновалова: при постоянной температуре давление в общем случае имеет максимум или минимум в том случае, когда составы фаз равны; аналогично равновесная температура достигает

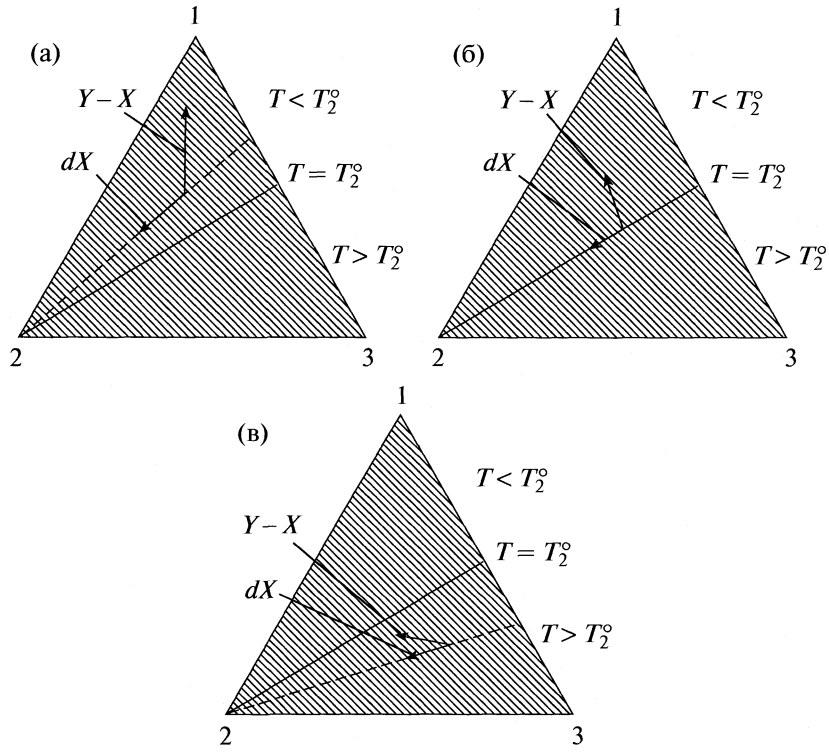


Рис. 2. Изменение коэффициента распределения компонента 2 при распределении температур кипения чистых компонентов $T_1^0 < T_2^0 < T_3^0$: а – состав исходной смеси лежит на изотермо-изобаре $T < T_2^0$, компонент 2 тяжелокипящий ($K_2 < 1$); б – состав исходной смеси лежит на изотермо-изобаре $T = T_2^0$, компонент 2 среднелетучий ($K_2 = 1$); в – состав исходной смеси лежит на изотермо-изобаре $T > T_2^0$, компонент 2 легколетучий ($K_2 > 1$).

при постоянном давлении экстремального значения тогда, когда составы сосуществующих фаз равны.

В дальнейшем многими исследователями поднимался вопрос о соблюдении закона Гиббса–Коновалова в многокомпонентных системах, причем изменялась его математическая экспликация или первоначальная формулировка. Так, в [5] условия наличия экстремума давления и температуры в многокомпонентной двухфазной системе определены, соответственно, в виде

$$(dP)_T = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial P}{\partial x_i} dx_i = 0 \qquad (4)$$

и

$$(dT)_P = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial T}{\partial x_i} dx_i = 0. \qquad (5)$$

На основании этих условий сделан вывод о равенстве нулю производных температуры и давления по составу.

Вместе с тем, так как уравнения (5) и (6) представляют собой скалярное произведение вектора градиента давления или температуры и вектора dX, они выполняются в трех случаях: 1) в случае равенства нулю векторов grad$P$ и grad$T$; 2) в случае равенства постоянной величине вектора состава; 3) в случае ортогонального взаимного расположения векторов grad и dX. Из них только один имеет отношение к частному случаю закона Гиббса–Коновалова – тот, в котором речь идет об аналитических экстремумах температуры и давления. Именно случай аналитических экстремумов имеет в виду большинство исследователей, рассматривая закон Гиббса–Коновалова. Наиболее ясно эта точка зрения изложена в работе [21]. Закон в этом случае излагается с использованием понятия о безразличном состоянии и формулируется следующим образом: если при каком-либо изотермическом равновесном смещении система проходит через безразличное состояние, то давление при этом проходит через экстремальное значение; если при каком-либо изобарном равновесном смещении система проходит через безразличное состояние, то температура при этом проходит через экстремальное значение.

Авторы [21] приходят к выводу, что в случае граничных азеотропов, то есть таких, которые расположены на гипергранях, гранях и ребрах концентрационного симплекса, исследуемый закон не применим. Иными словами, по мнению

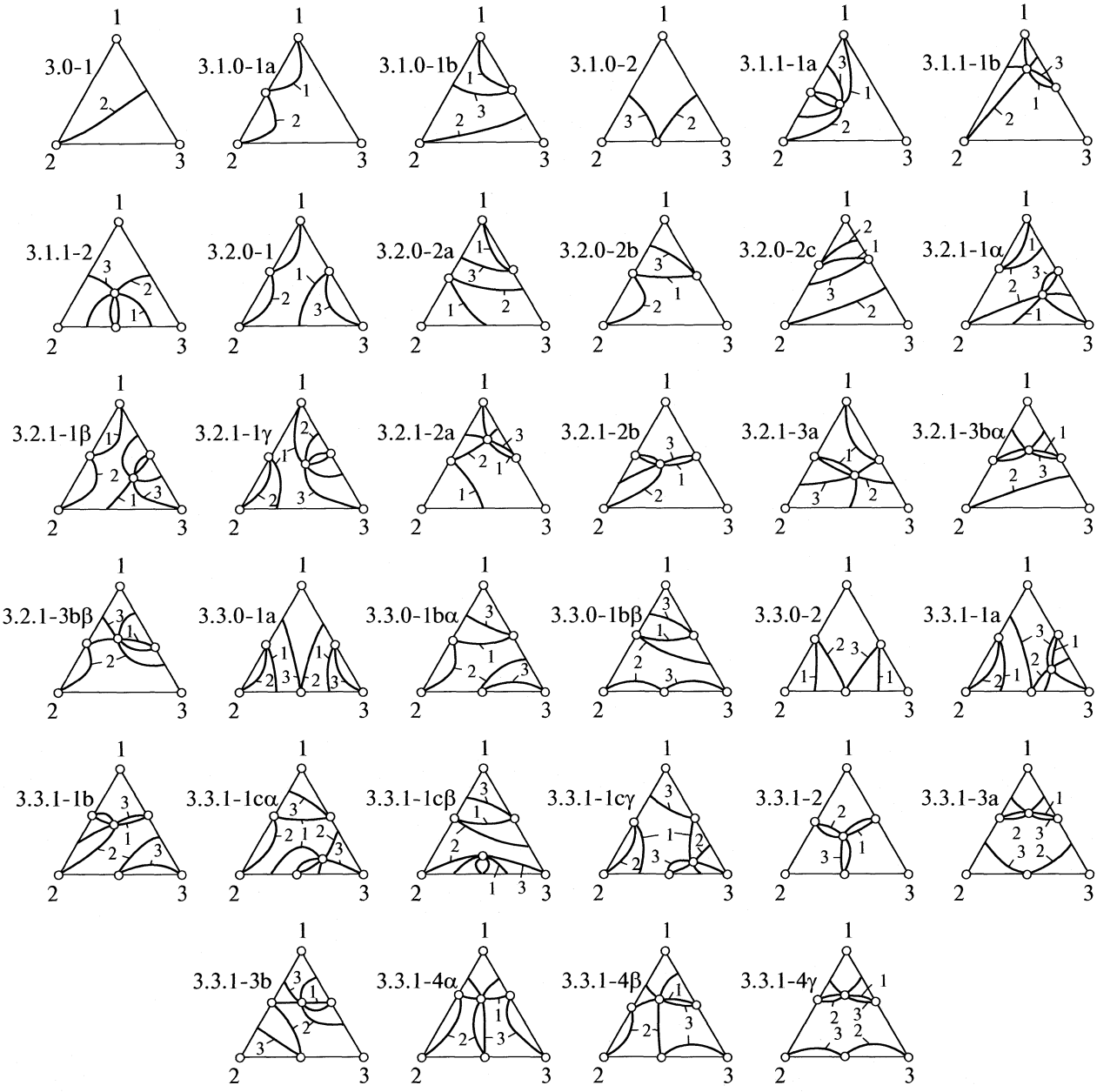


Рис. 3. Диаграммы единичных K-линий в тройных зеотропных и азеотропных смесях. Цифровые обозначения соответствуют классам и типам диаграмм, латинскими буквами обозначены подтипы, греческими – диаграммы с различной деформацией траекторий. На диаграммах проставлены номера компонентов, для которых $K = 1$.

авторов, закон Гиббса–Коновалова применим только к n-компонентным азеотропам, лежащим внутри концентрационного симплекса. Связано это с тем, что только в этом случае реализуется аналитический экстремум, для которого характерно:

$$T = \text{const}, \text{grad}P = 0, \quad (6)$$

$$P = \text{const}, \text{grad}T = 0. \quad (7)$$

Во всех остальных случаях, в частности для граничных азеотропов, не все составляющие градиента равны нулю, так как реализуются топологические экстремумы: минимумы, максимумы и седла.

Авторы рассматривают в качестве примера трехкомпонентную смесь и делают вывод о том, что закон Гиббса–Коновалова применим здесь лишь к тройному азеотропу, а к азеотропам бинарных составляющих он применен быть не может. Тройной азеотроп исследуемой смеси имеет аналитический экстремум.

Таким образом, в случае отсутствия тройного азеотропа смесь можно считать зеотропной, пусть

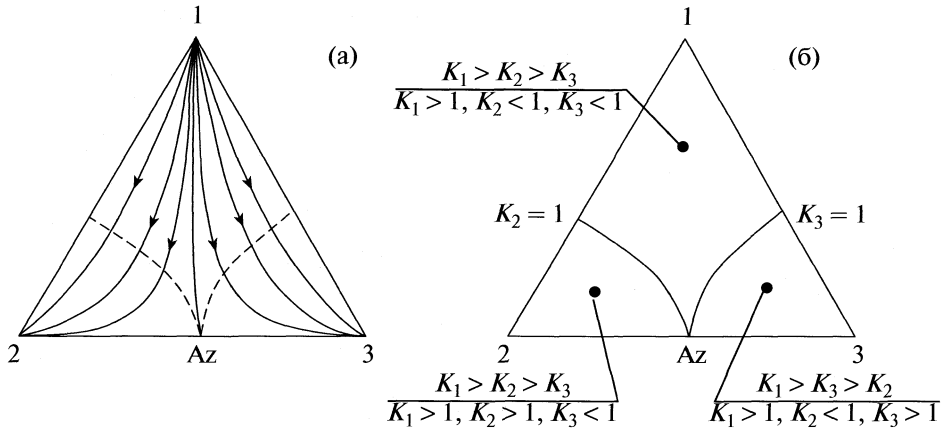


Рис. 4. Выделение областей различной ранжировки коэффициентов распределения компонентов в тройной смеси класса 3.1.0 типа 2. Линиями обозначены единичные K-многообразия: а – траектории открытого равновесного испарения; б – области ранжировки коэффициентов распределения; Az – точка бинарного азеотропа, причем $T_1^0 < T_{Az}^0 < T_2^0 < T_3^0$.

даже в ней и имеются бинарные азеотропы. Это вносит некоторую неопределенность в основные понятия теории азеотропных систем или, точнее, систем, имеющих особые точки различной компонентности (например, тройная смесь может иметь особые точки компонентности 1, 2 и 3, которым соответствуют чистые компоненты, бинарные и тройные азеотропы). Считая абсолютным экстремумом тройной азеотроп, авторы аргументируют свою позицию тем, что его температура экстремальна по отношению к граничным азеотропам. Но как в таком случае быть с седловинными тройными азеотропами, температура которых занимает промежуточное положение по отношению к граничным точкам? Недоразумение здесь возникает вследствие использования такой математической экспликации закона Гиббса–Коновалова, которая учитывает только аналитические экстремумы, определяемые соотношениями (6) и (7).

Согласно работам [22, 23] граничные простые особые точки, в частности азеотропы, образуют экстремумы и седла смешанного типа: относительно границы эти точки являются аналитическими, относительно же внутреннего пространства – топологическими. Что касается особых точек, соответствующих чистым компонентам, то им отвечают экстремумы чисто топологические. Таким образом простая особая точка с максимумом или минимумом температуры относительно границы имеет ряд ненулевых частных производных.

Необходимо отметить, что согласно теории тангенциальной азеотропии, которая подробно изложена в обзоре [19], тангенциальный внутренний и граничный азеотропы являются аналитическими особыми точками. Это относится и к так называемым двукратно тангенциальным азеотропам [19].

Сложные особые точки характеризуются равенством нулю определителя, составленного из коэффициентов первого приближения системы уравнений открытого равновесного испарения, причем для однократно тангенциальных азеотропов равно нулю одно собственное число этого определителя, а для двукратно тангенциальных – два собственных числа [23]. Если следовать логике работы [21], граничные простые особые точки не следуют закону Гиббса–Коновалова, а сложные особые точки – следуют.

В действительности граничный азеотроп, переходя при изменении давления в тангенциальный, меняет смешанный тип на аналитический. Схема такого перехода для однократно тангенциального азеотропа имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial x_i} > 0 \xrightarrow{\Delta P} \frac{\partial T}{\partial x_i} = 0 \xrightarrow{\Delta P} \frac{\partial T}{\partial x_i} < 0.$$

Более сложный механизм перехода реализуется в случае тангенциального азеотропа второй и более высокой кратности.

Согласно работе [23], рассматривая тройной азеотроп грани 124 концентрационного тетраэдра, соответствующего диаграмме дистилляционных линий четырехкомпонентной смеси при постоянном давлении, мы имеем:

$$\frac{\partial T}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x_2} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x_3} = -\frac{RT\left(K_3^0 - 1\right)}{\Delta S^{LV}}. \qquad (8)$$

Последняя производная получена из предельной формы уравнения (1) при $x_3 \to 0$. Здесь K_3^0 – предельный коэффициент распределения компонента 3 при $x_3 \to 0$. Преобразование матрицы вторых

производных G-функции Гиббса по составу впервые проведено в работе [5].

Допустим, что трехкомпонентный азеотроп имеет минимум температуры кипения, т.е.

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} > 0. \qquad (9)$$

Так как $\Delta S^{LV} > 0$, то при $K_3^0 < 1$ реализуется смешанный аналитико-топологический минимум температуры, а при $K_3^0 > 1$ – смешанное седло первого порядка.

В случае тройного азеотропа с максимумом температуры кипения

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 T}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 T}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} < 0. \qquad (10)$$

Здесь при $K_3^0 < 1$ имеем смешанное аналитико-топологическое седло второго порядка, при $K_3^0 > 1$ – аналитико-топологический максимум.

Аналогично может быть рассмотрен случай, когда тройной азеотроп является седловинным.

Пусть далее особая точка является бинарным азеотропом, расположенным на ребре тетраэдра 14. Следуя концепции работы [21], имеем:

$$\frac{\partial T}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x_2} = -\frac{RT\left(K_2^0 - 1\right)}{\Delta S^{LV}}, \quad \frac{\partial T}{\partial x_3} = -\frac{RT\left(K_3^0 - 1\right)}{\Delta S^{LV}}. \qquad (11)$$

Здесь также реализуется смешаннае аналитико-топологическая особая точка, тип которой определяется сочетанием знаков частных производных

$$\frac{\partial T}{\partial x_1}, \quad \frac{\partial T}{\partial x_2}, \quad \frac{\partial T}{\partial x_3}.$$

Наконец, рассматривая вершину тетраэдра 4, получим:

$$\frac{\partial T}{\partial x_1} = -\frac{RT\left(K_1^0 - 1\right)}{\Delta S^{LV}}; \quad \frac{\partial T}{\partial x_2} = -\frac{RT\left(K_2^0 - 1\right)}{\Delta S^{LV}}; \quad \frac{\partial T}{\partial x_3} = -\frac{RT\left(K_3^0 - 1\right)}{\Delta S^{LV}}. \qquad (12)$$

В этом случае в зависимости от сочетания знаков производных температуры по составу реализуется топологический экстремум (минимум или максимум) или топологическое седло.

Необходимо подчеркнуть, что Д.П. Коновалов не предлагал математической экспликации полученного им закона, поэтому можно считать, что этот закон реализуется как при аналитических зависимостях температуры от состава, так и при смешанных аналитико-топологических и чисто топологических зависимостях. Область его действия в таком случае резко увеличивается, что по нашему мнению является научно обоснованной интерпретацией закона.

Необходимо также подчеркнуть, что согласно теории тангенциальной азеотропии диаграммы, содержащие тангенциальный азеотроп, существуют при строго определенных значениях параметров. Поэтому изменение параметров, приводящее к сложной точке, в дальнейшем ведет к смене индекса, а следовательно и типа особой точки.

Закономерности гетерогенного равновесия

К закономерностям гетерогенного равновесия относятся прежде всего локальные и нелокальные свойства особых точек диаграмм дистилляционных линий многокомпонентных смесей. Эти свойства отражаются, как правило, в характере расположения траекторий процесса открытого равновесного испарения в пространстве диаграммы. Локальные закономерности хода этих траекторий определяются общетермодинамическими свойствами гетерогенных систем, которые выражаются уравнениями (1) и (3). Для исследования этих закономерностей можно использовать любое из двух указанных уравнений, так как они, отличаясь по форме, отражают тем не менее одну общую сущность. Что касается нелокальных закономерностей, то они определяются алгебраической суммой особых точек, взятых со знаками своих индексов. Здесь также имеются две основные формы сумм такого типа, каждая из которых получена геометрическими или топологическими преобразованиями. Подробное рассмотрение этих форм и основных следствий из них проведено в работе [19]. Здесь будут рассмотрены только работы, не вошедшие в обзор [19].

В работе [24] уравнение суммы особых точек применено к так называемым взаимным системам, что дало возможность подсчитать общее число возможных типов таких систем, диаграммы которых имеют форму не треугольника, а четырехугольника. В общем случае оказалось, что правило суммы особых точек, полученное топологическим отображением плоского объекта на сферу, является строгим и в данном приложении. Результаты аналогичного исследования были представлены в работе [25], в которой изучалась структура поверхностей химического равновесия зеотропного типа и при наличии хемиазеотропов. Такие поверхности имеют вид комплексов размерности равной двум.

Обобщение работ по исследованию концентрационных комплексов произведено в работе [26]. В работе [27] представлен подробный вывод

и проведено исследование формы правила суммы особых точек, полученной ранее геометрическим методом с помощью так называемых Θ-многообразий [28]. Представленная модифицированная форма может с успехом использоваться для исследования концентрационных комплексов, что существенно отличает ее от первоначально предложенной формы [29].

Современное состояние термодинамико-топологического анализа, в основе которого лежат локальные и нелокальные закономерности фазовых диаграмм, рассмотрено в работе [30]. С учетом этих закономерностей на граничном концентрационном пространстве симплициального типа рассмотрено четыре формы правила алгебраической суммы особых точек, из которых три являются независимыми. Представлен алгоритм исследований структуры диаграмм фазового равновесия многокомпонентных смесей в форме концентрационных симплексов и комплексов. Для комплексов с любым числом вершин определено с помощью определителя Грамма [31, 32] число правильных многогранников. В качестве примера приведены правильные многогранники в трехмерном и четырехмерном пространствах. В этой же работе рассмотрены развертки границ симплексов и комплексов, начиная с концентрационного треугольника и кончая границей четырехмерного куба. Полученные результаты заложены в алгоритм анализа структур диаграмм типа симплекса и комплекса, что имеет принципиальное значение для выбора метода разделения сложных азеотропных смесей и построения технологической схемы разделения – как однородной, использующей основные однотипные методы разделения, так и разнородной, включающей в себя разнотипные методы и аппараты.

Необходимо отметить, что правило алгебраической суммы особых точек с учетом знаков их индексов применительно к двухфазным системам жидкость–пар получило название правила азеотропии. Дело в том, что рассматриваемая сумма всегда равна характеристике Эйлера, которая зависит только от рода замкнутой поверхности, на которой размещается исследуемое векторное поле, и от размерности этой поверхности [19]. Поведение гетерогенной системы зависит от межмолекулярного взаимодействия в чистых веществах и в фазах, состоящих из ряда веществ. Это взаимодействие порождает определенный набор особых точек, которые можно отличить друг от друга по некоторым свойствам в самой особой точке и в ее окрестности. В свою очередь особые точки, а вернее их взаимные расположение и отличия, определяют некоторый геометрический образ. Число таких образов резко возрастает с увеличением числа входящих в систему веществ, однако оно конечно. Более того, структура образа обладает определенной устойчивостью в достаточно широкой области изменения внешних параметров, например давления. В отличие от законов сохранения некоторых свойств и субстанций, которые, как это было показано Эмми Нетер [33], являются следствием топологической инвариантности, здесь сохраняется структура диаграммы – естественно, в определенных пределах. Эти пределы и границы устойчивого существования данной структуры вне зависимости от вызванных внешним воздействием (например, сменой давления) изменений являются предметом изучения теории тангенциальной азеотропии.

В данной области устойчивости можно говорить не о правиле азеотропии, а о законе структурной устойчивости данной двухфазной системы. Как было показано во многих работах, правило структурной устойчивости реализуется и при большем числе фаз, а также в отношении многообразий химического равновесия в системах, в которых протекает химическая реакция.

Как известно, теория обыкновенных дифференциальных уравнений дает целый набор особых точек, число типов которых увеличивается с размерностью пространства, в котором эти точки расположены [34]. Однако термодинамически доказано, что при организации процесса открытого равновесного испарения реализуются только обобщенные узлы и седла, и это весьма облегчает проведение термодинамико-топологического анализа [19].

Дальнейшее исследование самых различных структур в двухфазной системе жидкость–пар связано со взаимным расположением многообразий типа изоплет в системах с определенным набором особых точек. К таким многообразиям относятся прежде всего изотермо-изобарические многообразия, вдоль которых для двух или более веществ реализуется правило Банкрофта [35–37], т.е. равенство давлений чистых веществ:

$$P_i^0 = P_j^0. \qquad (13)$$

Вторым не менее важным многообразием является, как уже было продемонстрировано, многообразие единичных коэффициентов распределения для каждого из компонентов смеси ($K_i = 1$) [16, 17].

Третьим также важным многообразием является многообразие единичных относительных летучестей [11, 12, 38], для которых справедливо:

$$\alpha_{ij} = y_i x_j / (x_i y_j) = 1. \qquad (14)$$

Четвертым типом многообразий концентрационного симплекса являются псевдоидеальные многообразия [37]. Известно, что относительная летучесть при умеренных давлениях определяется выражением:

$$\alpha_{ij} = P_i^0 \gamma_i / \left(P_j^0 \gamma_j\right), \qquad (15)$$

где γ_i, γ_j – коэффициенты активности компонентов i и j. В этом случае неидеальность сосредоточена в жидкой фазе.

В общем случае, когда неидеальны обе фазы, относительная летучесть определяется соотношением [39]:

$$\alpha_{ij} = P_i^0\gamma_i\beta_i/\left(P_j^0\gamma_j\beta_j\right). \quad (16)$$

Относительная летучесть каждой из пар компонентов идеальной многокомпонентной смеси равна

$$\alpha_{ij} = P_i^0/P_j^0. \quad (17)$$

Поэтому в случае равенства единице комплекса $\gamma_i\beta_i/(\gamma_j\beta_j)$ выражение (16) превращается в (17) и в отношении рассматриваемой пары компонентов наблюдается псевдоидеальное многообразие [37].

Наконец, любая структура, содержащая особые точки, имеет на поверхности температур фазового равновесия складки [40, 41].

В общем случае n-компонентной смеси все эти многообразия проходят через точку n-компонентного азеотропа. Через точки граничных азеотропов проходит k многообразий, где компонентность азеотропа $k < n$. Таким образом, указанные многообразия никогда не пересекаются в точках зеотропного состава и образуют своеобразный скелет структуры диаграммы фазового равновесия n-компонентной смеси.

Рассмотрим более подробно свойства каждого из рассматриваемых многообразий. Например, единичное α_{ij}-многообразие тройной азеотропной смеси при экстрактивной ректификации [37] резко ограничивает возможности этого процесса, так как является непереходным для его траекторий. Последнее может быть иногда преодолено при увеличении количества экстрактивного агента, что ведет, в частности, при экстрактивной ректификации к дополнительному расходу энергии на осуществление процесса. Вместе с тем, пересечение нескольких многообразий псевдоидеальности, число которых равно числу пар компонентов n-компонентной смеси, образует псевдоидеальную точку, в которой при определенных условиях появляется внутренний тангенциальный азеотроп. Если смесь тройная, то при дальнейшем изменении давления этот тангенциальный азеотроп распадается на два азеотропа – узлового и седлового типов [42]. Более того, в общем случае псевдоидеальные многообразия не могут сочетаться с азеотропией при одном и том же составе. Так, для трехкомпонентных смесей ни один из тройных азеотропов не может при изменении состава пересечь псевдоидеальную линию. Иными словами линия эволюции состава любого тройного азеотропа не может пересечься с псевдоидеальной линией. Поэтому эволюция азеотропов ограничена определенными областями. Связано это с тем, что условие азеотропии предусматривает равенство единице относительной летучести любой пары компонентов:

$$\alpha_{ij} = P_i^0\gamma_i\beta_i/\left(P_j^0\gamma_j\beta_j\right) = 1. \quad (18)$$

Если комплекс $\gamma_i\beta_i/\gamma_j\beta_j$ равен единице, а $P_i^0/P_j^0 \neq 1$, то условие псевдоидеальности не сочетается с условием азеотропии. Эти условия сочетаются в том случае, когда через ту же точку проходит изотермо-изобара Банкрофта [35], т.е. когда в этой точке $P_i^0 = P_j^0$.

Особый интерес представляют складки на поверхности равновесных температур. Впервые эти многообразия были исследованы в работе [43] на примере трехкомпонентных смесей. В [40, 41] показано, что температурные складки различной кратности, связанные с тем, что одна или несколько производных градиента температуры равны нулю, встречаются в многокомпонентных смесях. Кратность определяет число элементов вектора градиента, равных нулю. Кратность, равная $n-1$, соответствует n-компонентному азеотропу. Характерно, что вдоль складок, что продемонстрировано на примерах смесей с числом компонентов от трех до пяти, термодинамическая компонентность смеси понижается на кратность рассматриваемой складки [40], а уравнения (1) и (3) принимают форму, соответствующую $n - \sigma_T$, где σ_T – кратность складки.

В работе [41] было показано на примере трех- и четырехкомпонентных смесей, что если паровую фазу считать идеальной, то температурная складка и единичное α-многообразие полностью совпадают, т.е. соответствуют одним и тем же составам паровой фазы. Впервые это было отмечено в работе [43]. Для жидкой идеальной фазы такое совпадение не реализуется, более того, как правило эти многообразия не пересекаются.

В идеальных смесях любой компонентности единичные α-многообразия отсутствуют. Вместе с тем в неидеальных зеотропных смесях они уже возможны. Более того, число типов таких многообразий в трехкомпонентных системах равно 33 [44]. Из них натурным экспериментом и моделированием уравнениями локальных составов доказанными считаются 16 типов [45].

Как видно из перечисленных примеров, совокупность особых точек и изоплетных многообразий определяет структуру фазового равновесия любой многокомпонентной смеси и составляет физико-химические основы процесса ректификации в любой его форме. Вместе с тем установить полную структуру и исследовать ее можно на чисто качественном уровне [46]. Поэтому отождествление физико-химических основ процессов разделения только с количественными показателями фазового равновесия является не совсем корректным. В то же время при переходе к инже-

нерным расчетам разделения конкретной многокомпонентной смеси количественная информация о фазовом равновесии является необходимой. Вместе с тем синтез принципиальной технологической схемы может быть осуществлен на основе информации лишь качественного характера [42].

Как следует из приведенных законов и закономерностей, особую роль, осложняющую процесс разделения многокомпонентной смеси, играет наличие азеотропов различной компонентности. Этот факт оставался бы в пределах различных чисто теоретических исследований термодинамического характера, если бы не одно обстоятельство. Дело в том, что азеотропные смеси по своей распространенности в природе вполне сопоставимы с зеотропными. Более того, они довольно часто встречаются в промышленности органического и неорганического синтеза. Это определяет актуальность исследований в области физико-химических основ технологических процессов. Определенную роль в этом случае играет возможность выделить области в концентрационных симплексах, в которых могут появиться и существовать азеотропы.

Известно [47], что в случае моноазеотропии, когда на любом элементе концентрационного симплекса находится не более одной азеотропной точки, в системе не может появиться тройной азеотроп, если отсутствуют бинарные. В то же время доказано, что при наличии бинарных и отсутствии тройных может существовать четырехкомпонентный азеотроп [48].

Картина резко меняется, когда исследуется би- и триазеотропия – пока в бинарных системах, что подтверждено натурным экспериментом, и тройных, что подтверждается расчетными данными с помощью уравнений локальных составов. В этом случае при отсутствии бинарных азеотропов за счет внутренней тангенциальной азеотропии может одновременно появиться два тройных азеотропа [19].

Выделение областей существования тройных азеотропов впервые проведено в работах [49–51]. Эти исследования проведены для смесей с тремя бинарными и одним тройным азеотропом.

В работе [52] определено положение энергетической плоскости в координатах избыточной функции Гиббса при постоянных давлении и температуре (т.е. изобарно-изотермический потенциал Гиббса), избыточной энтальпии и избыточной энтропии, помноженной на температуру. Такое построение соответствует уравнению:

$$\Delta G^E = \Delta H^E - T\Delta S^E. \qquad (19)$$

В случае идеальной смеси $\Delta H^E = 0$, $\Delta S^E = 0$ и $\Delta G^E = 0$, а на энергетической поверхности ей соответствует точка.

С помощью такого построения в зависимости от сочетания знаков избыточных функций смешения было выделено шесть секторов, границами между которыми являются прямые, соответствующие совершенным растворам, атермическим растворам и компенсированным растворам. Совершенные растворы соответствуют случаю $\pm\Delta S^E = 0$, атермические – следуют условию $\pm\Delta H^E = 0$, а компенсированные – имеют $\pm\Delta G^E = 0$. Сгруппированы реальные смеси, относящиеся к шести двухмерным и шести одномерным секторам.

С привлечением функции ΔG^E определены области локализации азеотропов с минимумом и максимумом температуры в бинарных смесях. Установлено, что примыкание подобной области к точке, соответствующей компоненту с более низкой или более высокой температурой определяется не типом азеотропа (с минимумом или максимумом температуры), а механизмом его образования через граничную или внутреннюю тангенциальную азеотропию [53].

В работах [54–56] локализованы области возможного существования тройных азеотропов в трехкомпонентных системах. Для этого использовались псевдоидеальные многообразия, представленные в первом приближении в виде прямых. Во всех случаях проверки на реальных смесях четко локализованы имеющиеся в действительности тройные азеотропы. Исследования проведены как для смесей с одноименными отклонениями от закона Рауля–Дальтона (положительными или отрицательными) в бинарных составляющих [54], так и для случаев, когда часть бинарных смесей имеет положительные отклонения, а другая – отрицательные [55]. В работе [56] исследованы случаи, когда в одной бинарной смеси встречаются как области положительного, так и случаи отрицательного отклонения от закона Рауля–Дальтона.

Таким образом можно или локализовать уже имеющиеся тройные азеотропы, определив вероятность их возможного исчезновения за счет слияния с граничными азеотропами, или определить граничный бинарный азеотроп, который за счет бифуркации даст тройной азеотроп. Вместе с тем подлежат уточнению сами понятия "идеальная смесь" и "неидеальная смесь".

В работе [57] исследованы системы с тройным азеотропом, у которых одна или даже две бинарные составляющие идеальны. Результаты получены математическим моделированием с помощью уравнения локальных составов Вильсона. Существование тройного азеотропа при наличии одного бинарного было предсказано классификацией [15], однако при этом предполагалось, что две другие бинарные составляющие неидеальны. Как видно из полученных результатов, диаграмма класса 3.1.1 может быть реализована и в случае

двух идеальных составляющих. Очевидно, эта работа ждет своего подтверждения натурным экспериментом, после чего можно будет уточнить понятия "идеальная" и "неидеальная" в применении к многокомпонентным смесям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коновалов Д.П.* Об упругости паров растворов. Л.: Изд-во АН СССР, 1928. 66 с.
2. *Карапетянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с.
3. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е.* Термодинамика растворов // М.: Госэнергоиздат, 1956. 272 с.
4. *Сторонкин А.В., Морачевский А.Г.* // Термодинамика и строение растворов. Тр. совещания изд. АН СССР, 1959. 296 с.
5. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Изд-во Ленингр. ун-та, 1967. 447 с.
6. *Петров Д.А.* Тройные системы. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 313 с.
7. *Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Челюскина Т.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 4. С. 467.
8. *Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Челюскина Т.В.* // Там же. 2008. Т. 42. № 1. С. 1.
9. *Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Челюскина Т.В.* // Там же. 2008. Т. 42. № 2. С. 115.
10. *Серафимов Л.А., Фролкова А.В.* // Вестн. МИТХТ. 2008. Т. 3. № 2. С. 45.
11. *Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А.*// Ученые записки МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2003. Вып. 8. С. 13.
12. *Серафимов Л.А., Писаренко Ю.А.* // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 3. С. 261.
13. *Серафимов Л.А.* // Там же. 1987. Т. 21. № 1. С. 74.
14. *Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Челюскина Т.В.* // Вестн. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2007. Т. 2. № 2. С. 73.
15. *Серафимов Л.А.* Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей. Дисс. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ им. Ломоносова, 1968. 373 с.
16. *Серафимов Л.А.* // М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1970. С. 20.
17. *Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I.* // Acta Chim. Acad. Scientiarum Hungaricae. 1973. Т. 75. № 2. С. 193.
18. *Красносельский М.А., Вабрейко П.П.* Геометрические методы нелинейного анализа. М.: Наука, 1973. 511 с.
19. *Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351.
20. *Гиббс Дж.У.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 371 с.
21. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 498 с.
22. *Серафимов Л.А., Разова О.Б., Фролкова А.В., Челюскина Т.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1078.
23. *Серафимов Л.А., Разова О.Б., Фролкова А.В., Челюскина Т.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 4. С. 429.
24. *Федоров П.П., Бучинская И.И., Серафимов Л.А.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1371.
25. *Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Шалунова С.Ю., Шувалов А.С.* // Теорет. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 2. С. 189.
26. *Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Тациевская Г.И.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 2. С. 235.
27. *Писаренко Ю.А.* // Там же. 2008. Т. 82. № 1. С. 5.
28. *Серафимов Л.А.* // Теорет. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 5. С. 508.
29. *Жаров В.Т.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Лен. ун-тет. 1969.
30. *Серафимов Л.А.* // Теорет. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 3. С. 70.
31. *Мантуров О.В. и др.* Толковый словарь математических терминов. М.: Просвещение, 1965. 540 с.
32. *Александров П.С., Маркушевич А.И., Хинчин А.Я.* Энциклопедия элементарной математики. Кн. 4. Геометрия. М.: Физматгиз, 1963. 568 с.
33. *Полак Л.С.* Вариационные принципы механики и их развитие и применение в технике. М.: Физматгиз, 1960. 599 с.
34. *Арнольд В.И.* Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1971. 240 с.
35. *Bancroft W.D.* The Phase Rule // J. physical chemistry. Ithaca, N.Y. 1897.
36. *Делусенко Е.В., Мозжухин А.С.* // Там же. 1997. Т. 31. № 5. С. 491.
37. *Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Бушина Д.И.* // Там же. 2008. Т. 42. № 5. С. 521.
38. *Серафимов Л.А., Гольберг Ю.Е., Кива В.Н., Витман Т.А.* // Научн. тр. Химия. Иваново–Владимир: Ивановский энергетический институт, 1972. С. 166.
39. *Серафимов Л.А., Раева В.М.* // Теорет. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 3. С. 272.
40. *Серафимов Л.А., Бушина Д.И.* // Там же. 2008. Т. 42. № 3. С. 1.
41. *Бушина Д.И., Серафимов Л.А., Степанов В.Н.* // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2008. Т. 3. № 3. С. 46.
42. *Жаров В.Т., Серафимов Л.А.* Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 240 с.
43. *Сторонкин А.В.* Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. Изд. Ленингр. ун-та, 1948. 121 с.
44. *Решетов С.А., Слученков В.Ю., Рыжова В.С., Жванецкий И.Б.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2498.

45. *Решетов С.А., Кравченко С.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 4. С. 476.

46. *Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Фролкова А.К.* // Интенсификация технологий: материалы, технология, оборудование. 2009. № 7. С. 9.

47. *Гуриков Ю.В.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 9. С. 1980.

48. *Жаров В.Т.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Изд. ЛГУ. 1971. С. 70.

49. *Сусарев М.П., Кудрявцева Л.С., Матушкевич Э.А.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 11. С. 2672.

50. *Сусарев М.П., Кудрявцева Л.С.* // Там же. 1964. Т. 38. № 1. С. 47.

51. *Сусарев М.П., Кудрявцева Л.С., Эйзен О.Г.* Тройные азеотропные системы. Таллин: Валгус, 1973. 144 с.

52. *Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М.* // Теорет. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 611.

53. *Серафимов Л.А., Раева В.М.* // Там же. 2003. Т. 37. № 3. С. 272.

54. *Раева В.М., Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 5. С. 1343.

55. *Раева В.М., Серафимов Л.А., Фролкова А.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 1. С. 42.

56. *Раева В.М., Фролкова А.В., Серафимов Л.А.* // Там же. 2009. Т. 43. № 5. С. 1.

57. *Серафимов Л.А., Писаренко Ю.А., Усольцева О.О.* // Там же. 2009. Т. 43. № 4. С. 429.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1817–1825

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.783+548.0

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ОТ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2010 г. Е. М. Аверьянов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск
E-mail: aver@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 04.12.2009 г.

С использованием дисперсионных зависимостей показателей преломления в видимой области получены экспериментальные значения компонент L_j тензора Лорентца и средней поляризуемости молекул $\overline{\gamma}$ для пяти нематических жидких кристаллов, принадлежащих двум гомологическим рядам. Выяснена зависимость компонент L_j от номера гомолога, температуры мезофазы, величины двулучепреломления, ориентационной упорядоченности молекул в нематической фазе и при фазовом переходе нематик–смектик А. Подтвержден эффект изотропизации тензоров Лорентца и локального поля при снижении двулучепреломления и анизотропии $\Delta\gamma$ молекулярной поляризуемости. Установлена квадратичная зависимость $\overline{\gamma}(S)$ от параметра ориентационного порядка S молекул в нематической фазе, инвариантная относительно перехода нематик–смектик А. В рамках молекулярно-статистической теории дано объяснение зависимостей $\overline{\gamma}(S)$ и $\Delta\gamma(S)$ как следствий корреляции между ориентационной и конформационными степенями свободы молекул. Эти конформационные степени свободы связаны с внутренним вращением молекулярных фрагментов, влияющим на электронное сопряжение фрагментов и силы осцилляторов молекулярных переходов.

Жидкие кристаллы (ЖК) с дальним ориентационным и ближним или квазидальним позиционным порядком молекул являются общей моделью статистически-упорядоченных природных и искусственных анизотропных молекулярных ансамблей. Самоорганизация молекул в такой ансамбль сопровождается структурными изменениями ближнего и дальнего порядков, а также отвечающих им межмолекулярных взаимодействий. Это вызывает изменение тензора эффективной молекулярной поляризуемости $\boldsymbol{\gamma}$ и отражает изменение поляризации, электронной структуры и конформации молекул в среде [1]. Наличие дальнего ориентационного порядка молекул в ЖК и особенности локальной анизотропии ЖК на мезоскопических масштабах налагают ограничения снизу на среднее значение $\overline{\gamma}$ [2], что означает зависимость γ от фазового состояния ЖК и температуры. Экспериментальное и теоретическое исследование зависимости γ от характера и степени структурной упорядоченности молекул в ЖК способствует выяснению влияния самоорганизации молекул на их физико-химические и функциональные свойства, установлению корреляции между внутримолекулярными и ориентационными степенями свободы, пониманию молекулярной природы мезоморфизма.

Для определения компонент γ_j тензора $\boldsymbol{\gamma}$, усредненных по ориентациям молекул в системе осей эллипсоида рефракции ЖК, необходимо учитывать отличие локального поля $\mathbf{E}^{\mathrm{loc}}(\omega)$ световой волны, поляризующего молекулу, от макроскопического поля $\mathbf{E}(\omega)$ световой волны в среде [1]. Амплитуды этих полей связаны выражением $E_j^{\mathrm{loc}} = f_j E_j$. Компоненты $f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1)$ тензора локального поля, диагонального в этой системе координат, связаны с компонентами L_j и ε_j диагональных тензоров Лорентца ($\mathrm{Sp}L = 1$) и диэлектрической проницаемости. Проблема состоит в определении величин L_j из экспериментальных данных. Известные методы решения этой задачи с использованием спектроскопии поляризованного поглощения света [1] ограничены априорным предположением о независимости силы осциллятора используемого молекулярного (электронного или колебательного) перехода от фазового состояния ЖК.

Недавно предложен и подтвержден новый высокоточный метод определения компонент L_j в одноосных молекулярных средах по экспериментальным зависимостям показателей преломления n_j от длины световой волны λ в видимой области [3]. Этот метод, свободный от априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных параметрах, использовался для определения значений L_j в нематических ЖК различных химических классов [3], в квазинематическом слое холестерических ЖК [4–6], а также в квазидвумерных объектах от биомембран до тонких пленок сопряженных полимеров [7]. Метод [3] дает взаимосогласо-

ванные значения $L_j(T)$ и $\overline{\gamma}(T, \lambda)$, хотя ранее обсуждались только свойства тензоров $L(T)$ и $f(T, \lambda)$ [3–7].

Цель настоящей работы – исследование зависимостей $L_j(T)$ и $\overline{\gamma}(T)$ в нематической фазе и при фазовом переходе нематик – смектик А (N–SmA) для двух гомологических рядов ЖК, а также зависимостей L_j от номера гомолога, температуры мезофазы, величины двулучепреломления, ориентационной упорядоченности молекул в нематической и смектической фазах; проанализирована экспериментальная зависимость $\overline{\gamma}(S)$ от параметра ориентационного порядка S молекул в нематической фазе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТ L_j И ИХ СВОЙСТВА

Рассмотрим одноосный ЖК с N одноосными молекулами в единице объема. Тензор $\boldsymbol{\gamma}$ с продольной (γ_l) и поперечной (γ_t) компонентами характеризуется параметрами $\overline{\gamma} = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3$, $\Delta\gamma = \gamma_l - \gamma_t$. В системе координат директора $\mathbf{n}$, параллельного оптической оси ЖК, в видимой области прозрачности имеем $\varepsilon_j = n_j^2$, n_j – показатели преломления ЖК для световых волн, поляризованных вдоль ($j = \|$) и нормально $\mathbf{n}$ ($j = \perp$). Компоненты ε_j и γ_j связаны выражением $\varepsilon_j = 1 + 4\pi N f_j \gamma_j$ [1]. Введем параметры $\overline{\varepsilon} = (\varepsilon_\| + 2\varepsilon_\perp)/3$, $Q = (\varepsilon_\| - \varepsilon_\perp)/(\overline{\varepsilon} - 1)$ и величины

$$r_0 = 1 - \frac{2Q^2(\overline{\varepsilon} - 1)}{3(3+Q)(\overline{\varepsilon} + 2)}, \quad b = \frac{3(\overline{\varepsilon} - 1)}{4\pi N \overline{\gamma}(\overline{\varepsilon} + 2)} - r_0,$$
$$b_1 = \frac{2r_0 Q^2}{(3-Q)(3+2Q)}, \quad b_2 = b_1[(6+Q)/Q]^2. \qquad (1)$$

В силу равенства $\mathrm{Sp}L = 1$ достаточно определить $L_\perp$. Наличию дальнего ориентационного порядка молекул в ЖК отвечает связь [2]

$$L_\perp = L_{\perp k} - \frac{(\overline{\varepsilon} + 2)}{12(\overline{\varepsilon} - 1)}\left[(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2}\right], \qquad (2)$$

где $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$. Функция $b(\lambda, T)$ зависит от неизвестной величины $\overline{\gamma}(\lambda, T)$, а знаки b и $\Delta f = f_\| - f_\perp$ совпадают [2]. Априорные предположения о величине Δf или виде и свойствах функции $\overline{\gamma}(\lambda, T)$ эквивалентны заданию зависимости $L_\perp(T)$. Изотропное приближение $\Delta f = b = 0$ отвечает равенству $L_\perp = L_{\perp k}$. Условие $\overline{\gamma}_i = \overline{\gamma} = \mathrm{const}$ [8, 9] неизменности $\overline{\gamma}$ в изотропной фазе и ЖК приводит для разных объектов к соотношениям $L_\perp < L_{\perp k}$ и $\Delta f > 0$, противоречащим эксперименту [1–7]; немонотонному изменению $L_\perp(T)$ [10–12], комплексным значениям $L_\perp$, зависимости $L_\perp(\lambda)$ и другим нефизическим следствиям [1, 2]. Все это требует исключения априорных предположений о функции $\overline{\gamma}(\lambda, T)$.

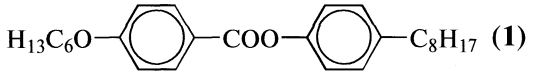
Для определения неизвестных $L_\perp(T)$ и $b(\lambda, T)$ при заданной температуре ЖК необходимо функцию $b(\lambda, T)$ аппроксимировать функцией известного вида с неизвестными параметрами $a_0(T) - a_m(T)$. Совокупность $m + 2 = p$ неизвестных величин ($L_\perp^{(m)}$, $a_0 - a_m$) при каждой температуре ЖК находится из системы p уравнений (2), каждое из которых отвечает одному из значений λ_i ($i = 1 - p$). Для выбора аппроксимации $b(\lambda, T)$ можно выяснить поведение функции $b(\lambda)$, полученной из (2) при заданной температуре ЖК и фиксированном значении $L_\perp(T)$, известном из независимых экспериментов. Для ЖК с известными из спектральных измерений значениями $L_\perp(T)$ [1] функция $b(\lambda)$ во всей видимой области монотонна, меняется слабо и хорошо аппроксимируется полиномом низкой степени $m \le 2$ [3]:

$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \ldots + a_m(T)\lambda^m. \qquad (3)$$

С учетом этого определение компоненты $L_\perp(T)$ при заданной температуре ЖК сводится к следующему. При известных величинах $n_j(\lambda, T)$ для дискретного набора значений λ_i ($i = 1 - p$), лежащих в видимой области, в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ используется аппроксимация (3). Параметры ($L_\perp^{(m)}$, $a_0 - a_m$) находятся, как указано выше. Степень $m = p - 2$ полинома (3) и максимального приближения для $L_\perp^{(m)}$ определяется числом p значений λ_i. Более высокое приближение в (3) предполагает более высокую точность значений $n_j(\lambda, T)$, иначе система уравнений для неизвестных ($L_\perp^{(m)}$, $a_0 - a_m$) может не иметь физических решений или приводить к нерегулярной зависимости $L_\perp^{(m)}(T)$. При достаточной точности значений $n_j(\lambda, T)$ в широком интервале изменения λ величины $L_\perp^{(m)}$ совпадают со значениями $\langle L_\perp^{(m-1)} \rangle$, усредненными по величинам $L_\perp^{(m-1)}$, отвечающим сочетаниям $(p - 1)$ значений λ_i из набора $\lambda_1 - \lambda_p$ [3–7]. Для нематических ЖК различных химических классов с параметрами $L_\perp(T)$, известными из спектральных измерений [1], значения $L_\perp^{(m)} = \langle L_\perp^{(m-1)} \rangle$ совпадают с $L_\perp$, но гораздо более точные [3].

В настоящей работе исследовались следующие ЖК [13]:

4-*n*-октилфениловый эфир 4'-*n*-гексилоксибензойной кислоты



(1)

(Cr 41.5 N 64 I),

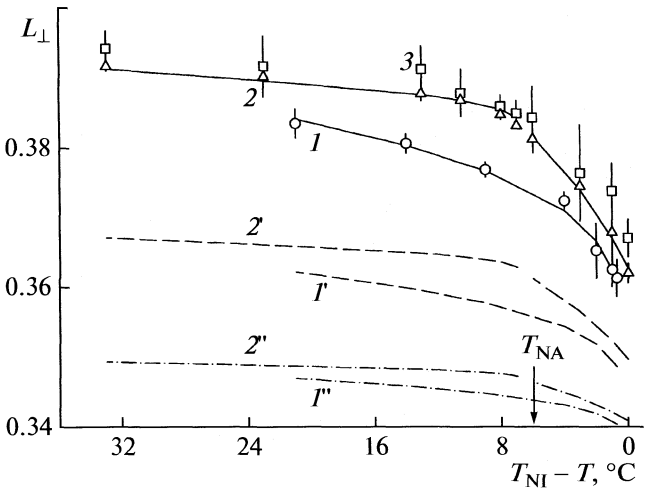


Рис. 1. Температурные зависимости величин $\langle L_\perp^{(0)} \rangle$ (*1*, *2*), $\langle L_\perp^{(1)} \rangle$ (*3*), $L_{\perp k}$ (*1'*, *2'*) и $L_\perp^{(H)}$ (*1''*, *2''*) в мезофазе ЖК **1** (*1* – *1''*) и **2** (*2* – *2''*, *3*). Температура T_{NA} перехода N–SmA для ЖК **2** указана стрелкой. Сплошные линии – зависимости (6) при $L_\perp = \langle L_\perp^{(0)} \rangle$, значения $L_{\perp k}$ и $L_\perp^{(H)}$ соответствуют $\lambda = 0.5893$ мкм.

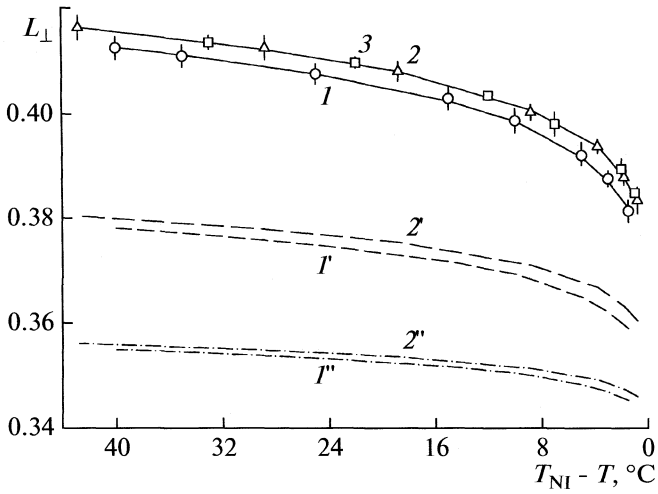
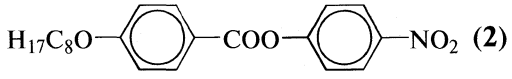


Рис. 2. Температурные зависимости величин $\langle L_\perp^{(0)} \rangle$ (*1* – *3*), $L_{\perp k}$ (*1'*, *2'*) и $L_\perp^{(H)}$ (*1'*, *2''*) в нематической фазе ЖК **3** (*1* – *1''*), **4** (*2* – *2''*) и **5** (*3*). Сплошные линии – зависимости (6) при $L_\perp = \langle L_\perp^{(0)} \rangle$, значения $L_{\perp k}$ и $L_\perp^{(H)}$ соответствуют $\lambda = 0.5893$ мкм.

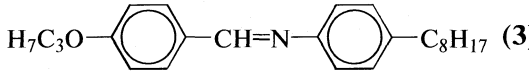
4-нитрофениловый эфир 4'-*н*-октилоксибензойной кислоты



(2)

(Cr 49 SmA 62 N 68 I),

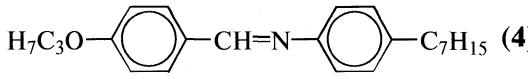
4-[4'-*н*-пропилоксибензальамино]-*н*-октилбензол



(3)

(Cr 38 N 65 I),

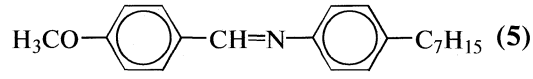
4-[4'-*н*-пропилоксибензальамино]-*н*-гептилбензол



(4)

(Cr 28.5 N 68.8 I),

4-[4'-*н*-метоксибензальамино]-*н*-гептилбензол



(5)

(Cr 33 N 62 I).

В скобках указаны температуры (°C) переходов кристалл–смектик A–нематик–изотропная жидкость (Cr–SmA–N–I). С учетом сильного переохлаждения нематической (смектической) фазы для ЖК **1**, **3**–**5** (**2**) эти объекты позволяют исследовать зависимость $L_\perp(\Delta T)$ в широком интервале значений $\Delta T = T_{NI} - T$, T_{NI} – температура перехода N–I. Наличие перехода N–SmA для ЖК **2** дает возможность выяснить влияние одномерного позиционного упорядочения молекул при этом переходе на $L_\perp$. Ароматические остовы молекул **1**, **2** (**3**–**5**) характеризуются отсутствием (наличием) π-сопряжения фенильных колец и меньшими (большими) значениями двулучепреломления $\Delta n = n_\parallel - n_\perp$ [13] и анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma$ [14], а также разной длиной терминальных цепей. Это позволяет установить корреляцию $L_\perp$ с Δn, электронной структурой молекул и анизотропией их формы.

Значения $n_j(\lambda, T)$ для ЖК **1**–**5** измерены на рефрактометре и табулированы в работе [13] при $\lambda_1 = 0.5086$, $\lambda_2 = 0.5461$, $\lambda_3 = 0.5893$ и $\lambda_4 = 0.6438$ мкм. Из-за относительно невысокой точности значений $n_j(\lambda, T) \pm 0.002$ и узкого интервала $\lambda_1 - \lambda_4$ для исследованных ЖК зависимости $L_\perp^{(2)}(\Delta T)$ нерегулярны, а при отдельных температурах физические решения для $L_\perp^{(2)}$ отсутствуют. Зависимости $\langle L_\perp^{(1)}(\Delta T) \rangle$ характеризуются более регулярным поведением, однако в нематической фазе стандартное отклонение значений $L_\perp^{(1)}(T)$ также существенно, что видно из рис. 1. В большей степени это характерно для ЖК **2** с узким интервалом нематической фазы. Минимальное стандартное отклонение имеют значения $L_\perp^{(0)}(\Delta T)$ относительно средних $\langle L_\perp^{(0)}(\Delta T) \rangle$, приведен-ных на рис. 1, 2. Для ЖК **1**, **3**–**5** значения $\langle L_\perp^{(1)}(\Delta T) \rangle$ выше средних $\langle L_\perp^{(0)}(\Delta T) \rangle$ на 0.002–0.007 и согласуются с ними в пределах ошибки определения $L_\perp^{(0,1)}$, как видно из рис. 1 для смектической фазы ЖК **2**. Значения $\langle L_\perp^{(0)}(\Delta T) \rangle$ для ЖК **2** согласуются с зависимостью

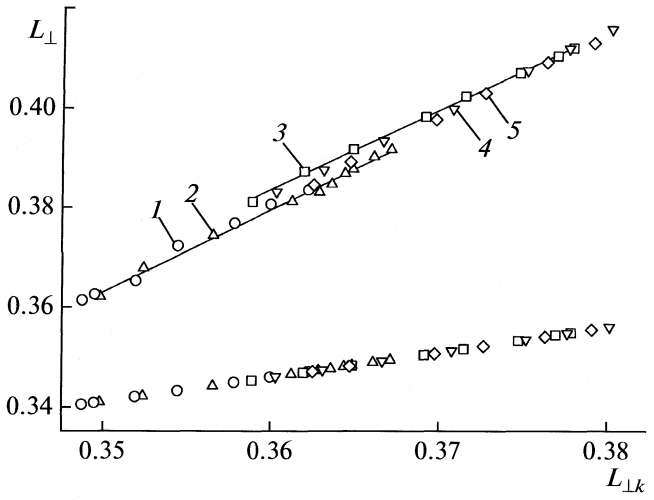


Рис. 3. Корреляция величин $L_\perp = \langle L_\perp^{(0)} \rangle$ (вверху) и $L_\perp = L_\perp^{(H)}$ (внизу) со значениями $L_{\perp k}$ при $\lambda = 0.5893$ мкм в мезофазе ЖК **1** (*1*), **2** (*2*), **3** (*3*), **4** (*4*), **5** (*5*). Прямые линии – зависимости (6) для ЖК **2** (*2*) и **3** (*3*) с коэффициентами табл. 1.

$L_\perp(\Delta T)$, рассчитанной для этого ЖК в работе [15] из модельных представлений и использованной при определении параметра порядка S молекул из данных поляризационной ИК-спектроскопии.

Как видно из рис. 1 и 2, для ЖК **1**–**5** в видимой области выполняются соотношения $L_\perp > L_{\perp k}$, $\Delta f = (L_{\perp k} - L_\perp)(\bar{\varepsilon} - 1)(3 + Q) < 0$ и $b < 0$, из которых с учетом $r_0 < 1$ следуют ограничения

$$\bar{\gamma} > \bar{\gamma}_0 = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi r_0 N(\bar{\varepsilon} + 2)} > \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\varepsilon} + 2)}, \qquad (4)$$

где $\bar{\gamma}_0 = \bar{\gamma}(\Delta f = 0)$. Эти неравенства показывают некорректность формулы

$$\bar{\gamma}_H = 3(\bar{\varepsilon} - 1)/4\pi N(\bar{\varepsilon} + 2), \qquad (5)$$

произвольно введенной в работе [16] для молекулярных кристаллов и широко используемой в оптике ЖК [17–27]. Она эквивалента значениям $b = 1 - r_0 = b_H > 0$, $\Delta f(b_H) = \Delta f_H > 0$. На рис. 1, 2 приведены следующие из (2) величины $L_\perp(b_H) = L_\perp^{(H)} < L_{\perp k}$, которые в видимой и ИК-областях противоречат эксперименту [1–7]. Произвольное введение изотропного тензора $f_V = (\bar{\varepsilon} + 2)/3$ [28, 29] с целью "обоснования" формулы (5) для молекулярных кристаллов и последующее широкое использование f_V для ЖК [10, 12, 17, 18, 22–24, 26–29] также некорректны, поскольку эквивалентны заданию компонент $L_j(\lambda) = (\bar{\varepsilon} - 1)/[3(\varepsilon_j - 1)]$ с $\mathrm{Sp}L > 1$ и приводят к другим нефизическим следствиям из оптических и спектральных измерений [1].

Обсудим зависимость $L_\perp$ от молекулярных свойств. Переход от **1** к **2** с заменой длинной цепи C_8H_{17} со слабыми электронодонорными свойствами по отношению к фенильному кольцу на короткий и сильный электроноакцепторный заместитель NO_2, связанный полярным сопряжением с электронодонорным фенильным кольцом, приводит к росту $\Delta\gamma$ [14] и $\Delta n(\Delta T, \lambda)$ при фиксированных ΔT и λ [13]. Это сопровождается ростом $L_\perp$ при фиксированном ΔT. Для гомологов **3**–**5** значения $L_\perp(\Delta T)$ очень слабо зависят от длины концевых цепей. Для ЖК **1**–**5** более коротким молекулам соответствуют более высокие значения $L_\perp(\Delta T)$, которые зависят от электронной структуры концевых заместителей сильнее, чем от анизотропии формы этих заместителей и всей молекулы. Переход от ЖК **1**, **2** к **3**–**5** с ростом $\Delta n(\Delta T, \lambda)$ [13] приводит к росту $L_\perp(\Delta T)$ от 0.36–0.385 до 0.38–0.415. Как видно из рис. 1 и 2, общим для ЖК **1**, **2** и **3**–**5** является то, что соотношение величин $L_\perp(\Delta T)$ аналогично соотношению величин $L_{\perp k}(\Delta T, \lambda)$ при $\lambda = \lambda_3$. Это согласуется с промежуточными значениями $L_\perp = 0.37$–0.395 и $L_{\perp k}(\Delta T, \lambda_3)$ для нематика цианфенилового эфира гексилоксибензойной кислоты (СРЕбОВА) [3], изоморфного ЖК **2**. Таким образом, для ЖК **1**–**5** при фиксированных ΔT, λ имеет место зависимость $L_\perp(\Delta\gamma)$ и изотропизация тензора L при одновременном снижении $\Delta\gamma$ и Δn, как и для исследованных ранее нематиков [1], холестериков [4–6], смектиков A, B и других одноосных молекулярных сред [7].

Рассмотрим зависимость $L_\perp$ от температуры и фазового состояния ЖК. Из рис. 3 видно, что температурные зависимости $L_\perp(\Delta T)$ и $L_{\perp k}(\Delta T, \lambda)$ при фиксированном λ связаны выражением

$$L_\perp(\Delta T) = A(\lambda) L_{\perp k}(\Delta T, \lambda) + B(\lambda). \qquad (6)$$

Для ЖК **2** быстрый рост $L_\perp(\Delta T)$ в узком интервале нематической фазы сменяется слабым ростом в широком интервале смектической фазы. Для обеих фаз точки $L_\perp(\Delta T)$ лежат на одной прямой (6), которая инвариантна относительно перехода N–SmA, что характерно и для перехода холестерик – смектик A [4, 6]. Коэффициенты формулы (6), приведенные в табл. 1, чувствительны к химической структуре молекул, но близки для ЖК **1**–**5** с существенно разными интервалами нематической фазы и значениями $L_\perp(\Delta T)$. Для ЖК **2** коэффициент A близок к значению $A(\lambda_3) = 1.685$ для ЖК СРЕбОВА [3]. Коэффициенты (6) с высокой точностью связаны выражением $B = (1 - A)/3$, что означает справедливость соотношения

$$A = (L_\perp - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3) \approx \mathrm{const}, \qquad (7)$$

ожидаемого для зависимости $L_\perp(\Delta T)$ в нематических ЖК [1]. С учетом малости $Q \ll 3$ выполняется пропорциональность $(L_{\perp k} - 1/3) \propto Q$. С другой стороны, в линейном по S приближении справедлива связь $Q \propto S$ [2]. Инвариантность соотношения (6) относительно перехода N–SmA означает, что изменение $\delta L_\perp$ при этом переходе и в смектической фазе обусловлено изменением δS пара-

Таблица 1. Коэффициенты зависимости (6) и коэффициенты корреляции R для указанных ЖК при $\lambda = 0.5893$ мкм

ЖК	$L_\perp = \langle L_\perp^{(0)} \rangle$				$L_\perp = L_\perp^{(H)}$			
	A	$-B$	$-(1-A)/3$	R	A	B	$(1-A)/3$	R
1	1.6975	0.2307	0.2325	0.9902	0.4859	0.1710	0.1714	0.99998
2	1.6463	0.2131	0.2154	0.9953	0.4890	0.1699	0.1703	0.99997
3	1.6047	0.1941	0.2016	0.9989	0.5031	0.1647	0.1656	0.99995
4	1.6669	0.2177	0.2223	0.9996	0.5052	0.1640	0.1649	0.99996
5	1.7334	0.2433	0.2445	0.9984	0.5045	0.1642	0.1652	0.99997

метра ориентационного порядка молекул за счет их одномерного трансляционного упорядочения в смектической фазе [30]. Как видно из рис. 3 и табл. 1, температурное поведение $L_\perp^{(H)}(\Delta T)$ также подчиняется формуле (6) с высокой точностью, однако зависимость коэффициента $A_H < 1$ от химической структуры молекул очень слабая, и для всех ЖК графики $L_\perp^{(H)}(L_{\perp k})$ лежат на одной прямой.

С использованием отношения $A(\Delta T)$ анизотропию Δf удобно представить в виде

$$\Delta f = Q(\bar{\varepsilon} - 1)(1 - A)/3. \quad (8)$$

При выполнении (7) отсюда следует пропорциональность $\Delta f(\Delta T) \propto \Delta\varepsilon(\Delta T)$. При фиксированных λ, ΔT и сильном снижении величин $\Delta\gamma$ и $\Delta n \propto Q$ по сравнению с малым изменением A (см. табл. 1 и [1–7]) в результате изменения химической и электронной структуры молекул из (8) следует корреляция между изменениями Δn и Δf, а также одновременная изотропизация тензоров L и f. Для анализа зависимости $\Delta f(\lambda)$ при заданных ΔT, $L_\perp$ запишем формулу (8) следующим образом:

$$\Delta f = (Q - Q_0)(\bar{\varepsilon} - 1)(2 - 3L_\perp)/3. \quad (9)$$

Здесь $Q_0 = 3(3L_\perp - 1)/(2 - 3L_\perp)$. В видимой области при $Q(\lambda) < Q_0$ с уменьшением λ и ростом $Q(\lambda)$ за счет нормальной дисперсии компонент $\varepsilon_j(\lambda)$ величина $\Delta f(\lambda) < 0$ монотонно уменьшается и меняет знак на положительный при значении $\lambda = \lambda_0$, отвечающем условию $Q(\lambda_0) = Q_0$. Точка λ_0 спектральной изотропизации тензора f лежит в УФ-области на краю длинноволновой полосы поглощения ЖК, которая обычно связана с электронным переходом, поляризованным вдоль длинной молекулярной оси [3]. Среднее значение $\bar{f} = (f_\parallel + 2f_\perp)/3$ приводится к виду

$$\bar{f} = (\bar{\varepsilon} + 2)[1 - A(1 - r_0)]/3. \quad (10)$$

Для ЖК $A > 0$ и $\bar{f} < (\bar{\varepsilon} + 2)/3 = f_V$ независимо от знака Δf, что показывает некорректность тензора f_V [10, 12, 17, 18, 22–24, 26–29] во всей области прозрачности ЖК включая $\lambda = \lambda_0$. С учетом (10), при $\Delta f < 0$ и $A > 1$ из соотношения $\bar{\varepsilon} - 1 = 4\pi N(\bar{\gamma}\bar{f} + 2S\Delta\gamma\Delta f/9)$ [1] следует более сильное, чем (4), ограничение на $\bar{\gamma}$:

$$\bar{\gamma} > \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\varepsilon} + 2)[1 - A(1 - r_0)]} > \bar{\gamma}_0. \quad (11)$$

Эти неравенства переходят в равенства при $A = 1$ и $\Delta f = 0$.

ЗАВИСИМОСТИ $\bar{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ ДЛЯ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Для определения корректных зависимостей $\bar{\gamma}(\Delta T)$, $\Delta\gamma(\Delta T)$ из данных рефрактометрии необходимы экспериментальные зависимости $L_\perp(\Delta T)$, $\Delta f(\Delta T)$. Из (1), (5) следует выражение

$$\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_H(b + r_0)^{-1}. \quad (12)$$

С учетом $Q \ll 3$, $(1 - r_0) \ll 1$ изотропному приближению $\Delta f = b = 0$ отвечает связь

$$\bar{\gamma}_0 \approx \bar{\gamma}_H\left[1 + \frac{2Q^2(\bar{\varepsilon} - 1)}{3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)}\right]. \quad (13)$$

Температурное изменение $\bar{\gamma}_0$ близко к линейной зависимости от Q^2. Тензору f_V соответствует равенство $\bar{\gamma}_V = \bar{\gamma}_H \approx \text{const}$ вследствие известного эмпирического соотношения

$$\frac{\bar{\varepsilon} - 1}{N(\bar{\varepsilon} + 2)} \approx \text{const}, \quad (14)$$

которое выполняется с высокой точностью при изменении температуры и фазового состояния одноосных ЖК [1, 17–25, 29]. При переходах I–N–SmA для ЖК **2** соотношение (14) при $\lambda = 0.5893$ мкм было подтверждено ранее [15]. С учетом (14) при отсутствии данных по плотности $\rho \propto N$ для исследуемых ЖК вместо $\bar{\gamma}(\Delta T)$ можно использовать нормированное значение

$$\kappa = \bar{\gamma}/\bar{\gamma}_H = (b + r_0)^{-1}. \quad (15)$$

Изменение $\kappa(\Delta T)$ в ЖК связано с ориентационной упорядоченностью молекул и ее проявлением в анизотропии $\Delta\varepsilon$, которая является макроскопическим параметром нематического порядка [30] и в первом приближении пропорциональна микроскопическому параметру ориентационного порядка молекул S [1]. С другой стороны,

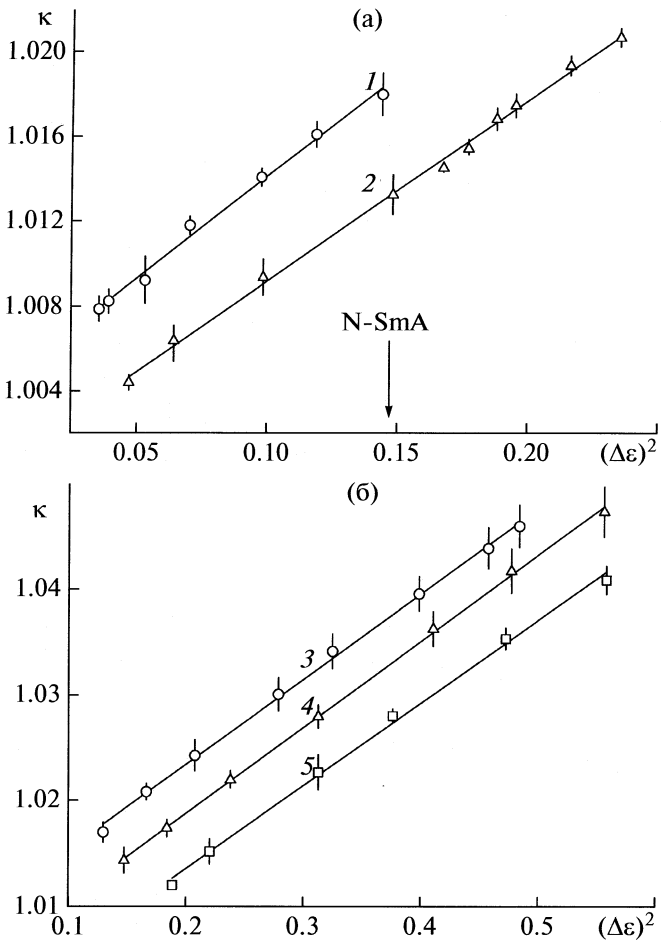


Рис. 4. Зависимость величин $\kappa = \overline{\gamma}/\overline{\gamma}_H$ от $(\Delta\varepsilon)^2$ при $\lambda = 0.5893$ мкм в мезофазе ЖК **1** (*1*), **2** (*2*), **3** (*3*), **4** (*4*), **5** (*5*). Прямые линии – зависимости (16) с коэффициентами табл. 2. Графики *1*, *3* (*5*) смещены вверх (вниз) на 0.004.

при $\lambda = \lambda_0$ и $\Delta f(\lambda_0) = b(\lambda_0) = 0$ зависимость $\kappa(\Delta T)$ должна совпадать с (13). С учетом этого в отсутствие абсолютных значений S для исследованных ЖК изменение $\kappa(\Delta T)$ естественно рассматривать как функцию $\kappa(\Delta\varepsilon)$ и аппроксимировать ее в низшем порядке по $\Delta\varepsilon$ выражением

$$\kappa(\Delta\varepsilon) = \kappa_0 + \kappa_2(\Delta\varepsilon)^2. \qquad (16)$$

Для ЖК **1**–**5** рассчитанные по формуле (15) значения κ представлены на рис. 4 как функции от $(\Delta\varepsilon)^2$ при $\lambda = 0.5893$ мкм. Точки на графиках отвечают значениям $\langle b(\Delta T)\rangle$, полученным из уравнения (2) при $L_\perp(\Delta T) = \langle L_\perp^{(0)}(\Delta T)\rangle$. Значения $\langle b(\Delta T)\rangle$ совпадают с усредненными по совокупности величин $b(\Delta T) = a_0(\Delta T)$, определяемых вместе с параметрами $L_\perp^{(0)}(\Delta T)$ для каждой пары значений $\lambda_{i,j}$ из набора $\lambda_1 - \lambda_p$. Стандартные отклонения значений $b(\Delta T)$ на рис. 4 отвечают таковым для величин $L_\perp^{(0)}(\Delta T)$ на рис. 1, 2. Для ЖК **1**, **2** и **3**–**5** максимальное отличие $\overline{\gamma}$ от $\overline{\gamma}_H$ не превышает соответственно 2 и 5%. Точность определения κ достаточна для исследования тонких особенностей изменения $\kappa(\Delta T)$. Как видно из рис. 4, для всех ЖК зависимости $\kappa(\Delta\varepsilon)$ хорошо аппроксимируются формулой (16) с приведенными в табл. 2 коэффициентами. Значение κ_0 зависит от величины $\overline{\gamma}(0)$, получаемой экстраполяцией зависимости $\overline{\gamma}$ от $(\Delta\varepsilon)^2$ к значению $\Delta\varepsilon = 0$. Для фазового перехода N–I первого рода величина $\overline{\gamma}(0)$ несколько отличается от $\overline{\gamma}_i$ из-за ограниченного интервала изменения $\Delta\varepsilon \geq \Delta\varepsilon(T_{NI})$, а также слабого различия ближнего порядка молекул в изотропной фазе и ЖК. Значения κ_0 тем ближе к единице, чем ниже значения $\Delta\varepsilon(\kappa)$ и выше точность аппроксимации (16) (экстраполяции к $\Delta\varepsilon = 0$). Для ЖК **2** зависимость (16) инвариантна относительно перехода N–SmA, что показывает определяющее влияние ориентационного порядка молекул в смектической фазе на $\overline{\gamma}$.

Таблица 2. Коэффициенты зависимости (16) и коэффициенты корреляции R для указанных ЖК при $\lambda = 0.5893$ мкм

ЖК	κ_0	κ_2	R
1	1.0006	0.0962	0.9935
2	1.0007	0.0857	0.9976
3	1.0034	0.0806	0.9982
4	1.0025	0.0814	0.9995
5	1.0019	0.0783	0.9972

Связь $\Delta\gamma$ с анизотропией Δf дается выражением [1, 2]

$$\Delta\gamma = \overline{\gamma}Q(1 + \sigma)/S, \qquad (17)$$

где поправка σ на анизотропию Δf имеет вид

$$\sigma = -\frac{\Delta f(9 - Q^2)(3 + 2Q)}{Q[3(3 + Q)(\overline{\varepsilon} + 2)r_0 + \Delta f(3 - Q)(3 + 2Q)]}. \qquad (18)$$

Знаки σ и Δf противоположны, и для всех одноосных сред с известными экспериментальными значениями $L_\perp$ [1–7] выполняется $\sigma > 0$ в видимой и ИК-областях. Сравнение (8) и (18) показывает, что вследствие $Q \ll 3$ для ЖК изменение $\sigma(\Delta T)$ в мезофазе слабое. Для ЖК **1** (**4**) при $\lambda = 0.5893$ мкм интервалу нематической фазы ΔT = 0.7–21°C (0.8–42.8°C) соответствует интервал изменения σ = 0.263–0.251 (0.305–0.302). Для определения зависимости $\Delta\gamma(\Delta T)$ по (17) необходимы абсолютные значения $S(\Delta T)$. Однако для выяснения характера зависимости $\Delta\gamma(\Delta\varepsilon)$ достаточно формулы (16). Поскольку степенные функции $\Delta\varepsilon(S)$ и $Q(S)$ начинаются с линейных по S слагаемых [1],

то при слабом изменении $\sigma(\Delta T)$ в низшем порядке по $\Delta\varepsilon$ зависимость $\Delta\gamma(\Delta\varepsilon) = \kappa\overline{\gamma}_H Q(1+\sigma)/S$ аналогична (16). То же справедливо для зависимости $\Delta\gamma_0(\Delta\varepsilon) = \overline{\gamma}_H Q/(Sr_0)$ в изотропном приближении $\Delta f = b = \sigma = 0$.

Использование изотропного тензора f_V и приближения $\Delta\gamma_V/\overline{\gamma}_V = \text{const}$ [10, 12, 24, 26, 27] эквивалентно соотношениям $Q/S = \text{const}$ и $\Delta\gamma_V \propto \overline{\gamma}_V = \overline{\gamma}_H \approx \text{const}$. Величине $\overline{\gamma}_H$ (5) в формуле (17) отвечают значения $\Delta\gamma_H$,

$$\sigma_H = \frac{6\sqrt{3}}{[27Q^2 + 4(\overline{\varepsilon}+2)(3-Q)(3+2Q)]^{1/2} - \sqrt{3}Q} - 1. \quad (19)$$

Эта формула получается подстановкой выражения $\Delta f_H = \Delta f(L_\perp^{(H)})$ в (18). В силу малости $Q \ll 3$ зависимость $\sigma_H(Q) < 0$ в мезофазе слабая. Для ЖК **1** (**4**) при $\lambda = 0.5893$ мкм в интервале нематической фазы $\Delta T = 0.7$–21°C (0.8–42.8°C) величина σ_H изменяется от -0.167 (-0.184) до -0.172 (-0.190). Приближение $\Delta\gamma_H/\overline{\gamma}_H = \text{const}$ [24, 26, 27] эквивалентно соотношениям $S/Q = (1 + \sigma_H) \approx \text{const}$ и $\Delta\gamma_H \propto \overline{\gamma}_H \approx \text{const}$. Рассмотренные приближения исключают зависимость $\Delta\gamma_V$ и $\Delta\gamma_H$ от фазового состояния ЖК и нелинейность функции $Q(S)$, что противоречит эксперименту для исследованных здесь и других ЖК с известными значениями $L_\perp$ [1, 14, 15, 31, 32].

Обсудим зависимости $\overline{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ для одноосных молекул в одноосном нематическом ЖК в рамках молекулярно-статистической теории [1, 14, 33]. В области прозрачности ЖК компоненты $\gamma_{ij}(\Omega)$ для молекулы с ориентацией $\Omega(\theta, \phi)$ в системе координат директора $\mathbf{n} \parallel Z$ имеют вид

$$\gamma_{ij}(\Omega) = C\sum_q \frac{F_q d_i^q d_j^q}{\omega_q^2 - \omega^2}. \quad (20)$$

Здесь $\theta(\phi)$ – полярный (азимутальный) угол ориентации длинной оси **l** молекулы (проекции **l** на плоскость XY) относительно **n** (оси X), $C = e^2/m$, ω_q – частота, F_q – сила осциллятора и $\mathbf{d}_q(\Omega)$ – орт дипольного момента молекулярного перехода из основного в q-е возбужденное состояние. Ароматический остов типичных мезогенных молекул включает систему π-сопряженных фрагментов, связанных одинарными химическими связями. Барьеры относительного вращения фрагментов вокруг этих связей сравнимы с энергией межмолекулярных взаимодействий в ЖК [1, 14], а соответствующие углы φ_k внутреннего вращения флуктуируют вместе с координационным окружением молекулы и углом θ. Флуктуации углов φ_k вызывают изменение сопряжения молекулярных фрагментов, значений $\omega_q(\varphi_k)$, $F_q(\varphi_k)$ и направлений $\mathbf{d}_q(\varphi_k)$ [34]. Относительное изменение интенсивностей полос поглощения и сил осцилляторов F_q соответствующих переходов гораздо более чувствительно к изменению φ_k, чем положение максимумов этих полос и поляризация переходов [34], и при анализе компонент (20) можно пренебречь зависимостями $\omega_q(\varphi_k)$, $\mathbf{d}_q(\varphi_k)$. Обычно для мезогенных молекул число углов φ_k, определяющих сопряжение фрагментов остова и чувствительных к структурной упорядоченности ЖК, сводится к одному-двум. Для молекул ЖК **3**–**5** это двугранный угол φ_N между плоскостями фрагмента C(H)=N и N-фенильного кольца [14, 35]. Поэтому в (20) будем учитывать зависимость $F_q(\varphi)$ от одного угла φ. При выполнении условий $F_q(\varphi) = F_q(-\varphi) = F_q(\varphi \pm \pi)$ [34] для электронных переходов молекул и их фрагментов зависимость $F_q(\varphi)$ хорошо аппроксимируется функцией [33]

$$F_q(\varphi) = F_{0q} + F_{2q}\cos^2\varphi, \quad (21)$$

где $F_{0q} = F_q(\varphi = \pi/2) \geq 0$ отвечает отсутствию сопряжения фрагментов. Коэффициент F_{2q} может быть положительным, как для длинноволнового электронного π–π^*-перехода молекул **3**–**5**, или отрицательным, как для более коротковолнового n–π^*-перехода тех же молекул [33, 36].

Для функции распределения молекул $\rho(\theta, \phi, \varphi)$ одноосный характер ЖК и корреляция углов θ, φ проявляются в соотношениях $\rho(\theta, \phi, \varphi) = \rho(\theta, \varphi)/2\pi$ и $\rho(\theta, \varphi) \neq \rho(\theta)\rho(\varphi)$. Это обусловливает зависимость величин $\langle A(\theta)\rangle$, усредненных с функцией распределения $\rho(\theta, \varphi)$, от конформационной упорядоченности молекул и зависимость величин $\langle B(\varphi)\rangle$ от ориентационной упорядоченности молекул [1, 14, 33]. Для произвольной функции $B(\varphi)$ зависимость $\langle B(\varphi)\rangle$ от S начинается с квадратичного по S слагаемого [1, 33]. Для $Q_2 = \langle\cos^2\varphi\rangle$ имеем

$$Q_2 = Q_{2i} + \eta S^2. \quad (22)$$

Значение Q_{2i} отвечает изотропной фазе, или факторизации $\rho(\theta, \varphi) = \rho(\theta)\rho(\varphi)$ в ЖК в отсутствие корреляции углов θ, φ. Формула (22) описывает экспериментальную зависимость $Q_2 = \cos^2\varphi_N$ от S в нематической фазе 4-метоксибензилиден-4′-бутиланилина (МВВА) [35] и других гомологов ряда, к которому относятся ЖК **3**–**5** [14]. Для $F_q = \langle F_q(\varphi)\rangle$ с учетом (22) получаем

$$F_q = F_{qi} + F_{2q}\eta S^2 \quad (23)$$

со значением $F_{qi} = F_{0q} + F_{2q}Q_{2i}$ в изотропной фазе. Усреднение компонент (20) с функцией распределения $\rho(\theta, \varphi)$ и учет (21)–(23) дают

$$\bar{\gamma} = \frac{C}{3}\sum_q \frac{F_{qi}}{\omega_q^2 - \omega^2} + \eta S^2 \frac{C}{3}\sum_q \frac{F_{2q}}{\omega_q^2 - \omega^2}, \quad (24)$$

$$\Delta\gamma = C\sum_q \frac{S_{\beta q}[F_{0q} + F_{2q}Q_{2i}K]}{\omega_q^2 - \omega^2} + \eta S^2 KC\sum_q \frac{F_{2q}S_{\beta q}}{\omega_q^2 - \omega^2}. \quad (25)$$

Здесь $S_{\beta q} = (3\cos^2\beta_q - 1)/3$, β_q – угол между $\mathbf{d}_q$ и $\mathbf{l}$, $K = \langle P_2(\cos\theta)\cos^2\varphi\rangle/SQ_2$, $P_2(\cos\theta)$ – полином Лежандра. Первое слагаемое в правой части (24) представляет величину $\bar{\gamma}(0)$, получаемую экстраполяцией зависимости $\bar{\gamma}(S^2)$ к значению $S = 0$. С учетом (14), равенства $\bar{\gamma}_H \approx \bar{\gamma}_i$ и пропорциональности $\Delta\varepsilon \propto S$ в низшем по S приближении [1] зависимости (16) и (24) эквивалентны. Для МВВА угол φ_N снижается с ростом S [35], а сила осциллятора F_q электронного π–π^*-перехода, определяющего значения $\bar{\gamma}$ и $\Delta\gamma$ в видимой области, возрастает с ростом S согласно (23) [37]. Это соответствует зависимостям (16), (24) для ЖК **3**–**5**. Для МВВА в (25) коэффициент $K > 1$ близок к единице и слабо зависит от S, а для электронных π–π^*- и n–π^*-переходов $S_{\beta q} = 1$ [33, 36]. На основании (25) во всем нематическом интервале МВВА и ЖК **3**–**5** следует ожидать линейную зависимость $\Delta\gamma$ от S^2.

Для ЖК **1** (**2**) имеются два (три) двугранных угла φ_k, влияющих на значения $F_q(\varphi_k)$: φ_1 (φ_2) между фрагментом COO и O-фенильным (C-фенильным) кольцом и φ_3 между заместителем NO_2 и фенильным кольцом. Причем изменения углов $\varphi_{1,2}$ скоррелированы между собой [14]. В результате функции $F_q(\varphi_{1-3}) = F_{0q} + \Sigma_r F_{rq}\xi_r(\varphi_{1-3})$ отличаются от (21) и зависят от других функций $\xi_r(\varphi_{1-3})$ [1]. Зависимости величин $\xi_r = \langle\xi_r(\varphi_{1-3})\rangle$, $F_q = \langle F_q(\varphi_{1-3})\rangle$ от S даются выражениями

$$\xi_r = \xi_{ri} + \eta_r S^2, \quad F_q = F_{qi} + S^2\Sigma_r\eta_r F_{rq}. \quad (26)$$

Значения ξ_{ri}, $F_{qi} = F_{0q} + \Sigma_r F_{rq}\xi_{ri}$ отвечают изотропной фазе или факторизации функции распределения $\rho(\theta, \varphi_{1-3}) = \rho(\theta)\rho(\varphi_{1-3})$ в ЖК. С учетом (26) вид формулы (24) сохраняется при замене ηF_{2q} на $\Sigma_r\eta_r F_{rq}$, что отвечает зависимостям (16) для ЖК **1**, **2**. Квадратичные зависимости скалярных величин $\langle B(\varphi)\rangle$, ξ_r от S [1] обусловлены симметрией нематического ЖК и свойством $\mathrm{Sp}\mathbf{S} = 0$ тензора $\mathbf{S}$ с компонентами $(-S/2, -S/2, S)$ в системе XYZ [30]. Формула (25) принимает вид

$$\Delta\gamma = C\sum_q \frac{S_{\beta q}F_{0q}}{\omega_q^2 - \omega^2} + C\sum_q \frac{S_{\beta q}\Sigma_r F_{rq}M_r}{\omega_q^2 - \omega^2}. \quad (27)$$

Здесь $M_r = \langle P_2(\cos\theta)\xi_r(\varphi_{1-3})\rangle/S$. При $M_r \approx \xi_r$ с учетом (26) отсюда следует линейная зависимость $\Delta\gamma$ от S^2, однако для молекул с корреляцией углов φ_k зависимости $M_r(S)$ пока не исследованы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенное выше показывает возможность экспериментального взаимосогласованного определения зависимостей $L_\perp(\Delta T)$, $\bar{\gamma}(\Delta T)$ в одноосных ЖК в рамках одного метода рефрактометрии без априорных предположений о ненаблюдаемых молекулярных параметрах и модельных представлений о размерах и форме молекул. Это дает объективную информацию о свойствах молекул в ЖК и их изменении в процессе молекулярной самоорганизации. Ограничение снизу на величину $\bar{\gamma}$, связанное с наличием дальнего ориентационного порядка молекул в ЖК [2], следует из условия $b < b_1$ для действительных значений $L_\perp$ в (2) и учитывается при отборе физических решений $L_\perp^{(m)}$. Для всех исследованных ЖК в видимой области прозрачности экспериментальные значения $L_\perp$ отвечают соотношениям $L_\perp > L_{\perp k}$, Δf, $b < 0$ и ограничениям (4), (11). Они показывают некорректность широко используемой формулы (5), введенной с учетом эмпирического соотношения (14) для удовлетворения условию $\bar{\gamma}_i = \bar{\gamma} = \mathrm{const}$ [8], которое на протяжении века было парадигмой молекулярно-оптических и физико-химических исследований молекулярных сред. Выше показано, что парадигма "$\bar{\gamma} = \mathrm{const}$" эквивалентна заданию значений $L_\perp < L_{\perp k}$, противоречащих эксперименту. Установленная здесь связь $L_\perp$ с величиной $\Delta\gamma$ и электронной структурой молекул необходима для развития теории локального поля в ЖК.

Экспериментальные зависимости $L_\perp(\Delta T)$ отвечают изменению $\bar{\gamma}(\Delta T)$ при фазовых переходах I–N–SmA, причем точность значений $L_\perp(\Delta T)$, $\bar{\gamma}(\Delta T)$ достаточна для исследования тонких особенностей изменения $\bar{\gamma}$ в пределах нематической и смектической фаз. Это позволило установить квадратичную зависимость $\bar{\gamma}(S)$ – универсальное проявление самоорганизации молекул в одноосном ЖК, обусловленное симметрией ЖК (отсутствием инварианта $\mathrm{Sp}\mathbf{S} = 0$). В качестве конкретного механизма изменения $\bar{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ для молекул исследованных здесь ЖК рассмотрено изменение углов внутреннего вращения молекулярных фрагментов в мезофазе, приводящее к изменению электронного сопряжения этих фрагментов и сил осцилляторов молекулярных переходов. Полученные теоретические зависимости $\bar{\gamma}(S)$, $\Delta\gamma(S)$ дают возможность согласованной интерпретации результатов поляризационных спектральных и рефрактометрических исследований ЖК. Наряду с этим механизмом возможно изменение величин $\bar{\gamma}(S)$ и $\Delta\gamma(S)$ за счет анизотропных универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий ближнего и дальнего порядков, которые однако не могут изменить квадратичного характера зависимостей $\bar{\gamma}(S)$ и $\Delta\gamma(S)$, связанного с сим-

метрией ЖК, но могут влиять на величину разностей $\Delta\gamma(S) - \Delta\gamma(0)$, $\overline{\gamma}(S) - \overline{\gamma}(0)$ и соотношение между ними.

Точность зависимостей $L_{\perp}(\Delta T)$, $\overline{\gamma}(\Delta T)$ и $\Delta\gamma(\Delta T)$ определяется точностью экспериментальных значений $n_j(\lambda, T)$. Показанные здесь новые возможности рефрактометрии в исследовании ЖК могут стимулировать ее развитие в повышении точности и расширении спектрального диапазона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аверьянов Е.М.* Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999. 552 с.
2. *Аверьянов Е.М.* // ЖЭТФ 2009. Т. 135. № 1. С. 194.
3. *Аверьянов Е.М.* // Жидкие крист. и их практ. использ. 2008. № 4. С. 26.
4. *Аверьянов Е.М.* // Письма в ЖЭТФ 2009. Т. 89. № 7. С. 381.
5. *Аверьянов Е.М.* // Жидкие крист. и их практ. использ. 2009. № 2. С. 21.
6. *Аверьянов Е.М.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 5. С. 985.
7. *Аверьянов Е.М.* // ЖЭТФ 2010. Т. 137. № 43. С. 705.
8. *Born M.* // Sitz. d. Phys.-Mat. 1916. B. 25. H. 5. S. 614.
9. *Saupe A., Maier W.* // Z. Naturforsch. 1961. B. 16. H. 8. S. 816.
10. *Haller I., Huggins H.A., Lilienthal H.R., McGuire T.R.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 7. P. 950.
11. *Subramhanyam H.S., Prabha C.S., Krishnamurti D.* // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. 1974. V. 28. № 1. P. 201.
12. *Haller I.* // Solid St. Chem. 1975. V. 10. № 2. P. 103.
13. *Pelzl G., Rettig R., Demus D.* // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1975. B. 256. H. 2. S. 305.
14. *Аверьянов Е.М.* Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 2004. 470 с.
15. *Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Шабанов В.Ф.* // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 3. С. 542.
16. *Hendricks S.B., Jefferson M.E.* // J. Opt. Soc. Am. 1933. V. 23. № 9. P. 299.
17. *Chandrasekhar S., Madhusudana N.V.* // J. de Phys. (Fr.) Colloq. C4. 1969. V. 30. № 11–12. C4-24.
18. *Madhusudana N.V., Shashidhar R., Chandrasekhar S.* // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. 1971. V. 13. № 1. P. 61.
19. *Haller I., Huggins H.A., Freiser M.F.* // Ibid. 1972. V. 16. № 1/2. P. 53.
20. *Dolphin D., Muljiani Z., Cheng J., Meyer R.B.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 2. P. 413.
21. *Krishnamurti D., Subramhanyam H.S.* // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. 1975. V. 31. № 1/2. P. 153.
22. *Karat P.P., Madhusudana N.V.* // Ibid. 1976. V. 36. № 1–2. P. 51.
23. *Hanson E.G., Shen Y.R.* // Ibid. 1976. V. 36. № 1–2. P. 193.
24. *Horn R.G.* // J. de Phys. (Fr.). 1978. V. 39. № 1. P. 105.
25. *Vaz N.A., Montgomery G.P.* // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. № 8. P. 3161.
26. *Chirtoc I., Chirtoc M., Glorieux C., Thoen J.* // Liq. Cryst. 2004. V. 31. № 2. P. 229.
27. *Yildis S., Ozbek H., Glorieux C., Thoen J.* // Ibid. 2007. V. 34. № 5. P. 611.
28. *Вукс М.Ф.* // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. № 4. С. 644.
29. *Вукс М.Ф.* Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. 334 с.
30. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М: Мир, 1977. 400 с.
31. *Аверьянов Е.М., Зырянов В.Я., Жуйков В.А., Руолене Ю.И.* // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 5. С. 101.
32. *Аверьянов Е.М., Жуйков В.А., Зырянов В.Я., Шабанов В.Ф.* // Там же. 1986. Т. 27. № 5. С. 73.
33. *Аверьянов Е.М.* // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 93. № 6. С. 944; 2001. Т. 90. № 1. С. 55.
34. *Suzuki H.* Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. N.Y.; L.: Academic Press, 1967. 567 p.
35. *Аверьянов Е.М.* // ФТТ. 1982. Т. 24. № 9. С. 2839.
36. *Mizuno M., Shinoda T.* // Mol. Cryst. – Liq. Cryst. 1981. Т. 69. № 1/2. P. 103.
37. *Поповский А.Ю.* Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук. Одесса: Изд. ОГУ, 1991. 15 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1826–1834

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА–ПРОПАНОЛ(-1, -2)

© 2010 г. Д. И. Шишин, А. Л. Восков, И. А. Успенская

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: ira@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 17.02.2010 г.

Рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системах вода–1-(2-)C_3H_7OH. На основе модели NRTL оптимизированы известные данные о равновесиях жидкость–пар в этих системах, оценены значения параметров модели и их погрешности, рассчитаны и построены соответствующие фазовые диаграммы. Полученные результаты сопоставлены с ранее опубликованными.

Надежные сведения о фазовых равновесиях в системах соль–вода–органический растворитель необходимы для разработки и совершенствования многих технологических процессов, таких как жидкофазная экстракция, перегонка нефти, газификация угля, очистка сточных вод и др. [1, 2]. Практический интерес представляют, прежде всего, многокомпонентные смеси, экспериментальное изучение которых сопряжено со значительными материальными и временными затратами. Поэтому в последние десятилетия возрастает роль термодинамических расчетов, позволяющих оптимизировать эту работу и получать необходимые результаты более рациональным способом. Достоверность прогноза свойств многокомпонентной системы зависит от качества описания свойств систем меньшей размерности, поскольку должны выполняться граничные условия в уравнениях, описывающих свойства сложной системы, при подстановке в них химического состава соответствующих систем меньшей размерности. Этим объясняется интерес к повторным, более детальным исследованиям ранее уже изучавшихся двойных и тройных систем.

Благодаря наличию обширного экспериментального материала, водные растворы спиртов являются удобным объектом для усовершенствования существующих и разработки новых общих термодинамических моделей. Для описания равновесия жидкость–пар в рассматриваемых водно-органических растворах чаще других используются модели NRTL (Non Random Two Liquid equation) и UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical equation) [3]. Параметры этих моделей приводятся в большинстве оригинальных работ, в справочных изданиях и базах данных, таких как, DECHEMA [4], ASPEN [5]. Однако, даже в пределах единой модели, в зависимости от качества исходных данных и использованного расчетного метода численные значения параметров заметно различаются [4, 6, 7].

Наборы параметров UNIQUAC, позволяющие описывать парожидкостные и жидкофазные равновесия в двойных (H_2O–Alc) и тройных системах (H_2O–Alc–Salt), где Alc = этанол, пропанолы, бутанолы, Salt = NaCl, KCl, NH_4Cl, $NaNO_3$, KNO_3, Na_2SO_4, K_2CO_3, опубликованы в работе [7]. Примеров аналогичной оптимизации систем соль–спирт–вода с использованием модели NRTL, по-видимому, нет.

Цель настоящей работы – определение набора параметров моделей NRTL, позволяющих воспроизвести совокупность имеющихся экспериментальных данных по равновесиям в системах вода–пропанолы. В дальнейшем эти данные предполагается использовать для расчета равновесий в системах большей размерности, в частности, содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов. При определении параметров термодинамических моделей и расчете фазовых равновесий использовался метод выпуклых оболочек, разработанный в лаборатории химической термодинамики МГУ [8, 9].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Фазовые диаграммы и термодинамические свойства фаз систем H_2O–1-(2-)C_3H_7OH

Фазовые равновесия в системах вода–пропанол-1(-2) достаточно подробно изучены и представлены в справочных изданиях и специализированных базах данных. При выполнении этой работы помимо оригинальных публикаций использовались данные справочника [4], в котором приводятся результаты экспертизы и согласования первичных экспериментальных исследований.

Водные растворы пропанолов при стандартном давлении термодинамически устойчивы во всей области составов и образуют азеотропные смеси, кипящие при более низкой температуре, чем чистые компоненты. При расчетах водных

Таблица 1. Параметры для расчета вторых вириальных коэффициентов по уравнению (5) [12]

Компонент	a	$-b$	c	$-d$
H_2O ($i = 1$)	1.59×10^{-4}	0.301	-5.69×10^4	0
1-C_3H_7OH ($i = 2$)	5.6134×10^3	8.3867	4154.4	7.2489×10^5
2-C_3H_7OH ($i = 2$)	1.0296×10^4	14.140	6463.8	1.0248×10^6

растворов 1-C_3H_7OH и 2-C_3H_7OH использовалось соответственно 327 и 424 набора экспериментальных данных (p, T, x, y) о равновесиях жидкость–пар в интервалах давлений (p) 0.127–1.013 бар, температур (T) 298.15–363 K и различных составах жидкости (x) и пара (y). Имеющиеся термодинамические свойства водных растворов пропанолов – коэффициенты активности спиртов при бесконечном разведении ($\ln\gamma^{\infty}_{Alc}$), осмотические коэффициенты воды (ϕ_{H_2O}), парциальные ($\bar{H}_{Alc}$) и интегральные ($\Delta_{mix}H$) энтальпии смешения использованы для проверки корректности определения параметров модели, рассчитанных по данным о фазовых равновесиях.

Термодинамическое описание свойств растворов

Пары спиртов и воды при давлениях близких к атмосферному слабо ассоциированы, поэтому при описании их свойств может потребоваться введение поправки на неидеальность пара. В данном случае для этого применялось B-усеченное вириальное уравнение состояния [10]:

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} \text{ или } V = V^{id} + B, \quad (1)$$

где Z – фактор сжимаемости, p – давление, T – температура, V^{id} – объем, занимаемый при этих условиях идеальным газом. В таком приближении второй вириальный коэффициент B, парциальный мольный объем компонента, $\bar{V}_i$, и коэффициент летучести, φ_i i-го компонента бинарной смеси ($i + j$) вычисляются с помощью соотношений [10]:

$$B = B_{ii}y_i^2 + 2B_{ij}y_iy_j + B_{jj}y_j^2, \quad (2)$$

$$\bar{V}_i = V^{id} + B_{ii} + \delta_{ij}y_j^2, \quad (3)$$

$$\ln\varphi_i = p/RT\left(B_{ii} + \delta_{ij}y_j^2\right), \quad (4)$$

где $\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$, $\delta_{ij} = \delta_{ji}$. Численные значения вторых вириальных коэффициентов воды и спиртов определялись по формуле:

$$B_{ii}, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} = a + b/T + c/T^2 + d/T^3, \quad (5)$$

Значения коэффициентов уравнения (5) представлены в табл. 1. Смешанные коэффициенты оценивались по формуле [11]:

$$B_{12} = -(B_{11}B_{22})^{1/2}. \quad (6)$$

При описании свойств растворов использовалась симметричная нормировка коэффициентов активности. Из условия равенства летучестей при равновесии жидкости и пара следует, что коэффициенты активности компонентов жидких растворов могут быть выражены через экспериментально измеренные величины с помощью соотношения [10]

$$\gamma_i = \frac{py_i}{p_i^s x_i \Phi_i}, \quad (7)$$

где p_i^s – давление насыщенного пара i-го компонента, x_i, y_i – составы равновесных жидкости и пара соответственно. Коэффициент Φ_i, учитывающий неидеальность пара и поправку Пойнтинга, рассчитывался по формуле:

$$\Phi_i = \exp\left[\frac{\left(B_{ii} - V_i^{(l)}\right)\left(p - p_i^s\right) + p\delta_{ij}y_j^2}{RT}\right], \quad (8)$$

где $V_i^{(l)}$ – мольный объем i-го жидкого компонента. Температурные зависимости давлений паров чистых компонентов описывались с помощью уравнения Антуана, параметры которого приведены в справочнике [4].

Зависимость коэффициентов активности компонентов в жидкости от температуры и концентрации, согласно модели NRTL, может быть представлена в виде уравнений [13]:

$$\ln\gamma_i = \left[\sum_{j=1}^{n} x_j\tau_{ji}G_{ji} \Big/ \sum_{k=1}^{n} x_kG_{ki}\right] + \sum_{j=1}^{n} \frac{x_jG_{ij}}{\sum_{k=1}^{n} x_kG_{kj}}\left[\tau_{ij} - \sum_{l=1}^{n} x_l\tau_{lj}G_{lj} \Big/ \sum_{k=1}^{n} x_kG_{kj}\right], \quad (9)$$

Таблица 2. Параметры модели NRTL для растворов систем H_2O – 1(2)-C_3H_7OH: $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T$, $\alpha = 0.5$

Спирт	$a_{12} \pm \Delta a_{12}$	$b_{12} \pm \Delta b_{12}$	$a_{21} \pm \Delta a_{21}$	$b_{21} \pm \Delta b_{21}$	$s_R^2 \times 10^{-3}$
1-C_3H_7OH	2.1939 ± 0.49	55.927 ± 175	−1.2526 ± 0.82	695.06 ± 275	7.57
	2.3165 ± 0.041	0	0.7912 ± 0.057	0	7.94
2-C_3H_7OH	3.0329 ± 0.55	−379.06 ± 196	0.2965 ± 0.92	132.80 ± 308	4.30
	1.9347 ± 0.035	0	0.6875 ± 0.051	0	4.43

$$g^{ex} = RT\sum_{i=1}^{n} x_i \ln\gamma_i = \\ = RT\sum_{i=1}^{n} x_i \left[\sum_{j=1}^{n} x_j\tau_{ji}G_{ji} \Big/ \sum_{k=1}^{n} x_k G_{ki}\right], \quad n = 2, \tag{10}$$

где $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$, $\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ii})/RT$, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ и для всех i справедливы соотношения $\alpha_{ii} = 0$, $\tau_{ii} = 0$. Параметр τ_{ij} рассматривался как линейно зависимый от обратной температуры $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T$, значение α было принято равным 0.5[1]. В качестве критерия качества описания всего массива данных использовалась остаточная дисперсия, рассчитываемая по формуле:

$$s_R^2 = \frac{\sum_{i}^{n}\left(\dfrac{F^{exp} - F^{cal}}{F^{exp}}\right)^2}{n - m}, \tag{11}$$

где n – общее число экспериментальных точек ($n = \sum_i N_i$), m – число коэффициентов регрессии (неизвестных параметров), F^{exp} и F^{cal} – экспериментальное и соответствующее ему расчетное значение температуры, давления, состава жидкой или паровой фазы. При близких значениях остаточной дисперсии предпочтение отдавали моделям с меньшим числом варьируемых параметров. При этом дополнительно проверялась значимость найденных значений параметров модели.

Определение численных значений параметров модели

Входными данными при расчетах были условия (T, p, x, y) парожидкостных равновесий. Численные значения Φ_i находились с помощью итерационной процедуры, описанной в работе [10]. Для определения параметров модели NRTL проводили минимизацию целевой функции, которая представляла собой сумму квадратов относительных отклонений рассчитанных и экспериментально измеренных величин в виде вектор-столбцов для разных серий данных:

$$W = \sum_{p-x-y}\left[\frac{p^{cal} - p^{exp}}{p^{exp}}\right]^2 + \sum_{\substack{p-x-y \\ T-x-y}}\left[\frac{y^{cal} - y^{exp}}{y^{exp} + 0.001}\right]^2 + \\ + \sum_{T-x-y}\left[\frac{T^{cal} - T^{exp}}{T^{exp}}\right]^2, \tag{12}$$

где индексами cal и exp обозначены рассчитанные и экспериментальные величины. Слагаемое 0.001 в знаменателе второй суммы позволяет избежать неоправданного возрастания слагаемых при предельно малом содержании в паре второго компонента (аналогичный прием использовался, например, в [6, 7]). Неизвестные параметры рассчитывали с помощью функции lsqnonlin из Optimization Toolbox пакета MATLAB 7.6 в варианте trust-region method, который не требует аналитического задания частных производных целевой функции. Метод выпуклых оболочек применяли для проверки принадлежности образца заданного состава к определенной (гетерогенной или гомогенной) области.

При расчетах параметров модели все экспериментальные данные брались с одинаковыми весами. Серии данных, дисперсии которых превышали утроенное значение s_R, исключались из рассмотрения[2]. Чтобы проверить значимость выбранных параметров, рассчитывались их доверительные интервалы для 95% вероятности. Если при адекватном описании экспериментальных данных параметр оказывался незначимым, он исключался из набора, и проводилась повторная оптимизация. Для нахождения доверительных интервалов параметров модели NRTL рассчитывался якобиан вида:

$$J_{ij} = \left|\left(\frac{\partial F_i}{\partial \theta_j}\right)_{\theta_m = \theta_{0,m}}\right|, \tag{13}$$

[1] Авторы модели NRTL [13] для смесей полярных ассоциирующихся веществ с водой рекомендуют использовать α = 0.47, в справочнике [4] для разных водно-пропанольных растворов этот параметр варьирует от 0.17 до 0.62.

[2] Следует отметить, что практически все эти данные проверялись на термодинамическую согласованность только одним методом – Редлиха–Кистера или Ван-Несса [4].

Таблица 3. Экспериментальные данные и результаты расчетов равновесий жидкость–пар в системах вода–пропанолы (N – число точек)

Тип данных	T, K	p, бар	N	Среднее относительное отклонение, %		Ссылка
				$\Delta p(\Delta T)$	Δy	
Система H_2O – 1-C_3H_7OH (3 параметра/5 параметров)						
p-x-y	298.15		11	4.49/2.57	5.21/6.93	[14]
	303.15		18	3.94/1.34	5.95/5.43	[15, 16]
	303.5		7	1.01/3.26	1.82/0.55	[17]
	318.15		15	3.73/2.03	5.75/3.53	[15]
	323.07		11	0.87/1.86	0.98/0.64	[17]
	333.15		51	2.13/1.75	4.75/4.49	[15, 16, 18, 19]
	339.09		11	1.63/1.77	1.13/1.02	[17]
	352.95		11	2.33/1.40	2.05/1.11	[17]
	363.15		12	2.96/1.04	3.82/1.93	[20]
T-x-y		0.267	13	0.73/0.50	3.64/2.66	[21]
		0.533	13	0.36/0.36	3.17/2.81	[21]
		0.800	12	0.38/0.21	2.65/2.45	[21]
		0.993	12	1.14/0.97	20.8/18.6	[22]
		1.011	16	0.57/0.38	7.22/7.27	[23]
		1.013	114	0.72/0.52	6.48/5.84	[21, 24, 25, 26, 27, 28, 29]
Система H_2O – 2-C_3H_7OH (3 параметра)						
p-x-y	303.15		18	1.35	4.37	[30]
	308.16		8	2.15	1.51	[31]
	318.15		17	1.60	6.51	[30]
	318.2		8	1.13	1.31	[31]
	328.23		7	1.82	2.03	[31]
	333.15		18	1.90	7.63	[30]
	338.19		8	1.64	2.07	[31]
	346.24		8	7.13	2.76	[31]
	353.15		21	2.48	3.67	[32]
T-x-y		0.127	24	0.62	4.58	[33]
		0.253	23	0.55	3.82	[34]
		0.507	24	0.50	2.83	[25]
		1.013	240	0.80	4.68	[33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]

где $1 \le i \le n$, $1 \le j \le m$, $F_i(\theta_1, ..., \theta_p)$ – оптимизируемая функция (температура, давление, состав), θ_j – параметры модели, $\theta_{0,k}$ – оптимизированные параметры модели (n и m – см. (11)). Вычислялась ковариационная матрица $C = (J^TJ)^{-1}$, диагональные элементы которой, C_{jj}, использовались для расчета доверительных интервалов параметров модели по формуле

$$\Delta\theta_j = t_{0.05,\nu}\left(C_{jj}s_R^2\right)^{1/2}, \qquad (14)$$

где $t_{0.05,\nu}$ – значение коэффициента Стьюдента для $\nu = n - m$ степеней свободы и 95% вероятности, s_R^2 – остаточная дисперсия (см. (11)).

Численные значения параметров моделей NRTL и их погрешности приведены в табл. 2[3]. Чтобы показать влияние количества параметров модели на результаты расчетов, в табл. 2 для каждой си-

[3] Количество значащих цифр дано с избытком, так как параметры коррелируют между собой.

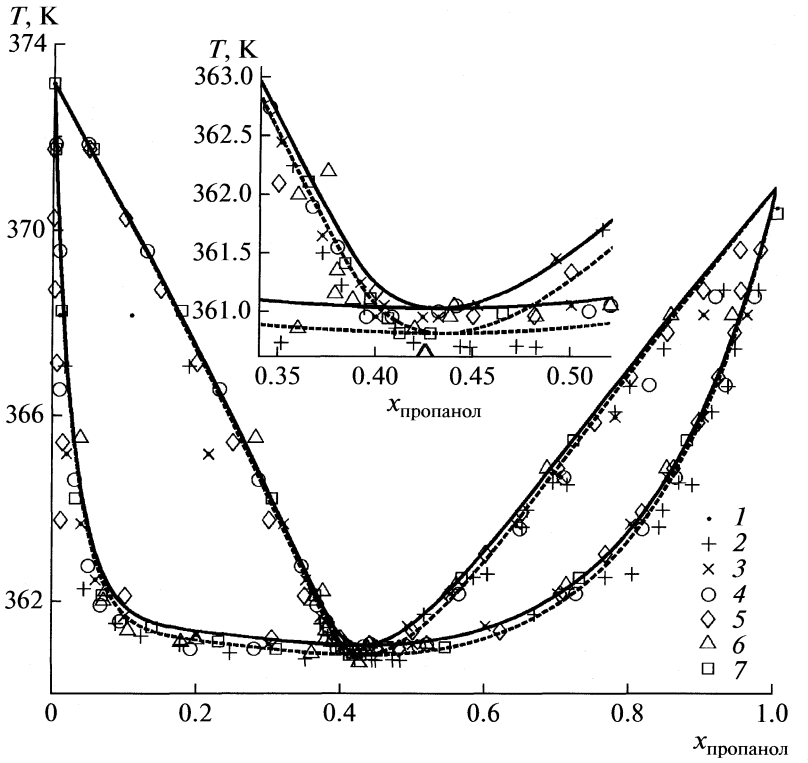


Рис. 1. *T–x–y*-диаграмма системы вода–пропанол-1 при давлении 1.013 бар. Символы – экспериментальные данные: *1* – [24], *2* – [25], *3* – [26], *4* – [27], *5* – [28], *6* – [29], *7* – [21], линии – результаты расчета: сплошная – с уравнением состояния идеального газа, пунктирная – с вириальным уравнением состояния.

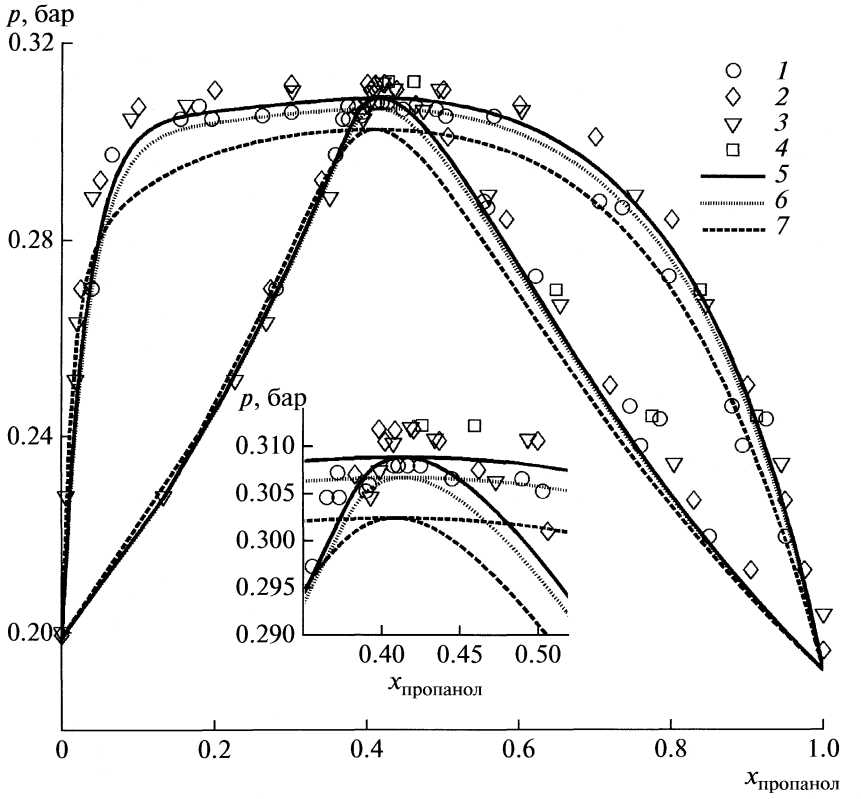


Рис. 2. Диаграмма *p–x–y* системы H_2O–1-C_3H_7OH при 333.15 K: *1–4* – экспериментальные данные [18], [19], [15], [16] соответственно, *5* – результаты расчета с пятью параметрами NRTL, *6* – с тремя параметрами NRTL, *7* – модель UNIQUAC [7].

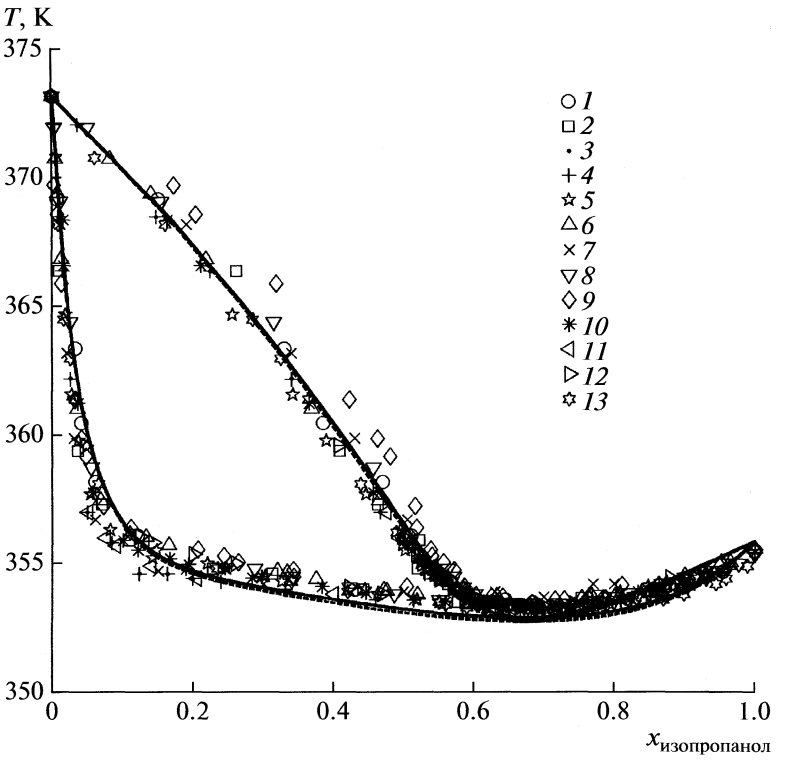


Рис. 3. *T–x–y*-диаграмма для системы вода–изопропанол при давлении 1.013 бар. Символы – экспериментальные данные: *1* – [36], *2* – [37], *3* – [39], *4* – [38], *5* – [40], *6* – [35], *7* – [41], *8* – [42], *9* – [43], *10* – [33], *11* – [44], *12* – [34], *13* – [45], линии – результаты расчета: сплошная – с уравнением состояния идеального газа, пунктирная – с вириальным уравнением состояния.

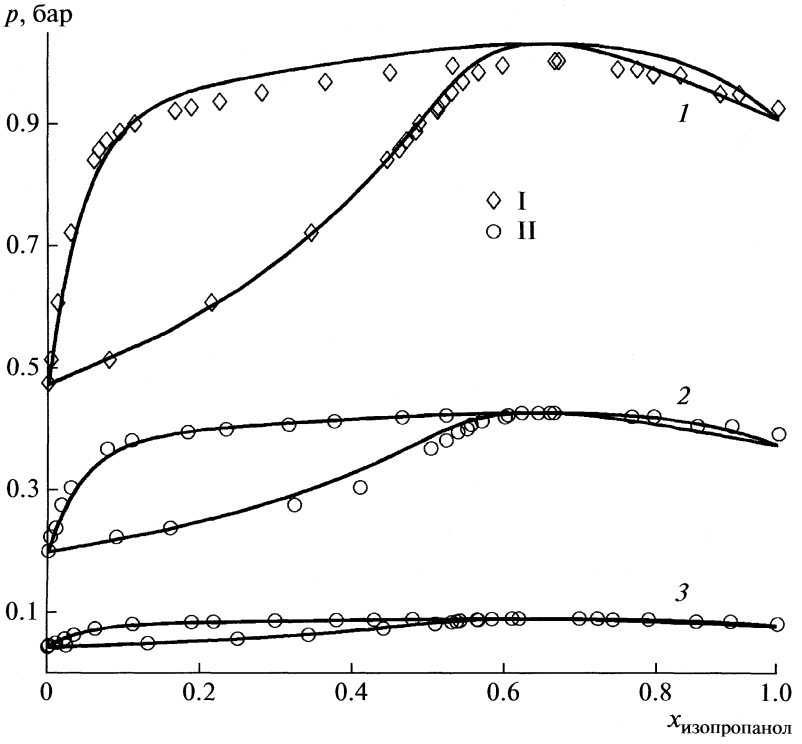


Рис. 4. Диаграмма *p–x–y* системы вода–изопропанол при температурах: *1* – 353, *2* – 333, *3* – 303 K. Сплошная линия – расчет, I – данные [32], II – данные [30].

стемы приведены по два набора значений a_{ij} и b_{ij}. Увеличение числа параметров, как и следовало ожидать, приводит к улучшению описания в целом, т.е. уменьшается значение целевой функции (12), но при этом некоторые из них оказываются незначимыми (например, b_{12} для 1-C_3H_7OH или b_{21} для 2-C_3H_7OH). В этом случае, как уже упоминалось, использовалась модель с меньшим числом неизвестных, поскольку по критерию Фишера увеличение дисперсии s_R^2 было статистически незначимым.

Термодинамические свойства газовой фазы описывались, как с помощью усеченного вириального уравнения состояния, так и в приближении идеальной газовой смеси.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчета равновесий жидкость–пар представлены в табл. 3 и на рис. 1–4. В табл. 3 указаны тип данных, фиксированные переменные (T, p), число экспериментальных точек (N). В качестве погрешностей в этой таблице приведены значения средних относительных отклонений свойства F_i (в процентах). Анализ результатов расчета показал, что учет неидеальности газовой смеси в рассматриваемых системах не позволяет статистически значимо улучшить описание равновесий. Значение целевой функции при этом уменьшается на 1–2% (незначимо по критерию Фишера), а параметры модели изменяются не более чем на 10% и в пределах их доверительных интервалов. Расхождение экспериментальных данных, полученных разными авторами, значительно превышает различия результатов расчета с усеченным вириальным уравнением состояния и уравнением Менделеева–Клапейрона. Для иллюстрации на рис. 1, 3 показаны фазовые границы, рассчитанные обоими способами. Если в случае пропанола-1 различие еще можно заметить визуально, то для 2-C_3H_7OH результаты расчетов практически совпадают. Поэтому значения параметров, приведенные в табл. 2, можно использовать и при расчетах с идеальной газовой фазой.

Анализ данных, представленных в табл. 2, 3 показывает, что увеличение числа параметров модели не дает ощутимых преимуществ при описании фазовых равновесий в рассмотренных системах. О качестве описания одних и тех же экспериментальных данных с разным числом параметров можно судить по значениям отклонений, приведенных в табл. 3 для системы H_2O–1-C_3H_7OH. Сравнение результатов расчета с тремя и пятью параметрами NRTL иллюстрирует рис. 2, на котором изображена p–x–y-диаграмма системы вода–пропанол-1. Можно видеть, что различие в положении фазовых кривых меньше, чем расхождение в результатах измерений разных авторов. Следует заметить, что с помощью полученного нами набора параметров NRTL экспериментальные данные воспроизводятся лучше, чем с помощью UNIQUAC [7].

Известно, что одним из способов проверки прогнозирующей способности термодинамической модели фазы является воспроизведение данных, не использованных при подборе параметров модели. В настоящей работе, как и в подавляющем большинстве других аналогичных работ, параметры модели находили только на основе данных об условиях фазовых равновесий, то есть решали обратную задачу термодинамики, которая, как известно, является некорректной, не имеет единственного решения [46]. Причина этой некорректности в том, что при фазовых равновесиях переменные p, T, x, y в наборах исходных данных не являются независимыми, а связаны между собой условиями равновесий. Поэтому этих данных принципиально недостаточно, чтобы определить значения термодинамических свойств гомогенных фаз системы, как неизвестных функций тех же, но независимых переменных. Вероятность же "угадать" вид функциональной зависимости энергий Гиббса фаз от температуры и состава, строго говоря, невелика. Рассчитываемые в этом случае термодинамические функции являются фиктивными, они представляют собой, по сути, средство параметризации условий фазовых равновесий, и могут не соответствовать истинным значениям термодинамических свойств. Поэтому возможность прогнозирования с помощью рекомендуемой модели численных значений термодинамических свойств и их зависимостей от внешних переменных можно рассматривать как веский аргумент в ее пользу.

Нами рассчитаны парциальные и интегральные свойства водно-пропанольных растворов. Рекомендуемые значения параметров модели NRTL (см. табл. 2) позволяют удовлетворительно описать осмотические коэффициенты воды [47] (рис. 5), полуколичественно воспроизвести зависимости предельных значений коэффициентов активности спиртов в интервале от 295 до 380 K [48, 49] (рис. 6), избыточные химические потенциалы воды и спирта, а также избыточные энергии Гиббса G^{ex}(298 K) [47, 50]. Хуже описываются температурно-концентрационные зависимости энтальпий смешения, хотя для растворов пропанола-2, в отличие от 1-C_3H_7OH, наблюдается качественное согласие расчетной и опытной s-образной кривой $\Delta_{mix}H(x)$ при 298.15 K [50, 51]. Следует отметить, что пятипараметрическая модель позволяет получать значения термодинамических функций, существенно более близкие к экспериментальным данным.

Подводя итоги вышесказанному, можно сделать вывод, что при описании только фазовых

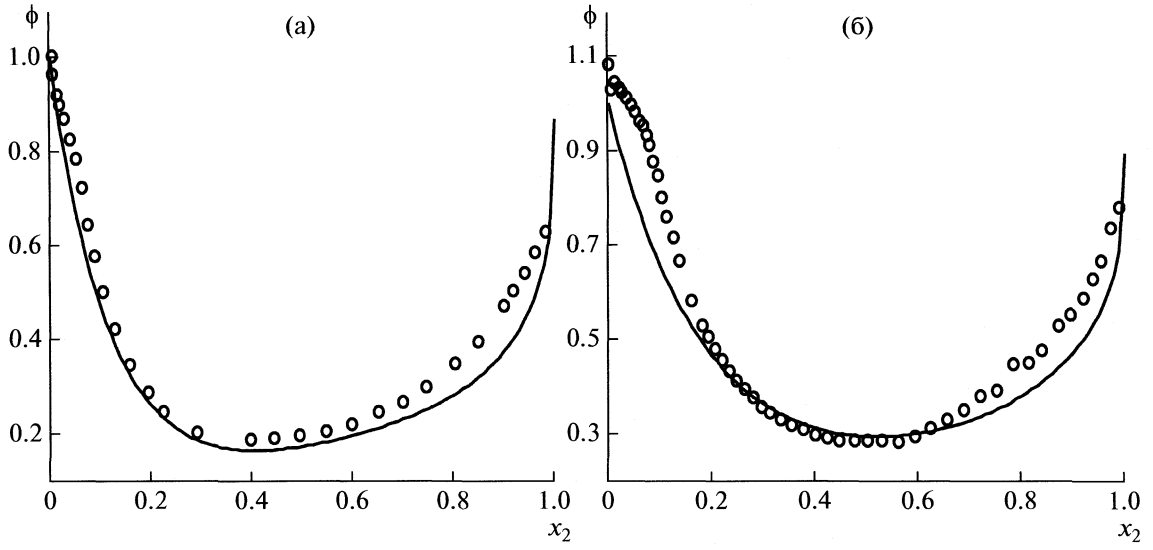


Рис. 5. Осмотические коэффициенты воды в растворах: а – 1-C_3H_7OH, б – 2-C_3H_7OH при 298 K. Расчет проведен с пятипараметрической моделью NRTL.

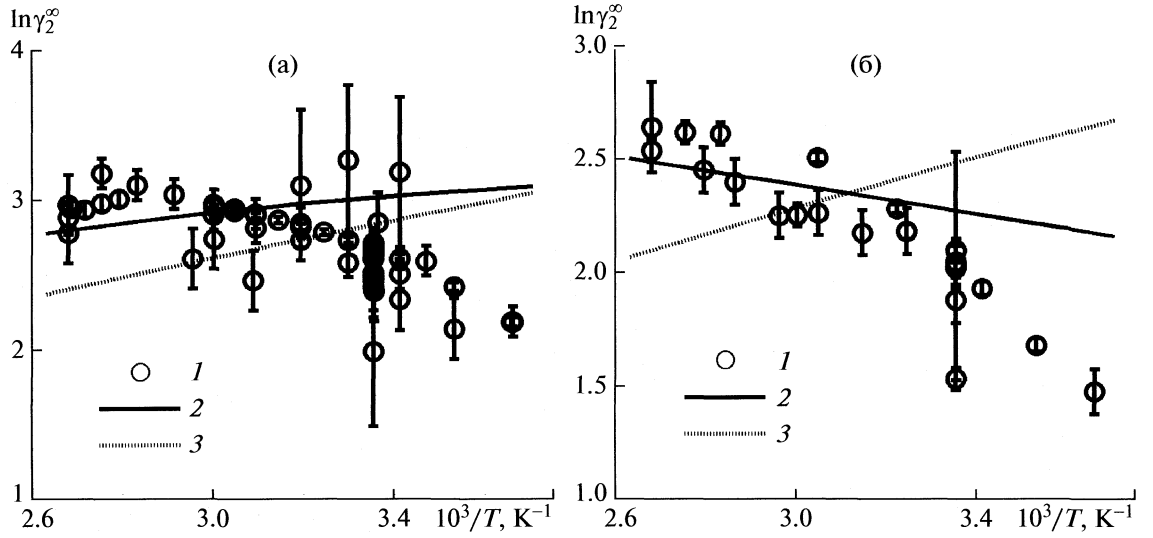


Рис. 6. Коэффициенты активности спирта в бесконечно разбавленном растворе 1-C_3H_7OH (а) и 2-C_3H_7OH (б): *1* – данные [48] и [49], *2* – расчет с пятипараметрической моделью NRTL, *3* – расчет с трехпараметрической моделью NRTL.

равновесий в системах H_2O–1-(2-)C_3H_7OH вдали от критических условий можно ограничиться трехпараметрическими зависимостями NRTL, а для газовой фазы использовать модель идеального газа. Для воспроизведения значений термодинамических функций необходимо увеличить число коэффициентов до пяти и более, но, если ограничиваться данными о фазовых равновесиях, то определить такое количество неизвестных не удается, поскольку независимо от количества входных данных задача становится математически недоопределенной. Чтобы получить модели фаз, адекватно представляющие их термодинамические свойства, необходимо включать сведения об этих свойствах, например об энтальпиях фаз, во входные данные, по которым рассчитываются параметры модели. При этом, очевидно, решение задачи существенно усложнится, но расширится и область использования полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 08-03-00506-а и 09-03-01066-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderko A., Wang P., Rafal M.* // Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 194–197. P. 123.
2. *Prausnitz J.M., Tavares F.W.* // AIChEJ. 2004. V. 50. № 4. P. 739.
3. *Chau-Chyun Chen* // Fluid Phase Equil. 2006. V. 241. P. 103.
4. *Gmehling J., Onken U.* Vapor-Liquid Equilibrium Data collection. Dechema / Ed. by D. Behrens, R. Eckermann, 1977. V. 1. 698 p.
5. ASPEN Physical Property System. Physical Property Methods and Model. User Guide. 2006. 475 p.
6. *Iwakabe K., Kosuge H.* // Fluid Phase Equilibria. 2008. V. 266. P. 202.
7. *Thomsen K., Iliuta M.C., Rasmussen P.* // Chem. Eng. Sci. 2004. V. 59. P. 3631.
8. *Воронин Г.Ф.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1874.
9. *Воронин Г.Ф.* // Там же. 2005. Т. 79. № 12. С. 2126.
10. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар. Ленинград: Химия, 1989. 344 с.
11. *Prausnitz J.M., O'Connell J.P.* The properties of gases and liquids. 5-th ed. The McGraw-Hill 2001.
12. *Dymond J.D., Marsh K.N., Wilhoit R.C.* Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. Springer, 2003. 380 p.
13. *Renon H., Prausnitz J.M.* // AIChE Journal. 1968. V. 14. № 1. P. 135.
14. *Butler A.V., Thompson D.W., MC Lennann W.N.* // J. Chem. Soc. 1933. P. 674.
15. *Удовенко В.В., Мазанко Т.Ф.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. С. 1654.
16. *Удовенко В.В., Мазанко Т.Ф.* // Там же. 1975. Т. 18. С. 1077.
17. *Вревский М.С.* // Журн. рус. физ.-хим. об-ва. 1910. XLII. Т. 1. № 1. С. 1.
18. *Murti P.S., Van Winkle M.* // J. Chem. Eng. Data. 1958. V. 3. № 1. P. 72.
19. *Schrfiber E., Schuettau E., Rant D., Schuberth H.* // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1976. B. 247. S. 23.
20. *Ratcliff G.A., Chao K.C.* // Can. J. Chem. Eng. 1969. V. 47 (2). P. 148.
21. *Смирнова Н.А.* // Вестн. ЛГУ. Сер. физ. и хим. 1959. Т. 14. С. 80.
22. *Svoboda V., Hynek V., Pick J.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1968. V. 33. P. 2584.
23. *Dawe R.A., Newsham D.M.T., Ng S.B.* // J. Chem. Eng. Data. 1973. V. 18. P. 44.
24. *Chu J.C., Getty R.J., Brennecke L.F., Paul R.* Distillation Equilibrium Data. New York. 1950 p.
25. *Добросердов Л.Л., Ильина В.П.* // Журн. прикл. химии. 1961. Т. 34. № 2. С. 386.
26. *Doroshevsky A., Polansky E.* // Z. Phys. Chem. 1910. B. 73. S. 192.
27. *Ellis S.R.M., Thwaites J.M.* // Rirmingham Univ. Chem. Engr. 1955. V. 6. P. 78.
28. *Kazuo K.* // Kagaku kogaku. 1968. V. 32. P. 337.
29. *Мозжухин А.С., Митропольская Т.М., Серафимов Л.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 1. С. 227.
30. *Удовенко В.В., Мазанко Т.Ф.* // Там же. 1967. Т. 41. С. 1615.
31. *Sada E., Morisue T.* // J. Chem. Eng. Jap. 1975. V. 8. № 3. P. 191.
32. *Wu H. S., Hagewiesche D., Sandler S.I.* // Fluid Phase Equilib. 1988. V. 43. P. 77.
33. *Wilson A., Simons E.L.* // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. № 9. P. 2214.
34. *Verhoeye L., Schepper H.* // J. Appl. Chem. Biotechn. 1973. V. 23. P. 607.
35. *Kojima K., Ochi K., Nakazawa Y.*// Int. Chem. Eng. 1969. V. 9. P. 342.
36. *Brunjes A.S., Bogart M.J.P.* // Ind. Eng. Chem. 1943. V. 35. № 2. P. 255.
37. *Choffe B., Cliquet M., Meunier S.* // Rev. The Institut Français du Pétrole – France. 1960. V. 15. № 6. P. 1051.
38. *Dunlop J.G.* Thesis Brooklin. 1948. (цит. по [4]).
39. *Добросердов Л.Л.* // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32. С. 2582.
40. *Komdutova J., Suska J., Novak J.P., Pick J.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1970. V. 35. P. 3210.
41. *Lebo R.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1921. V. 43. № 9. P. 1005.
42. *Arce A., Arce Jr.A., Martinez-Ageitos J. et al.* // J. Chem. Therm. 2003. V. 35. № 6. P. 871.
43. *Удовенко В.В., Мазанко Т.Ф., Плынгэу В.Я.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 1973. Т. 16. № 5. С. 686.
44. *Verhoeye L.A.J.* // J. Chem. Eng. Data. 1968. V. 13. № 4. P. 462.
45. *Masashi Y.* // Kagaku kogaku. 1967. V. 31. P. 451.
46. *Воронин Г.Ф.* // Термодинамика и материаловедение полупроводников. Гл. 31. 1992.
47. *Hu J., Haynes C.A., Wu A.H.Y. et al.* // Can. J. Chem. 2003. V. 81. P. 141.
48. *Dohnal V., Fenclova D., Vrbka P.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35. № 4. P. 1621.
49. *Fenclová D., Dohnal V., Vrbka P., Laštovka V.* // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. № 3. P. 989.
50. *Lama R.F., Benjamin C.-Y.Lu.* // Ibid. 1965. V. 10. № 3. P. 216.
51. *Tanaka S.H., Yoshihara H.I., Ho A.W.-C. et al.* // Can. J. Chem. 19963. V. 74. P. 713.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1835–1856

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

СВЧ-АКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

© 2010 г. Л. М. Кустов, И. М. Синев

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва
E-mail: lmk@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 02.04.2010 г.

Обсуждены результаты использования СВЧ-активации в каталитических процессах, в частности, конверсии низших алканов, удалении летучих органических соединений, а также серо- и азотсодержащих соединений в воздухе, в процессах гидрирования ароматических соединений и дегидрирования нафтенов и других каталитических реакциях.

Различные виды излучения (γ-облучение, электронные и нейтронные пучки, волны ВЧ/СВЧ или звукового диапазона, облучение УФ-, видимым светом) широко используются для получения материалов, а также инициирования и стимулирования химических процессов. В последнее время значительное внимание уделяется исследованию действия волн СВЧ-диапазона на вещество, в частности, влияния СВЧ-нагрева на процессы получения различных материалов и на протекание каталитических реакций.

Микроволны или электромагнитные волны сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона – это электромагнитные волны длиной от 1 мм до 1 м. При диапазоне частот от 200 МГц до 300 ГГц они занимают промежуточное положение в спектре электромагнитных излучений между радиоволнами и инфракрасным излучением. Волны длиной от 1 до 25 см активно используются для радарных приложений, оставшийся диапазон используется для осуществления дальней связи. Чтобы избежать создания помех для гражданской связи, военного и морского оборудования, для использования в промышленном, исследовательском и медицинском оборудовании был четко определен набор частот [1]. Частота 915 МГц (33.3 см) используется в промышленных устройствах, 2.45 ГГц (12.2 см) является стандартной для бытовых СВЧ-печей, кроме того, в некоторых странах разрешено использовать устройства на частотах 0.433, 5.8 и 24.125 ГГц.

Основу СВЧ-устройств составляют магнетронные генераторы, разработанные во время Второй мировой войны Рандалем и его сотрудниками в университете Бирмингема для применения в радиолокации. Первые коммерческие СВЧ-печи производились американской корпорацией "Raytheon" и впервые вышли на рынок США в 50-х годах прошлого столетия. На мировом рынке СВЧ-печи появились в 70–80-х годах одновременно с развитием массового производства магнетронов.

Ключевым преимуществом передачи энергии посредством СВЧ-поля перед конвективными методами нагрева является то, что энергия передается через излучение, а не теплопередачей или конвекцией. Это делает возможным быстрое проникновение энергии в объем материалов, прозрачных для СВЧ-поля, т.е. практически моментальный нагрев вещества (и охлаждение при отключении поля). В идеальном случае превращение энергии электромагнитного поля в тепло происходит одновременно и одинаково во всем объеме объекта, поглощающего микроволновое излучение, что ведет к высоким скоростям нагрева. При этом наблюдается пространственное распределение температуры в нагреваемом объекте, отличное от получаемого при традиционном конвективном или контактном нагреве. Наиболее существенные отличия, связанные с возникновением градиентов температуры и неравновесных условий, наблюдаются в тех случаях, когда реакционная среда или материал (например, катализатор) состоят из нескольких фаз, характеризующихся различной способностью к нагреву СВЧ-излучением.

Примеры применения СВЧ-излучения для осуществления химических процессов приведены в [2]. Одна из областей промышленного применения СВЧ-поля – технологии СВЧ-сушки. Впервые данный вопрос был исследован в работе Левинсона [3], в которой он использовал углеродный материал как приемник СВЧ-волн для нагрева осушаемых материалов до требуемой температуры.

В основном, имеющиеся примеры связаны с органическим синтезом в условиях СВЧ-облучения. Первые исследовательские работы по применению СВЧ-поля в области органического синтеза были опубликованы в 1986 г. [4, 5]. Целью данных исследований было уменьшение времени реакции, увеличение выходов и селективности, а также уменьшение расхода энергии и реагентов.

С начала 1980-х наблюдается возрастающий интерес к исследованиям по использованию СВЧ-по-

ля в качестве источника энергии для активации химических реакций или для разделения веществ. Первый патент датируется 1982 г. и описывает газофазное разрушение хлорсодержащих органических соединений на гетерогенных катализаторах (использовались парамагнитные и ферромагнитные порошки), нагреваемых СВЧ-полем с частотой 2.45 ГГц до температуры реакции в течение короткого времени [6]. Другой патент, датируемый 1985 г., описывает каталитическое превращение метана в этилен на никелевых и железных катализаторах, активированных импульсами СВЧ длительностью порядка миллисекунд [7]. Как указано в [8], использование импульсного подвода СВЧ энергии позволяет обеспечить дополнительное энергосбережение.

С 1995 г. число публикаций по данному вопросу существенно возросло. Несмотря на то, что первыми объектами исследований были нанесенные металлические катализаторы, на сегодняшний день усилия исследователей, в основном, сфокусированы на использовании перовскитоподобных смешанных оксидов благодаря их высокой каталитической активности и высокой способности к поглощению энергии электромагнитного излучения. За некоторыми исключениями для нагрева катализаторов используются так называемые одномодовые (single-mode) генераторы, работающие на частоте 2.45 ГГц. Многомодовые (multi-mode) системы, в которых одновременно генерируется большое число различных по форме колебаний (мод), ранее использовались, в основном, для приготовления катализаторов.

Применительно к катализу СВЧ-технологии могут быть использованы как для приготовления и предварительной активации катализаторов, так и непосредственно для осуществления каталитического процесса. В настоящем обзоре мы сосредоточимся на использовании СВЧ-активации непосредственно в каталитических процессах.

Пионерами в области применения СВЧ-нагрева в гетерогенном катализе Ваном и сотр. была опубликована работа [9], в которой использовались ферро- и парамагнитные металлические частицы, распределенные в жидкой реакционной среде, что должно было бы способствовать ускорению реакции, поскольку большинство органических реагентов и растворителей не поглощают СВЧ-поле в существенной степени. Другое преимущество такого подхода становится очевидным при использовании каталитически активных компонентов, поглощающих микроволновое излучение и помещенных в матрицу носителя, прозрачного для СВЧ-поля. Такой подход известен как "СВЧ-катализ". Ван, как правило, работал с ферро- и парамагнитными металлическими катализаторами, хорошо поглощающими СВЧ-энергию и демонстрирующими высокую каталитическую активность.

Группа Вана обнаружила, что использование импульсного СВЧ-воздействия позволяет лучше контролировать температуру катализатора и селективность процесса. При высокой поглощающей способности катализатора, короткого импульса СВЧ-мощности достаточно для его нагрева до температуры реакции. Во время "мертвого времени" (части цикла, в течение которого СВЧ-воздействие отсутствует) тепло, выделившееся в объеме катализатора, действительно рассеивается в окружающей его матрице, прозрачной для СВЧ-поля, (реагенты или носитель). При этом за счет более низкой температуры всей системы могут подавляться побочные реакции.

В исследованиях группы Вана использовалась мономодовая СВЧ-установка с максимальной выходной мощностью 3 кВт. Помимо рабочей мощности магнетрона, также регулировалось "мертвое время" между импульсами. Таким образом, контролировались селективность образования продуктов и температура процесса. Как показали эти исследования, металлы "поджигают" СВЧ-плазму при пониженных температурах и давлениях, что может успешно применяться в каталитических реакциях [10]. Однако образование кратковременных плазменных разрядов может также возникать при использовании систем, содержащих металлы, и чистых оксидных катализаторов при пониженных давлениях, что в ряде реакций приводит к закоксовыванию катализатора и, как следствие, к снижению его активности.

Помимо исследования металлических порошков, Ван с соавт. исследовали другие коммерчески доступные материалы, содержащие никель и медь, – проволоки, сетки и дисперсные металлические катализаторы, распределенные в непроводящих материалах. Ими были изучены различные типы реакций: гидрирование и гидрокрекинг углеводородов [11, 12], разложение метана [13], окисление углеводородов, восстановление оксидов серы и азота [14], синтез ацетилена [15–18], каталитическое разложение галогенпроизводных углеводородов [19] и олефинов [20], а также нефтяных песков провинции Альберта (Канада) и битумов [21], синтез цианида водорода [22].

Согласно Перри [23, 24] и Томасу [25, 26], невозможно достичь существенных градиентов температуры между каталитически и СВЧ-активными материалами (например, платиной) и окружающей средой, прозрачной для СВЧ-поля (газообразные реагенты, носители). Это было теоретически обосновано Перри для упрощенной модели, основанной на равновесном теплообмене между частицей катализатора и газовой фазой. С другой стороны, допускается, что селективный перегрев каталитически активных участков системы возможен при использовании импульсного подвода энергии. В то же время Мингос и Жанг [27] сообщают о различии в температуре в ~100–200 K

между каталитически активным центром и его ближайшем окружением в эндотермическом разложении H_2S на MoS_2/γ-Al_2O_3 при постоянном нагреве СВЧ-полем.

Росси и соавт. [28] использовали поглощающую микроволновое излучение высокодисперсную платину на прозрачном для СВЧ-поля Al_2O_3 для изомеризации гексана и 2-метилпентана и для гидрогенолиза метилциклопентана. Ими также исследована катализируемая кислотами изомеризация 2-метил-2-пентена на чистых оксидных катализаторах и окислительная конденсация метана на оксидах переходных металлов. Было установлено, что использование СВЧ-поля in situ может приводить к результатам как идентичным, так и полностью отличающимся от полученных при термической активации. Кроме представления экспериментальных данных, Росси делает важное методологическое заключение. Зависимости конверсии от температуры, широко используемые в литературе, посвященной катализу, признаются малоинформативными из-за сильного различия в методах нагрева и трудностей в определении истинной температуры катализатора в условиях СВЧ-поля. Для получения информации, лучше поддающейся интерпретации, предложено сравнивать зависимости "конверсия–селективность", но не температурные кривые.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЧ-ПОЛЯ С ВЕЩЕСТВОМ

В газовой фазе и при низких давлениях времена жизни состояний, полученных при возбуждении конкретной вращательной моды, велики; при этом линии в СВЧ-спектрах достаточно узки. Таким образом, спектр свободной молекулы в СВЧ-диапазоне представляет собой набор тонких линий в частотном диапазоне 3–60 ГГц. При давлениях выше 10^{-1} мм рт. ст. частота столкновений увеличивается и, соответственно, время жизни возбужденного состояния уменьшается. Как следствие, согласно принципу неопределенности Гейзенберга, происходит уширение спектральных линий. Средняя скорость (энергия) движения молекул и соответственно температура газа возрастают при релаксации вращательного возбуждения и переходе его энергии в поступательные степени свободы. Это лежит в основе механизма наблюдаемого нагрева газов под действием СВЧ-излучения.

В жидкостях и особенно в твердых телах молекулы вещества лишены возможности независимого вращения. По этой причине для веществ в конденсированном состоянии реализуются иные специфические механизмы нагрева СВЧ-полем. Один из возможных механизмов – это диэлектрическая поляризация, представляющая собой релаксационный процесс. Выделение тепловой энергии происходит при релаксации закрепленных зарядов (например, диполей или заряженных точечных дефектов) из поляризованного состояния в стационарное. Второй механизм – токи свободных зарядов, возбуждаемые в твердых телах и вносящие вклад в нагрев за счет омических потерь; этот механизм характерен для твердых веществ, обладающих существенной проводимостью (металлы, полупроводники). Третий механизм, который также необходимо учитывать, – потери вихревых токов, возбуждаемых магнитными полями.

Можно с уверенностью исключить возможность того, что СВЧ-поле способно инициировать химические реакции посредством возбуждения и тем более разрыва химических связей, подобно тому, как это происходит в фотохимических процессах под действием квантов электромагнитного излучения гораздо более коротковолновых диапазонов. Энергия микроволновых фотонов составляет ~1 Дж/моль, что несравнимо с энергиями активации большинства химических процессов.

Сравнение энергий молекулярного движения и химических связей (I – броуновское движение, II – водородные, III – ковалентные, IV – ионные связи) с энергией фотонов микроволнового излучения (V), кДж/моль:

I	II	III	IV	V
1.64	3.8–42	480	730	1×10^{-3}

ЭФФЕКТЫ И МЕХАНИЗМЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАГРЕВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещества в конденсированном состоянии могут быть нагреты при воздействии электромагнитных волн высоких частот. Причина нагрева – способность электрической составляющей электромагнитного поля воздействовать на электрические заряды. Если в веществе имеются подвижные носители заряда (как в металлах и полупроводниках), то под действием электрического поля возникают токи. Однако, если носители заряда жестко закреплены в определенных областях, то их движение будет ограничено возникновением сил противодействия, и может возникнуть диэлектрическая поляризация. Как диэлектрическая поляризация, так и проводимость являются механизмами СВЧ-нагрева. СВЧ-нагрев зависит от частоты и мощности приложенного поля, но поскольку в его основе не лежат квантовые эффекты, он может рассматриваться в рамках классической электродинамики. Теория СВЧ-нагрева была разработана целым рядом авторов, среди которых следует выделить Дебая (1928), Кола и Кола (1941) и Хилла (1962).

Таблица 1. Сравнение температуры образцов ($T_{СВЧ}$) различных жидкостей (50 мл) при воздействии СВЧ-поля мощностью 560 Вт на частоте 2.45 ГГц в течение 1 мин (исходная температура – комнатная) с температурой кипения (T_k)

Жидкость	$T_{СВЧ}$, °C	$T_к$, °C
Вода	81	100
Метанол	65	65
Этанол	78	78
1-Пропанол	97	97
1-Бутанол	109	117
1-Пентанол	106	137
1-Гексанол	92	158
1-Хлорбутан	76	78
1-Бромбутан	95	101
Уксусная кислота	110	119
Этилацетат	73	77
Хлороформ	49	61
Ацетон	56	56
Диметилформамид	131	153
Диметиловый эфир	32	35
Гексан	25	68
Гептан	26	98
CCl_4	28	77

Таблица 2. Нагрев твердых веществ СВЧ-полем; навеска 25 г; нагрев от 20°C в бытовой СВЧ-печи мощностью 1 кВт с частотой 2.45 ГГц (τ – время нагрева)

Вещество	$T_{СВЧ}$, °C	τ, мин	Вещество	$T_{СВЧ}$, °C	τ, мин
Al	577	6	CaO	83	30
C	1283	1	CeO_2	99	30
Co_3O_3	1290	3	CuO	701	0.5
CuCl	619	13	Fe_2O_3	88	30
$FeCl_3$	41	4	Fe_3O_4	510	2
$MnCl_2$	53	1.75	La_2O_3	107	30
NaCl	83	7	MnO_2	321	30
Ni	384	1	PbO_2	182	7
NiO	1305	6.25	Pb_3O_4	122	30
$SbCl_3$	224	1.75	SnO	102	30
$SnCl_2$	476	2	TiO_2	122	30
$SnCl_4$	49	8	V_2O_5	701	9
$ZnCl_2$	609	7	WO_3	532	0.5

Скорость нагрева жидкостей и твердых тел под действием электрической составляющей электромагнитного поля определяется следующим соотношением [29]:

$$\delta T/\delta t = \text{const} \times \varepsilon'' f E_{ef}^2/\rho C_p, \quad (1)$$

где E_{ef} – действующее значение напряженности электрического поля, ρ – плотность вещества, C_p – изобарная теплоемкость ε" – коэффициент диэлектрических потерь, f – частота поля. Потери на излучение определяются соотношением [30]:

$$\frac{\delta T}{\delta t} = -\frac{e\alpha}{\rho C_p}\left(\frac{A}{V}\right)_{обр} T^4, \quad (2)$$

где e – коэффициент излучения тела, α – константа Стефана–Больцмана, A/V – отношение площади внешней поверхности и объема тела. Отсюда следует, что нагрев определяется диэлектрическими потерями, удельной теплоемкостью, тепловым излучением тела и напряженностью электрической составляющей электромагнитного поля. Все перечисленные выше физические свойства зависят от температуры, что делает крайне сложным полный теоретический анализ диэлектрического нагрева.

Один из немногих примеров детального исследования диэлектрических свойств вещества [31] – исследование зависимости диэлектрической постоянной и коэффициента диэлектрических потерь CuO от температуры. Для этого материала было установлено, что при температуре ~700°C происходит резкое возрастание коэффициента диэлектрических потерь, что в свою очередь ведет к скачкообразному росту температуры. В ряде исследований приводятся данные о нагреве различных жидкостей и твердых тел в бытовых и специальных (для лабораторных исследований) СВЧ-печах. Некоторые результаты для жидких и твердых веществ [32, 33] сведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Как легко заметить, неполярные жидкости (диметиловый эфир, углеводороды, CCl_4) практически не нагреваются СВЧ-полем при данных условиях, что затрудняет проведение каталитических процессов в этих средах (в качестве растворителей или субстратов каталитической реакции). Аналогично твердые вещества, обладающие высокой проводимостью, (углерод, металлы) быстро и эффективно нагреваются микроволновым излучением, в то время как изоляторы или широкозонные полупроводники (некоторые ионные хлориды, CaO, La_2O_3, CeO_2) характеризуются лишь слабым нагревом. Следует обратить внимание на материалы и оксиды, использующиеся в составе носителей и катализаторов: если уголь и оксиды переходных металлов нагреваются до высоких температур, а оксиды титана и циркония – лишь до умеренных, то оксиды алюминия, магния и кремния практически не удается разогреть

Таблица 3. Влияние температуры способа нагрева (I – СВЧ, II – термальный) и температуры на окислительную конденсацию метана на протон-проводящих перовскитоподобных катализаторах [62]

Катализатор	T, °C	Конверсия CH_4, %	Селективность, %					Способ
			C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	CO_2	
$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$	580	20	1	23	30	9	37	I
$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$	775	20	0	29	32	4	35	II
$BaCe_{0.93}La_{0.07}O_3$	590	25	2	30	29	6	33	I
$BaCe_{0.93}La_{0.07}O_3$	825	25	0	38	26	1	35	II
$Li/SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$	590	14	0	27	49	1	23	I
$Li/BaCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$	620	18	0	28	45	1	26	I
$Li/SrCe_{0.93}Yb_{0.07}O_3$	590	18	0	34	42	2	22	I

до температур выше 100–150°C. В целом, результаты, приведенные в табл. 1 и 2, дают лишь качественное представление о закономерностях нагрева конденсированных веществ в поле СВЧ. Некоторые из них, особенно касающиеся нагрева полупроводниковых оксидов и твердых веществ со сложной зависимостью свойств от стехиометрии, фазового состава, температуры и иных параметров (оксиды переходных металлов), требуют более детального анализа, что выходит за рамки данного обзора.

Одна из наиболее часто обсуждаемых проблем при исследовании нагрева СВЧ-полем – измерение температуры, затрудненное наличием электромагнитного поля высокой интенсивности. Наиболее часто используемые в лабораторной практике датчики температуры (металлические термопары, термометры сопротивления, полупроводниковые элементы) должны быть тщательно экранированы и заземлены, чтобы избежать искрения и получения искаженных данных. Такие меры предосторожности особенно актуальны, если в СВЧ-поле происходит нагрев летучих и легковоспламеняющихся веществ. При помощи инфракрасных и оптических пирометров температура поверхности может измеряться вплоть до 3000°C. Особенно эффективно использование устройств, позволяющих измерять интенсивности излучения одновременно на нескольких длинах волн, что позволяет избежать влияния неопределенных и/или меняющихся оптических свойств твердого тела ("коэффициента серости", т.е. несоответствия зависимости интенсивности от температуры законам излучения абсолютно черного тела).

Рассмотрим конкретные механизмы взаимодействия СВЧ-поля с веществом и соответственно микроволнового нагрева.

Диэлектрическая поляризация

Одна из причин СВЧ-нагрева – способность электрического поля к поляризации зарядов в веществе и неспособность этих зарядов следовать за быстрыми изменениями параметров поля. Полная поляризация является суммой нескольких отдельных эффектов:

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i, \quad (3)$$

где α_e – электронная поляризация, являющаяся следствием перегруппировки электронов относительно атомного ядра; α_a – атомарная поляризация, возникающая при изменении относительного положения атомных ядер в молекуле или при существовании неоднородного распределения заряда в молекуле; α_d – дипольная поляризация, возникающая при изменении ориентации в пространстве постоянных диполей под действием электрического поля; α_i – межфазная поляризация, возникающая на границе раздела двух фаз, имеющих разные диэлектрические проницаемости (эффект Максвелла–Вагнера).

Поведение вещества в переменном электромагнитном поле зависит от соотношения характерных времен ориентации и релаксации и частоты колебаний поля. Характерные времена атомарной и электронной поляризации значительно меньше периода колебаний поля в СВЧ-диапазоне, поэтому данные типы поляризации не вносят вклада в диэлектрический нагрев. Характерные времена дипольной и межфазной поляризации, напротив, сравнимы с периодами колебаний поля и, следовательно, они вносят основной вклад в нагрев вещества СВЧ-полем и требуют отдельного рассмотрения.

Дипольная поляризация

Дипольная поляризация α_d возникает вследствие того, что молекулы вещества имеют дипольный момент. На низких частотах время, за которое электрическое поле меняет свое направ-

ление, больше чем время, необходимое диполям для изменения своей ориентации, и поляризация находится в одной фазе с электрическим полем. Электромагнитное поле обеспечивает энергию, необходимую для того, чтобы диполи изменили свою ориентацию. Передаваемая энергия настолько мала, что температура вещества практически не меняется. Если же частота электромагнитного поля достаточно высока, то оно меняет свое направление быстрее, чем диполи успевают сменить свою ориентацию. И поскольку диполи не смещаются, энергия поля переходит в тепло.

В СВЧ-диапазоне частот время, за которое поле меняет свое направление сопоставимо со временем, необходимым диполям для изменения ориентации. Вращение диполей происходит благодаря действию на них со стороны электрического поля вращательного момента, однако результирующая поляризация отстает от изменения электрического поля. Когда электрическое поле максимально и имеет прямое направление, поляризация может быть еще низкой. Она продолжает расти, в то время как напряженность поля уже снижается. Такая задержка свидетельствует о том, что вещество поглощает энергию поля и нагревается.

Диэлектрические свойства вещества определяются двумя постоянными. Диэлектрическая постоянная ε' описывает способность молекулы к поляризации электрическим полем. Она имеет свой максимум на низких частотах, когда максимум энергии поля может быть запасен в веществе. Коэффициент диэлектрических потерь ε" определяет эффективность, с которой энергия электромагнитного поля превращается веществом в тепло. Величина ε" проходит свой максимум при уменьшении диэлектрической постоянной. Тангенс угла диэлектрических потерь ($\mathrm{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$) и определяет степень превращения электромагнитной энергии в веществе в тепловую при заданных частоте поля и температуре.

Диэлектрические характеристики любого вещества как функции частоты при заданной температуре изменяются довольно существенным образом [34]. Например, для воды (как растворителя в каталитических процессах или вещества, участвующего или образующегося в каталитическом процессе) коэффициент диэлектрических потерь имеет значительную величину в широком интервале частот и проходит через максимум в районе 20 ГГц, а не при 2.45 ГГц, как это принято считать. Таким образом, глубина, на которой мощность поля падает в 2 раза, является другим важным параметром при планировании СВЧ-эксперимента или при разработке промышленного процесса с участием СВЧ-поля. Глубина проникновения электромагнитного поля в вещество D_p при малых значениях ε" может быть приближенно описана выражением вида:

$$D_p = \lambda(\varepsilon'/\varepsilon'')^{1/2}, \qquad (4)$$

где λ – длина волны электромагнитного поля.

Теоретические исследования зависимостей ε" и ε' от частоты основаны на формулах Дебая [35]:

$$\varepsilon'_d = \varepsilon'_\infty + (\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2), \qquad (5)$$

$$\varepsilon''_d = (\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2), \qquad (6)$$

где ε'_∞ и ε'_0 определяют высокочастотную и статическую асимптоты диэлектрической постоянной, ω и τ – частота и время релаксации, характеризующие время возникновения и спада поляризации. Формулы (5) и (6) применимы как к жидкостям, так и к твердым телам, несмотря на то, что для их получения используются разные модели. Интересной особенностью формул Дебая является то, что максимальные значения ε' и ε" не зависят от частоты поля и времени релаксации:

$$\varepsilon''_{max} = (\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)/2, \quad \varepsilon'_{max} = (\varepsilon'_0 + \varepsilon'_\infty)/2. \qquad (7)$$

Как правило, предполагается, что диполи в жидкостях могут иметь любую ориентацию в пространстве и постоянно ее изменяют вследствие теплового движения. Дебаевская интерпретация релаксации состоит в наличии сил вязкости в веществе. Используя теорему Стокса, Дебай получил следующее соотношение для времени релаксации сферических диполей:

$$\tau = 4\pi r^3\eta/kT, \qquad (8)$$

где η – вязкость среды, r – радиус дипольной молекулы, k – постоянная Больцмана.

В твердых телах тепловое движение атомов и ионов минимально, и диполь имеет набор положений равновесия. Они разделены потенциальными барьерами, через которые диполь должен перейти при изменении ориентации. В простейшем случае таких положений всего два, и дипольные моменты молекулы в них антиколлинеарны.

Согласно статистике Больцмана, число переходов из одного состояния в другое пропорционально $(1 - e^{-t/\tau})$, где t – время, τ – время релаксации. Получается следующее соотношение, связывающее время релаксации и диэлектрические постоянные:

$$\tau = \frac{\exp(U_a/kT)(\varepsilon'_0 + 2)}{n(\varepsilon'_\infty + 2)} \qquad (9)$$

где $1/n$ – время единичного колебания в потенциальной яме, U_a – разность энергий состояний диполя. Величина поглощения для такой модели была получена Фролихом (Frohlich) [36], который предположил, что оно должно быть равно полученному для жидкостей. Было доказано, что следующее выражение для уравнения Онзагера [37]

применимо для многих жидкостей и твердых тел [38–40]:

$$\varepsilon_0' - \varepsilon_\infty' = \frac{4\pi N m^2 \varepsilon_0' (\varepsilon_\infty' + 2)^2}{9kT(2\varepsilon_0' + \varepsilon_\infty')}, \qquad (10)$$

где N – число молекул, m – их масса. Важно отметить, что в рамках этой модели поглощение энергии убывает с ростом температуры.

Как было обнаружено на практике, большинство полярных жидкостей, например алифатические кетоны с длинной цепью и большинство эфиров обладают малыми диэлектрическими потерями вследствие того, что в конденсированном состоянии велико различие энергий в положениях равновесия. В большинстве других случаев, например для многих эфиров с длинной цепью, диэлектрические потери при комнатной температуре высоки и уменьшаются с ростом температуры в соответствии с формулой Онзагера.

Межфазная поляризация

Дисперсная система, состоящая из проводящих частиц в непроводящей среде, например, катализатор, является неоднородным материалом, диэлектрические свойства котрого имеют ярко выраженную зависимость от частоты, и в первую очередь от фазового состава. Потери в таких материалах связаны со скапливанием зарядов на границе раздела фаз и известны как эффект Максвелла–Вагнера. Его влияние на нагрев вещества в СВЧ-диапазоне, однако, до сих пор до конца не определено. Поглощение энергии по этому механизму сконцентрировано на частотах ~10^9 Гц. Вагнер показал, что для простейшей модели проводящих сфер в непроводящей среде коэффициент диэлектрических потерь для объемной фракции материала ν определяется формулой:

$$\varepsilon_i'' = \left(\frac{9\nu\varepsilon' f_{\max}}{1.8\times 10^{10}\sigma}\right)\left(\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\right), \qquad (11)$$

где σ – проводимость проводящей фазы, ε' – ее диэлектрическая постоянная. Правильность соотношения (11) была доказана экспериментально [41].

Потери проводимости

Как уже отмечалось выше, проводимость и связанные с ней омические потери определяют один из механизмов СВЧ-нагрева, который может быть реализован в каталитических системах. При воздействии СВЧ-поля на среду, содержащую подвижные носители заряда, в среде возникают токи проводимости. С учетом потерь, связанных с сопротивлением среды, комплексная диэлектрическая проницаемость вещества принимает следующий вид:

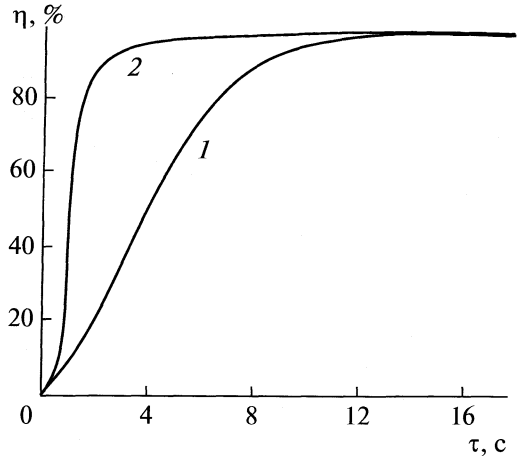
$$\varepsilon_i^* = \varepsilon_\infty' + \frac{(\varepsilon_0' - \varepsilon_\infty')}{(1 + j\omega t)} - \frac{j\sigma}{\omega\varepsilon_0}. \qquad (12)$$

Действительная часть этой величины определяется теорией Дебая. Часть, соответствующая потерям, определяет не только релаксацию, но и омические потери. Вклад потерь проводимости зависит в первую очередь от проводимости. Для сильно проводящих материалов (катализаторов) существуют такие значения проводимости, при превышении которых потери на проводимость значительно превышают эффекты дипольной релаксации.

Для оксида алюминия при комнатной температуре потери проводимости становятся заметными только на низких частотах. Потери в СВЧ-диапазоне главным образом происходят вследствие дипольной релаксации. При увеличении температуры растет проводимость материала, доля потерь проводимости в СВЧ-диапазоне возрастает и становится сравнимой с поляризационными. Увеличение проводимости в оксиде алюминия с ростом температуры связано с термической активацией электронов, которые переходят из валентной зоны 2*p* кислорода в зону проводимости 3*s*3*p*. Кроме того, электронная проводимость материалов, как правило, усиливается при наличии дефектов, которые создают дополнительные уровни в запрещенной зоне и концентрация которых также может существенно возрастать с ростом температуры.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЧ-ЭФФЕКТОВ В КАТАЛИЗЕ

Гетерогенный катализ составляет основу многих наукоемких технологий, использующихся в таких промышленно важных процессах, как утилизация и переработка отходов многих химических и нефтехимических процессов, очистка отходящих газов тепловых станций и выхлопов автомобилей, безотходные процессы синтеза ценных химических продуктов, переработка нефти и газа, получение высокооктанового бензина. Активация гетерогенных катализаторов как на стадии приготовления, так и в процессе использования – важнейший инструмент воздействия на активность и селективность каталитических процессов. Традиционные методы активации гетерогенных катализаторов, такие как термическая обработка, окисление или восстановление при высоких температурах в среде различных газов часто не обеспечивают требуемой активности, селективности или стабильности катализатора, поскольку при подобных обработках генерируется широкий спектр активных центров различной природы и силы, в том числе и те, которые катализируют не-



Изменение во времени выхода продукта (η) при однородном распределении температуры (*1*) и при наличии перегретых областей (*2*) на катализаторе сульфирования нафталина [45].

желательные побочные реакции. Кроме того, в настоящее время в промышленной практике все более широкое применение находят катализаторы, которые отличаются от ранее использовавшихся систем более сложным составом, организацией структуры и активных центров на молекулярном уровне, полифункциональностью действия, что делает еще более актуальной проблему разработки новых, нетрадиционных методов их активации и регенерации.

В случае использования СВЧ-активации в каталитических процессах необходимо учитывать, что объектом изучения являются неоднородные многофазные системы, включающие катализатор и газы, в которых протекают объемные изменения структуры и свойств под воздействием электромагнитного излучения. Основная идея микроволнового (СВЧ) катализа – осуществлять объемное управляемое электромагнитное воздействие на систему катализатор–реагенты, которое приводит к изменению ее состояния и повышению эффективности работы катализатора, селективности превращения сырья в ценные продукты и стабильности катализатора. Одно из основных направлений реализации этого подхода – снижение температуры и других параметров реакции путем перевода процесса в мягкий режим в электромагнитном СВЧ-поле при сохранении или увеличении производительности процесса.

Многочисленные данные свидетельствуют о том, что в условиях СВЧ-активации достигаются более высокие скорости реакции, чем в случае термически активированного процесса, уменьшение времени контакта и увеличение выходов конечных продуктов. Данные преимущества зачастую приписывают так называемым "СВЧ-эффектам", не проводя при этом детального анализа соответствующих условий реакции. По-видимому, впервые такой "СВЧ-эффект" наблюдался Саном в его работе по гидролизу аденозинтрифосфата [42]. Однако результаты и выводы Сана были скорректированы позднее Янгеном, который обнаружил, что увеличение скорости реакции в 12–15 раз в условиях воздействия СВЧ-поля, скорее всего, связано с градиентами температуры [43]. С тех пор принято разделять термические и нетермические (электромагнитные) СВЧ-эффекты. Мингос и Бэгхерст обсуждали теоретические основы диэлектрического нагрева в СВЧ-поле и дали многочисленные примеры его применения [44].

ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Типичный термический СВЧ-эффект получен на примере каталитического сульфирования нафталина [45]. Региоселективность введения сульфо-групп может контролироваться мощностью СВЧ-воздействия и результирующей скоростью нагрева. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическим анализом, построенным на гипотезе о существовании на поверхности катализатора перегретых областей [46]. Вводя в уравнения Аррениуса увеличение температуры перегретой области на 70 K, авторы получают почти двукратное увеличение концентрации продуктов по сравнению с однородным распределением температуры по катализатору в течение первых секунд нагрева (рисунок). При расчете использовались значения предэкспоненциального множителя $k = 1.45 \times 10^{13}$ моль$^{-1}$ с$^{-1}$ и энергии активации $E = 80$ кДж моль$^{-1}$.

Следующий пример термического СВЧ-эффекта – формирование так называемых "горячих точек". Горячими точками традиционно называются области, имеющие более высокую температуру, чем температура окружения, и возникающие при более сильном взаимодействии с СВЧ-полем и недостаточно эффективном теплообмене. Обнаружение горячих точек в гетерогенных катализаторах газофазных реакций затруднено, поскольку эти зоны в таких типичных случаях, как высокодисперсные металлические катализаторы или кислородные дефекты в оксидах, могут иметь атомные размеры. В силу того, что разрешение инфракрасных пирометров значительно хуже, прямые измерения температуры невозможны, реальная температура горячих точек может быть определена только при помощи непрямых, как правило, кинетических методов.

Перри и соавт. [23, 24] обсуждают наличие существенных отличий между СВЧ- и термической активацией на примере окисления CO на Pt/Al_2O_3 и Pd/Al_2O_3. При исследовании кинетики реакции, а конкретно аррениусовских кривых (в дан-

ном случае – зависимости скорости образования CO_2 от обратной температуры), было обнаружено, что для обоих катализаторов при активации СВЧ-полем скорость реакции при заданной температуре выше, чем при термическом нагреве. В то же время как вид зависимости скорости реакции от концентраций реагентов, так и энергия активации не зависели от метода нагрева. Следует отметить, что авторы [23, 24] используют достаточно сомнительную методику измерения температуры – введение термопары в объем катализатора после снятия СВЧ-воздействия. Однако, проведя более детальный анализ экспериментальных данных и введя поправку по температуре, они приходят к выводу, что никаких различий между СВЧ- и термической активацией не существует. Более того, Перри выдвигает гипотезу о том, что изолированные микрочастицы поглощающего СВЧ-поле материала (в том числе металла) на прозрачной для электромагнитных волн подложке не могут быть нагреты до температур, существенно превышающих среднюю температуру окружения. Данная гипотеза была теоретически подтверждена Перри в работе [24] при расчете выделения тепла в сферических металлических наночастицах и дальнейшего переноса тепла в газовую фазу при установившемся режиме. Различие в температурах между поверхностью металла и поверхностью носителя, рассчитанное для частиц размером 1 и 100 нм, составило 1.1×10^{-10} и 1.6×10^{-10} K соответственно.

При изучении каталитического разложения H_2S на 30% MoS_2/γ-Al_2O_3 Мингос и Жанг обнаружили [27], что конверсия при воздействии СВЧ-поля выше, чем предсказанная на основе анализа термодинамического равновесия при средней измеряемой температуре системы и выше получаемой в опытах с обычной термической активацией. Проведенный рентгенофазовый анализ показал наличие в катализаторе, прошедшем СВЧ-активацию, фазы α-Al_2O_3, возникающей из γ-Al_2O_3 только при температурах выше 1000°C, в то время как средняя измеряемая температура в экспериментах не превышала 800°C. С другой стороны, изначально аморфный дисульфид молибдена с размером частиц 150–170 мкм претерпел превращение в гексагональные кристаллы под действием СВЧ-поля. А поскольку температура плавления MoS_2 составляет 1185°C, это подтверждает образование горячих точек в катализаторе, включающих в себя как частицы активной фазы, так и носителя.

НЕТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

В отличие от термических СВЧ-эффектов нетермические эффекты возникают значительно реже. Пармон и сотр. использовали специально созданную установку для изучения эпоксидирования этилена для различения термических и нетермических эффектов [47]. Катализатор нагревался не только СВЧ-полем, но и нагнетаемым горячим воздухом. Для снижения конвективных тепловых потерь реактор и часть воздуховода, находящиеся внутри СВЧ-печи, были помещены в вакуумированный кожух.

Специфическое воздействие СВЧ-поля было обнаружено только для катализатора Ag/α-Al_2O_3, прошедшего перед экспериментом восстановительную обработку. В условиях окислительной атмосферы никаких отличий результатов экспериментов, проведенных с использованием СВЧ-поля и в его отсутствие, обнаружено не было. Данный эффект обсуждается с учетом другого наблюдения, свидетельствующего о том, что образование дефектов в объеме и на поверхности серебра замедляется в восстановительной атмосфере. Росси рассматривает структурные изменения или эффекты "электронного поведения" как одну из возможных причин увеличения селективности, наблюдаемую в реакции изомеризации 2-метилпентана на Pt/Al_2O_3 [48, 49].

Другой нетермический эффект рассмотрен для катализатора $BaBiO_{3-x}$ в реакции окислительной конденсации метана [50]. Увеличение селективности по C_2-продуктам при активации СВЧ-полем объясняется снижением скорости окисления карбаниона CH_3^- за счет уменьшения концентрации адсорбированного катализатором кислорода. Различное поведение катализаторов при активации СВЧ-полем и термическим нагревом было подтверждено измерением действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости в условиях СВЧ-поля (одномодовое СВЧ-поле высокой мощности, нагревающее катализатор) и в классическом резонаторе (широкополосное измерение проводимости [51] с малым подводом СВЧ-мощности после термического нагрева образца). Так, при достижении катализатором температуры выше 500°C в атмосфере кислорода и воздуха наблюдается рост мнимой составляющей диэлектрической части, в то время как в инертной атмосфере (гелий) диэлектрические потери наоборот уменьшаются. Авторы объясняют наблюдаемые эффекты замедлением процессов окисления–восстановления под действием СВЧ-поля. Утверждается, что максимальной степени восстановления системы $BaBiO_{3-x}$ ($x = 0.49$) соответствует металлическое поведение, и делается вывод о том, что электромагнитное поле снижает скорость поглощения кислорода при любом его давлении.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЧ-ПОЛЯ В КАТАЛИЗЕ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Среди газофазных каталитических процессов, в отношении которых попытки использовать СВЧ-поле для их стимулирования встречаются в литературе наиболее часто, можно отметить следующие:

– окислительная конденсация метана;

– парциальное окисление углеводородов;

– очистка газов от вредных примесей, в том числе, очистка выхлопных газов автомобиля;

– гидрирование ароматических соединений;

– дегидрирование нафтеновых соединений.

В первых двух направлениях, имеющих важное прикладное значение, ключевым фактором эффективности является достижение высокой селективности по целевым продуктам при равной степени превращения реагентов. Также богатое поле для исследований и разработок предоставляет каталитическая нейтрализация (очистка) различных газов и газовых выбросов – высокие скорости нагрева в сочетании с легким контролем над мощностью при использовании СВЧ поля расширяют возможности для снижения содержания в них различных загрязнителей. Кроме того, в последнем случае применение СВЧ-нагрева, который осуществляется практически моментально, решает проблему "холодного старта", обычно возникающую в случае инерционного термического нагрева.

Окислительная конденсация метана

Окислительная конденсация метана (ОКМ), основными целевыми продуктами которой являются этилен и этан, впервые описана в начале 1980-х годов и с тех пор вызывает серьезный научный интерес. В настоящее время практическая важность этого процесса снова возрастает, поскольку использование месторождений природного и попутного нефтяного газов в качестве источника сырья для химической промышленности особенно актуально в условиях постоянно уменьшающихся запасов нефти и резкого роста ее цены.

Многочисленными исследованиями процесса ОКМ показано, что существует кинетический предел выхода целевых продуктов, который составляет 20–25% и обусловлен соотношением реакционных способностей метана и C_2-углеводородов. При относительно невысоких степенях превращения (≤10–15%) может быть достигнута 80–85%-ная селективность, которая существенно снижается с ростом конверсии метана. Существенное влияние на протекание процесса оказывают реакции свободных радикалов, так как первичный продукт ОКМ—этан – образуется в результате рекомбинации метильных радикалов, генерируемых в процессах активации молекулы метана с участием активных центров поверхности катализатора [52].

Некоторые исследователи полагают, что использование СВЧ-активации может приводить к снижению температуры газовой фазы и объема катализатора, и, как следствие, должно давать преимущество над активацией конвективным нагревом за счет подавления реакций глубокого окисления. Первые исследования по этой тематике были проведены Бондом [53] с использованием алюмината натрия в качестве катализатора. В целом, значения селективностей по C_2-углеводородам, полученные при термическом и СВЧ-нагреве, сильно не различаются. Однако температура реакции различалась более чем на 400 K. Пионерская для СВЧ-катализа работа [53] не лишена ряда недостатков. Кроме различия в методах измерения температуры при различных методах активации, авторы при обсуждении результатов каталитических экспериментов не указывают никаких иных характеристик процесса, кроме селективностей по C_2 углеводородам и продуктам глубокого окисления (CO и CO_2). Кроме значительного уменьшения температуры реакции авторы указывают на изменение состава продуктов – наблюдалось снижение селективности по CO_2, в то время как селективность по CO увеличивается. Также в условиях СВЧ-активации увеличивается соотношение этилен/этан, в то время как при термической активации этан является основным продуктом.

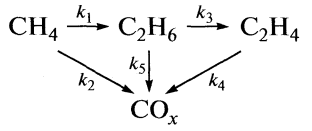
Росси также исследовал ряд смешанных оксидов, сравнивая их активность в СВЧ-поле и при традиционном нагреве. Среди прочих были исследованы La_2O_3, $La_2Zr_2O_7$, $SmLiO_2$, $(SmLiO_2)_{0.8}(CaOMgO)_{0.2}$, Li/MgO и $BaBiO_{3-x}$ [54]. Если для $La_2Zr_2O_7$ не было получено никакого различия между термическим и СВЧ-нагревом, то La_2O_3 продемонстрировал более высокие селективности по целевым продуктам при равной конверсии в условиях термического нагрева. Что касается катализаторов $SmLiO_2$ и $(SmLiO_2)_{0.8}(CaOMgO)_{0.2}$, то для них наблюдались противоположные зависимости селективности от степени превращения: в условиях СВЧ-активации селективность по C_2-углеводородам стремилась к 100% при низких конверсиях, тогда как при традиционном нагреве – к нулю. При этом в условиях высоких степеней превращения метана (30–40%) селективности становились близкими в обоих режимах (около 50–60%).

Автор [54] объясняет наблюдавшиеся эффекты различным соотношением скоростей гомогенных и гетерогенных стадий, приводящих к образованию целевых и побочных продуктов, в различных

Таблица 4. Влияние метода нагрева на реакцию окислительной конденсации метана на кислород-проводящих смешанных оксидных катализаторах

Метод нагрева	T, °C	Конверсия CH_4, %	Селективность, %			C_2H_4/C_2H_6
			C_2^+	CO	CO_2	
Термальный	840	20	62	20	18	2.8
СВЧ	525	20	72	11	17	1.3
СВЧ	580	30	65	12	23	1.8

режимах. Кинетические закономерности процесса анализировались в рамках упрощенной схемы:



Полученные значения k_4 и k_5 оказались существенно выше при традиционном термическом нагреве, что соответствует наблюдаемому значительному различию в селективностях по целевым продуктам. Предполагается, что причина – в протекании глубокого окисления C_2-углеводородов преимущественно в газовой фазе, а ее измеренная температура при СВЧ-активации значительно ниже. Предполагается также, что активные центры, ответственные за образование CH_3-радикалов в образцах, характеризующихся высокими диэлектрическими потерями ($SmLiO_2$ и $(SmLiO_2)_{0.8}(CaOMgO)_{0.2}$), специфически и избирательно активируются СВЧ-полем.

Влияние температуры газовой фазы было детально изучено для катализаторов Li/MgO и $BaBiO_{3-x}$, для которых важную роль играют различные механизмы образования метильного радикала, при димеризации которого образуется молекула этана [55]. В случае катализатора $BaBiO_{3-x}$ предполагается существование поверхностных ионов кислорода O^{2-}(s), способных отрывать протон от молекулы метана с образованием поверхностного иона CH_3^-(s). Карбанион взаимодействует с молекулярным кислородом и образует метильный радикал [56]. Второй механизм был установлен [57] для катализатора Li/MgO. Он основан на существовании O^- ионов на поверхности катализатора, способных отрывать от метана атом водорода с образованием метильного радикала, который впоследствии димеризуется в газовой фазе до этана. Предполагается, что образование нежелательных продуктов в виде оксидов углерода для первого и второго механизмов происходит по большей части гетерогенно и гомогенно соответственно. Влияние газофазного окисления метильного радикала в случае катализатора Li/MgO было доказано разбавлением катализатора инертным по отношению к СВЧ-полю материалом (оксид кремния). При СВЧ-активации разбавленного образца селективность по C_2-продуктам сравнима с получаемой при традиционном нагреве. В качестве объяснения авторы выдвигают гипотезу о том что увеличение селективности по C_2-углеводородам при СВЧ-активации происходит вследствие снижения скорости газофазного окисления метильного радикала, поскольку газ, окружающий катализатор, остается относительно холодным. Для катализатора $BaBiO_{3-x}$ не было обнаружено влияния разбавления инертным веществом на селективности по C_2-углеводородам при разных методах нагрева, что, по мнению авторов [57], может свидетельствовать о меньшем вкладе газофазных реакций на этом катализаторе.

Катализаторы со структурой перовскита были изучены группами Чена и Дай [58–60]. Перовскиты в зависимости от их состава и структуры могут различаться по электромагнитным свойствам в широком диапазоне – изоляторы, металлические проводники, сверхпроводники, материалы с колоссальным магнитным сопротивлением (изменяющие свое электрическое сопротивление в присутствии магнитного поля на порядки), диэлектрики [61]. Исследования были проведены на оксидах, отнесенных авторами цитируемых работ к типу кислород-проводящих материалов: $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$, $BaCe_{0.93}La_{0.07}O_3$ и $Li_2SO_4/BaCe_{0.93}La_{0.07}O_3$, в предположении, что отрыв атомов водорода от молекулы метана играет ключевую роль в процессе ОКМ. Кроме того, указанные выше перовскиты легко нагреваются СВЧ-полем до температур реакции. Было обнаружено снижение температуры реакции на ~200 K при прочих идентичных условиях (см. табл. 3). Распределение продуктов для СВЧ- и термически-активированных процессов изменялось незначительно.

В работе [63] исследовано протекание процесса ОКМ в присутствии смешанных оксидных катализаторов $(Bi_2O_3)_{1-x}(WO_3)_x$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$). По данным авторов (см. табл. 4) равная степень превращения достигается при СВЧ-активации при более низкой температуре по сравнению с термическим процессом. Кроме того, в СВЧ-режиме отмечено возрастание селективности по C_2-углеводородам, главным образом, за счет снижения вклада глубокого окисления этана в CO и CO_2.

Таблица 5. СВЧ-активированное парциальное окисление C_1–C_6 углеводородов

Углеводород	Катализатор	Условия реакции	Продукты
Метан	Ni-1404*	H_2O (пар)	метанол, ацетон, диметиловый эфир,
Метан	Ni (микроструктурированный)	импульсная СВЧ-активация, H_2O (пар)	ацетон, C_2, C_3, метанол, этанол
Пропан	Ni (1 мкм)	H_2O (пар)	метанол, бутанолы, пропанолы
Пропилен	CuO	H_2O (пар)	пропанол, этанол, ацетон, оксид пропилена
н-Гексан	CuO	H_2O (пар)	метанол, пропанол, гексанон
Циклогексан	V_2O_5	H_2O_2	циклогексанол, циклогексанон

* коммерческий образец состава Ni/NiO.

Следует отметить значительное различие в соотношении этан : этилен при сравнении двух методов активации процесса ОКМ. Полученные результаты обсуждаются в предположении о взаимосвязи подвижности решеточного кислорода и каталитическими свойствами [64], с одной стороны, и о влиянии СВЧ-поля на ионный транспорт [65, 66] – с другой.

В целом, результаты, полученные при исследовании влияния СВЧ-активации на протекание процесса ОКМ, противоречивы. С одной стороны, эффекты, описанные в некоторых публикациях, весьма существенны. С другой стороны, некоторые результаты находятся в противоречии с упомянутыми выше общими закономерностями процесса (наличие кинетического предела, не зависящего от конкретного механизма и локализации отдельных его стадий). Также вызывает вопросы снижение температуры, требуемой для достижения равной конверсии, на 200–300 K при воздействии СВЧ-поля с сохранением, и даже увеличением селективности по C_2-углеводородам. Согласно имеющимся представлениям о гетерогенно-гомогенном характере процесса ОКМ (см., например, [67–69]), понижение температуры ниже 650°C должно приводить к резкому снижению селективности при наличии в газовой фазе молекулярного кислорода. Это обусловлено смещением вправо равновесия в реакции

$$CH_3^{\bullet} + O_2 \Leftrightarrow CH_3O_2^{\bullet}$$

и последующим образованием О-содержащих продуктов (вплоть до оксидов углерода) через радикалы CH_3O_2. При этом метильные радикалы выводятся из процесса, и образование C_2-углеводородов блокируется.

Представляется маловероятным, что использование СВЧ-поля изменяет механизм активации молекулы метана (см. выше вывод о невозможности разрыва химических связей и/или электронного возбуждения молекул под действием микроволнового излучения), а значит, вероятность сохранения механизма процесса через генерацию первичных метильных радикалов остается весьма высокой. Принимая во внимание сложности измерения температуры (особенно, раздельного для катализатора и свободной газовой фазы в зернистом слое), следует констатировать, что цитированные результаты нуждаются в независимом подтверждении прежде, чем можно будет делать выводы о специфическом и эффективном воздействии СВЧ-поля на катализаторы ОКМ и протекание этого процесса.

Парциальное окисление и иные процессы конверсии углеводородов

Каталитические процессы парциального окисления органических соединений различных классов лежат в основе многочисленных технологий основного органического синтеза и нефтехимии. В последние десятилетия такого рода процессы с участием углеводородов, главным образом насыщенных, приобрели особую актуальность в связи с резким удорожанием нефти и необходимостью вовлечения в производство ценных химических продуктов и полупродуктов иных сырьевых ресурсов, в первую очередь природного и попутного газов. К этой группе процессов вплотную примыкают и различные варианты превращения углеводородов и иных органических веществ в синтез-газ и/или водород-окислительная, паровая, углекислотная конверсия и их различные сочетания.

Первые эксперименты по использованию СВЧ-воздействия для подобных процессов были описаны Ваном [13]. В этой работе приводятся первоначальные результаты по паровой конверсии для различных катализаторов, условий реакции и исходных углеводородов (см. табл. 5). Водяной пар добавлялся путем испарения воды в реакционную смесь или при добавлении к катализатору содержащих воду солей, таких как $CuSO_4 \cdot 2H_2O$ [70]. Авторы предполагают, что СВЧ-поле инициирует процесс диссоциации адсорбированной воды на радикалы $OH^{\bullet}$ и $H^{\bullet}$. Несмотря на то, что выходы кислородсодержащих соединений при СВЧ-ак-

тивации метана относительно малы (~5%), авторы указывают на потенциальную возможность использования воды в качестве недорого и экологически чистого окислителя в таких реакциях.

Би и Дай исследовали парциальное окисление метана до CO и H_2 на 10% Co/ZrO_2, 10% Ni/La_2O_3, 10% Co/La_2O_3 [71, 72]. Они объясняют различие в 50–250°C достижения близких значений конверсии между СВЧ- и термической активацией образованием "горячих точек" на кислородных дефектах. Сравнительный обзор полученных результатов представлен в табл. 6.

Лиу и Йин [73, 74] описывают парциальное окисление *о*-ксилола и толуола на ванадиевых катализаторах, нанесенных на TiO_2 и SiO_2, в модифицированной бытовой микроволновой печи. На данном этапе эти авторы – единственные исследователи, всесторонне описавшие эксперименты в мультимодовой печи. Однако во всех экспериментах они использовали методику, которая не может не вызвать закономерных вопросов. Не совсем понятно, на каком основании использовался ртутный термометр и насколько точно он способен определять температуру в условиях СВЧ-поля. Также из текста [74] становится ясно, что в экспериментах использовался периодический режим СВЧ-активации, однако параметры воздействия (мощность, длительность и скважность импульсов) нигде не указаны. Так или иначе, авторы сообщают об увеличении конверсии *о*-ксилола при СВЧ-активации по сравнению с термическим нагревом. Селективность же по фталевому ангидриду с ростом температуры падает. Эти два факта объясняются тем, что частицы V_2O_5, являющиеся активной фазой катализатора, взаимодействуют с СВЧ-полем значительно сильнее, чем подложка, и их температура превышает среднюю температуру катализатора. Воздействие СВЧ-полем препятствует сегрегации частиц активной фазы, наблюдаемой при термическом нагреве. Распределение активной фазы V_2O_5 по поверхности SiO_2 становится более однородным, дисперсность при этом повышается. В результате увеличивается число каталитически активных центров V=O на поверхности катализатора. При превышении же температуры активной фазы выше 370°C начинают преобладать процессы глубокого окисления, что и снижает селективность по фталевому ангидриду, по мнению авторов, вследствие перегрева частиц V_2O_5 и образования электрических разрядов на его поверхности.

Таблица 6. Влияние температуры и метода нагрева (I – СВЧ, II – термальный) на парциальное окисление метана в работах [71, 72]

Метод	*T*, K	Конверсия CH_4,%	Селективность, %	
			CO	CO_2
		10%Co/ZrO_2		
I	723	48	79	21
I	1073	100	99	1
II	873	63	66	34
II	1073	94	93	7
		10%Ni/La_2O_3		
I	673	58	74	26
I	973	100	100	<1
II	873	40	77	23
II	1073	91	92	8
		10%Co/La_2O_3		
I	723	34	57	43
I	1073	100	100	<1

Процессы удаления соединений серы и азота

Исследование процессов удаления из воздуха SO_2 и NO_x еще одна область гетерогенного катализа, активно развивавшаяся в последние десятилетия. Несмотря на достигнутые определенные успехи, проблема еще далека от полного разрешения, особенно ввиду многочисленности различных объектов, в которых наблюдается выделение данных загрязнителей, и условий их удаления. Строго говоря, значительную часть работ по удалению из газовых смесей соединений серы и азота нельзя отнести исключительно к области катализа, так как используемые технические подходы являются комплексными. В них сочетаются адсорбция, катализ, стехиометрическое восстановление оксидов; стимулирующее действие СВЧ-поля используется на различных стадиях обработки загрязненных газов и/или твердых контактов.

В настоящее время технология селективного каталитического восстановления оксидов азота (SCR-DeNOx) занимает ведущее положение в удалении оксидов азота из отходящих газов электростанций. Оксиды азота восстанавливаются аммиаком или мочевиной при температурах от 300 до 400°C на смешанных оксидах $MoO_3/WO_3/V_2O_5$, нанесенных на TiO_2. Этот процесс высокоэффективен, но требует больших материальных затрат из-за коррозионной активности аммиака и протекания побочных реакций. Так, аммиак при высоких температурах окисляется до NO. Кроме того, при наличии в топливе серосодержащих примесей происходит образование сульфатов аммония и оксидов серы, удаление которых представляет собой нетривиальную задачу. В течение последних 10 лет, однако, были разработаны технологии, позволяющие отказаться от использования аммиака в качестве восстановителя в пользу менее дорогих и более экологичных углеводородов. До настоящего времени отсутствуют катализато-

ры, стабильные по отношению к содержащейся во всех отходящих газах влаге.

Первые работы по применению СВЧ-активации в этих процессах опубликованы Ваном [13]. Эксперименты по удалению оксидов серы и азота проводились на катализаторах, аналогичных описанным ранее для парциального окисления. Использовались газовые смеси, состоящие из 9% SO_2 или 25% NO, разбавленные инертным газом (азот или гелий соответственно). Так, для катализатора Ni-1404 наблюдалось более чем 99%-ное удаление SO_2 в течение 3 ч. Аналогичные результаты были получены для всех остальных катализаторов, за исключением коммерческого никель-оксидного катализатора Ni-1600, который быстро отравлялся соединениями серы. Остальные катализаторы успешно регенерировались в токе водорода при приложении СВЧ-поля и могли быть использованы повторно до 10 раз без какого-либо ощутимого снижения активности. При СВЧ-активации разложения NO на никелевых катализаторах также наблюдалась более чем 99%-ная конверсия исходного оксида азота. Катализаторы оставались активными в течение 5 часов, однако, после 4 часов работы на выходе реактора помимо N_2 и O_2 регистрировался оксид N_2O, содержание которого с течением времени увеличивалось. Следует отметить, что авторы [13] никак не комментируют результаты, полученные при СВЧ-активации процессов удаления оксидов серы и азота и более того, не приводят никаких предположений о механизмах воздействия СВЧ-поля на эти процессы. Кроме того, указанная работа страдает неполнотой данных: ни в одном случае не проводится сравнения с термической активацией, не приведены такие важные параметры как температура катализаторов и режим СВЧ-воздействия.

С середины 1990-х годов Ча исследует разрушение загрязнителей воздуха в СВЧ-поле [75, 76]; им получено несколько патентов в этой области [77–79]. В отличие от Вана, Ча использовал различные углеродные адсорбенты с различной структурой. Равные навески адсорбентов насыщались смесью 1000 ppm NO и 610 ppm NO_2 во влажном воздухе (содержание водяного пара 0.95%). Затем все образцы подвергались обработке СВЧ-полем мощностью 480 Вт (частота 2.45 ГГц), в ходе которой регистрировались десорбирующиеся вещества. После фазы десорбции, длившейся 30 мин, для всех адсорбентов измерялись потеря массы и удельная поверхность. Как сообщают авторы, СВЧ-активированная регенерация углеродных адсорбентов, насыщенных оксидами азота, увеличивает как сорбционную емкость, так и скорость адсорбции для всех образцов, кроме коммерческого активированного угля (GAC 830, Atochem). Присутствие влаги в исходной смеси способствует превращению NO в NO_2 и HNO_3, которые затем адсорбируются. По мнению авторов, причиной улучшения сорбционных свойств исследовавшихся образцов является более высокая по отношению к окружающему объему способность центров адсорбции NO_2 и HNO_3 поглощать СВЧ-поле (из текста статьи, впрочем, не очевидно, каким образом авторы приходят к такому заключению), на которых затем и происходит восстановление оксидов азота.

Несмотря на то, что такой метод удаления оксидов азота не является в полной мере каталитическим, он обладает рядом неоспоримых достоинств. Так, при использовании углеродных адсорбентов не требуется наличия восстановителей (таких как традиционно используемый и высокотоксичный аммиак); при этом сохраняется высокая скорость восстановления оксидов азота. Кроме того, за счет образования HNO_3 происходит дополнительная активация углеродного адсорбента, что может служить источником ценного "побочного" продукта – активированного угля. Также авторы указывают на применимость данного метода при очистке газовых выбросов сравнительно малых источников, таких как бытовые дизельные генераторы и нагреватели, когда преобразование оксидов азота и азотной кислоты в ценные продукты невозможно.

Первые исследования по восстановлению оксидов азота в СВЧ-поле метаном в присутствии кислорода на цеолитных катализаторах описаны Чангом [80]. Он использует цеолиты Co-NaZSM-5, Co-HZSM-5 и H-форму того же цеолита в экспериментах по сравнению СВЧ- и конвективного нагрева. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что под воздействием СВЧ-поля восстановление NO идет значительно активнее и при более низких температурах. Так, катализаторы H-ZSM-5 и Co-HZSM-5 практически неактивны при конвективном нагреве в температурном диапазоне ниже 400°C. Катализатор Co-NaZSM-5 при температурах ниже 420°C катализирует глубокое окисление метана без вовлечения в процесс NO. При более высоких температурах также начинается восстановление NO, однако окисление метана кислородом по-прежнему идет более активно. При наличии СВЧ-воздействия при тех же температурах, напротив, наблюдаются высокие степени превращения NO на всех трех катализаторах. При этом, на обоих кобальтовых катализаторах конверсия NO превышает 68%, а H-форма менее активна в восстановлении NO. На основании этих данных автор [80] делает вывод, что высокая степень поглощения СВЧ-энергии катализаторами изменяет пути протекания реакций, приводя к преимущественной активации восстановления оксида азота метаном. Среди возможных механизмов СВЧ-активации NO автор [80] приводит образование диоксида азота, который, как известно, активнее реагирует с ор-

ганическими веществами. Другой возможный механизм разрушения N–O-связи – взаимодействие с метильным радикалом, образующимся при гомолитическом отрыве атома водорода от молекулы метана поверхностным кислородом.

Жангом были исследованы другие катализаторы этого типа – In/HZSM-5, In-Fe_2O_3/HZSM-5 (1 : 8 : 20 по массе) [81]. При термическом нагреве оба катализатора демонстрируют одинаковую активность, в то время как при СВЧ-активации катализатор In/HZSM-5 абсолютно не активен. Катализатор, содержащий оксид железа, был активен в СВЧ-поле, и, более того, конверсия оксида азота достигла 100% при использовании безводной смеси. Такой эффект авторы объясняют тем, что оксид железа хорошо поглощает энергию СВЧ-поля, в то время как катализатор In/HZSM-5 практически не поглощает электромагнитные волны. А поскольку Fe_2O_3 является хорошим хемосорбентом оксидов азота, активация последних происходит легче. Следует отметить, что наблюдаемая температура объема катализатора, необходимая для полной конверсии NO, в экспериментах с использованием СВЧ-поля снизилась на 200 K по сравнению с экспериментами, в которых применялся конвективный нагрев. Мингосом и соавторами [82] было обнаружено образование перегретых областей диаметром 0.09–1.0 мм под действием СВЧ-излучения на MoS_2/γ-Al_2O_3 при эндотермическом разложении H_2S. Температура объема катализатора, при которой достигалась равная скорость процесса, при этом снижалась на 150–200 K по сравнению с конвективным нагревом.

Один из возможных способов создания адсорбционно-каталитических систем для решения задач защиты окружающей среды, в частности, удаления летучих органических соединений, – добавление к адсорбентам и катализаторам, уже изученным в условиях термической активации, компонентов, сильно взаимодействующих с электромагнитным полем [83]. Ряд патентов [84] и научных публикаций [85] посвящен разработке каталитических систем для очистки выхлопных газов автомобиля в режиме "холодного старта". Было исследовано, как влияет СВЧ-излучение на каталитический процесс очистки отходящих газов двигателей автомобилей при варьировании мощности излучения от 0 до 200 Вт [86]. Катализатором служила восстановленная система Pt–Pd–Rh/Al_2O_3 на керамическом монолите. Сравнивали режимы СВЧ- и термического обогрева. За счет СВЧ удалось достичь существенного снижения температуры зажигания реакции даже в присутствии паров воды и увеличения активности катализатора при низких температурах. Механизм эффекта не был изучен и объяснен, но сделано предположение, что адсорбированные частицы активируются микроволнами напрямую или через частицы катализатора. Аналогичные данные были опубликованы в [74].

В работах [24, 86] показано, что градиенты температуры внутри гранулы катализатора не так уж и велики и что температуры активных частиц и подложки в случае, например, реакции окисления CO на Pd/Al_2O_3 одинаковы, даже когда сама подложка не поглощает СВЧ-энергию. Этот вывод, по данным авторов, справедлив для широкого диапазона размеров металлических частиц. В результате проведенных исследований сделан вывод о том, что при надежных измерениях температуры реакции окисления CO, реакция протекает одинаково независимо от источника тепла (СВЧ- или обычный метод). С таким выводом не согласен Томас [26], который считает, что варьированием размеров частиц и частот СВЧ-излучения можно добиваться значительных температурных градиентов между металлическими частицами и подложкой. Важный вывод, который можно сделать из литературной дискуссии по этому вопросу состоит в том, что необходимо относиться с крайней осторожностью к сообщениям, в которых авторы утверждают, что им удается снизить температуру реакции при увеличении или сохранении активности или увеличить активность при неизменной температуре.

Другие каталитические процессы с применением СВЧ-активации

Другие направления в катализе, связанные с использованием микроволн обсуждены в обзорах [87, 88]. В работе [89] и ряде других публикаций тех же авторов был исследован эффект СВЧ-активации катализатора в реакции гидродехлорирования, катализируемой системой Pd–Fe/Al_2O_3. Было показано, что под действием микроволн изменяются размеры металлических частиц нанесенных катализаторов, а также способность к образованию сплавов. В результате исследования была продемонстрирована возможность повышения активности восстановленных катализаторов в реакции гидродехлорирования хлорбензола. Прогрев с помощью СВЧ оказывал тот же эффект (укрупнение частиц) палладия и в случае катализатора Pd/Nb_2O_5 для той же реакции [90], что приводило к повышению активности и стабильности каталитической системы. Аналогичные результаты были получены для СВЧ-облученных катализаторов Pd/Al_2O_3 и Pd/SiO_2 в реакции гидрирования бензола [24].

Конде и сотр. [91] показали, что огромное влияние на эффекты, связанные с СВЧ в катализе оказывают частоты СВЧ-излучения. Ими проводилась реакция олигомеризации метана на никелевых катализаторах. Изменения частоты СВЧ приводили к изменению распределения поля и к соответствующим изменениям в наборе наблю-

давшихся продуктов реакции. При всех исследованных частотах увеличение мощности излучения приводило к увеличению конверсии метана, а селективность по C_2-углеводородам уменьшалась. При частоте 4.6 ГГц увеличение мощности приводило к уменьшению селективности по этану и этилену, однако наблюдалось увеличение селективности по ацетилену и бензолу; при 2.45 ГГц ацетилен не образовывался. Увеличение частоты при постоянной мощности приводило к увеличению селективности по бензолу. Использование газа-разбавителя (гелия) также изменяло картину селективностей в условиях СВЧ. По результатам исследования влияния частоты излучения авторы делают вывод, что наиболее вероятной причиной изменения показателей процесса является изменение реальной температуры процесса в зоне превращений, а не какая-либо специфическая СВЧ-активация участников реакции или катализатора. Этот вывод подтверждается также тем обстоятельством, что СВЧ-энергии недостаточно для разрыва химических связей в обсуждаемой системе. Способность материала превращать энергию СВЧ в тепло, как показано, проходит через максимум при увеличении частоты. Таким образом, изменяя частоту, можно влиять на количество выделившегося тепла и на реальную температуру активных центров катализатора.

С использованием СВЧ-нагрева проводились и другие реакции:

– гидрирование хлорзамещенных фенолов на Pt/C [92];

– изомеризация 2-метил пентана на Pt/Al_2O_3 [93];

– эпоксидирование этилена на Ag/Al_2O_3 [94];

– гидрирование олефинов, гидрокрекинг циклических углеводородов, реакция водяного сдвига $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ [11];

– арилирование по Хеку на палладиевых катализаторах, нанесенных на Al_2O_3, C, MgO и $CaCO_3$ [95];

– окисление толуола в бензойную кислоту на V_2O_5/TiO_2 [73] и в ряде других процессов.

Разложение 4-хлорфенола до CO_2, HCl, H_2O окислением воздухом на никель-оксидных катализаторах (pH 7, 70°C, t = 5 мин) было осуществлено в условиях СВЧ-активации in situ в [96]. Несколько примеров успешного использования СВЧ-излучения в процессах гидрирования и гидрогенолиза алкенов и алканов, а также в реакции водяного сдвига приведено в работе [97].

Нами было детально исследовано дегидрирование ряда нафтеновых и полициклических (включая гетероциклические) соединений на нанесенных металлических катализаторах под действием СВЧ-нагрева [98]. Реакция дегидрирования подобных соединений предложена как одна из двух стадий безопасного процесса хранения водорода, основанного на осуществлении циклических обратимых реакций гидрирования ароматических (гетероароматических) соединений и последующего дегидрирования полученных насыщенных веществ. В таких циклах достигается емкость по водороду композитного материала, включающего органический субстрат и катализатор, не менее 7–7.5 мас. %, что существенно превышает емкость традиционно использующихся для хранения водорода интерметаллидов (3–4 мас. %) или предлагавшихся ранее углеродных нанотрубок (1–2 мас. %)

Реакции окисления. Интересные результаты применения СВЧ-активации в окислении (эпоксидировании) стирола приведены в [99]. Использовался сульфатированный катализатор $Co–Y–ZrO_2$, для которого установлена оптимальная мощность СВЧ-излучения (~400 Вт), способствующая сокращению времени осуществления процесса до нескольких минут при сохранении высокой конверсии стирола и селективности по эпоксиду (91% при 120°C). Увеличение мощности до 800 Вт приводило к появлению нового продукта – стиролгликоля.

Эффективное использование СВЧ-нагрева в реакции окисления алкенов и спиртов под действием пероксида водорода описано в [100]. Катализатор – мезопористый титаносиликат типа MCM-41, модифицированный органическими соединениями – был рециклизован несколько раз без потери активности. Положительный эффект СВЧ-излучения был получен при исследовании окислительного дегидрирования этилбензола в стирол на оксиде железа, нанесенном на многослойные углеродные нанотрубки [101]. Обнаружено увеличение селективности по стиролу в условиях СВЧ-активации (380–450°C), при этом установлено, что часть Fe_2O_3 трансформируется в нанокристаллы Fe^0.

Окисление бензола в фенол с использованием закиси азота в качестве мягкого окислителя – весьма перспективный одностадийный способ получения фенолов. СВЧ-активация цеолитного катализатора этой реакции (Fe-ZSM-5) была использована с целью снижения вклада коксообразования [102]. Хотя наблюдались некоторое увеличение селективности по фенолу и снижение скорости дезактивации катализатора, в целом, значительного улучшения показателей процесса не было достигнуто. Влияние микроволнового облучения на реакцию получения акрилонитрила путем аммоксидирования глицерина, как побочного продукта получения биодизельного топлива из растительных масел, на оксидных катализаторах V–Sb–Nb под действием пероксида водорода и аммиака было исследовано в [103, 104]. Селективность по акрилонитрилу в условиях СВЧ-нагрева достигала значительной величины (83.8%)

при конверсии 46.8%. Для сравнения проведение процесса в условиях термической активации дает лишь селективность ~60% при конверсии не выше 15%.

Органический синтез. Органический синтез различных классов соединений – наиболее интенсивно развивающаяся область применения СВЧ-технологий [105–107]. В этих исследованиях применяются как гомогенные (см., например, [108]), так и гетерогенные катализаторы (см., например, [109]). Например, в работе [108], посвященной реакциям присоединения CCl_4 и CCl_3COOEt, наблюдалось 3–20-кратное увеличение скорости реакции под действием СВЧ-активации по сравнению с термонагревом. Авторы [109] изучили разложение трихлорэтилена на нанесенном Pt/Ni-катализаторе и установили, что для оптимального процесса характерна толщина пленки каталитического слоя 1–3 мкм, уменьшение или увеличение толщины приводит к снижению активности или накоплению кокса.

Переработка отходов и возобновляемого сырья. Описано несколько примеров использования СВЧ-нагрева в биокатализе, в первую очередь, в реакциях гидролиза целлюлозы с целью переработки растительного сырья [110]. Среди многообразия реакций переработки побочных продуктов и отходов различных производств можно отметить работу [111] по пиролизу глицерина в синтез-газ, исследование по окислению соединений, моделирующих лигнин, на мезопористом катализаторе Co(salen)/SBA-15 [112], в последнем случае полная конверсия апоцинола (модельного соединения) под действием пероксида водорода достигалась за 40 мин, тогда как обычный режим нагрева позволял получать конверсию не выше 60% лишь за время реакции ~24 ч. Авторы [113] предложили использовать реактор с СВЧ-активацией для кислотного гидролиза фосфорной кислотой целлюлозы и целлюлозных отходов. Получен выход глюкозы 90%.

Обзор методов утилизации отходов с использованием СВЧ-технологий дан в работах [114, 115], в том числе переработка старых шин и пластиковых отходов, восстановление (удаление вредных загрязнений) почв и грунтовых вод. Однако отмечаются проблемы масштабирования СВЧ-технологий при переходе от лабораторных исследований к промышленному использованию. Описано использование СВЧ-методов для получения биогаза с низким содержанием CO_2 и CH_4 переработкой осадков сточных вод [116]. По сравнению с термопиролизом СВЧ-метод позволяет получать более высокий (~94%) выход синтез-газа ($CO + H_2$) с более низким содержанием CO_2 и CH_4.

В обзоре [117] рассмотрены вопросы применения СВЧ-технологии в переработке битуминозных песков и нефтепродуктов, в частности для экстракции битумов, конверсии тяжелых остатков, удаления соединений серы и азота и нагрева битуминозных песков с целью снижения вязкости битумов. Еще один пример полезной конверсии отходов – получение водорода с применением биотехнологии в условиях СВЧ-обработки [118]. В последнее время СВЧ-технологии начали применять и для ожижения угля [119].

ДАЛЬНЕЙШИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЧ-ОБЛУЧЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ

Таким образом, в ряде случаев имеются достаточно веские основания считать, что при воздействии СВЧ-поля каталитические процессы протекают иначе, чем при традиционной термической активации при конвективном и/или кондуктивном нагреве. Поскольку, однако, энергии квантов микроволнового излучения недостаточно для непосредственного разрыва химических связей в реагирующих молекулах, необходимым условием для воздействия СВЧ-поля на процесс является возможность взаимодействия с ним твердого тела – катализатора или его отдельных компонентов.

Для различных механизмов воздействия СВЧ-поля на твердые вещества можно выделить определенные классы катализаторов и процессов, имеющих перспективы практической реализации. Так, механизм межфазной поляризации Максвелла–Вагнера может, по-видимому, реализовываться в смешанных оксидных катализаторах (таких, например, как широко исследуемые катализаторы парциального окисления на основе оксидов ванадия и молибдена). Для таких катализаторов вероятнее всего ожидать "нетривиальных" и "нетермических" эффектов, представляющих несомненный интерес для фундаментальной науки о катализе.

Среди гетерогенных катализаторов также немало систем, представляющих собой массивные проводники (металлы, активированные угли), а также систем, содержащих нанесенную активную металлическую фазу. Строго говоря, для металлических катализаторов, нанесенных на инертный для СВЧ-поля носитель, также может реализовываться механизм Максвелла–Вагнера. Для гетероструктурных систем типа металл + прозрачный для электромагнитного поля носитель немаловажную роль играют процессы теплообмена между нанесенной проводящей фазой и СВЧ-прозрачным носителем. Если характерное время тепловой релаксации больше времени протекания реакции, то такая система представляет большой интерес для бифункционального катализа, с раз-

делением функций между металлом и активным в данном случае носителем, например, обладающим кислотными свойствами или являющимся донором активного решеточного кислорода. Главная отличительная черта нагрева проводников – электромагнитное поле распространяется в проводнике почти со скоростью света. Этот факт может иметь несомненную ценность для таких процессов, где требуется быстрый и избирательный нагрев катализатора. В таких случаях с использованием СВЧ-поля возможно решать технологические задачи.

Важно отметить, что для выявления реального воздействия СВЧ-поля на каталитические (и в целом химические) реакции необходимо четкое разделение между термическими и нетермическими эффектами. Даже в случае относительно простых реакций возможны ошибки при недостаточно внимательном анализе экспериментальных данных. "Нетривиальные" СВЧ-эффекты в большинстве своем исключительно термические: причина изменения путей протекания процесса – способность различных частей катализатора поглощать электромагнитное поле лучше, чем их окружение.

Так, анализ, проведенный Перри для окисления CO на Pt/Al_2O_3 и Pd/Al_2O_3 продемонстрировал [22, 23], что возможны лишь незначительные различия между каталитическими процессами, проведенными в СВЧ-поле и при термическом нагреве. Вследствие неточностей в измерении температуры в сильном электромагнитном поле эти различия могут быть нивелированы при улучшении условий эксперимента. Кроме того, образование перегретых областей может быть исключено для экзотермических реакций на металлических нанесенных катализаторах при непрерывном воздействии СВЧ-поля.

Только небольшое число исследователей предоставляет доказательства того, что наблюдаемые ими явления имеют нетермическое происхождение. Росси неоднократно указывает на то, что сравнение активации СВЧ-полем и термическим нагревом не может базироваться исключительно на измерении и сравнении температуры реакции вследствие сильных различий в методах нагрева и сложностей точного измерения температуры. Другие параметры реакции (конверсии, селективности, тип и распределение СВЧ-активных материалов в катализаторе) также требуют детального рассмотрения.

В настоящее время методика выбора подходящего катализатора для гетерогенного газофазного каталитического процесса, идеально подходящего для активации в СВЧ-поле, по-прежнему до конца не ясна. Выбор осложнен тем, что катализатор, во-первых, должен проявлять существенную каталитическую активность, во-вторых, обладать подходящими электрофизическими свойствами (диэлектрические/магнитные свойства, проводимость). Для достижения максимально положительного эффекта СВЧ-излучения на каталитическую систему в катализатор вводят относительно инертные компоненты, сильно взаимодействующие с электромагнитным полем.

Преимущества СВЧ-технологий могут лучше использоваться при размещении каталитически и электромагнитно-активных компонентов катализатора на прозрачной для СВЧ-поля подложке. Цель – формирование перегретых областей только в объеме или на поверхности активной фазы катализатора, что приводит к снижению температуры всего катализатора и газовой фазы. Таким образом, возможны подавление побочных реакций и снижение энергетических потерь на нагрев инертных материалов, не принимающих непосредственного участия в каталитическом процессе.

Помимо выбора объектов исследования и формирования структур, оптимально сочетающих адсорбционные, каталитические и электрофизические свойства, необходима разработка методического подхода к изучению влияния СВЧ-активации на исследуемые процессы, исключающего (или сводящего к минимуму) возможность неправильной интерпретации экспериментальных данных. Это касается, в первую очередь, методик измерения температуры. Идеальным было бы раздельное измерение температуры различных компонентов твердого контакта (адсорбента, носителя и активных фаз катализатора), а также газовой фазы. Такие подходы существуют. В частности, принципиально возможно измерение температуры различных компонентов сложной системы по их оптическим спектрам. Однако практическая реализация таких методик может быть трудно реализуемой для большинства случаев. Кроме того, такой подход требует наличия достаточно сложного и дорогостоящего оборудования.

По этим причинам представляется важной выработка дополнительных критериев для выявления специфических эффектов, возникающих при воздействии СВЧ-поля на реагирующие системы. В первую очередь, это касается изменения кинетических характеристик и зависимостей (порядки реакции по компонентам, энергии активации), менее чувствительных к ошибкам в измерении температуры, чем сравнение активности или общих скоростей превращения. Наиболее интересно и значимо изменение селективности процесса по тем или иным продуктам при равных степенях превращения при различных методах активации реагирующей системы.

Необходимо также наблюдение за изменением состояния твердого тела под действием СВЧ-поля. В ряде случаев можно ожидать возникновения структур, не реализующихся без такого воздействия. Если они имеют (что можно ожидать) каталитические свойства и/или реакционную способ-

ность, отличные от обычных, это может приводить к появлению соответствующих нетривиальных эффектов в протекании исследуемых реакций.

Наконец, особое место занимают процессы так называемого бифункционального катализа, в которых протекание различных стадий целого процесса осуществляется на различных компонентах каталитической системы. Типичный пример такого рода – превращения углеводородов на металлических катализаторах, нанесенных на кислотные носители: металлический компонент (как правило, металл группы Pt) активирует исходную молекулу за счет разрыва связей и/или переноса заряда (дегидрирование, гидрогенолиз), а на кислотных центрах носителя происходят процессы трансформации углеводородного скелета (алкилирование, изомеризация); одновременно протекающие процессы гидрирования/дегидрирования, циклизации, ароматизации и пр. могут протекать на обоих компонентах сложного катализатора в разных сочетаниях. В этом случае СВЧ-излучение, создавая градиенты температуры в гетерогенной системе, разные компоненты которой по-разному взаимодействуют с электромагнитным полем, может приводить к существенному изменению общей скорости и, что особенно важно, распределения продуктов реакции.

С технической точки зрения, преимущества использования СВЧ-активации гетерогенных газофазных каталитических реакций по сравнению с термической активацией становятся очевидными при возникновении потребности в быстром нагреве или охлаждении, а также в импульсном подводе энергии. Мобильное удаление загрязнений из воздуха подходящая область для применения СВЧ-технологий, поскольку они прекрасно справляются с импульсами большой интенсивности и решают проблему холодного старта. Помимо поиска и синтеза подходящих катализаторов, также требуется разработка нового СВЧ-оборудования для последующего применения в пилотном и промышленном масштабах.

Эффекты, наблюдаемые в катализе при воздействии микроволн, до сих пор недостаточно понятны и плохо изучены, хотя ясно, что облучение СВЧ-поглощающих материалов (катализаторов, носителей и реакционной среды) способно вызывать быстрый объемный нагрев, эффективно удалять влагу из твердых веществ, модифицировать свойства поверхности. Это отличает действие СВЧ от традиционного термического воздействия, которое используется в приготовлении катализаторов и проведении реакций.

Твердые каталитические материалы по характеру взаимодействия с СВЧ-излучением можно разделить на три группы. К первой группе относятся металлы, гладкая поверхность которых полностью отражает СВЧ-лучи. При этом металл не нагревается, так как потерь энергии СВЧ-излучения в его объем практически нет. Если же поверхность металла шероховата, то СВЧ-излучение способно вызывать на таких поверхностях дуговой разряд. Ко второй группе принадлежат диэлектрики, пропускающие СВЧ-излучение через свой объем практически неизмененным: оксиды алюминия, кремния, плавленый кварц, различные стекла, фарфор и фаянс, полиэтилен, полистирол и фторопласты (тефлон и др.). Наконец, к третьей группе принадлежат диэлектрики, при прохождении через объем которых происходит поглощение СВЧ-излучения, сопровождающееся, в частности, разогревом образцов. На практике для СВЧ-нагрева часто используют смеси, содержащие вещества, слабо и сильно поглощающие СВЧ-излучение. Меняя состав таких смесей, удается регулировать максимальную температуру нагрева смеси и состав образующихся продуктов реакций.

В катализе использование микроволн, очевидно, будет продолжать развиваться по двум направлениям. Первое направление связано с подготовкой и предварительной активацией образцов катализатора с использованием СВЧ и дальнейшим их применением в традиционных реакторах, где нагрев осуществляется традиционными (термическими методами) [120–122]. Второе направление – это воздействие на катализатор и реакционную среду (если она поглощает микроволны) в ходе химической каталитической реакции [123–128].

Рассмотренные литературные данные можно обобщить следующим образом. Применение СВЧ-воздействия на гетерогенные катализаторы в процессе их приготовления позволяют в ряде случаев получить катализаторы с более равномерным распределением частиц, ускорить процесс приготовления катализаторов, осуществить равномерный прогрев объемной фазы катализатора. Варьирование частот излучения в ряде случаев позволяет получить катализаторы с заданной дисперсностью. В случае катализаторов, состоящих из нескольких фаз, замена традиционного прогрева СВЧ-прогревом может способствовать предпочтительному образованию отдельных фаз. При применении СВЧ-активации в ходе каталитической реакции во многих случаях наблюдается снижение температуры начала реакции, повышение активности или селективности, а также изменение распределения продуктов реакции. Однако сравнение традиционного проведения процесса с аналогичным процессом в условиях СВЧ-поля не всегда возможно вследствие трудностей, связанных с определением истинной температуры процесса в последнем случае. Вероятнее всего, в условиях процесса следует ожидать как чисто термических эффектов СВЧ-воздействия, так и эффектов преобразования структуры активной ча-

сти катализатора за счет одновременного воздействия на него СВЧ и реакционной среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СВЧ-энергетика. Т. 1 Генерирование, передача, выпрямление / Под ред. Э. Окресса. М.: Мир, 1971.
2. *Ondrushka B.* // Chem. Eng. Technol. 2004. V. 27. P. 2.
3. *Levinson M.L.* // US Patent 3 585 258, 1965.
4. *Gedye R.N., Smith F.E., Westaway K. et al.* // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 279.
5. *Giguere R.J., Brays T.L., Duncan S.M. et al.* // Ibid. 1986. V. 27. P. 4945.
6. *Wan J.K.S.* // US Patent 4345983, 1982.
7. *Wan J.K.S., Kriz J.F.* // US Patent 4545879, 1985.
8. *Nuechter M., Ondruschka B., Bonrath W. et al.* // Green Chem. 2004. V. 6. P. 128.
9. *Wan J.K.S.* // Res. Chem. Intermed. 1993. V. 19. P. 147.
10. *Cundy C.S.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1998. V. 63. P. 1699.
11. *Wan J.K.S., Wolf K., Heyding R.D.* // Catal. Energy. Sci. 1984. P. 561.
12. *Wolf K., Choi H.K., Wan J.K.S.* // Australian J. Res. 1986. V. 3. P. 53.
13. *Wan J.K.S., Tse M., Husby H.* // J. Microwave Power Electromagnetic Energy. 1990. V. 25. P. 32.
14. *Wan J.K.S., Tse M., Depew M.C.* // Res. Chem. Intermed. 1990. V. 13. P. 221.
15. *Bamwenda G., Depew M.C., Wan J.K.S.* // Ibid. 1991. V. 16. P. 241.
16. *Bamwenda G., Moore E., Wan J.K.S.* // Ibid. 1992. V. 17. P. 243.
17. *Ioffe M.S., Pollington S.D., Wan J.K.S.* // J. Catal. 1995. V. 151. P. 349.
18. *Bamwenda G., Depew M.C., Wan J.K.S.* // Res. Chem. Intermed. 1993. V. 19. P. 553.
19. *Dinesen T.R.J., Tse M., Depew M.C., Wan J.K.S.* // Ibid. 1991. V. 15. P. 113.
20. *Cameron K.L., Depew M.C., Wan J.K.S.* // Ibid. 1991. V. 16. P. 57.
21. *Depew M.C., Lem S., Wan J.K.S.* // Ibid. 1991. V. 16. P. 213.
22. *Wan J.K.S., Koch T.A.* // Ibid. 1994. V. 20. P. 29.
23. *Perry W.L., Katz J.D., Rees D. et al.* // J. Catal. 1997. V. 171. P. 431.
24. *Perry W.L., Cooke D.W., Katz J.D.* // Catal. Lett. 1997. V. 47. P. 1.
25. *Thomas J.R. Jr.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. P. 397.
26. *Thomas J.R. Jr.* // Catal. Lett. 1997. V. 49. P. 137.
27. *Zhang X., Hayard D.O., Mingos D.M.P.* // Chem. Commun. 1999. P. 975.
28. Foundations and Industrial Application of Microwave and Radio Frequency Fields / Ed. by G. Roussy, J.A. Pierce. N.Y.: Wiley & Sons, 1995.
29. *Meek T.T.* // J. Mater. Sci. Lett. 1987. V. 6. P. 638.
30. *Alberty K.A.* // Physical Chemistry, 7th ed. N.Y.: Wiley, 1987. P. 326.
31. *Tinga W.R.* // Electromagn. Energy Rev. 1988. V. 1. P. 1.
32. *Gedye R.N, Smith F.E., Westaway K.G.* // Can. J. Chem. 1988. V. 17. P. 66.
33. *McGill S.L., Walkiewicz J.W.* // J. Microwave Power Electromagn. Energy Symp. Summ. 1987. P. 175.
34. *von Hippel A.R.* Dielectric Materials and Applications. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology. 1954.
35. *Debye P.* Polar Molecules. Chemical Catalog. N.Y., 1929.
36. *Frohlich H.* Theory of Dielectrics. L.: Oxford University Press, 1958.
37. *Bottcher C.J.F.* Theory of Electric Polarization. Amsterdam: Elsevier Biomedical, 1952.
38. *Meakins R.J.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 953.
39. *Smyth C.P.* Dielectric Behavior and Structure. N.Y.: McGraw-Hill, 1955.
40. *Meakins R.J.* // Trans. Phys. Soc. 1956. V. 52. P. 320.
41. *Wagner K.W.* // Arch. Elektrotech. 1914. V. 2. P. 371.
42. *Sun W.C., Guy P.M., Rossomando J.H. et al.* // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 4414.
43. *Jahngen E.G.E., Lentz R.R., Pesheck P.S. et al.* // Ibid. 1990. V. 55. P. 3406.
44. *Mingos D.M.P., Baghurst D.R.* // Chem. Soc. Rev. 1991. V. 20. P. 1.
45. *Stuerga D.A.C., Gonon K., Lallemant M.* // Tetrahedron. 1993. V. 42(28). P. 6229.
46. *Stuerga D., Gaillard P.* // Ibid. 1996. V. 52(15). P. 5505.
47. *Klimov A.Y., Balzhinimaev B.S., Makarshin L.L. et al.* // Kinet. Catal. 1998. V. 39. P. 511.
48. *Roussy G., Thiebaut J.M., Mdejaram M.S.* // Catal. Lett. 1993. V. 21. P. 133.
49. *Roussy G., Seyfried L., Garin F. et al.* // J. Catal. 1994. V. 148. P. 281.
50. *Roussy G., Marshal E., Thiebaut J.M. et al.* // Fuel Processing Tech. 2000. V. 12. P. 542.
51. *Roussy G., Marchale E., Thiebaut J.M. et al.* // Measure Sci. Technol. 2000. V. 12. P. 542.
52. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
53. *Bond G., Moyes R.B., Whan D.A.* // Catal. Today. 1993. V. 17. P. 427.
54. *Roussy G., Thiebaut J.M., Souiri M. et al.* // Ibid. 1994. V. 21. P. 349.
55. *Roussy G., Marchal E., Thiebaut J.M. et al.* // Fuel Processing Technol. 1997. V. 50. P. 261.
56. *Ito T., Tashiro T., Kawasaki M. et al.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 4476.
57. *Ito T., Wang J., Lin C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5062.
58. *Chen C.-L., Hong P.-J., Dai S.S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 91. P. 1179.
59. *Chen C.-L., Hong P.-J., Dai S.S. et al.* // Chin. Chem. Lett. 1995. V. 6. P. 1003.
60. *Chen C.-L., Hong P.-J., Dai S.S. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 61. P. 181.
61. *Bhalla A.S., Guo R., Roy R.* // Mat. Res. Innovat. 2000. P. 3.

62. *Bi X.J., Hong P.J., Xie X.-G., Dai S.S.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1999. V. 66. P. 381.
63. *Chen C.-L., Hong P.-J., Dai S.S. et al.* // Ibid. 1997. V. 61. P. 175.
64. *Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M.* // Catal. Today. 2000. V. 58. P. 1.
65. *Freemann S.A., Booske J.H., Cooper R.T. et al.* // Ceram. Trans. 1991. V. 36. P. 123.
66. *Katz J.D., Blake R.D., Kenkre V.M.* // Ibid. 1991. V. 21. P. 95.
67. *Driscoll D.J., Lunsford J.H.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89(21). P. 4415.
68. *Driscoll D.J., Martir W., Wang J.X. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107(1). P. 58.
69. *Fang T., Yeh C.T.* // J. Catal. 1981. V. 69(1). P. 227.
70. *Wan J.K.S., Tse M.Y., Depew M.C.* // US Patent 5215634, 1993.
71. *Bi X.-J., Xie X.G., Duan A.H. et al.* // Chi. Chem. Lett. 1998. V. 9. P. 775.
72. *Bi X.-J., Xie X.G., Hong P.J. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1999. V. 66. P. 381.
73. *Liu Y., Lu Y., Liu P. et al.* // Appl. Catal. A: General. 1998. V. 170. P. 207.
74. *Liu Y., Lu Y., Liu S.M. et al.* // Catal. Today. 1999. V. 51. P. 147.
75. *Kong Y., Cha C.Y.* // Energy Fuels. 1995. V. 9. P. 971.
76. *Cha C.Y., Kong Y.* // Carbon. 1995. V. 33. P. 1141.
77. *Cha C.Y.* // US Patent 5 246 554, 1993.
78. *Cha C.Y.* // US Patent 5 256 265, 1993.
79. *Cha C.Y.* // US Patent 5 269 892, 1993.
80. *Chang Y.F., Sanjurjo A., McCarthy J.G. et al.* // Catal. Lett. 1999. V. 57. P. 187.
81. *Wang X., Zhang T., Xu C. et al.* // Chem. Commun. 2000. P. 279.
82. *Zhang X., Hayward D.O., Lee C. et al.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2001. V. 33(2). P. 137.
83. *Will H. Ph.D.* Thesis. Jena: University of Jena. 2003.
84. *Thomas T.* // US Patent 5 180 559, 1993.
85. *Yang Z., Zhang J., Cao X. et al.* // Appl. Catal. B: Enviromental. 2001. P. 129.
86. *Tang J., Zhang T., Ma L. et al.* // J. Catal. 2002. V. 211. P. 560.
87. *Suib S.L.* // CATTECH. 1998. V. 2. P. 75.
88. *Бердоносов С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В.* // Хим. технология. 2000. № 3. С. 2.
89. *Berry F.J., Smart L.E., Prasad P.S.S. et al.* // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 204. P. 191.
90. *Gopinath R., Rao K.N., Prasad P.S.S. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 181. P. 215.
91. *Conde L.D., Marun C., Suib S.L. et al.* // J. Catal. 2001. V. 204. P. 324.
92. *Wada Y., Kuramoto H., Sakata T. et al.* // Chem. Lett. 1999. P. 607.
93. *Ringler S., Garin F., Maire G. et al.* // Proc. Europacat-3. Krakow. Poland. August 31–September 6. 1997. P. 124.
94. *Klimov A.Yu., Bal'zhinimaev B.S., Makarshin L.L. et al.* // Proc. Europacat-3. Krakow. Poland. August 31–September 6. 1997. P. 189.
95. *Wali A., Pillai S.M., Satish S.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 60. P. 189.
96. *Lai T.L., Lee C.-C., Huang G.-L. et al.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2008. V. 78(1–2). P. 151.
97. *Wan J.K.S., Wolf K., Heyding R.D.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1984. V. 19. P. 561.
98. *Sung J.S., Tarasov A.L., Kustov L.M. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33(15). P. 4116.
99. *Tyagi B., Shaik B., Bajaj H.C.* // Catal. Commun. 2009. V. 11(2). P. 114.
100. *Balu A.M., Hidalgo J.M., Campelo J.M. et al.* // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2008. V. 293(1–2). P. 17.
101. *Nigrovski B., Zavyalova U., Scholz P. et al.* // Carbon. 2008. V. 46(13). P. 1678.
102. *Gopalakrishnan S., Munch J., Herrmann R. et al.* // Chem. Eng. J. 2006. V. 120(1–2). P. 99.
103. *Calvino-Casilda V., Guerrero-Perez M.O., Banares M.A.* // Appl. Catal. B: Environmental. Accepted Manuscript, Available online 18 January 2010.
104. *Calvino-Casilda V., Guerrero-Perez M.O., Banares M.A.* // Green Chem. 2009. V. 11. P. 939.
105. *de la Hoz A., Daz-Ortiz A., Moreno A.* // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 164.
106. *Kidwai M.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73(1). P. 147.
107. (a) Microwaves in Organic Synthesis. Ed. by A. Loupy. Weinheim: Wiley-VCH. 2006.
(b) *Hayes B.L.* Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light. Matthews: CEM Publishing. 2002.
(c) *Varma R.S.* Microwave Technology–Chemical Synthesis, Applications. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. N.Y.: J. Wiley & Sons, 2003.
108. *Adamek F., Hajek M.* // Tetrahedron Lett. 1992. V. 33(15). P. 2039.
109. *Takashima H., Karches M., Kanno Y.* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254(7). P. 2023.
110. *Zhu S., Wu Y., Yu Z. et al.* // Bioresource Technology. 2006. V. 97(15). P. 1964.
111. *Fernandez Y., Arenillas A., Diez M.A. et al.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009. V. 84(2). P. 145.
112. *Badamali S.K., Luque R., Clark J.H. et al.* // Catal. Commun. 2009. V. 10(6). P. 1010.
113. *Orozco A., Ahmad M., Rooney D. et al.* // Process Safety Environmental Protection. 2007. V. 85(5). P. 446.
114. *Appleton T.J., Colder R.I., Kingman S.W. et al.* // Appl. Energy. 2005. V. 81(1). P. 85.
115. *Jones D.A., Lelyveld T.P., Mavrofidis S.D. et al.* // Resources, Conservation and Recycling. 2002. V. 34(2). P. 75.
116. *Dominguez A., Fernandez Y., Fidalgo B. et al.* // Chemosphere. 2008. V. 70(3). P. 397.
117. *Mutyala S., Fairbridge C., Pare J.R.J. et al.* // Fuel Processing Technol. 2010. V. 91(2). P. 127.
118. *Guo L., Li X.M., Bo X. et al.* // Bioresource Technol. 2008. V. 99(9). P. 3651.
119. *Wang T.X., Zong Z.-M., Zhang J.-W. et al.* // Fuel. 2008. V. 87(4-5). P. 498.

120. *Vileno E., Zhou H., Zhang Q. et al.* // J. Catal. 1999. V. 187. P. 285.

121. *Astakhov A.L., Stakheev A.Yu., Kustov L.M. et al.* // Proc. 1st EFCATS School on Catalysis. Prague. March 27–April 1 2001. P. 27.

122. *Astakhov A.L., Stakheev A.Yu., Kustov L.M. et al.* // Proc. EuropaCat-5. Limerick. Ireland. 2–7 September 2001. V. 5. P. 1–61.

123. *Kustov L.M., Dolgolaptev A.V., Uvarov A.V. et al.* // Proc. Europacat-7, Sofia, September 2005, P.OF-10-01.

124. *Tang J., Zhang T., Ma L. et al.* // J. Catal. 2002. V. 211. P. 560.

125. *Prasad P.S.S., Lingaiah N., Rao P.K. et al.* // Catal. Lett. 1995. V. 35. P. 345.

126. *Bond G., Moyes R.B., Pollington S.D. et al.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 75. P. 1805.

127. *Wada Y., Yin H.B., Kitamura T.et al.* // Chem. Lett. 2000. P. 632.

128. *Ringler S., Garin F., Maire G. et al.* // Proc. Europacat-3. Krakow. Poland. August 31–September 6 1997. P. 124.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1857–1867

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.74

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

© 2010 г. Н. А. Смирнова, Е. А. Сафонова

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет
E-mail: smirnova@nonel.pu.ru

Поступила в редакцию 24.03.2010 г.

Рассмотрены вопросы самоорганизации в системах, содержащих ионные жидкости (ИЖ). Основное внимание уделено мицеллообразованию в водных растворах ИЖ диалкилимидазолиевого ряда и их смесей с классическими поверхностно-активными веществами (ПАВ). Обсуждены литературные данные, сделан акцент на результатах, полученных авторами и сотрудниками. Затронуты термодинамические аспекты работ и вопросы молекулярно-термодинамического моделирования. Показано, что ИЖ диалкилимидазолиевого ряда по своим агрегативным свойствам близки к солям алкилтриметиламмония (катионным ПАВ), но способность ИЖ к самоорганизации выше, что в особенности касается образования структур с дальней упорядоченностью. Отмечены некоторые перспективы практических применений ИЖ, где играет роль их общность с классическими ПАВ и определенная специфика.

Органические соли с температурой плавления ниже 100°C, называемые ионными жидкостями (ИЖ), занимают особое место среди растворителей. Такие качества как широкая температурная область жидкого состояния, низкая летучесть, термическая устойчивость, малая токсичность, высокая ионная проводимость, широкое электрохимическое окно и др., свойственные многим ИЖ, делают перспективным применение их в различных областях химии и технологии и определяют значимость для "зеленой" химии. Начиная с 1990-х гг., исследования ИЖ быстро развиваются. Изучение химических процессов, каталитических реакций в ИЖ, применение ИЖ в химическом синтезе, электрохимии, экстракции, хроматографии, при получении новых материалов составляют основные направления работ [1–3]. Вопросам физической химии ИЖ посвящен один из последних выпусков журнала Physical Chemistry Chemical Physics [4].

ИЖ, как и все соли, образованы ионами, но по крайней один из составляющих ионов органический, причем катион и анион сильно отличаются по геометрическим характеристикам. Обычно массивным органическим ионом является катион. Стерические факторы препятствуют тому, чтобы сильные кулоновские взаимодействия привели к образованию ионами кристаллической структуры, и значительное число органических солей кристаллизуется при температурах ниже 100°C, а для так называемых Room Temperature Ionic Liquids (RTIL) температура кристаллизации ниже комнатной.

Многие ИЖ являются амфифильными вещества с выраженными гидрофильным и липофильным молекулярными фрагментами, что определяет их поверхностную активность и делает способными к самоорганизации в индивидуальном состоянии и в растворах. Такими свойствами обладают, в частности, соли диалкилимидазолия, диалкилпиридиния и алкиламмония, относящиеся к наиболее распространенным ИЖ (рис. 1). Самоорганизация диалкилмидазолиевых ИЖ изучена весьма полно – как экспериментально, так и путем компьютерного моделирования. Наноструктурная организация индивидуальных ИЖ на основе 1-алкил-3-метилимидазолия $[C_n mim]X$ (X-анион) с разной длиной алкильной цепи (разным значением n) подтверждена молекулярно-динамическими (МД) расчетами [5–7]. Выявлено образование доменов двух типов: положительно заряженные имидазолиевые кольца и анионы благодаря сильным электростатическим взаимодействиям образуют трехмерную полярную сетку, тогда как алкильные группы агрегируют, создавая неполярные домены, где определяющими являются короткодействующие ван-дер-ваальсовые взаимодействия.

Таким образом, в жидкости наблюдается микрофазное разделение на гидрофильные и липофильные области. МД моделирование для смесей нитрата 1-октил-3-метилимидазолия с водой [6] показало, что при увеличении содержания воды

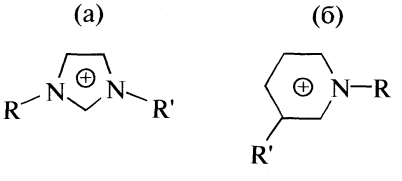


Рис. 1. Структурные формулы катионов диалкилимидазолия (а) и диалкилпиридиния (б).

полярная сетка из ионов ИЖ разрушается, возрастает роль взаимодействий между молекулами воды и полярных групп ИЖ с водой; при значительных разбавлениях происходит образование мицелл в водном окружении. Экспериментально обнаружено, что длинноцепочечные ИЖ при добавлении воды в некоторой области составов образуют жидкокристаллические иономерные гели [8, 9], для концентрированных растворов бромидов алкилимидазолия была исследована структура лиотропных фаз [10].

Изучение методом атомно-силовой микроскопии структуры межфазной области ряда ИЖ при контакте с твердыми телами [11] показало, что надмолекулярная упорядоченность затрагивает не только ближайший к твердой поверхности слой ИЖ, но распространяется вглубь, в объем жидкости, где возникает дальняя упорядоченность, и в этом отличие ИЖ от классических молекулярных жидкостей. На специфику поведения содержащих ИЖ систем влияет сложный характер межмолекулярных взаимодействий, определяемый многими составляющими (ион-ионные, ван-дер-ваальсовые, дисперсионные взаимодействия, водородные связи, во многих системах также n–π- и π–π-взаимодействия). Варьирование химической структуры ионов дает возможность целенаправленно влиять на межмолекулярные взаимодействия и процессы самоорганизации в содержащих ИЖ системах, что важно для многих применений ИЖ.

В числе вызывающих интерес систем – мицеллярные растворы классических поверхностно-активных веществ (ПАВ) в ИЖ [12–15]. В частности, уделяется внимание растворам фторированных соединений [13, 14]. Поскольку агрегаты ПАВ могут солюбилизировать многие нерастворимые в ИЖ вещества, добавление ПАВ позволяет расширить применения ИЖ. Так, перспективными в качестве реакционной среды являются смеси ПАВ–ИЖ–CO_2 [16].

Начиная с 2004 года, активно изучается мицеллообразование в растворах, где ИЖ выступает в роли растворенного поверхностно-активного вещества [17–39]. В основном, это водные растворы имидазолиевых ИЖ. Исследования позволили определить место ИЖ в ряду ПАВ, получить информацию о характеристиках процессов агрегации в растворах многих индивидуальных ИЖ, а также для смесей ИЖ с классическими ПАВ.

Способность к самоорганизации в растворах открывает дополнительные возможности применений ИЖ в химическом синтезе, катализе, электрохимии, экстракции, хроматографии, при получении полимерных материалов, наноматериалов и др., о чем свидетельствуют многие результаты, полученные в последние годы. Не претендуя на полноту обсуждения, приведем лишь некоторые примеры.

Показано, что хиральные и длинноцепочечные ИЖ (в частности, $[C_{16}mim]Br$) перспективны для использования в мицеллярной электрокинетической мицеллярной хроматографии, где они могут успешно заменить классические ПАВ [40–42].

Выявлены преимущества длинноцепочечных имидазолиевых ИЖ ($[C_{16}mim]Cl$ и др.) по сравнению с классическими ПАВ (хлоридом и бромидом цетилтриметиламмония, CTAC и CTAB соответственно) в качестве темплатов в золь–гель-технологии. В частности, это относится к получению пористого кремния с двумерной гексагональной мезопористой структурой (типа MCM-41) [43, 44] и кубической гироидной мезоструктурой (типа MCM-48) [45, 46].

Методом гидротермического синтеза с помощью $[C_{16}mim]Cl$ получены мезоструктурные материалы с высокой объемной долей пор и их однородным распределением. Наблюдалась хорошая воспроизводимость мезоструктур в широком диапазоне соотношений ИЖ/SiO_2, причем мезофазу можно было синтезировать при небольших по сравнению с CTAC концентрациях ИЖ. Преимущества ИЖ обусловлены особенностями имидазолиевых полярных групп по сравнению с аммонийными: их более сильными взаимодействиями с олигомерами кремния и большим влиянием на дальнюю упорядоченность системы. Дискообразные имидазолиевые группы имеют сильную тенденцию располагаться параллельно друг другу, и такая упорядоченность поддерживается значительной поляризуемостью групп, образованием водородных связей. В результате, при использовании ИЖ в качестве темплатов образуются мезоструктуры с преимущественно низкой кривизной – такие, как ламеллярная или биконтинуальная кубическая фазы. Предложен способ синтеза аналогов цеолита, в котором имидазолиевые ИЖ действуют и как растворитель, и как темплат (ионотермический синтез) [47].

Вызывает интерес использование ИЖ в электрохимических системах [48] – в том числе, сенсорах, содержащих ПАВ и углеродные нанотрубки, в результате чего может быть достигнута большая селективность [49]. Сочетание ИЖ с нанотрубками перспективно и для других целей. Показано, что использование длинноцепочечного ИЖ (бромида 1-гексадецил-3-винилимидазолия) вместо применяемых обычно классических ПАВ позволяет усовершенствовать способ получения водных дисперсий однослойных углеродных трубок методом нековалентной модификации [50], что важно для многих применений последних – прежде всего, в биомедицинских целях. Механизм действия ИЖ состоит в том, что гидрофобная часть молекул взаимодействует с поверхностью нанотрубки, тогда как гидрофильные части направлены к водной фазе. Значительный интерес (прежде всего, в

связи с электрохимическими задачами) вызывает перевод систем на основе ИЖ в гелеобразное состояние, и эта проблема решается также с учетом амфифильных свойств ИЖ. Для получения гелей ИЖ используют, в частности, и углеродные нанотрубки [51, 52].

Появляются новые примеры того, как способность ИЖ к самоорганизации может влиять на химические процессы. Так, при исследовании металлоорганических комплексов палладия в алкилимидазолиевых ИЖ на кремниевой подложке найдено, что ИЖ, в отличие от классических растворителей, образует вокруг комплекса трехмерную "клетку" [53]. Как полагают авторы, это открывает новые возможности проведения каталитических реакций, в том числе, стереоселективных.

Изучаются свойства микроэмульсий [54], содержащих ИЖ, как среды для проведения синтезов. При этом гидрофильная короткоцепочечная ИЖ может играть роль полярного компонента [55–58], липофильная – роль углеводорода [59], мицеллообразующие ИЖ выступают как ПАВ [60].

Растворы ИЖ рассматривают в ряду систем, где можно регулировать образование и разрушение амфифильных агрегатов, что представляет особый интерес для контролируемого высвобождения веществ, доставки лекарств, наносинтеза и др. Регулирование осуществляется путем изменения определенных параметров (pH, температура, облучение и др.). Показано, в частности, что в случае имидазолиевых ИЖ эффективным регулятором могут быть противоионы [33, 61]. Так, мицеллы $[C_{12}mim]Br$, содержащие внутри себя солюбилизат, можно разрушить заменой бромид-иона на ион PF_6^- [62].

Предложен простой и эффективный способ получения стабильных многослойных везикул в водном растворе смеси бромида или тетрафторбората пиридиния ($[C_6Py]Br$, $[C_6Py]BF_4$) с додецилсульфатом натрия, NaDS [63]. Образование таких агрегатов обычно наблюдается в растворах индивидуальных ПАВ, молекулы которых имеют два связанных с полярной головкой углеводородных хвоста, а также в случае смесей катионного и анионного ПАВ, где аналогичную структуру имеет образующийся катанионный комплекс. Названные ИЖ могут успешно заменить традиционные ПАВ при получении везикулярных растворов – систем, находящих широкое применение, в частности, для контролируемой доставки лекарств.

Приведенные примеры лишь очень неполная иллюстрация возможностей применения ИЖ в качестве способных к самоорганизации ПАВ. Очевидно, что понимание закономерностей процессов самоорганизации в системах, содержащих ИЖ – не только актуальная физико-химическая задача, но и важная основа для решения многих практических задач.

Дальнейший материал относится к мицеллообразованию в растворах ИЖ и их смесей с классическими ПАВ. Обсуждаются литературные данные, и особый акцент сделан на способности ИЖ быть модуляторами мицеллообразования додецилсульфата натрия (результаты, полученные авторами статьи и коллегами) [39]. Уделено внимание термодинамическим аспектам исследований и молекулярно-термодинамическому моделированию, которое может помочь пониманию наблюдаемого поведения систем и прогнозу свойств.

Мицеллообразование в водных растворах ИЖ

Большинство исследований агрегации ИЖ относятся к водным растворам 1-алкил-3-метилимидазолия $[C_nmim]X$, где анионом X^- является Br^-, Cl^-, BF_4^- или PF_6^-, а число атомов углерода в алкильной цепи молекулы ИЖ составляет от 2 до 16 [17, 19–37]. Обзор полученных до 2008 года экспериментальных результатов для имидазолиевых ИЖ дан в работе [38]. Изучались также водные растворы некоторых геминальных форм солей диалкилимидазолия [21, 26, 64], а также растворы солей диалкилпиридиния, диалкилпипиридиния, диалкилпирролидония и т.д. [22, 32]. Методами масс-спектрометрии и кондуктометрии было зафиксировано образование малых агрегатов солей $[C_4mim]^+$ в воде, метаноле, 2-пропаноле, этилацетате [65, 30, 31]. Получены данные об агрегации в смесях двух ИЖ: соли $[C_nmim]X$ ($X = Cl^-$, BF_4^- или Br^-, $n = 10–16$), растворенной в нитрате этиламмония (EAN) [66] или тетрафторборате 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4mim]BF_4$) [67]. Найдено, что в этих растворах агрегаты крупнее, а критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) примерно на порядок выше, чем в случае водных растворов.

ККМ и структурные характеристики агрегатов исследуют с применением широкого набора экспериментальных методов (тензиометрия, кондуктометрия, потенциометрия, флюориметрия, ЯМР спектроскопия, светорассеяние, малоугловое рассеяние нейтронов (SANS), калориметрия титрования). Хотя имеется некоторый разброс в приводимых характеристиках, общие закономерности их изменения в зависимости от строения ИЖ, состава раствора, температуры проявляются достаточно четко. Данные показывают, что в водных растворах $[C_nmim]X$ ККМ отчетливо обнаруживается при $n \geq 8$, хотя агрегация возможна и для систем с меньшим значением n. Так, небольшие полидисперсные сферические агрегаты (со средним числом агрегации ~11) зафиксированы методом SANS для раствора $[C_4mim]BF_4$ при концентрации выше 800 мМ [17, 31]. Исследования позволяют заключить, что соли $[C_nmim]X$ ведут себя

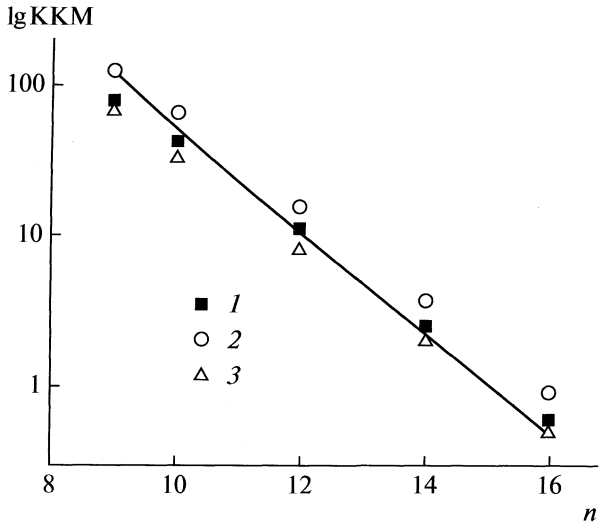


Рис. 2. Значения lg ККМ [мМ] в зависимости от числа атомов углерода n для водных растворов $[C_n mim]Br$ (*1*) [33], C_nTAB (*2*) и алкилсульфатов натрия (*3*): точки – экспериментальные значения ККМ, линии – результаты расчета по квазихимической модели для $[C_n mim]Br$, $T = 298.15$ K [39].

как типичные катионные ПАВ. По агрегативным характеристикам они близки к солям алкилтриметиламмония (C_nTAX), но ККМ для солей $[C_n mim]X$ несколько ниже, чем для C_nTAX при том же значении n.

Более сильную тенденцию ИЖ к мицеллообразованию по сравнению с C_nTAX можно связать с особенностями структуры имидазолиевой группы, возможностью образования ею водородных связей, что уже отмечалось выше. Как для классических ПАВ, так и для ИЖ, зависимость log ККМ от n (числа атомов углерода в алкильной цепи) почти линейна (рис. 2). Имеется аналогия и в характере температурной зависимости ККМ. Для водных растворов классических ионных ПАВ ККМ с увеличением температуры сначала уменьшается, а затем начинает расти, при этом температура, отвечающая минимуму на кривой ККМ(T), близка к комнатной [68]. Аналогичная картина наблюдается и в случае ИЖ [28, 37, 69]. Появление минимума объясняют влиянием двух основных факторов: 1) уменьшение степени гидратации с температурой, что увеличивает гидрофобность ПАВ и способствует агрегации, 2) разрушение структуры воды в окружении гидрофобных групп при росте температуры, что сопровождается увеличением энтропии и уменьшает гидрофобный эффект, важнейшую движущую силу мицеллообразования. Более гидрофобные ИЖ имеют минимум ККМ при более низкой температуре, однако смещение незначительно.

Таблица 1. Данные о ККМ для водных растворов хлоридов и бромидов алкилметилимидазолия, полученные методом тензиометрии при $T = 298.15$ K

n	$[C_n mim]Cl$	$[C_n mim]Br$
8	234 [29]	150[а] [10]
9		73[б] [33]
10	55 [23] 53.8 [29] 39.9 [27]	43 [19] 29.3 [24] 41[в] [39]
12	15 [23] 13.2 [27]	10.9 [26]
14	4 [23] 3.15 [29] 3.0 [27]	2.8 [26]
16	1.14 [29] 0.89 [66] 0.87 [27]	0.8 [21] 0.55 [26]
18	0.45 [29]	

Примечание. [а] При 293 K, [б] при 295 K, [в] данные кондуктометрии.

В случае водных растворов галогенидов алкилметилимидазолия $[C_n mim]X$ и тетраалкиламмония C_nTAX природа аниона аналогичным образом влияет на ККМ и степень связывания противоионов мицеллами: для бромидов ККМ ниже (табл. 1), а степень связывания несколько выше, чем для хлоридов. Кондуктометрические измерения для $[C_n mim]Br$ при $n = 8–16$ дали значения степени связывания противоионов β от 0.63 до 0.78 (степень ионизации мицелл $\alpha = 1 - \beta$) [19, 24, 28, 34, 35]. Для хлоридов значения β чуть ниже, чем для бромидов; несмотря на разброс данных, обнаруживается тенденция к увеличению β с ростом n [20, 27–29].

Бóльшую степень связывания противоионов в случае бромидов можно объяснить более слабой гидратацией ионов брома по сравнению с ионами хлора и их более интенсивными дисперсионными взаимодействиями с полярной группой ИЖ. За счет этого ионы брома легче адсорбируются на поверхности мицелл и более эффективно снижают электростатическое отталкивание между катионами ИЖ в "короне" мицеллы, что способствует агрегации. Соответственно, более низкое значение имеет ККМ. Если для галогенидов влияние природы аниона на ККМ и степень связывания противоионов достаточно хорошо изучены, то систематической информации об ИЖ с другими анионами нет. В ряде случаев значения ККМ для $[C_n mim]X$ с различными X близки. ККМ водных растворов дикатионных (геминальных) имидазолиевых ИЖ значительно меньше, чем монокатионных при той же длине алкильного радикала [21, 64].

Для мицеллярных водных растворов $[C_n mim]X$ методами флюориметрии, SANS и ЯМР оценены средние числа агрегации N^{agg} [10, 17, 26, 27, 32,

34–36]. Показано, что в области ККМ мицеллы близки к сферическим, число агрегации увеличивается с ростом n; в случае $n = 10$ при увеличении концентрации наблюдалось удлинение мицелл [10].

Термодинамические функции мицеллообразования в водных растворах определены для ряда ИЖ, причем наиболее полно изучены хлориды и бромиды алкилметилимидазолия [15, 20, 32, 69].

Энергию Гиббса мицеллообразования оценивают по данным о ККМ и степени связывания противоионов:

$$\Delta G_{\text{миц}} = (1 + \beta) RT \ln X_{\text{ККМ}},$$

где $X_{\text{ККМ}}$ – мольная доля ПАВ при ККМ.

Прямым методом определения энтальпии мицеллообразования является калориметрия титрования, ее применяли в работах [15, 20, 32, 39, 69]. Для бромидов алкилметилимидазолия проведены оценки энтальпии по данным о температурной зависимости ККМ [28]:

$$\Delta H_{\text{миц}} = \frac{\partial(\Delta G_{\text{миц}}/T)}{\partial(1/T)}.$$

При температурах выше 290 K для всех изученных систем энтальпия мицеллообразования $\Delta H_{\text{миц}}$ отрицательная и небольшая по абсолютной величине (табл. 2), что согласуется с характером температурной зависимости ККМ в этой области (слабое возрастание с температурой). Для растворов $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ ($n = 12$, 14 и 16), которые исследовались в температурном интервале 278.15 K – 328.15 K, при понижении температуры наблюдалось изменение знака $\Delta H_{\text{миц}}$ на положительный [69]. Для изученных систем при температуре 308 K и ниже энтропийный эффект $T\Delta S_{\text{миц}} = \Delta H_{\text{миц}} - \Delta G_{\text{миц}}$ – значительная положительная величина, превышающая $|\Delta H_{\text{миц}}|$. Это показывает, что величина $\Delta G_{\text{миц}}$ определяется главным образом энтропийным фактором, т.е., как и для других ПАВ, основной движущей силой мицеллообразования является гидрофобный эффект. При повышении температуры возрастает роль энтальпийной составляющей. Абсолютное значение энергии Гиббса и энтропии мицеллообразования увеличивается с ростом длины углеводородной цепи молекулы. Значения $\Delta H_{\text{миц}}$ и $\Delta G_{\text{миц}}$ для бромидов алкилметилимидазолия более отрицательны, чем для хлоридов алкилтриметиламмония с той же длиной углеводородной цепи.

Влияние ИЖ на мицеллообразование классических ПАВ

Способность ИЖ влиять на характеристики мицеллообразования классических ПАВ изучена для различных комбинаций ИЖ–ПАВ, включая смеси некоторых ИЖ с ионными [18, 23, 38, 39, 70–73], неионными [15, 74] и цвиттерионными ПАВ [61, 75]. Наиболее полно исследованы эффекты при добавлении солей алкилметилимидазолия к раствору додецилсульфата натрия (анионного ПАВ). Измерения для растворов NaDS, содержащих $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ ($n = 2$–10, интервал концентраций ИЖ 5–100 мМ), показали, что добавление ИЖ способствует мицеллообразованию NaDS: концентрация NaDS, отвечающая переходу от неагрегированного раствора к мицеллярному (ККМ_{NaDS}) с увеличением содержания ИЖ понижается, причем эффект возрастает с ростом длины алкильного радикала ИЖ (n) [23].

Таблица 2. ККМ и термодинамические функции (кДж/моль) мицеллообразования для водных растворов $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ ($n = 8$–14) при 308.15 K [20]

n	ККМ, мМ	$-\Delta G_{\text{миц}}$	$-\Delta H_{\text{миц}}$	$T\Delta S_{\text{миц}}$
8	263	18.4		
10	66	24.8	1.3	23.5
12	13.8	33.2	2.9	30.3
14	3.3	39.6	6.3	32.5

Данные для водных растворов NaDS–$[C_4\text{mim}]\text{BF}_4$, относящиеся к области концентраций этой гидрофильной ИЖ до ~1.3 M, показали, что при концентрациях ~100 мМ характер влияния ИЖ на ККМ_{NaDS} изменяется [71, 72]. Дальнейшее добавление $[C_4\text{mim}]\text{BF}_4$ приводит не к уменьшению, а к увеличению значения ККМ_{NaDS}; при этом уменьшается число агрегации. Очевидно, в этой области составов концентрация $[C_4\text{mim}]\text{BF}_4$ в водном окружении мицелл становится значительной и возрастет роль ИЖ как сорастворителя, снижающего абсолютную величину энергии Гиббса мицеллообразования NaDS.

Существенный интерес вызывают эффекты очень малых добавок ИЖ к NaDS. В работе [70] они изучены для $[C_4\text{mim}]\text{PF}_6$, в исследованиях нашей группы [39] рассмотрены смеси NaDS с $[C_4\text{mim}]\text{PF}_6$, $[C_6\text{mim}]\text{X}$ (X = Br, Cl, BF_4), $[C_{10}\text{mim}]\text{Br}$. Значения ККМ_{NaDS} измерены методами кондуктометрии, потенциометрии и калориметрии титрования. Примеры кривых, полученных нами в калориметрических опытах и при потенциометрических измерениях с использованием DS^--селективного электрода, представлены на рис. 3.

Как показывает рис. 4, даже очень малые добавки ИЖ значительно снижают ККМ_{NaDS} и действуют более эффективно, чем добавки неорганических солей, причем эффект возрастает с увеличением длины углеводородного "хвоста" ИЖ. Причиной этого является сочетание электростатических катион-анионных взаимодействий с гидрофобным эффектом, вследствие чего происходит образование смешанных мицелл. Помимо зависимостей ККМ_{NaDS} от $C_{\text{ИЖ}}$, мы рассматрива-

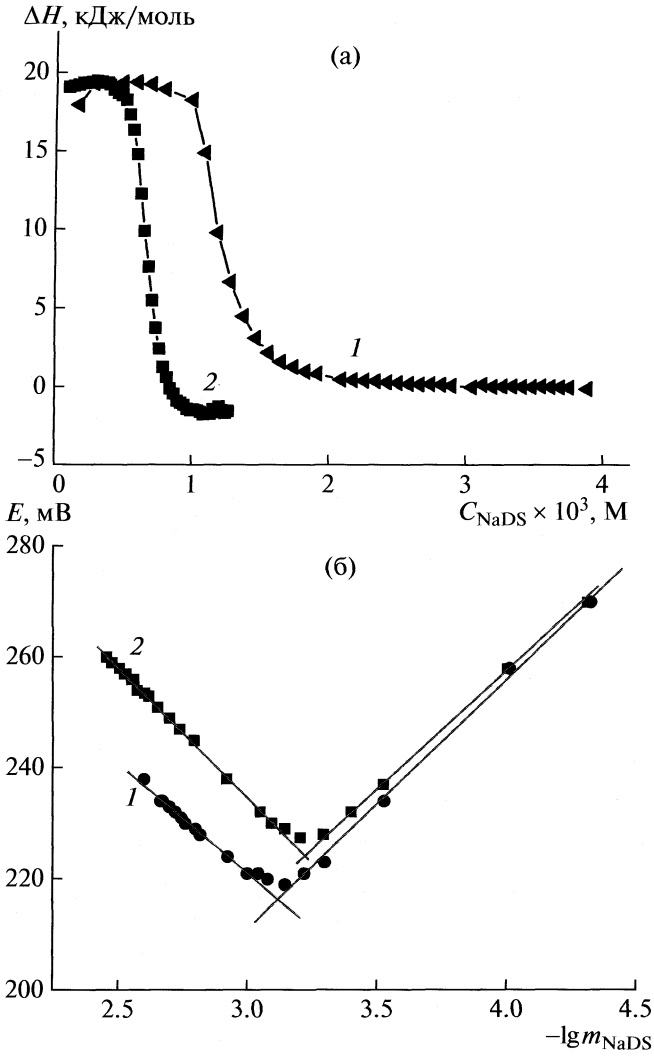


Рис. 3. Кривые титрования для водных растворов NaDS – $[C_6mim]Br$ при $x'_{ИЖ} = 0.5$ (*1*) и $x'_{ИЖ} = 0.79$ (*2*); $T = 308.15$ K (а); зависимость ЭДС DS-селективного электрода от $-\lg m_{NaDS}$ (m – моляльность) для водных растворов NaDS–$[C_6mim]Br$ при $x'_{ИЖ} = 0.7$ (*1*) и $x'_{ИЖ} = 0.8$ (*2*); $T = 298.15$ K (б).

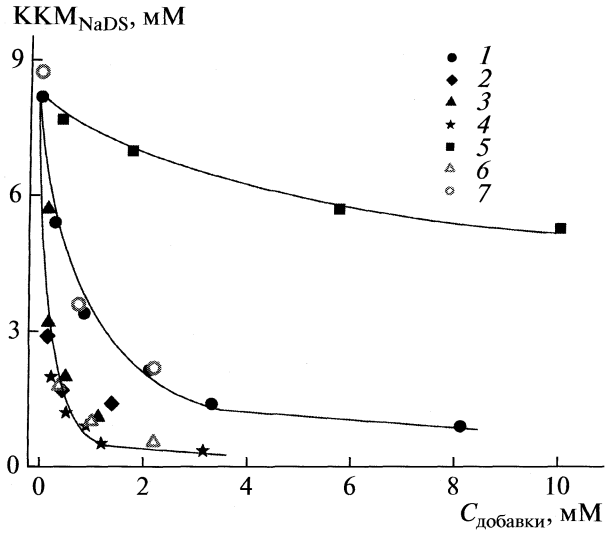


Рис. 4. Зависимости $ККМ_{NaDS}$ от концентрации добавки для водных растворов NaDS, содержащих $[C_4mim]PF_6$ (*1*), $[C_6mim]BF_4$ (*2*), $[C_6mim]Br$ (*3*), $[C_6mim]Cl$ (*4*) и NaCl (*5*) по данным кондуктометрии при $T = 298.15$ K и калориметрии для $[C_4mim]PF_6$ (*7*) и $[C_6mim]Br$ (*6*) при $T = 308.15$ K.

ли зависимость ККМ от относительной мольной доли ИЖ ($x'_{ИЖ}$) в смеси NaDS–ИЖ (без учета растворителя). Такое описание особенно целесообразно в случае мицеллообразующих ИЖ (при $n \geq 8$), поскольку оно делает удобным сравнение исследуемых систем со смесями классических ПАВ. В этом случае ККМ = $C_{NaDS} + C_{ИЖ}$ – суммарная концентрация NaDS и ИЖ при переходе от неагрегированного раствора к мицеллярному.

Зависимость $ККМ(x'_{ИЖ})$, полученная для растворов NaDS–$[C_{10}mim]Br$ (рис. 5), типична для смесей анионного и катионного ПАВ: ККМ резко уменьшается при добавлении небольших количеств одного компонента к другому, тогда как в широкой области $x'_{ИЖ}$ от 0.1 до 0.9 изменение ККМ незначительно (при $x'_{ИЖ} = 0.5$ ККМ = 0.16 мМ, $C_{NaDS} = C_{ИЖ} = 0.08$ мМ). Качественно аналогичный характер зависимости $ККМ(x'_{ИЖ})$ должен наблюдаться для всех смесей $[C_nmim]X$–NaDS при $n \geq 8$, и концентрация ИЖ вдоль всей линии ККМ меньше, чем значение ККМ чистой ИЖ. Отметим, что в литературе приводятся оценки $ККМ_{NaDS}$, полученные экстраполяцией данных на концентрации $C_{ИЖ}$ выше ККМ чистой ИЖ [23]. Очевидно, такие оценки не корректны.

Энтальпия мицеллообразования ($\Delta H_{миц}$), измеренная при температурах 308.15 и 318.15 K, отрицательна для всех изученных смесей NaDS с $[C_4mim]PF_6$, $[C_6mim]X$ (X = Br, Cl, BF_4), $[C_{10}mim]Br$, ККМ в этой области с температурой возрастает [39]. Абсолютные значения $\Delta H_{миц}$ на моль NaDS при соотношении NaDS и ИЖ 1 : 1 выше, чем в растворах с более низким относительным содержанием ИЖ. Самая низкая энтальпия мицеллообразования наблюдалась для эквимолярного раствора NaDS и $[C_{10}mim]Br$, где, как можно полагать, мицеллы образованы катанионным комплексом $[C_{10}mim]^+DS^-$ и подобны мицеллам неионного ПАВ, в котором полярная "головка" связана с двумя алкильными цепями.

Термодинамические характеристики мицеллообразования для эквимолярных растворов NaDS и ИЖ были вычислены на основании модели псевдофазного разделения. Найдено, что энтропийный вклад и абсолютное значение энергии Гиббса увеличиваются с ростом длины углеводо-

родного радикала ИЖ. Данные работы [39] дают сведения о влиянии природы противоиона ИЖ на характеристики агрегации в растворах. В частности, показано, что замена бромида на хлорид 1-гексил-3-метилимидазолия мало влияет на термодинамические характеристики мицеллообразования. Результаты же калориметрических измерений для растворов, содержащих $[C_6mim]BF_4$, сильно осложняются гидролитической нестабильностью аниона BF_4^-. Наличие такой нестабильности подтверждается и рядом литературных данных [76, 77]. Наблюдается существенное различие между кривыми титрования в системах с $[C_6mim]BF_4$ и $[C_6mim]Br$ ($[C_6mim]Cl$), и это различие возрастает с ростом температуры. Для растворов NaDS–$[C_6mim]BF_4$ значения ККМ и энергии Гиббса мицеллообразования с увеличением температуры (при 308.15 и 318.15 K) практически не меняются, тогда как энтальпия процесса изменяется сильно, особенно, при $x'_{ИЖ} > 0.5$.

В целом же исследования показали, что алкилимидазолиевые ИЖ являются эффективными модуляторами мицеллообразования в растворах NaDS, значительное снижение ККМ растворов достигается уже при очень малых концентрациях ИЖ.

Молекулярно-термодинамическое моделирование мицеллообразования в растворах ИЖ и их смесей с NaDS

Приближенные модели, направленные на установление связей между молекулярными свойствами компонентов и их агрегативным поведением интенсивно развиваются, начиная с 70-х годов [78–86].

В рамках подхода, называемого квазихимическим, образование смешанной мицеллы в сильно разбавленном растворе двух ПАВ (А и В) описывают подобно химической реакции:

$$n_A A_1 + n_B B_1 \rightarrow A_{n_A} B_{n_B},$$

где A_1, B_1 – мономерные формы ПАВ, n_A, n_B – их числа молекул. Из условия термодинамического равновесия процесса следует, что

$$x_{n_\alpha} = x_{1A}^{n_A} x_{1B}^{n_B} \exp\left[-\left(\frac{N^{agg} g_{миц}}{kT}\right)\right],$$

где x_i – мольные доли смешанных мицелл ($i = n_\alpha$) и мономеров ПАВ (i = 1A, 1B), число агрегации $N^{agg} = n_A + n_B$. Энергия Гиббса мицеллообразования $g_{миц}$ зависит от формы, состава и размера (N^{agg}) мицеллы. Равновесные характеристики мицеллярной системы отвечают минимуму ее энергии Гиббса. Квазихимическая модель агрегации доказала свою работоспособность в применении ко многим растворам классических ПАВ и их смесей (см., например, обзор [87], [88]).

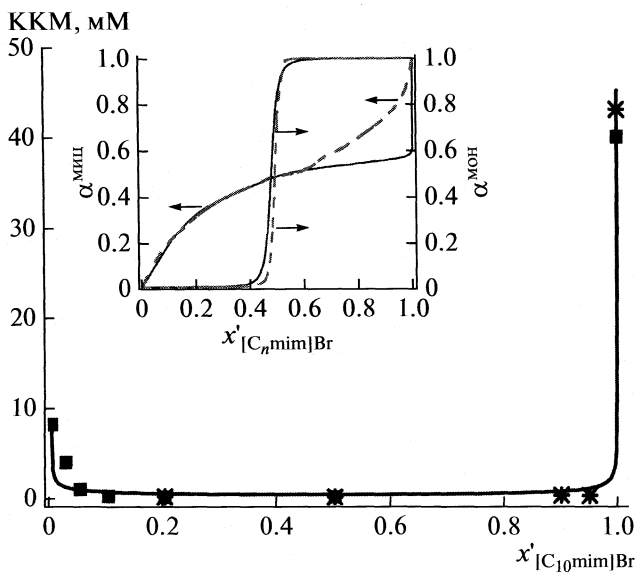


Рис. 5. Экспериментальные значения ККМ (точки) и предсказанные моделью (линия) в зависимости от $x'_{ИЖ}$ для водных растворов $[C_{10}mim]Br$–NaDS; ККМ = $ККМ_{NaDS} + C_{ИЖ}$. На вставке – модельный расчет мольных долей ИЖ в смешанных мицеллах $\alpha^{миц}$ и мономерной популяции $\alpha^{мон}$ для смесей $[C_{10}mim]Br$–NaDS (сплошная линия) и $[C_{12}mim]Br$–NaDS (пунктир) при $C_{NaDS+ИЖ}$ = 12 мМ, T = = 298.15 K.

С помощью этой модели нами впервые выполнено молекулярно-термодинамическое моделирование мицеллообразования для растворов индивидуальных ИЖ, их смесей с неорганическими солями и классическими ионными ПАВ [39]. Применен вариант модели Нагараджана–Рукенштейна [86], где энергия Гиббса мицеллообразования представляется как сумма следующих вкладов:

– переноса гидрофобного хвоста амфифила из воды в углеводородное ядро агрегата,

– деформации углеводородных хвостов ПАВ при образовании ядра мицеллы,

– образования поверхности раздела “ядро агрегата – растворитель”,

– стерического отталкивания полярных групп на поверхности мицеллы,

– смешения А и В в мицелле,

– диполь-дипольных взаимодействий на поверхности мицеллы,

– электростатических взаимодействий заряженных головных групп с окружающими ионами.

Для расчета соответствующих вкладов служили выражения, приведенные в работе [86], но электростатический вклад оценен в приближении Ошима [89, 90]. При расчете энергии смешения Гиббса использованы параметры Гильдебранда.

Необходимыми для расчетов модельными молекулярными параметрами являются: n – число ато-

мов углерода в гидрофобном "хвосте" молекулы ПАВ, a_p – эффективная площадь поперечного сечения головной группы молекулы ПАВ, δ – расстояние от поверхности гидрофобного ядра до центра противоионов.

Значение параметра $a_p = 0.46$ нм^2 для $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ получено на основании данных о ККМ растворов $[C_{12}\text{mim}]\text{Br}$. Это значение несколько ниже величины a_p для бромидов алкилтриметиламмония, что свидетельствует о большей тенденции $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ к самоагрегации. Расчетные значения ККМ для гомологов $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ ($8 < n < 16$) удовлетворительно согласуются с экспериментальными, хотя при $n = 8$ и 10 расчет дает несколько завышенные значения (рис. 2). Для случая $n = 4$, 6 эксперимент и модельные расчеты свидетельствует об отсутствии ККМ ИЖ в водном растворе. Согласие экспериментальных и рассчитанных чисел агрегации можно считать также удовлетворительным, если принять во внимание упрощения модельного подхода и погрешности эксперимента.

Результаты, полученные для смесей ИЖ–NaDS, показывают, что модель передает характер влияния малых количеств добавки ИЖ с разной длиной цепи (а также хлорида натрия) на ККМ_{NaDS}. Для водных растворов смеси $[C_{10}\text{mim}]\text{Br}$–NaDS хорошо предсказывается форма кривой ККМ во всей области относительных концентраций двух амфифилов, передаются низкие значения ККМ при $0.1 < x'_{\text{ИЖ}} < 0.9$ (рис. 5). Количественно расчетные значения ККМ несколько превышают экспериментальные, (например, при $x'_{[\text{C10mim}]\text{Br}} = 0.5$ эти значения 0.47 и 0.16 мМ, соответственно), но расхождения становятся меньше при уменьшении параметра a_p для $[C_{10}\text{mim}]\text{Br}$. Модельный расчет ККМ_{NaDS} для смесей с $[C_4\text{mim}]\text{PF}_6$ и $[C_6\text{mim}]\text{BF}_4$ в основном передает ход кривых и их относительное положение при $0 < x'_{\text{ИЖ}} < 0.5$, но не дает количественного согласия с экспериментальными величинами, хотя уменьшение параметра a_p улучшает описание [39]. Очевидна грубость используемого приближения о постоянстве параметра a_p (эффективной площади полярной головной группы) при различных длинах углеводородного радикала ИЖ и разных составах смешанных мицелл. Безусловно, в результате сильных катион-анионных взаимодействий в смешанных мицеллах этот параметр должен меняться. В случае же смеси NaDS с короткоцепочечными ИЖ проявляются и другие ограничения модели – в частности, связанные с описанием деформационного вклада для смешанной мицеллы, где алкильные цепи двух амфифилов заметно отличаются по размеру.

Расчеты чисел агрегации в растворах $[C_n\text{mim}]\text{Br}$–NaDS (при $n = 10$, 12) с общей их концентрации 12 мМ показывают приблизительное постоянство значений N^{agg} при малых относительных содержаниях ИЖ или NaDS, тогда как в эквимолярной области имеет место значительный рост N^{agg}. Кривая зависимости N^{agg} от $x'_{\text{ИЖ}}$ для смеси $[C_{10}\text{mim}]\text{Br}$ и NaDS не симметрична. Расчеты состава смешанных мицелл и мономерной популяции в водном окружении (рис. 5) показали, что в области $x'_{\text{ИЖ}} < 0.4$ доля мономеров ИЖ очень мала: практически все ионы $[C_n\text{mim}]^+$ находятся в мицеллах, и мономерная популяция представлена лишь ионами додецилсульфата. При $x'_{\text{ИЖ}} > 0.6$ роль ионов DS^- и $[C_n\text{mim}]^+$ меняется, что является следствием тенденции к компенсации электрического заряда мицелл и образования в них катанионного комплекса $[C_n\text{mim}]^+DS^-$.

Результаты расчетов показывают, что рассмотренная квазихимическая модель может успешно служить для прогноза агрегативного поведения смесей длинноцепочечных ИЖ с классическими ПАВ.

В работе [39] представлены данные молекулярно-динамических (МД) расчетов структурных характеристик сферических мицелл индивидуальных $[C_{12}\text{mim}]\text{Br}$ и смесей NaDS + $[C_n\text{mim}]\text{X}$ ($n = 4$, 12, X = Br, PF_6) в водной среде. В приближении объединенного атома изучено влияние длины алкильной цепи катиона ИЖ, природы аниона и молярного отношения NaDS/ИЖ на локальную структуру агрегатов при 298.15 K. Структура агрегатов описана с помощью профилей локальной плотности, рассчитанных для всех силовых центров (атомов или их групп).

Расчеты дают типичные мицеллярные структуры, в которых агрегат имеет углеводородное ядро и окружающую его полярную корону. Наблюдается значительное проникновение молекул воды в область локализации полярных голов, для мицелл $[C_{12}\text{mim}]^+$ имеется выраженная адсорбция бромид-анионов. В случае смешанных мицелл (NaDS + $[C_n\text{mim}]\text{X}$) полярную корону образуют полярные группы катионов $[C_n\text{mim}]^+$ и анионов DS^-, при составе 1 : 1 заряды их полностью компенсируют друг друга, разделения зарядов вдоль радиального направления мицеллы не происходит (рис. 6). Неорганические противоионы располагаются вне мицеллы, хотя для ионов Na^+ можно отметить небольшую адсорбцию в области мицеллярной короны. В смешанных мицеллах NaDS : $[C_4\text{mim}]\text{Br} = 3 : 1$ мицеллярная корона имеет отрицательный заряд и потому адсорбирует катионы Na^+ в значительном количестве. Величина площади мицеллярной поверхности в расчете на молекулу ПАВ в случае смеси 1 : 1 NaDS + $[C_4\text{mim}]\text{Br}$ значительно ниже, чем для смеси тех же веществ состава 3 : 1 и смеси NaDS : $[C_{12}\text{mim}]\text{Br} = 1 : 1$. Для смешанных мицелл этот параметр заметно меньше,

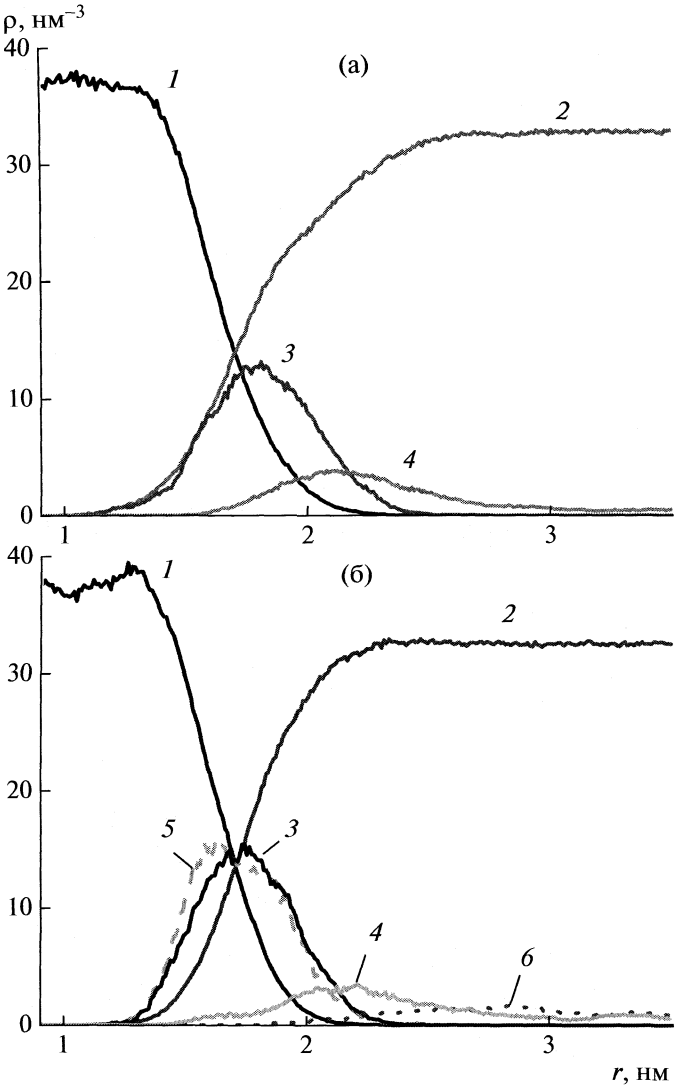


Рис. 6. Профили локальной плотности для силовых центров CH_2- или CH_3-групп углеводородного ядра мицеллы (*1*), H_2O (*2*), полярных головок $[C_n mim]^+$ (*3*) и DS^- (*5*), ионов Br^- (*4*) и Na^+ (*6*); $r = 0$ – центр мицеллы. Системы: водный раствор $[C_{12}mim]Br$ (а) и $[C_{12}mim]Br$ + NaDS (1 : 1) (б); $T = 298.15$ K.

чем для мицелл индивидуальной ИЖ $[C_{12}mim]Br$. Рассчитанные структурные характеристики мицелл в случае ИЖ, различающихся только анионом, очень близки.

Таким образом, МД-расчеты подтверждают основные результаты, полученные в рамках квазихимической модели агрегации: проникновение катионов ИЖ внутрь мицелл додецилсульфата и сильное взаимодействие "катион-анион" в области полярной короны. Подтверждается сделанное ранее заключение о том, что параметр a_p в квазихимической модели не может считаться постоянным в случае ИЖ с короткими углеводородными заместителями и в случае смесей таких жидкостей с NaDS.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00746) и программой президента РФ "Ведущие научные школы РФ" (грант НШ-165.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ionic Liquids in Synthesis, 2d Edition / Ed. by P. Wasserscheid, T. Welton. Weinheim: Wiley-VCH Verlags GmbH & Co. KGaA, 2008. 776 p.
2. Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry. ACS Symp. Series Volume 818 / Ed. by R.D. Rogers, K.R. Seddon. Washington: ACS, 2002. 474 p.
3. *Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л.* Ионные жидкости в ряду растворителей. М.: Изд. МГУ, 2005. 271 с.
4. Physical Chemistry of Ionic Liquids. Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12.
5. *Canongia Lopes J.N., Padua A.A.H.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 3330.
6. *Jiang W., Wang Y., Voth G.A.* // Ibid. B. 2007. V. 111. P. 4812.
7. *Wang Y., Voth G.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 12192.
8. *Firestone M.A., Dzielawa J.A., Zapol P. et al.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 7258.
9. *Firestone M.A., Rickert P.G., Seifert S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. P. 3991.
10. *Goodchild I., Collier L., Millar S.L. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 307. P. 455.
11. *Hayes R., Warr G.G., Atkin R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 1709.
12. *Fennell Evans D., Yamauchi A., Jason Wel G. et al.* // J. Phys. Chem. 1983. V.87. P. 3537.
13. *Li N., Zhang S., Zheng L. et al.* // Langmuir. 2009. V. 25. Iss. 18. P. 10473.
14. *Li N., Zhang S., Zheng L. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 12453.
15. *Inoue T., Higuchi Y., Misono T.* // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 338. P. 308.
16. *Hoffmann M.M., Heitz M.P., Carr J.B.* // J. Dispersion Sci. Technol. 2003. V. 24. P. 155.
17. *Bowers J., Butts C.P., Martin P.J. et al.* // Langmuir. 2004. V. 20. P. 2191.
18. *Miskolczy Z., Sebök-Nagy K., Biczók L. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 400. P. 296.
19. *Sirieix-Plénet J., Gaillon L., Letellier P.* // Talanta. 2004. V. 63. P. 979.
20. *Bai G., Lopes A., Bastos M.* // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. P. 1509.
21. *Baltazar Q.Q., Chandawalla J., Sawyer K. et al.* // Colloids Surf. A. 2007. V. 302. P. 150.
22. *Blesic M., Lopes A., Melo E. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 8645.
23. *Blesic M., Marques M.H., Plechkova N.V. et al.* // Green Chem. 2007. V. 9. P. 481.

24. *Dong B., Li N., Zheng L. et al.* // Langmuir. 2007. V. 23. P. 4178.
25. *Dong B., Zhang J., Zheng L.Q. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 319. P. 338.
26. *Dong B., Zhao X.Y., Zheng L.Q. et al.* // Colloids Surf. A. 2008. V. 317. P. 666.
27. *El Seoud O.A., Pires P.A.R., Abdel-Moghny T. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 313. P. 296.
28. *Inoue T., Ebina H., Dong B. et al.* // Ibid. 2007. V. 314. P. 236.
29. *Jungnickel C., Łuczak J., Ranke J. et al.* // Colloids Surf. A. 2008. V. 316. P. 278.
30. *Modaressi A., Sifaoui H., Mielcarz M. et al.* // Ibid. A. 2007. V. 302. P. 181.
31. *Singh T., Kumar A.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 7843.
32. *Singh T., Kumar A.* // Colloids Surf. A. 2008. V. 318. P. 263.
33. *Toh S.L.I., McFarlane J., Tsouris C. et al.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2006. V. 24. P. 33.
34. *Vanyúr R., Biczók L., Miskolczy Z.* // Colloids Surf. A. 2007. V. 299. P. 256.
35. *Wang J.J., Wang H.Y., Zhang S.L. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 6181.
36. *Zhao Y., Gao S.J., Wang J.J. et al.* // Ibid. B. 2008. V. 112. P. 2031.
37. *Łuczak J., Jungnickel C., Joskowska M. et al.* // J. Coll. Interf. Sci. 2009. V. 336. P. 111.
38. *Łuczak J., Hupka J., Thöming J., Jungnickel C.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2008. V. 329. P. 125.
39. *Smirnova N.A., Vanin A.A., Safonova E.A. et al.* // J. Coll. Interf. Sci. 2009. V. 336. P. 793.
40. *Niu J., Qiu H., Li J. et al.* // Chromatographia. 2009. V. 69. № 9–10. P. 1093.
41. *Rizvi S.A.A., Shamsi S.A.* // Anal. Chem. 2006. V. 78. Iss. 19. P. 7061.
42. *Borissova M., Palk K., Koel M.* // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1183. P. 192.
43. *Adams C.J., Bradley A.E., Seddon K.R.* // Aust. J. Chem. 2001. V. 54. P. 679.
44. *Zukal A., Thommes M., Čejka J.* // Microporous Mesoporous Materials. 2007. V. 104. P. 52.
45. *Wang T., Kaper H., Antonietti M. et al.* // Langmuir. 2007. V. 23. Iss. 3. P. 1489.
46. *Kaper H., Smarsly B.* // Z. Phys. Chem. 2006. B. 220. Iss. 10–11. S. 1455.
47. *Cooper E.R., Andrews C.D., Wheatley P.S. et al.* // NATURE. 2004. V. 430. P. 1012.
48. *Wei D., Avaska A.* // Analytica Chimica Acta. 2008. V. 607. P. 126.
49. *Xu H., Xiong H.-Y., Zeng Q.-X. et al.* // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. P. 286.
50. *Di Crescenzo A., Demurtas D., Renzetti A. et al.* // Soft Matter. 2009. V. 5. P. 62.
51. *Fukushima T., Aida T.* // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 5048.
52. *Yu P., Yan J., Zhao H. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 2177.
53. *Sievers C., Jimenez O., Müller T.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 13990.
54. *Qiu Z., Texter J.* // Curr. Opin. Coll. Interf. Sci. 2007. V. 12. P. 129.
55. *Atkin R., Warr G.G.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 9309.
56. *Zech O., Thomaier S., Bauduin P. et al.* // Ibid. B. 2009. V. 113. P. 465.
57. *Eastoe J., Gold S., Rogers S.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 7302.
58. *Gao Y., Li N., Zheng L.Q. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 2506.
59. *Anjum N., Guedeau-Boudeville M.-A., Stubenrauch C. et al.* // Ibid. B. 2009. V. 113. P. 239.
60. *Qin C., Chai J., Chen J. et al.* // Colloid Polym. Sci. 2008. V. 286. P. 579.
61. *Behera K., Pandey S.* // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 331. P. 196.
62. *Shen Y., Zhang Y., Kuehner D. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2008. V. 9. P. 2198.
63. *Singh K., Marangoni D.G., Quinn J.G. et al.* // J. Coll. Interf. Sci. 2009. V. 335. P. 105.
64. *Ao M., Xu G., Zhu Y.* // Ibid. 2008. V. 326. P. 490.
65. *Dorbritz S., Ruth W., Kragl U.* // Adv. Synth. Catal. 2005. V. 347. P. 1273.
66. *Thomaier S., Kunz W.* // J. Mol. Liquids. 2007. V. 130. P. 104.
67. *Li N., Zhang S.H., Zheng L.Q. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 4375.
68. *Mehta S.K., Bhasin K.K., Chauhan R. et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2005. V. 255. P. 153.
69. *Geng F., Liu J., Zheng L. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 147.
70. *Behera K., Pandey S.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 316. P. 803.
71. *Behera K., Pandey S.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 13307.
72. *Lei S., Zhang J., Huang J.B.* // Acta Physico-Chimica Sinica. 2007. V. 23. P. 1657.
73. *Behera K., Pandey S.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 6462.
74. *Behera K., Pandey M.D., Porel M. et al.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 184501.
75. *Beyaz A., Oh W.S., Reddy V.P.* // Colloids Surf. B. 2004. V. 35. P. 119.
76. *Archer D.G., Widegren J.A., Kirklin D.R. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. P. 1484.
77. *Cotton F.A., Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry. NY: John Wiley and Sons, 1988. 1455 p.
78. *Tanford C.* The Hydrophobic Effect. 2nd Ed. NY: John Wiley and Sons, 1980. 233 p.
79. Solvent Properties of Surfactant Solutions. / Ed.: K. Shinoda. N. Y.: Marcel Dekker, 1967. 365 p.

80. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.

81. *Mukerjee P.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 565.

82. *Puvvada S., Blankschtein D.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3710.

83. *Puvvada S., Blankschtein D.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 5567.

84. *Blankschtein D., Puvvada S.* // MRS Symp. Proc. 1990. V. 177. P. 129.

85. *Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 1525.

86. *Nagarajan R., Ruckenstein E.* // Langmuir. 1991. V. 7. P. 2934.

87. *Смирнова Н.А.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 129.

88. *Сафонова Е.А., Алексеева М.В., Смирнова Н.А.* // Коллоид. журн. Т. 71. № 5. С. 704.

89. *Ohshima H., Healy T.W., White L.R.* // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 90. № 1. P. 17.

90. *Андреев В.А., Власов А.Ю., Смирнова Н.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 39.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1868–1875

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 678.675+541.49

ОСОБЕННОСТИ САМОДИФФУЗИИ ВОДЫ И КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ БИСУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ–ВОДА

© 2010 г. В. И. Волков*, А. А. Павлов*, Ю. А. Федотов, А. А. Маринин***

**Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка*
***ЗАО НТЦ "Владипор", Владимир*
E-mail: vitwolf@mail.ru

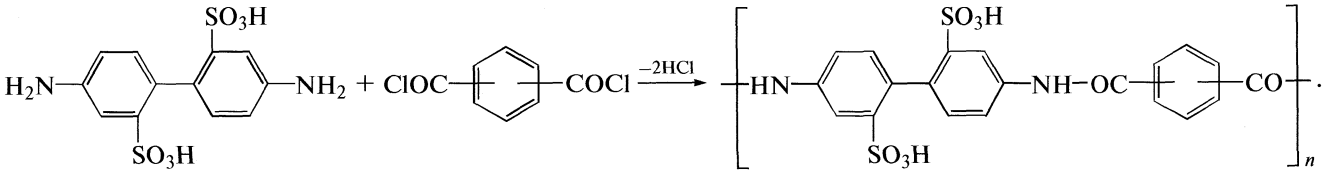
Поступила в редакцию 28.12.2009 г.

Синтезированы сополиамиды ароматического ряда на основе диаминосульфокислот, незамещенных ароматических диаминов и дихлорангидридов фталевых кислот. Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля изучена самодиффузия воды и катионов щелочных металлов в водных растворах Li^+-, Na^+-, Cs^+-солей *изо*-(μПА) и Li^+-соли тере-(πПА)-полимеров ароматических бисульфосодержащих полиамидов. Показано, что надмолекулярная структура формируется в результате образования водородных связей между карбонильными и N–H-группами соседних макромолекул с включением в их состав, в качестве структурообразующих мостиков, двух молекул воды. Установлено, что вода, сорбированная сверх указанной выше величины, располагается в ионогенных каналах, образованных сульфогруппами, противоионами и молекулами воды. Сделан вывод, что ионогенные каналы имеют более регулярную структуру в πПА по сравнению с μПА. Показано, что коэффициенты самодиффузии катионов металлов возрастают в ряду Li < Na < Cs.

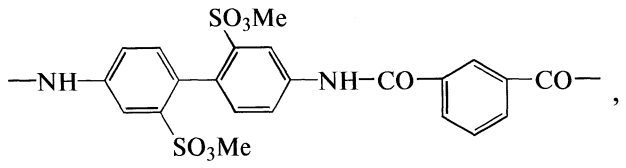
В последнее время возрос интерес к ионообменным мембранам, обладающим высокой ионной и молекулярной подвижностью при низких относительных влажностях. Как показали детальные исследования электромассопереноса в ионообменных мембранах различного типа методами ЯМР и импедансной спектроскопии, высокая подвижность ионов и молекул может быть достигнута посредством введения в транспортные каналы полярных групп, формирующих дополнительную сетку водородных связей [1–4]. С этой точки зрения, мембраны, созданные на основе ароматических бисульфосодержащих полиамидов представляются весьма перспективными [4–7]. Научной базой для создания таких мембран является исследование процессов формирования транспортных каналов, как в исходных полимерных материалах, так и в полученных из них пленках. Такое исследование может быть проведено методом ЯМР высокого разрешения и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. В данной работе изучены состояния и самодиффузия воды гидратации и катионов щелочных металлов на примере противоионов Li^+, Na^+, Cs^+ в системах бисульфосодержащий ароматический полиамид – вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

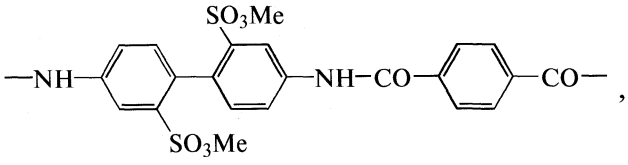
Изучены Li^+-, Na^+-, Cs^+-соли водорастворимых сульфосодержащих ароматических полиамидов на основе изофталевой (ХИФК, μПА) и Li^+-соли терефталевой (ХТФК, πПА) кислот. Реакция образования ароматических бисульфосодержащих полиамидов протекает по следующей схеме [7]:



Исследованы бисульфосодержащие ароматические полиамиды на основе *изо*- и терефталевых кислот μПА и πПА соответственно:



(μПА)



(πПА)

Me = Li, Na, Cs.

Использование дихлорангидридов дикарбоновых кислот с различным расположением хлорангидридных групп в бензольном кольце (*мета*- и *пара*-) позволяет при одинаковом химическом составе варьировать строение макромолекулярных цепей, а, в соответствии с этим, их гибкость и другие параметры структуры исследуемых полиэлектролитов и определить влияние этих факторов на самодиффузию низкомолекулярных частиц и, прежде всего, воды и противоионов.

Для измерения коэффициентов самодиффузии воды и катионов Li^+, Na^+, Cs^+ при разных влагосодержаниях, образцы полимеров выдерживали над парами воды при заданном давлении насыщающих паров до постоянной массы. Кроме этого, были также приготовлены водные растворы полимерных солей в обычной и дейтерированной воде. Содержание воды характеризовали количеством молекул воды n приходящихся на мономерное звено. Полученные образцы помещали в стандартные ампулы диаметром 5 мм. Измерения коэффициентов самодиффузии проводили методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) с использованием последовательности стимулированного эхо на самодельном спектрометре с частотой на протонах 100 МГц [8], и спектрометре AVANCE-III-400 фирмы Bruker, частота ЯМР на протонах составляла 400 МГц. Коэффициенты самодиффузии определялись из анализа диффузионных затуханий – зависимостей интенсивности сигнала спинового эха (A) от амплитуды импульса градиента магнитного поля (g)

$$A(g) = A(0)\sum_{i=1}^{m} p_i \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{si}), \qquad (1)$$

$$\sum_{i=1}^{m} p_i = 1, \qquad (2)$$

Таблица 1. Значения коэффициентов D_{s1} и D_{s2}, p_1 и p_2 при 293 K для разных n в системах ПА–вода

n	$D_{s1} \times 10^{10}$, м^2/с	p_1	$D_{s2} \times 10^{11}$, м^2/с	p_2
μПА, Li-соль				
50	4.5	0.97	3.0	0.03
8	0.7	0.76	2.0	0.24
πПА, Li-соль				
50	9.0	0.93	3.0	0.05
4	0.6	0.60	1.5	0.40

Таблица 2. Значения коэффициентов самодиффузии катионов Li^+, Na^+, Cs^+ в водных растворах μПА при разных значениях n

n	D_s, м^2/с
μПА, Li-соль	
100	7.6×10^{-10}
60	3.9×10^{-10}
μПА, Na-соль	
150	8.9×10^{-10}
100	8.3×10^{-11}
60	6.6×10^{-10}
μПА, Cs-соль	
150	1.3×10^{-9}
100	1.2×10^{-9}
60	1.0×10^{-9}

где γ – гиромагнитное отношение, Δ – интервал между импульсами градиента магнитного поля, $t_d = \Delta - \delta/3$ – время диффузии, δ – длительность импульса градиента магнитного поля, D_s – коэффициент самодиффузии, D_{si}, p_i – коэффициенты самодиффузии и относительные доли диффузанта в i-ом участке (фазе). Анализируя зависимость $A(g)$, можно, в условиях медленного обмена, определить парциальные коэффициенты самодиффузии и относительные доли молекул в различных нано- и микрообъемах полимерных систем [8]. Точность измерения коэффициентов самодиффузии составляла 5 и 10% для случаев экспоненциального ($i = 1$) и двух экспоненциального ($i = 2$) диффузионных затуханий соответственно.

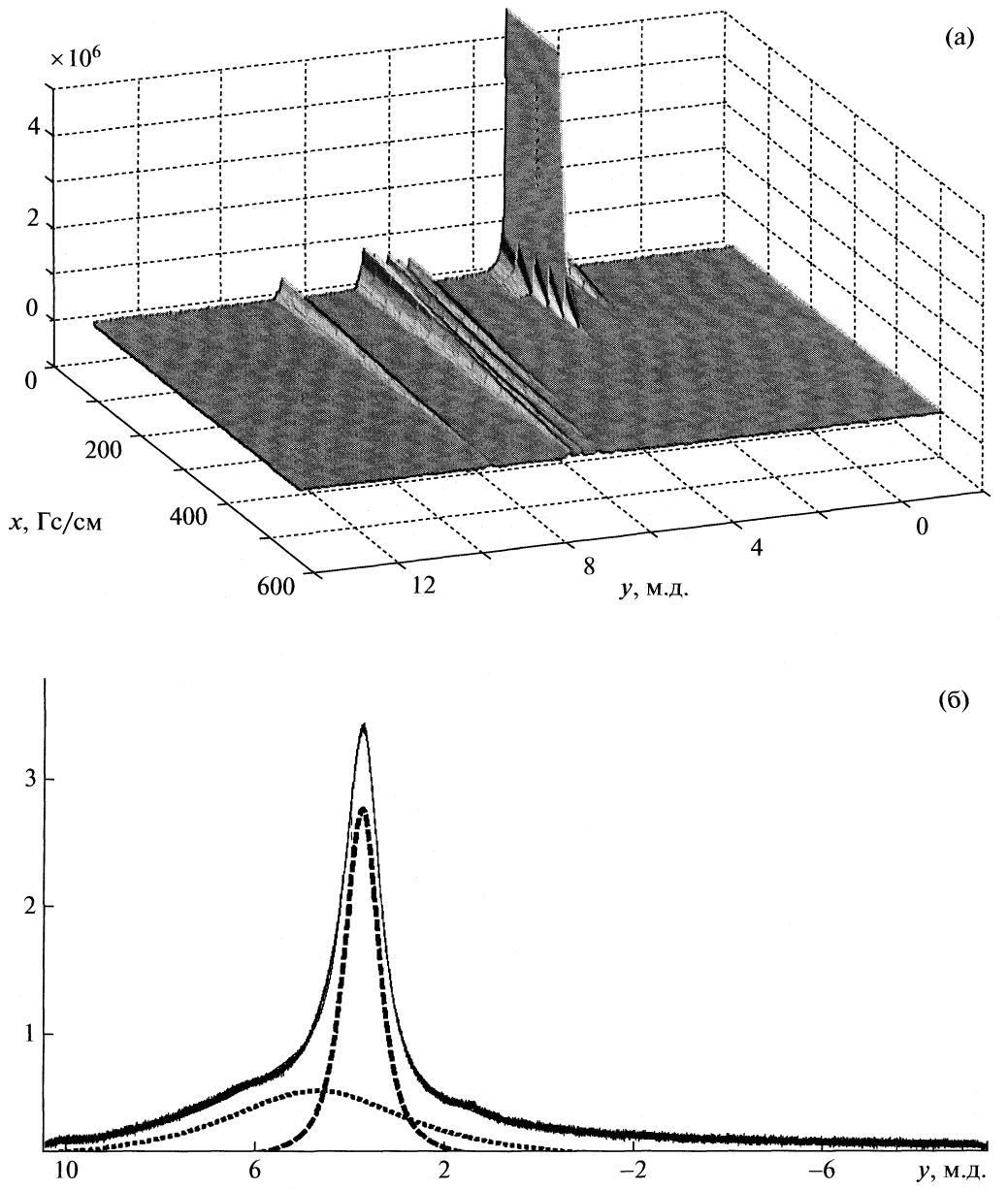


Рис. 1. Спектры ЯМР (а) на ядрах ^{1}H при различных значениях амплитуды градиента магнитного поля (x) в Li^+-форме μПА, количество молекул воды на звено $n = 100$. Интенсивная линия справа принадлежит протонам молекул воды. Линии меньшей интенсивности относятся к протонам полимерных молекул (y – химический сдвиг).
^{1}H ЯМР-спектр (б) Cs-соли μПА, образец уравновешен с парами воды при 95% относительной влажности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1а представлен характерный пример зависимости спектров ЯМР на ядрах ^{1}H от величины градиента магнитного поля (диффузионное затухание). Диффузионное затухание протонов молекул воды имеет двухэкспоненциальный вид ($i = 2$ в уравнении (1)). Соответствующие значения коэффициентов самодиффузии D_{s1} и D_{s2} и относительных долей p_1 и p_2 приведены в табл. 1.

Два состояния воды в условиях малых влагосодержаний подтверждается также анализом спектров ЯМР ^{1}H. Как видно из рис. 1б, спектр ЯМР представляет собой суперпозицию двух линий.

Диффузионные затухания для ядер ^{7}Li, ^{23}Na, ^{133}Cs является экспоненциальным. Значения коэффициентов самодиффузии ионов щелочных металлов в растворах разных концентраций приведены в табл. 2. Видно, что коэффициенты самодиффузии возрастают в ряду Li < Na < Cs. С возрас-

танием концентрации полимера, коэффициенты самодиффузии ионов уменьшаются. Наибольший интерес представляет анализ концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии в области малых влагосодержаний, когда количество молекул воды приходящихся на катион близко к числу гидратации катиона. К сожалению, в этих условиях, коэффициенты самодиффузии натрия и цезия не могут быть измерены, так как времена спин-спиновой релаксации ядер этих ионов слишком малы. Поэтому, детальный анализ концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии будет проведен только для ионов Li^+.

Трансляционная подвижность полимерной компоненты в μПА существенно выше по сравнению πПА. Так, например, при $n = 100$, коэффициенты самодиффузии макромолекул составляют величины $\sim 10^{-11}$ м^2/с и 10^{-12} м^2/с для μПА и πПА соответственно. Факт более высокой подвижности μПА по сравнению с πПА согласуется с данными по ЯМР ^{13}C, а также с результатами исследования концентрационных зависимостей приведенной вязкости водных растворов μПА и πПА и теплот растворения этих полимеров в воде [5, 6].

Исходя из анализа литературных данных по исследованию надмолекулярной структуры изо- и тере-изомеров ароматических полиамидов можно сделать следующее заключение о характере ассоциирования макромолекул μПА и πПА в водных растворах. Агрегация макромолекул происходит в результате образования водородных связей между карбонильными фрагментами амидных групп, при этом в качестве мостиков, саязывающих C=O и N–H-группы остальных макромолекул, могут выступать молекулы воды. Ассоциаты μПА имеют клубкообразное строение, макромолекулы в клубках упакованы недостаточно плотно, что позволяет молекулам воды легко встраиваться между соседними макромолекулами, в то время как для πПА характерна структура, образованная плотноупакованными макромолекулами, ассоциаты которых имеют стержнеобразную форму.

Из вышесказанного ясно, что важную роль в формировании надмолекулярной структуры играют процессы гидратации макромолекул и, в особенности, взаимодействие молекул воды с полярными группами полимера. Рассмотрим этот вопрос более детально, поскольку его решение дает нам возможность установить основные закономерности образования транспортных каналов для молекул воды и катионов в данных системах. Такое рассмотрение имеет непосредственное практическое значение в связи с тем, что ароматические полиамиды являются перспективными материалами для первапорационных мембран и твердых электролитов.

Таблица 3. Значения коэффициентов самодиффузии D_{si} при 293 K и энергий активаций E_i для литиевой соли μПА, МФ-4СК (Li^+-форма) и фенилона

$D_{s1} \times 10^{11}$, м^2/с	$D_{s2} \times 10^{11}$, м^2/с	E_1	E_2
		кДж/моль	
μПА, Li-соль, $n = 8$			
9	2.1	33	42
МФ-4СК, Li-соль, $n = 8$			
7	–	23	–
Фенилон, $n = 2$			
–	1.6	–	46

Для решения этого вопроса, а также с целью выявления взаимосвязи между структурой транспортных каналов и диффузионной подвижностью воды и катионов была детально изучена самодиффузия воды и ионов Li^+ в изо- и тере- изомерах ПА.

Анализ формы диффузионного затухания и спектров протонного магнитного резонанса приведенных на рис. 1, показал, что в водных растворах полиамидов вода гидратации макромолекул существует в двух состояниях, отличающихся своей диффузионной подвижностью и характеризующихся коэффициентами самодиффузии D_{s1} и D_{s2}. Даже при больших влагосодержаниях коэффициенты самодиффузии D_{s1} и D_{s2} заметно меньше коэффициента самодиффузии объемной воды, так, например, для литиевой соли μПА $D_{s2} = 3.0 \times 10^{-11}$ м^2/с и $D_{s1} = 4.5 \times 10^{-10}$ при $T = 293$ K, $n = 50$ (табл. 1), в то время как для объемной воды при этой температуре $D_s = 2.3 \times 10^{-9}$ м^2/с. Отсюда следует, что, даже при больших n, вся вода связана с полярными группами макромолекул.

Возможны два места локализации молекул воды: амидные группы и сульфогруппы. Отсюда можно предположить, что молекулы воды, амидные группы с одной стороны и сульфогруппы с другой стороны образуют две разделенные между собой фазы. Время обмена молекулами воды между этими фазами больше величины времени диффузии t_d, реализуемого в нашем эксперименте.

Другой причиной неэкспоненциальности диффузионного затухания может быть макроскопическая неоднородность полимерного материала как, например, это имеет место в мембранах типа МК [9].

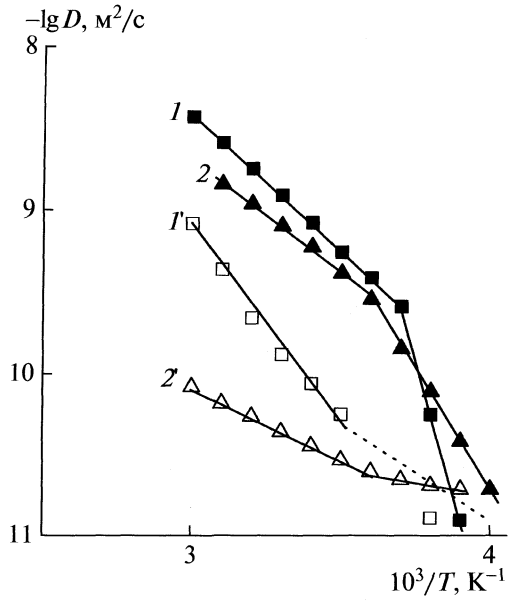


Рис. 2. Температурные зависимости компонентов D_{s1} и D_{s2} в водных растворах бисульфосодержащих ароматических полиамидов: *1*, *1'* – терефталевая кислота, *2*, *2'* – изофталевая кислота. Количество молекул воды, приходящееся на одно звено $n = 50$.

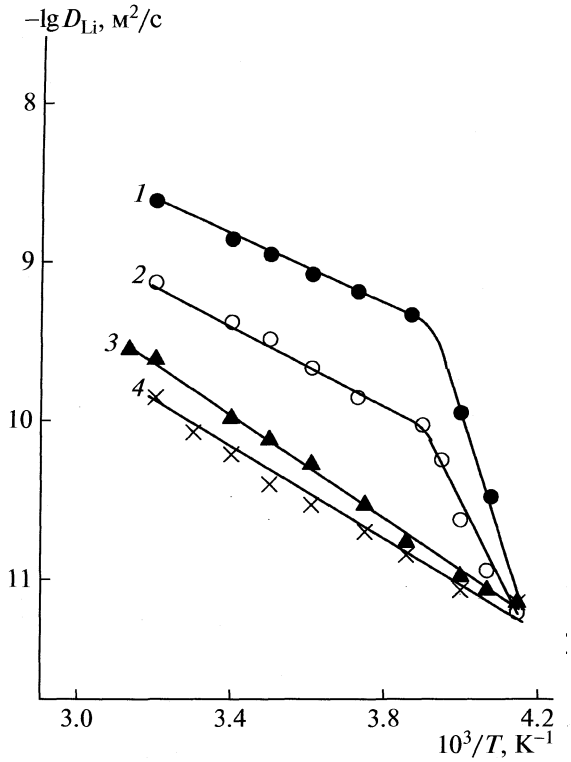


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии ионов лития в системе Li-соль μПА – вода при разных количествах молекул воды (n), приходящихся на сульфо- и амидную группы, $n = 50$ (*1*), 25 (*2*), 16 (*3*), 12 (*4*).

Первый вариант объяснения природы двух состояний воды представляется нам более предпочтительным по следующим причинам.

Сопоставим значения коэффициентов самодиффузии D_{s1} и D_{s2} и соответствующие значения энергии активации самодиффузии E_1 и E_2 с коэффициентами самодиффузии воды и энергиями активации самодиффузии воды в системах, полимерная матрица которых содержит либо только сульфогруппы, либо только амидные группы. В качестве примеров для сравнения были выбраны перфторированные сульфокатионитовые мембраны (ПСМ) с одной стороны и фенилон (ароматический полиамид без сульфогрупп) с другой стороны.

Параметры D_{s1} и E_1 представлены в табл. 3. Видно, что в системе ПА–вода D_{s1} и E_1 близки к коэффициентам самодиффузии и энергиям активации в ПСМ, в то время как D_{s2} и E_2 практически совпадают с соответствующими параметрами для фенилона, максимально содержащего две молекулы воды, приходящиеся на среднее молекулярное звено, или одну молекулу воды на амидогруппу.

Наблюдается полная симбатность в зависимостях от температуры и от влагосодержания коэффициентов самодиффузии D_{s1} воды и коэффициентов самодиффузии ионов Li^+ (кривые *1*, *2* на рис. 2, кривые *1*, *2* на рис. 3 и кривые *1*–*3* на рис. 4).

Как видно табл. 1, по мере уменьшения влагосодержания относительная доля p_2 возрастает, а коэффициенты D_{s2} практически не изменяются, в то время как величины D_{s1} от влагосодержания зависят очень сильно, что опять же характерно для сульфокатионитовых мембран.

На основании полученных нами экспериментальных данных можно представить себе следующую картину формирования надмолекулярной структуры ароматических полиамидов и формирования транспортных каналов для переноса молекул воды.

В бисульфосодержащих ароматических полиамидах надмолекулярная структура формируется в результате образования водородных связей между карбонильными и N-H-группами соседних макромолекул с включением в их состав, в качестве структурообразующего агента, молекул воды (около одной–двух молекул воды на амидную группу). Молекулы воды, сорбированные сверх указанной выше величины, располагаются в ионогенных каналах, образованных сульфогруппами, противоионами и молекулами воды.

Эти каналы аналогичны по своему строению транспортным каналам в перфторированных сульфокатионитовых мембранах, причем, не исключено, что в состав канала входят амидные группы.

Поскольку макромолекулы πПА упакованы более плотно, по сравнению с μПА, то каналы в πПА являются более узкими и имеют более регулярную структуру. Об этом свидетельствует тот факт, что энергии активации E_1 и E_2 и предэкспоненциальные множители D_{01} и D_{02} для терефталевых кислот выше, чем для изофталевых (рис. 2). Отсюда следует, что, меняя изомерный состав полимера, мы имеем возможность, изменять, как энергетические барьеры, так и энтропийный фактор. Варьируя этими двумя параметрами, мы можем целенаправленным образом регулировать диффузионный транспорт.

Как видно из рис. 2–4, при больших влагосодержаниях температурные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды и ионов Li^+ испытывают излом. Такое поведение коэффициентов самодиффузии воды и катионов с температурой хорошо известно для сульфокатионитовых мембран. Оно обусловлено частичным замерзанием воды в транспортном ионогеном канале. При уменьшении n, в первую очередь удаляется слабосвязанная вода из этого канала, а оставшаяся вода является настолько структурированной, что она не изменяет своего состояния при понижении температуры ниже 0°C. По этой причине на температурных зависимостях $D_{s1}(T)$ излом при малых значениях n отсутствует (кривая *3* и *4*, рис. 3). Начиная с $n = 16$ и ниже во всем наблюдаемом диапазоне температур, зависимость $\lg D_s^{Li}(1/T)$ аппроксимируется прямой линией. Такой же вид температурной зависимости характерен для коэффициентов самодиффузии воды в ионных каналах перфторированных сульфокатионитовых мембран.

Наиболее интересной особенностью $D_s^{Li}(T)$ на рис. 3 является то, что при температурах существенно меньших 273 K (230–240 K) коэффициенты самодиффузии ионов лития имеют практически одно и то же значение, независимое от влагосодержания (при варьировании n от 12 до 50). Отсюда следует, что, независимо от влагосодержания, при низких температурах, когда вся свободная вода образовала фазу льда, транспортные каналы, включающие в себя ионогенные сульфогруппы, имеют одну и ту же структуру.

Таким образом, в формировании каналов для переноса катионов, определяющую роль играет вода, связанная с полярными группами макромолекулярных цепей. Наиболее плотная упаковка макромолекул достигается только тогда, когда в системе μПА–вода остается только связанная вода. При этом способ удаления свободной воды не играет принципиальной роли: вымораживание при температуре ниже 0°C или высушивание образцов.

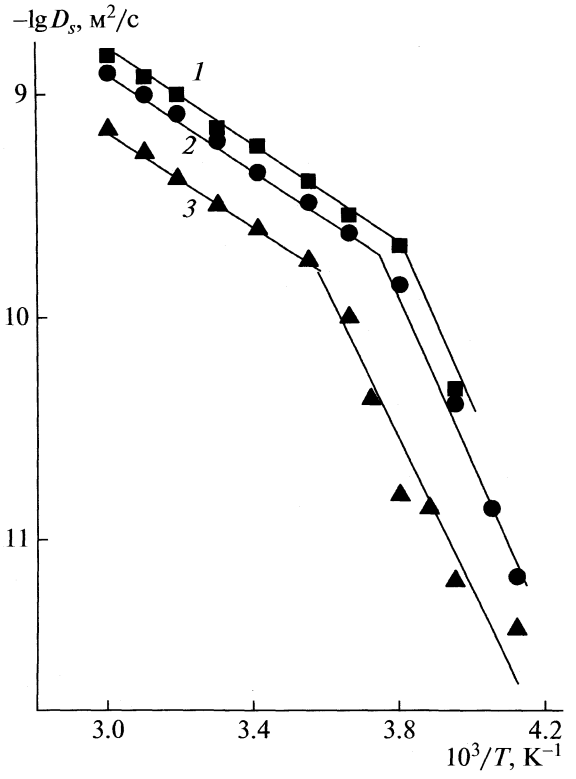


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии лития в водном растворе литиевой соли бисульфофталиевых кислот: *1* – тере-M = 20500, *2* – тере-M = 8500; *3* – изо-M = 5000, где M – молекулярная масса макромолекулы. Количество молекул воды, приходящееся на одно звено n = 50.

Очевидно, что если вся вода, взаимодействующая с макромолекулой, является связанной, то изломы на температурных кривых $\lg D_s^{Li}(1/T)$ отсутствуют. Количество связанной с макромолекулой μПА воды, определенное исходя из этого принципа, составляет ~16 молекул на макромолекулярный фрагмент. Это значение n совпадает с количеством связанной воды в этих образцах, определенным из анализа температурной зависимости интенсивности сигнала ЯМР воды. Ниже 0°C связанная вода сохраняет высокую подвижность, что позволяет определить ее количество – 16 и 12 молекул воды на один фрагмент для μПА и πПА соответственно. Эта вода распределяется между двумя ионами лития, двумя сульфогруппами, двумя C=O-группами и двумя N–H-группами. Учитывая тот факт, что, при этих значениях n, ионы лития обладают достаточно высокой диффузионной подвижностью, можно заключить,

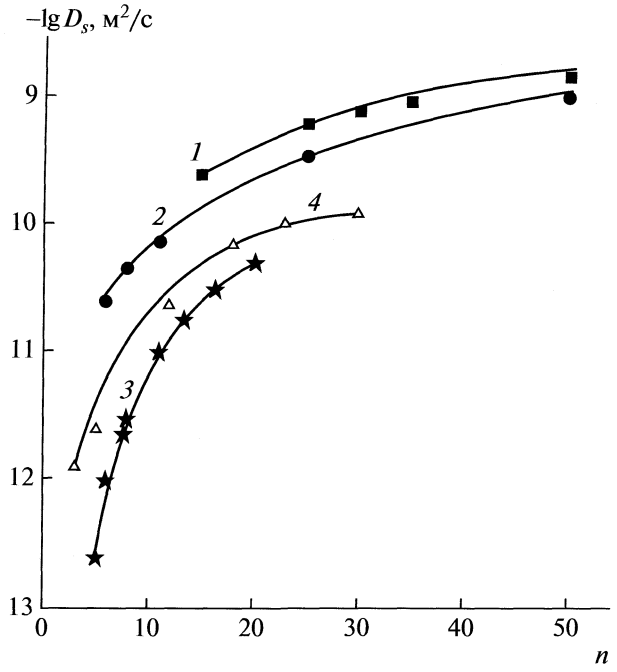


Рис. 5. Зависимости от влагосодержания (n) коэффициентов самодиффузии ионов лития в системе Li-соль бисульфоизофталевой кислоты – вода (*1* – *тере*, *2* – *изо*), в перфторированной сульфокатионитовой мембране МФ-4СК (кривая *3*) и макропористом сульфокатионите КУ-23 (кривая *4*). В данном случае n – количество молекул воды, приходящееся на сульфогруппу.

что для иона лития полностью сформирована гидратная оболочка, состоящая из четырех молекул воды, и, как минимум, одна молекула воды расположена между сульфогруппой и гидратированным катионом. Оставшиеся молекулы воды образуют мостиковые водородные связи между амидными группами соседних макромолекул.

По-видимому, именно такое влагосодержание является оптимальным для реализации селективного переноса катиона лития, поскольку при этих значениях n противоионы, имеющие большое число гидратации, будут образовывать с сульфогруппами контактные ионные пары и ионная подвижность будет заторможена. Отсюда возникает принципиальная возможность создания на основе бисульфосодержащих ароматических полиамидов полимерных мембран, избирательных к катионам определенного типа, посредством варьирования их влагоемкости в процессе получения.

На рис. 4 приведены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии ионов лития для тере- и изо-изомеров. Видно, что для μПА величина D_s^{Li} практически не зависит от молекулярной массы полимера, а коэффициенты самодиффузии ионов лития в πПА выше, чем в μПА, что связано с большей величиной предэкспоненциального множителя D_0^{Li} в πПА по сравнению с μПА. Этот множитель определяет энтропийный вклад в трансляционный перенос ионов лития [10]. По-видимому, больший предэкспоненциальный множитель в πПА связан с более регулярной упаковкой полимерных цепей в πПА по сравнению с μПА.

На рис. 5 сопоставлены зависимости коэффициентов самодиффузии катионов лития от количества молекул воды приходящихся на сульфогруппу в бисульфосодержащих полиамидах (кривые *1*, *2*), перфторированных сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК (кривая *3*) и стирол-дивинил – бензольном макропористом сульфокатионите КУ-23 (кривая *4*). Видно, что при малых влагосодержаниях, трансляционная подвижность катионов лития в полиамидах на порядок выше по сравнению с МФ-4СК и КУ-23. Этот факт позволяет надеяться, что мембраны, изготовленные на основе бисульфосодержащих ароматических полиамидов, будут обладать рекордно высокой ионной проводимостью при малых относительных влажностях.

Таким образом, методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля изучена самодиффузия молекул воды и катионов лития, натрия и цезия в изо- и тере-ароматических бисульфосодержащих полиамидах. Показано, что надмолекулярная структура формируется в результате образования водородных связей между карбонильными и N–H-группами соседних макромолекул с включением в их состав, в качестве структурообразующих мостиков двух молекул воды. Вода, сорбированная сверх указанной выше величины, располагается в ионогенных каналах, образованных сульфогруппами, противоионами и молекулами воды. Процессы формирования ионогенных транспортных каналов регулируются влагосодержанием системы полиамид – вода и типом изомера. Наиболее плотная упаковка макромолекул достигается тогда, когда вся вода является связанной.

В тере-изомерных системах структура ионогенных каналов более упорядочена по сравнению с изо-изомерными системами. По этой причине коэффициенты самодиффузии катионов лития в πПА выше, чем в μПа. Коэффициенты самодиффузии катионов металлов возрастают в ряду Li < Na < Cs.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00828-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Volkov V.I., Dobrovolsky Yu.A., Nurmiev M.S. et al.* // SSI. 2008. V. 179. P. 148.

2. *Волков В.И., Ребров А.И., Сангинов Е.А. и др.* // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 4. С. 1.
3. *Воропаева Е.Ю., Сангинов Е.А., Волков В.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 10. С. 1643.
4. *Волков В.И., Корочкова С.А., Нестеров И.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1310.
5. *Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина И.А. и др.* // Высокомолекул. соединения. 1991. А33. № 5. С. 1127.
6. *Федотов Ю.А., Кирш Ю.Э.* // Мембраны. 2000. № 5. С. 17.
7. *Смирнова Н.Н., Федотов Ю.А.* // Там же. 2004. № 21. С. 31.
8. *Volkov V.I., Korotchkova S.A., Ohya H., Guo Q.* // J. Membr. Sci. 1995. V. 100. P. 273.
9. *Салдадзе Г.К., Тагирова Р.И., Волков В.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1818.
10. *Тимашев С.Ф.* Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия. 1988, 240 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1876–1881

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.123

ГИДРАТАЦИЯ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2010 г. А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский

Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва
E-mail: vserg@mail333.com

Поступила в редакцию 30.03.2010 г.

Дан краткий обзор работ, посвященных исследованию термодинамических свойств бинарных водных растворов неэлектролитов, отрицательные отклонения от закона Рауля для которых обусловлены определяющим вкладом гидратации растворенного вещества. Основное внимание уделено моделированию термодинамических свойств растворов уравнениями кластерной модели. Показано, что модель базируется на допущении существования распределения стехиометрических гидратов по числам гидратации. В рамках теории идеальных ассоциированных растворов в аналитическом виде получены уравнения зависимостей коэффициентов активности, осмотических коэффициентов, давления пара и избыточных термодинамических функций (объема, энергии Гиббса, энтальпии, энтропии). Установлено, что основными параметрами уравнений являются числа гидратации неэлектролита (математическое ожидание распределения гидратов) и дисперсии распределения. Сделан вывод, что уравнения модели адекватно описывают термодинамические свойства широкого круга неэлектролитов как с ограниченной растворимостью в воде, так и с полным смешением компонентов.

Гидратация является одним из основных факторов, оказывающих значительное влияние на термодинамические свойства растворов [1]. Для многих неэлектролитов неидеальность растворов определяется, главным образом, гидратацией, которая приводит к отрицательным отклонениям от закона Рауля. Скетчард [2] предложил называть такие системы, к которым относятся, например, растворы сахарозы и ряда других карбогидратов, квазиидеальными растворами. Значительный интерес, проявляемый к изучению свойств этих систем, обусловлен как их широким практическим применением, так и перспективами установления особенностей гидратации и разработки методологии учета ее вклада в неидеальность растворов.

Целью настоящей работы является сопоставление двух модельных представлений о гидратации, которые используются при описании термодинамических свойств квазиидеальных растворов. В первой модели предполагается образование гидрата постоянного состава, а во второй – кластеров переменного состава. Основным параметром этих моделей являются числа гидратации.

Стехиометрическая гидратация

В этой модели предполагают, что в растворе образуется гидрат с целочисленным стехиометрическим числом, которое не зависит от концентрации раствора. В общем случае значения чисел стехиометрической гидратации h_s неэлектролитов рассчитывают по экспериментально определяемым концентрационным зависимостям активности растворителя a_w с использованием уравнения [3]:

$$a_w = (n_w^0 - h_s m)/(n_w^0 - h_s m + m), \qquad (1)$$

где a_w – равновесная активность воды, n_w^0 – количество вещества в 1000 г растворителя, моль, m – моляльность растворенного вещества. Произведение $h_s m$ представляет собой количество вещества растворителя, связанного с растворенным веществом. Как следует из (1), активность растворителя принимается равной равновесной мольной доле мономерных молекул растворителя в растворе.

Стехиометрический подход наиболее широко использован для описания зависимостей активности воды и осмотических коэффициентов от концентрации в водных растворах сахарозы [1, 4–6]. По смыслу h_s должно быть целочисленным, однако, рассматриваемое как параметр моделирования, оно принимает любые значения. Так, установлено удовлетворительное качество описания данных при стандартных условиях со значениями h_s, близкими к 6.

Рассматриваемая модель термодинамически противоречива. При обосновании уравнения (1) предполагается, что число сольватации не зависит от состава раствора. Это приводит к тому, что концентрационная зависимость a_w имеет разрыв при условии $h_s > 1$ и концентрации $m = n_w^0/(h_s - 1)$. Предположение, что разрыв функции (1) обусловлен достижением границы полной гидратации [7], не согласуется с тем, что описание данных законом действующих масс всегда подразумевает существование некоторого количества

негидратированных мономерных молекул неэлектролита. Более того, поведение функции (1) противоречит экспериментальным данным о существовании систем с неограниченным смешением компонентов, для которых имеют место отрицательные отклонения от закона Рауля.

Можно полагать, что основной проблемой исследований гидратации неэлектролитов является определение зависимостей чисел гидратации от состава растворов. В предыдущих работах авторов показано, что моделирование растворов и с ограниченной растворимостью, и с неограниченной смешиваемостью компонентов достигается на основе кластерных представлений.

Кластерная модель

Менделеев [8] утверждал: "Всякий раствор должно разуметь как случай химического соединения, усложненный образованием множества химических соединений одновременно". Эти представления Менделеева согласуются с современным обширным экспериментальным материалом, рассмотренным, например, в монографии [9], который свидетельствует об образовании в растворах неэлектролитов относительно мало устойчивых кластеров различного состава. Применительно к растворам неэлектролитов понятие "кластер" используется для констатации факта образования смеси стехиометрических сольватов, образованных в результате специфических взаимодействий, энергия которых превышает энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий [10]. Распределение кластеров должно зависеть от концентрации растворов. Поэтому при использовании кластерных представлений основной задачей исследования является обоснование зависимостей числа гидратации от состава раствора.

Зависимость числа гидратации от концентрации. В бинарных растворах неэлектролитов с определяющим вкладом взаимодействий между растворенным веществом и растворителем в неидеальность образуются гидраты с разными числами гидратации [11, 12]:

$$M + iH_2O \Leftrightarrow M(H_2O)_i, \quad i = 0,1,2\ldots \qquad (2)$$

Следовательно, должно существовать распределение гидратов по стехиометрическим числам гидратации i. Математическим ожиданием этого распределения является среднее число гидратации:

$$h = \sum_{i=0} in_i \Big/ n = \sum_{i=0} ix_i \Big/ x, \quad x = n/(n_w^0 - hn + n), \qquad (3)$$

где x – равновесная мольная доля растворенного вещества. Каждый из процессов (2) может быть охарактеризован термодинамической константой равновесия k_i, которая в приближении идеального ассоциированного раствора в трактовке Пригожина [13] имеет вид:

$$k_i = x_i / x_0 x_w^i, \quad x_i = n_i / n_w^0 - hn + n, \qquad (4)$$

где x_i и n_i – равновесные мольные доли и количества вещества сольватов растворенного вещества со стехиометрическими числами сольватации, равными i, $x_w = 1 - x$ – равновесная мольная доля растворителя. Из (3) и (4) после преобразований получают соотношение

$$h = \sum_{i=0} ik_i x_w^i \Big/ \sum_{i=0} k_i x_w^i, \qquad (5)$$

устанавливающее зависимость h от концентрации.

Уравнение (5) после дифференцирования с учетом определения дисперсии D дискретного распределения преобразовано к виду:

$$\frac{d\ln h}{d\ln x_w} = \frac{D}{h}. \qquad (6)$$

Предельные значения D/h на границах концентрационного диапазона равны [14, 15]:

$$\lim_{x_w \to 1}\left(\frac{D}{h}\right) = \frac{D_1}{h_1}, \quad \lim_{x_w \to 0}\left(\frac{D}{h}\right) = 1, \qquad (7)$$

где $D_1 = D(x_w = 1)$ и $h_1 = h(x_w = 1)$ – дисперсия и математическое ожидание распределения гидратов в бесконечно разбавленном растворе. С использованием обозначения $r_1 = D_1/h_1$ получено уравнение [9]

$$h = h_1(1-x)e^{-(r_1-1)x}, \qquad (8)$$

выражающее зависимость числа гидратации от равновесной концентрации неэлектролита в достаточно простом функциональном виде. Уравнение (8) позволяет анализировать зависимость $h(x)$, но неудобно для нахождения концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов. После преобразования (8) к виду $h = h_1(1-x)\left(e^{-x}\right)^{r_1-1}$ и разложения e^{-x} в ряд, получено:

$$h = h_1(1-x)^{r_1} = h_1 x_w^{r_1}. \qquad (9)$$

Приближение (9), как установлено, приводит к ошибкам ±10–20% относительно (8) в области $x_w \approx 0$ при значениях $0.5 < r_1 < 3$, которые характерны для большого круга систем. Также представляет интерес случай, при котором $r_1 = 1$ и

$$h = h_1 x_w, \qquad (10)$$

т.е. при любой концентрации выполняется тождество $D = h$. Уравнения (9) и (10) использованы для обоснования зависимостей термодинамических функций от состава растворов.

Коэффициенты активности компонентов. Обоснованы следующие дифференциальные уравнения [10, 14, 15]: для коэффициента активности растворенного вещества f

$$d\ln f = -hd\ln x_w + d\left(h(1-x_w)\right) \qquad (11)$$

и для коэффициента активности растворителя f_w

$$d\ln f_w = \frac{(1-x_w)h}{x_w} d\ln x_w - \frac{(1-x_w)}{x_w} d(h(1-x_w)). \quad (12)$$

Для растворов неограниченно растворимых веществ интегрирование этих уравнений проводится в пределах для f от 1 до f при изменении x_w от 0 до x_w и для f_w от 1 до f_w при изменении x_w от 1 до x_w. Получены следующие соотношения:

$$\ln f = \frac{h_1}{r} x_w^r (r(1-x_w)-1),$$
$$\ln f_w = -h_1 x_w^{r-1}(1-x_w)^2. \quad (13)$$

Подстановка $r_1 = 1$ в (13) приводит к уравнениям

$$\ln f = -h_1 x_w^2, \quad \ln f_w = -h_1(1-x_w)^2. \quad (14)$$

Для растворов ограничено растворимых веществ интегрирование (11) и (12) в пределах для f от 1 до f и для f_w от 1 до f_w при изменении x_w от 1 до x_w приводит к следующим соотношениям:

$$\ln f = \frac{h_1}{r_1}\left(x_w^{r_1}(r_1 x - 1) + 1\right),$$
$$\ln f_w = -h_1 x_w^{r_1-1}(1-x_w)^2. \quad (15)$$

Подстановка $r_1 = 1$ в (15) приводит к

$$\ln f = h_1(1-x_w^2), \quad \ln f_w = -h_1(1-x_w)^2. \quad (16)$$

Следует отметить, что тип растворимости неэлектролита не влияет на вид зависимости коэффициента активности растворителя от концентрации. С использованием (13) или (15) для активности растворителя получено уравнение

$$a_w = x_w \exp\left(-h_1 x_w^{r_1-1}(1-x_w)^2\right). \quad (17)$$

Разложение (17) в ряд по степеням x приводит к соотношению

$$a_w = 1 - x - h_1 x^2 + h_1 r_1 x^3 + \ldots =$$
$$= 1 - x - h_1 x^2 + D_1 x^3 + \ldots. \quad (18)$$

В уравнении (18) параметр r_1 (или D_1) присутствует как множитель только при слагаемых в третьей степени и выше. Поэтому для неэлектролитов, растворимость которых невелика ($x \ll 1$), этим параметром при расчете активности растворителя можно пренебречь.

Избыточные термодинамические функции. С учетом определения избыточных термодинамических функций при неограниченном растворении получены следующие выражения:

для мольной энергии Гиббса G_m^E

$$G_m^E/RT = -h_1 \frac{x_w^{r_1} x}{r_1}, \quad (19)$$

для избыточной энтальпии H_m^E:

$$H_m^E = \Delta H_{st}^\circ h_1 x_w^{r_1} x \quad (20)$$

для избыточной энтропии:

$$S_m^E = R\frac{x_w^{r_1} x}{r_1}\left(h_1 + D_1 \frac{\Delta H_{st}^\circ}{RT}\right) \quad (21)$$

для избыточного объема:

$$V_m^E = \Delta V_{st}^\circ h_1 x_w^{r_1} x. \quad (22)$$

В случае растворов ограниченно растворимых веществ для G_m^E установлено:

$$G_m^E/RT = h_1 \frac{x(1-x_w^{r_1})}{r_1}, \quad (23)$$

для мольной избыточной энтальпии:

$$H_m^E = -\Delta H_{st}^\circ h_1 x(1-x_w^{r_1}), \quad (24)$$

для мольной избыточной энтропии:

$$S_m^E = -R\frac{(1-x_w^{r_1})x}{r_1}\left(h_1 + D_1 \frac{\Delta H_{st}^\circ}{RT}\right) \quad (25)$$

для мольного избыточного объема:

$$V_m^E = -\Delta V_{st}^0 h_1 x(1-x_w^{r_1}), \quad (26)$$

где ΔH_s°, ΔV_s° – изменение стандартной мольной энтальпии и стандартного мольного объема при присоединении одной молекулы воды к гидрату. Приведенные уравнения содержат в качестве параметров величины h_1 и r_1, которые характеризуют систему в стандартном состоянии. Оценки значений параметров модели проводились при описании экспериментальных результатов.

Моделирование экспериментальных данных

Ограниченная растворимость. Верификация уравнений (15) и (16) проведена на основе литературных данных по изотермам активности воды в растворах различных неэлектролитов. Как и следовало ожидать, в случае ограничено растворимых веществ для адекватного описания достаточно приближения, полученного при $r_1 = 1$, что соответствует уравнению (16). В таблице приведены ссылки на источники исходных экспериментальных данных, максимальная концентрация неэлектролита в серии экспериментов (m_{max}), оценки параметра модели h_1 и величины стандартных отклонений моделирования (s). Отметим, что для большинства систем использованы результаты изопиестических измерений. Результаты свидетельствуют о том, что уравнение модели адекватно описывают экспериментальные данные.

Результаты описания данных по активности воды в растворах сахарозы и глюкозы (таблица) свидетельствуют о том, что значения h_1 уменьшаются с ростом температуры. Это согласуется с результатами спектроскопических исследований, согласно которым гидратация карбогидратов в водных растворах осуществляется за счет образования водородных связей [25].

Числа гидратации сахарозы в водных растворах в литературе определены по результатам различных физико-химических измерений и расчетов. Приведены метод исследования и значение числа гидратации: осмотическое давление, 5 [26];

криоскопия, 5 [2]; молекулярная динамика, 7.0 [27]; дифференциальная сканирующая калориметрия, 6.3 [28]; инфракрасная спектроскопия, 5 [25]. В большинстве случаев эти оценки близки к полученным в настоящей работе.

Полученные оценки чисел гидратации сахарозы при стандартных условиях были использованы для описания концентрационных зависимостей энтальпии разбавления при 298.15 K и плотности данной системы при нескольких различных температурах.

Моделирование экспериментальных данных по энтальпиям разбавления растворов сахарозы при 298.15 K [12] уравнением (24) с использованием найденных значений h_1 (таблица) и $r_1 = 1$ привело к оценке $\Delta H^\circ_{st} = -4.0$ кДж/моль при стандартном отклонении $s = 0.5$ Дж [14].

Описание данных по плотности растворов, табулированных в [17], проводили с использованием уравнения (26). Оценка ΔV°_{st} составила -5.6 см^3/моль при температуре 298.15 K. Стандартное отклонение расчета плотности раствора не превысило 2.9×10^{-4} г/см^3. С ростом температуры значения ΔV°_{st} убывают по абсолютной величине, что свидетельствует о соответствующем уменьшении вклада гидратации в неидеальность растворов [29].

Таким образом, уравнения модели математически и физически адекватно описывают термодинамические свойства водных растворов ограниченно растворимых неэлектролитов, проявляющих отрицательные отклонения от закона Рауля.

Неограниченная растворимость. При анализе данных, полученных для неограниченно смешивающихся с водой неэлектролитов, область составов часто разбивают на два диапазона, для которых зависимости термодинамических свойств от концентрации описывают различными уравнениями при выборе в качестве растворителей компонентов, содержание которых преобладает. Вид уравнений (13) и (14) кластерной модели для коэффициентов активности компонентов зависит от того, какая роль приписывается данному компоненту в растворе. Таким образом, сравнивая математические и физические результаты моделирования изотерм давления насыщенного пара над раствором, полученные сначала в предположении, что данное вещество является растворителем, а затем в предположении, что оно является растворенным веществом, можно высказать более или менее обоснованную гипотезу о его роли в исследуемой системе. Поскольку уравнения для избыточных энтальпий и объема раствора также критичны к выбору растворителя, то результаты моделирования избыточных энтальпии и объема раствора используются для подтверждения или опровержения этой гипотезы.

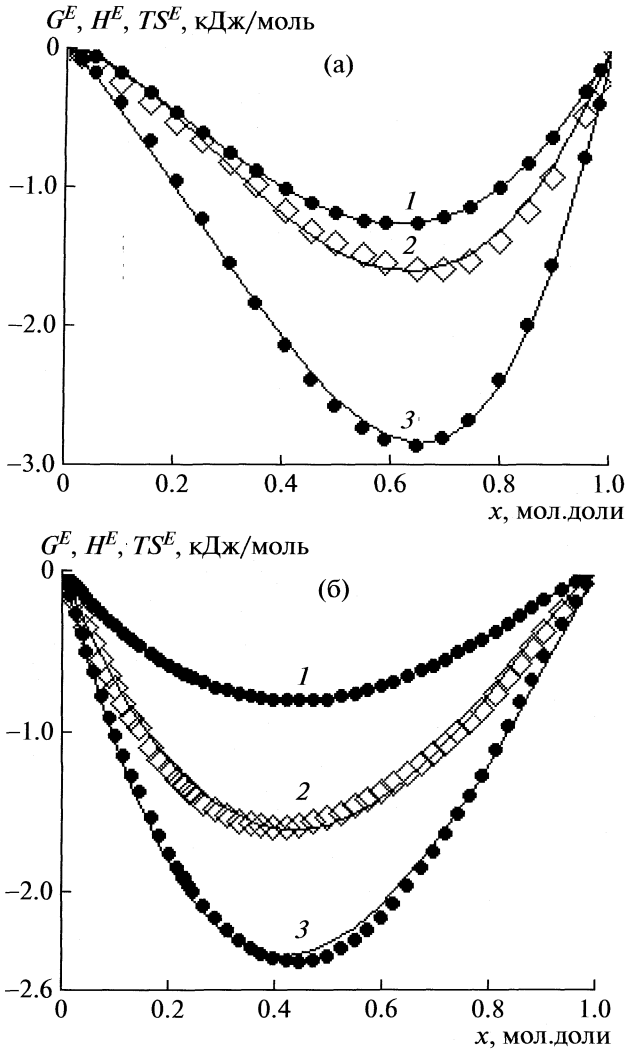
Параметры моделирования концентрационной зависимости активности воды в растворах некоторых неэлектролитов уравнением (16)

Неэлектролит	Ссылка	T, K	m_{max}, моль/кг	h_1	$s \times 10^3$
Сахароза	[1]	298.15	6	6.4	0.3
	[16]	298.15	6	6.4	0.3
	[17]	303.15	7	6.3	3.7
	[17]	323.15	7	6.0	2.8
	[17]	343.15	7	5.6	1.5
	[17]	363.15	7	5.3	0.4
Глюкоза	[18]	298.15	13.4	1.9	2.3
	[18]	308.15	13.5	1.9	1.6
	[18]	318.15	13.5	1.7	1.2
	[18]	328.15	13.6	1.6	1.6
	[18]	338.15	13.6	1.4	1.7
Гидразин	[19]	298.15	13	4.7	3.4
Декстроза	[20]	298.15	10	2.3	0.6
Ксилоза	[21]	298.15	3.5	1.4	0.3
18-Краун-6	[22]	298.15	2	10.9	0.3
Манноза	[23]	298.15	6	1.7	0.4
Сорбит	[24]	298.15	11.5	2.2	0.9

Эта методология была протестирована на примере смесей воды с глицерином [15] диметилсульфоксидом (ДМСО) [30], этаноламинами различного строения [31] и др. На примере смесей ДМСО–вода и 2-аминоэтанол–вода можно видеть (рисунок), что избыточные термодинамические функции систем хорошо описываются уравнениями кластерной модели при выборе в качестве растворителя воды. Установлено, что выбор в качестве растворителя органического соединения для этих систем не приводит к удовлетворительному описанию совокупности термодинамических свойств этих и ряда других систем.

Данный подход был с успехом использован при моделировании термодинамических свойств неводных растворов с неограниченным смешением компонентов и отрицательными отклонениями от закона Рауля. Так, например, результаты моделирования совокупности термодинамических свойств для смесей метанола с производными пиридина, а также ди-*н*-пропиламина с *н*-пропанолом позволили сделать вывод, что растворителями являются спирты, а производные пиридина и ди-*н*-пропиламин сольватированы.

Следует отметить, что качество описания экспериментальных данных уравнениями (13) в подавляющем большинстве случаев существенно лучше, чем при использовании уравнений (14). Найденные при этом оценки дисперсии распределения кластеров по числам сольватации могут быть



Зависимости избыточных термодинамических функций от состава систем ДМСО–вода (а) и 2-аминоэтанол–вода (б) при 298.15 K: *1* – G^E, *2* – TS^E, *3* – H^E. Линии – описание по уравнениям кластерной модели (растворитель – вода).

использованы для определения зависимости качественного состава раствора от его концентрации и подбора вида соответствующего распределения.

Кластерные представления о гидратации при рассмотрении растворов, находящихся в изопиестическом равновесии, привели к соотношениям, подобным уравнениям, известным как правила Спиро–Ахумова и Здановского [32]. Учет вклада гидратации в неидеальность позволил описать зависимости осмотических коэффициентов и коэффициентов активности от концентрации водных растворов электролитов [33, 34]. Получены уравнения для расчета свойств многокомпонентных водных растворов неэлектролитов, электролитов, а также смесей электролит – неэлектролит, которые адекватно описывают экспериментальные данные по осмотическим коэффициентам [35].

Можно заключить, что учет зависимостей чисел сольватации от концентрации и параметров распределения (h_1 и D_1) в стандартном состоянии в рамках кластерных представлений перспективен для анализа и описания термодинамических свойств растворов в широком диапазоне изменения концентрации компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Кадры инновационной России" (Государственный контракт № П2274).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 646 с.
2. *Scatchard G.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1921. V. 43. P. 2387.
3. *Darmois G.* // Compt. Rend. 1957. V. 244. P. 601.
4. *Stokes R.H., Robinson R.A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 2126.
5. *Аллахвердов Г.Р.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2918.
6. *Zavitsas A.A.* // J. Phys. Chem. B 2001. Vol. 105. P. 7805.
7. *Afanasiev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 212.
8. *Цит. по Сторонкин А.В., Добротин Р.Б.* // Вестн. ЛГУ. 1955. № 2. С. 157.
9. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Изд. ЛКИ, 2008. С. 341.
10. Физическая энциклопедия. М.: 1990. Т. 2. С. 372.
11. *Schonert H.* // Z. Physik. Chem. Neue Folge. 1986. B. 150. S. 163.
12. *Daldrup N., Shonert H.* // J. Chem. Soc. Faradey Trans. I. 1988. V. 84. P. 2553.
13. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. London: Longman, 1967.
14. *Рудаков А.М.* // Инженерная физика. 2006. № 4. С. 40.
15. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* //Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 2026.
16. *Scatchard G., Hamer W.J., Wood S.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 12. P. 3061.
17. Принципы технологии сахара / Ред. П. Хониг. М.: Пищепромиздат, 1961.
18. *Taylor J.B., Rowlinson J.S.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 1183.
19. *Kappenstein A.-C., Moisy Ph., Cote G., Blane P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 2725.
20. *Bonner O.D., Breazeale W.A.* // J. Chem. Eng. Data. 1965. V. 10. P. 325.
21. *Uedaira H., Uedaira H.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. P. 2137.
22. *Patil K., Pawar R., Dagade D.* // J. Phys. Chem. A 2002. V. 106. P. 9606.
23. *Miyajima K., Sawada M., Nakagaki M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 1954.

24. *Bonner O.D.* // J. Solut. Chem. 1982. V. 11. P. 315.

25. *Magazu S., Migliardo P., Musolino A.M., Sciortino M.T.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 2348.

26. *Callendar A.* // Proc. Roy. Soc. 1908. V. A80. P. 466.

27. *Kawai H., Sakurai M., Inoue Y. et al.* // Cryobiology. 1992. V. 29. P. 599.

28. *Iannilli E., Tettamanti E., Galantini L., Magazu S.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 12143.

29. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1435.

30. *Рудаков А.М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В.В.* // Там же. 2010. Т. 84. № 3. С. 412.

31. *Сергиевский В.В., Рудаков А.М., Скоробогатько Д.С.* //Хим. технология. 2010. № 4.

32. *Рудаков А.М.* // Инженерная физика. 2007. № 1. С. 18.

33. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1610.

34. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Там же. 2008. Т. 82. № 5. С. 848.

35. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Там же. 2009. 83. № 8. 1493.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1882–1897

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ СФЕРИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

© 2010 г. Ю. К. Товбин

ГНЦ РФ "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва
E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 20.01.2010 г.

Молекулярная теория искривленных границ раздела пар – жидкость в рамках модели решеточного газа применена к исследованию поверхностного натяжения сферических капель в зависимости от их размера и температуры системы. Взаимодействие молекул учитывается в квазихимическом приближении, описывающем эффекты прямых корреляций ближайших молекул. Найдено существование двух типов решений на концентрационный профиль молекул в переходной области, которые соответствуют метастабильным и равновесным состояниям системы. Впервые введено понятие о равновесных каплях. Получено, что термодинамические свойства метастабильных и равновесных капель близки друг к другу. Обсуждены разные способы определения величины поверхностного натяжения. Показано, что поверхность натяжения не существует при низких температурах и малых радиусах метастабильных капель, а также для равновесных капель. Выделено три характерных размера капель, которые отвечают: 1) критическому значению начала формирования фазы, связанной с появлением поверхностного натяжения плотной фазы; 2) значению радиуса, больше которого обосновано термодинамическое описание поверхностного натяжения капли, когда можно пренебречь как дискретностью вещества, так и вкладами самопроизвольных флуктуаций; и 3) значению радиуса больших капель, больше которого значения поверхностного натяжения близки к объемному значению. Обсуждено соответствие метастабильных состояний, описываемых уравнением Кельвина, с равновесной фазовой диаграммой.

Капли являются классическим объектом приложения термодинамического подхода [1–6]. Сферическая капля в системе пар – жидкость наилучшим образом отвечает условиям изолированности плотной фазы. В отсутствие внешних полей форма сферической капли характеризуется единственным линейным размером ее радиуса R, который служит дополнительным внешним параметром, определяющим ее состояние, в дополнение к обычным двум внешним параметрам для однокомпонентной системы (например, к давлению и температуре).

Проблема расчета термодинамических свойств капель остается актуальной на протяжении длительного времени. Среди них наиболее актуальной остается проблема расчета поверхностного натяжения капель. Термодинамические связи остаются основными также при расчете энергии образования зародышей в кинетике фазовых переходов первого рода [7–10]. Исследования в области термодинамики микрогетерогенных систем в 50-х годах показали неправильность отождествления свойств зародыша новой фазы со свойствами макроскопической фазы. Более того, односторонний учет зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности в уравнениях Лапласа, Кельвина, Гиббса, основанных на постоянстве этой величины, может вызвать не улучшение, а даже ухудшение теории [11, 12]. Для получения правильного результата необходим последовательный пересмотр всей теории с учетом зависимости не только поверхностного натяжения, но и других термодинамических параметров (плотности, состава и т.д.) от величины зародыша. До настоящего времени постоянно появляются обзоры текущих состояний процессов нуклеации, в которых подводится неутешительный итог применения термодинамических подходов [13–15].

Недостаточность термодинамического описания свойств границы раздела пар – жидкость была давно понятна [16, 17], и это стимулировало переход к так называемым квазитермодинамическим подходам, с конечной шириной области между паром и жидкостью. При этом термодинамические свойства молекул внутри переходной области могут меняться непрерывным образом [17–19] или иметь некоторые средние по ширине значения [6].

Наиболее последовательный путь к решению задачи описания термодинамических свойств капель связан с использованием молекулярных моделей. Для этой цели привлекаются все существующие методы статистической термодинамики [20–36]. К ним относятся теория капиллярности Ван-дер-Ваальса [21, 23, 24, 36], метод интегральных уравнений [20–22, 25, 26] и его упрощенная версия без эффектов корреляции – метод функ-

ционала плотности [27–31], метод молекулярной динамики [31, 32] (и Монте-Карло [25]) и модель решеточного газа (МРГ) [33–35]. Из-за больших вычислительных проблем с использованием интегральных уравнений широкое распространение получили теория капиллярности Ван-дер-Ваальса и метод функционала плотности. Сложности использования метода молекулярной динамики для расчета характеристик капель обсуждаются в работе [32]. Однако эти методы дают сильно отличающиеся результаты, поэтому термодинамический подход остается основным при расчете энергии образования зародышей в кинетике фазовых переходов первого рода.

Строгая статистическая теория, описывающая равновесные распределения молекул, приводит к плоским границам раздела [20–22]. Наличие искривленных поверхностей свидетельствует о метастабильном состоянии жидкости [4, 10]. Речь, естественно, не идет об искривлениях на макроскопическом масштабе, связанном с влиянием гравитационного поля [2]. Молекулярная теория должна обеспечить описание квазиравновесного распределения молекул на искривленных границах раздела фаз и установить область применимости термодинамических подходов.

В [37] построена молекулярная теория искривленных границ раздела пар – жидкость в рамках МРГ [38, 39]. Эта теория применялась ранее для описания капель в работах [33, 34] с помощью выделения в прямоугольной решеточной структуре поверхности капли различными секущими плоскостями, вырезающими в пространстве ограниченный объем плотной фазы. В работе [37] использованы следующие две квазитермодинамические концепции [20, 21]: 1) внутри переходной области границы существуют искривленные сферические (и цилиндрические) монослои капли, и 2) скачок давления между паром и жидкостью, описываемый уравнением Лапласа, реализуется на некоторой разделяющей поверхности в переходном слое между паром и жидкостью.

В данной работе рассмотрены результаты применения новой теории [37] для расчета поверхностного натяжения капель [40–42] и анализа соответствия молекулярного и термодинамического описаний [43]. Следует отметить, что ранее именно МРГ наиболее активно использовалась для расчета плоских границ раздела пар – жидкость [20, 21, 44–48]. Этот метод применен также в задачах расчета изотерм адсорбции и фазовых диаграмм в пористых глобулярных структурах [49], которые имеют искривленную поверхность глобул. В проведенном анализе [37, 40–43] речь идет о качественном описании распределения молекул, которое обеспечивается учетом взаимодействия только ближайших соседей.

Локальные заполнения границы раздела фаз

Рассмотрим систему, состоящую из капли с границей раздела пар – жидкость и окружающим паром, как аналог равновесной двухфазной системы при данной температуре T. МРГ [38, 39] учитывает собственный объем молекул и взаимодействия между ними. Объем системы разбивается на отдельные элементарные ячейки $v_0 = \lambda^3$ ($\lambda = 2^{1/6}d$ – среднее расстояние между молекулами в жидкости, принимаемое за постоянную решетки), которые исключают двойное заполнение ячейки разными молекулами. Расслаивающиеся фазы имеют одинаковую решеточную структуру с z ближайшими соседями. Данная модель обеспечивает описание равновесных характеристик паро-жидкостной системы в объемной фазе и дает фазовые диаграммы, хорошо согласующиеся с диаграммами, полученными методами молекулярной динамики и Монте-Карло [50, 51].

Плоская граница раздела макрофаз описывается регулярной решеткой, которая характеризуется числами ближайших соседей z_{qp}, $1 \le q, p \le \kappa$, находящихся как в том же самом монослое $p = q$, так и в соседних монослоях $p = q \pm 1$, для любого узла в монослое q. Для указанных чисел z_{qp} имеем:

$$\sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} = z \quad \text{и} \quad z_{qq-1} = z_{qq+1}.$$

Здесь κ – число монослоев в плоской переходной области между паром и жидкостью.

Для капли граница раздела искривлена, поэтому числа ближайших соседей становятся функцией от номера монослоя переходной области [37, 41]. На рис. 1а показаны монослои от радиуса R до $R + \kappa$. Под радиусом R понимается радиус жидкой части капли, ему соответствует индекс $q = 1$ переходной области. Области пара отвечает радиус $R + \kappa$. В искривленных сферических слоях капли сохранен послойный способ описания числа ближайших соседей $z_{qp}(R)$ (см. рис. 1б) как для плоской границы. Ширина каждого монослоя равна диаметру молекулы λ. Отсчет числа монослоев идет от центра капли, которому отвечает значение $R = 0$. Общий баланс узлов связей между соседними молекулами сохраняется в виде

$$\sum_{p=R-1}^{R+1} z_{Rp}(R) = z. \qquad (1)$$

Из условия баланса связей между соседними слоями следует уравнение

$$N_R z_{RR+1}(R) = N_{R+1} z_{R+1R}(R+1). \qquad (2)$$

где $N_R = 4\pi(R^2 + 1/12)$ – число узлов (элементарных ячеек) объемом v_0, находящихся в монослое радиуса R. Оно с высокой точностью равно площади сферы, проходящей через центр ячейки с

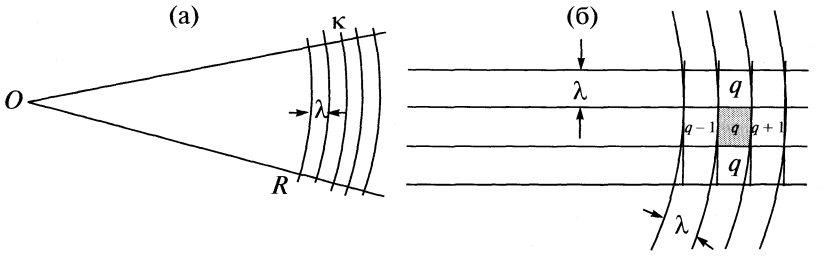


Рис. 1. Схема переходной области границы раздела пар–жидкость, состоящая из к сферических монослоев шириной λ (а). Схема ближайших соседних узлов в "искривленной" решетке $z = 6$ (б).

радиусом $R + 0.5$. Данное равенство выполняются при $N_R > 5$.

С помощью формул (1) и (2) нельзя однозначно определить три значения $z_{qp}(R)$, поэтому необходимо доопределить одну из величин $z_{qp}(R)$, исходя из физических соображений. Представим структурные числа для искривленной решетки $z_{RR-1}(R)$ через аналогичные числа для плоской решетки в виде

$$z_{RR-1}(R) = z_{qq\pm1}(1 - \alpha/R), \qquad (3а)$$

тогда из уравнений (1) и (2) получим

$$z_{RR+1}(R) = z_{qq\pm1}[1 + (2-\alpha)/R + (1-\alpha)/R^2], \qquad (3б)$$
$$z_{RR}(R) = z_{qq} - 2z_{qq\pm1}(1-\alpha)/R(1 + 1/(2R)).$$

Уравнения (3) можно интерпретировать как аппроксимационные выражения для двух случаев, имеющих четкую физическую картину. Значение $\alpha = 0$ означает, что для любого узла искривленного монослоя R число связей к центру капли сохраняется точно таким же, каким оно было в объемной фазе. Это допущение следует из рассмотрения микрокристаллита при низких температурах, как в построениях [33, 34]. Значение $\alpha = 1$ означает, что число связей внутри искривленного монослоя сохраняется таким же, как в плоском монослое: $z_{RR}(R) = z_{qq}$. Данное допущение относится к большим каплям с очень малым искривлением. Оно соответствует обычным термодинамическим подходам [20, 21]. В общем случае параметр α является функцией от температуры и размера капли. Строгая процедура определения параметра α должна строиться из анализа последовательного добавления поверхностных атомов и минимизации площади поверхности капли, что требует самостоятельного рассмотрения. В асимптотическом пределе больших капель в обоих случаях все значения $z_{RR}(R)$ и $z_{RR\pm1}(R)$ стремятся к своим пределам z_{qq} и $z_{qq\pm1}$ для плоской границы раздела.

Локальные изотермы. Переходная область между фазами представляет собой неоднородную систему, существующую за счет межмолекулярного взаимодействия. Внутри переходной области ячейки в разных монослоях имеют разную вероятность быть заполненными. Уравнение локальной изотермы для монослоя q связывает вероятность заполнения ячейки θ_q и химический потенциал молекулы μ_q в слое q, $2 \le q \le к - 1$. Согласно теории МРГ [38], учитывающей неоднородность заполнений узлов системы и взаимодействия между ближайшими молекулами в квазихимическом приближении, получается следующая система к уравнений на локальные изотермы для ячеек разного типа в переходной области пар – жидкость при фиксированной температуре T

$$\exp(\beta\mu_q) = \frac{\theta_q}{1-\theta_q}\prod_p (S_{qp})^{z_{qp}(R)}, \qquad (4)$$
$$S_{qp} = 1 + t^{AA}_{q,p}x, \quad x = \exp(-\beta\varepsilon) - 1,$$

где $\beta = (k_Б T)^{-1}$, $k_Б$ – постоянная Больцмана, ε – параметр межмолекулярного взаимодействия ближайших соседей; $t^{AA}_{q,p} = \theta^{AA}_{qp}/\theta_q = 2\theta_p/[\delta_{qp} + b_{qp}]$, $\delta_{qp} = 1 + x(1 - \theta_q - \theta_p)$, $b_{qp} = \{\delta^2_{qp} + 4x\theta_q\theta_p\}^{1/2}$ – условная вероятность нахождения молекулы в ячейке слоя p рядом с ячейкой слоя q, [37, 38]. Числа связей $z_{qp}(R)$ определены в (3); в расчетах использовалось $z = 6$. Нормировочные соотношения для парных вероятностей θ^{ij}_{qp} нахождения частиц i и j на соседних узлах в слоях q и p записываются как $\theta^{AA}_{q,p} + \theta^{AV}_{q,p} = \theta^{A}_{q}$, $\theta^{VA}_{q,p} + \theta^{VV}_{q,p} = \theta^{V}_{q}$ (индекс А означает занятость ячейки частицей, индекс V – вакансию – свободный узел); $\theta^{A}_{q} = \theta_q$, $\theta^{V}_{q} = 1 - \theta^{A}_{q}$.

Система уравнений (4) относительно локальных плотностей θ_q имеет размерность, равную числу слоев (к – 2) переходной области между паром и жидкостью. Она решается итерационным методом Ньютона при заданных значениях плотности пара (θ_v) для $q = 1$ и жидкости (θ_f) для $q = к$. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз в объеме определялись с помощью построения Максвелла [38, 39].

Уравнение состояния. Локальное уравнение состояния (или локальное давление расширения) в МРГ определяется как $P_q v^0_q = -\partial E/\partial N^v_q$, где N^v_q –

число вакантных узлов слоя q, E – свободная энергия системы. Для жесткой решетки $v_q^0 = v_0 = \text{const}$.

Плотность жидкости (θ_f) и давление в жидкости (P_f) связана уравнением состояния

$$\beta P_f v_0 = -\ln\theta_f^V - \frac{z}{2}\ln\left(\frac{\theta_{ff}^{VV}}{(\theta_f^V)^2}\right), \quad \theta_f^V = 1 - \theta_f. \qquad (5)$$

Аналогичное уравнение имеет место для пара, связывающего плотность (θ_v) и давление (P_v): в формуле (5) индекс f заменяется на индекс v. В состоянии равновесия $P_f = P_v = P_s$, где P_s – давление насыщенного пара. В метастабильном состоянии $P_f \neq P_v$, и в дополнение к уравнениям (4), описывающим химическое равновесие системы пар – переходная область – жидкость, требуется уравнение, обеспечивающее механическую стабильность системы.

В переходной области границы раздела фаз неоднородная система характеризуется тензором давления. Применительно к слоевой структуре сферической капли имеем следующие выражения для нормальной компоненты тензора давления [37]

$$\beta P_q^N v_q^0 = -\ln\theta_q^V - 3/2[z_{qq-1}(R)\ln(\theta_{qq-1}^{VV}/\theta_q^V\theta_{q-1}^V) + z_{qq+1}(R)\ln(\theta_{qq+1}^{VV}/\theta_q^V\theta_{q+1}^V), \qquad (6)$$

и тангенциальной компоненты тензора давления

$$\beta P_q^T v_q^0 = -\ln\theta_q^V - 3z_{qq}(R)\ln(\theta_{qq}^{VV}/\theta_q^V\theta_q^V)/4. \qquad (7)$$

Из последних двух уравнений (6) и (7) следует выполнение обычной связи для среднего значения локального давления в ячейке слоя q: $P_q = \left(P_q^N + 2P_q^T\right)/3$ для плоской и сферической границ.

Механическое равновесие. В работе [37] построено микроскопическое условие механического равновесия для молекул в ячейках слоя q переходной области границы раздела, которое является аналогом взаимосвязи между нормальными и тангенциальными напряжениями в макросистемах [52]. Из этого условия получено выражение для разностной производной первого порядка относительно нормальной компоненты тензора давления в слое q границы раздела фаз, находящихся в метастабильном состоянии

$$\Delta P_q^N/\Delta q = m(P_q^T - P_q^N)/q, \qquad (8)$$

где m – коэффициент, равный 0 для плоской и 2 – для сферической границы. В правой части уравнения (8) находятся нормальная и тангенциальная компоненты тензора давления компоненты, определяемые выражениями (6) и (7). Граничными условиями уравнения первого порядка (8) служат выражения (5) для давлений в объемных фазах. Размер монослоя равен λ, поэтому $\Delta q = \lambda$.

Микроскопическая теория, в принципе, позволяет отказаться от априорного использования понятия поверхностного натяжения для расчета квазиравновесных распределений молекул на границе пар – жидкость в метастабильных условиях. Для этого можно, используя разностное уравнение (8) на нормальную компоненту тензора давления, которая определяет способ изменения P_q^N от слоя к слою, получить альтернативное описание свойств переходной области границы.

Для каждого слоя q существует однозначная связь между P_q^N и локальным участком профиля $\{\theta_q\}$ и $P_q^T(\{\theta_q\})$, что составляет систему уравнений на $\{\theta_q\}$. Само по себе уравнение (8) определяет внутреннее давление внутри капли через разностные производные от одной границы (с заданным давлением в паре) до другой (до жидкой капли). Такое описание пригодно для любой искривленной поверхности. После определения профиля $\{\theta_q\}$ можно рассчитать локальные значения μ_q – переменный профиль химического потенциала в метастабильной системе. Эта система, как и система (4), также решается итеративно.

В работе [37] показано, что интегральная форма разностного уравнения (8) может быть приведена к виду общеизвестного уравнения Лапласа

$$P_f - P_v = 2\sigma/\rho, \qquad (9)$$

где σ – поверхностное натяжение, рассчитываемое (см. ниже) по локальным плотностям θ_q [20–22], ρ – радиус слоя, на котором реализуется скачок давления. Данное уравнение обеспечивает механическую стабилизацию *химически неравновесной* (метастабильной) системы.

Уравнение (9) намного проще уравнения (8) и исторически оно было получено намного раньше. Однако эти уравнения не являются полностью эквивалентными. Уравнение Лапласа требует доопределения: относительно какой поверхности натяжения должна строиться, входящая в него, величина поверхностного натяжения. Тогда как уравнение (8) не оперирует ни макроскопической характеристикой, какой является поверхностное натяжение σ, ни разделяющей поверхностью, на которой оно определено. Следует напомнить, что континуальный аналог разностного уравнения (8) получен в работе [12] (см. также [20]) и для него отмечено, что под разделяющей поверхностью можно понимать как поверхность равенства моментов сил, так и поверхность натяжения, хотя эти понятия различны (см. ниже). Таким образом, поиск решений системы уравнений (4) на концентрационный профиль $\{\theta_q\}$ связан с самосогласованным расчетом σ и поиском положения разделяющей поверхности, удовлетворяющей уравнению Лапласа, либо с одновременным решением разностного уравнения (8).

Для плоской поверхности правая часть уравнения (8) тождественно равна нулю, поэтому во всех слоях переходной области сохраняется постоянство нормальной компоненты тензора давления

$$P_q^{\mathrm{N}} = \mathrm{const} = P_f = P_v = P_s, \qquad (10)$$

тогда как тангенциальная компонента P_q^{T} получается, как следствие, из уравнения на среднюю величину давления $P_q = \left(P_q^{\mathrm{N}} + 2P_q^{\mathrm{T}}\right)/3$ в слое q и уравнения химического потенциала μ_q, связанного с локальными плотностями θ_q.

Точно такое же условие (10) может быть наложено на нормальную компоненту тензора давления и для искривленной границы *равновесной* сферической капли. В этом случае знание фиксированного значения давления в сосуществующих фазах $P_f = P_v = P_s$, дает возможность найти через постоянное значение химического потенциала $\mu_q = \mu = \mathrm{const}$ концентрационный профиль $\{\theta_q\}$ и профиль P_q^{T}.

Характеристики границы раздела фаз

Энергия Гельмгольца системы. На основе найденных локальных распределений молекул $\{\theta_q\}$ Гельмгольца энергия Гельмгольца, относящаяся к переходной области в квазихимическом приближении, записывается как [37, 41]

$$E = \sum_{q=2}^{\kappa-1} \sum_{i=A,V} F_q M_q^i \theta_q^i,$$

$$M_q^i = -\Delta_{i,A}\varepsilon \sum_p z_{q,p}(R) t_{q,p}^{\mathrm{AA}} + \qquad (11)$$

$$+\beta^{-1}\left[\ln\theta_q^i + \frac{1}{2}\sum_p z_{q,p}(R)\ln\left(\frac{\theta_{q,p}^{ii}}{\theta_q^i\theta_p^i}\right)\right],$$

где $F_q = N_q/N$ – доля узлов данного типа в системе: N_q – число узлов типа q, N – число всех узлов переходной области от $q = 2$ до $q = \kappa - 1$;

$$N = \sum_{q=R+1}^{R+\kappa-1} N_q.$$

Вклад частицы сорта i, заполняющей узел q, в энергию Гельмгольца обозначен через M_q^i, где Δ_{iA} – символ Кронекера, $i = A, V$ – сорт частицы, заполняющей узел q, для вакансий этот вклад отсутствует. Отметим, что формула (5) следует из (11) при условии, что все соседние молекулы находятся в одинаковом состоянии занятости (как в объемной фазе). Выражение (11) для энергии Гельцгольца нормировано на один узел системы.

Поверхностное натяжение и определение ρ. Выражение для поверхностного натяжения σ записывается, согласно [37, 41], как

$$\sigma = \frac{1}{F_\rho}\left[\sum_{q\le\rho} F_q(M_q^{\mathrm{VT}} - M_1^{\mathrm{V}}) + \sum_{q>\rho} F_q(M_q^{\mathrm{VT}} - M_\kappa^{\mathrm{V}})\right], \qquad (12)$$

где функции M_q^{VT} согласно (5)–(7) и (11) относятся к тангенциальным компонентам тензора давления (7). Граничные значения этой функции для $q = 1$ в жидкой фазе капли рассчитываются по формуле (5) (индекс флюида f заменяется на индекс 1). Для граничного значения функции M_κ^{V} при $q = \kappa$ имеет место такая же формула с заменой нижнего индекса 1 на индекс κ. Для плоской границы значения $F_q = \kappa^{-1}$ и веса слоев сокращаются.

Индекс номера слоя $q = \rho$ в формуле (12) отвечает эквимолекулярной поверхности раздела, которая определяется по следующему уравнению:

$$\sum_{q=1}^{\rho} F_q(\theta_q - \theta_1) + \sum_{q=\rho+1}^{\kappa} F_q(\theta_q - \theta_1) = 0. \qquad (13)$$

При $q \le \rho$ находятся слои с повышенной плотностью, при $q > \rho$ – слои с пониженной плотностью. Эта поверхность является разделяющей поверхностью, которая разделяет промежуточную область на две подобласти, относящие к жидкости и пару соответственно. Для метастабильных капель на этой разделяющей поверхности происходит скачок давления, рассчитываемый по уравнению Лапласа.

Напомним, что в общем случае существуют также и другие способы введения радиуса разделяющей поверхности, на котором реализуется скачок давления в метастабильной системе между паром P_κ и жидкостью в капле P_1 (по формуле (9)). Существуют два термодинамических подхода при определении σ через математические [53] и физические [2] смещения разделяющей поверхности, а также два механических подхода (первое – через равенство сил и моментов сил [11, 54], и второе – через работу по перемещению секториальной площадки [12]); (см. также [20, 21] и дискретный вариант теории в [37]). Оба термодинамических подхода и второе механическое определение приводят к эквивалентным формулировкам, в которых положение разделяющей поверхности находится из минимума (в общем случае экстремума) зависимости $\sigma(R)$. Это так называемая поверхность натяжения ρ_m, которая используется наиболее часто в термодинамических уравнениях. Принципиально важно, что процедура определения ρ_m предполагает фиксацию состояния переходной области при изменении q, $2 \le q \le \kappa - 1$ [6, 20, 21]. Первое механическое определение приводит к появлению иной разделяющей поверхности – поверхности уравновешивания момента сил с радиусом ρ_s.

Два типа решений системы (4)

Система уравнений (4) на профиль $\{\theta_q\}$ решается при заданных значениях сосуществующих плотностей пара (θ_v) и жидкости (θ_f) в объемной фазе ($q = 1$ и $q = \kappa$). В общем случае анализ концентра-

ционных профилей границы раздела пар–жидкость сферических капель связан с анализом многопараметрической системы уравнений. Для каждого конкретного профиля в качестве параметров расчета используются радиус капли R и температура системы T, а также структурный параметр α, определяющий числа $z_{qp}(R)$. Также фиксируется наличие или отсутствие уравнения Лапласа и выбирается способ определения реперной поверхности. Система является сильно нелинейной.

Принципиально важным из данного перечня условий расчета является вопрос будет учтено или нет уравнение (9) (остальные факторы влияют на численные значения характеристик), так как уравнение (9) предполагает знание поверхностного натяжения, которое получается только после определения концентрационного профиля и фиксации положения разделяющей поверхности. Следует выделить два типа решений, которые отвечают метастабильным каплям при учете скачка давления по уравнению (9), и равновесным каплям, если расчет проведен при условии равенства давлений в паровой фазе и внутри капли без скачка давления. Граница раздела сосуществующих фаз не является автономной фазой [45]. Ее существование определяется стабильностью обеих сосуществующих фаз, в том числе и их механическим равновесием, т.е. давлениями в этих фазах. Поэтому включение или не включение уравнения (9) при решении системы (4) зависит от условий для сосуществующих фаз пара и жидкости, а не от свойств переходной области.

Если считается, что капля обладает свойствами жидкой фазы при данной температуре, тогда имеет место постоянство химического потенциала ($\mu_1 = \mu_к$) и давлений ($P_1 = P_к$) в обеих фазах. Условие постоянства химического потенциала выполняется для равновесных капель и в любом слое переходной области $\mu_q = \mu_1 = \mu_к$. Это условие однозначно задает систему (4). Условию механического равновесия в равновесной капле отвечает равенство $P_q^N = P_1 = P_к$ (10) для всех слоев переходной области. Этот случай отсутствует как в классической термодинамике и любом варианте квазитермодинамики, так и в статистической механике, построенной на квазитермодинамических принципах [11, 12, 21, 22]. Это принципиальное отличие, которое дает строгое использование молекулярной теории без использования каких-либо термодинамических гипотез.

Включение в систему уравнений (4) уравнения Лапласа переводит модель из метода расчета равновесного состояния системы, которое отображается фигуративной точкой на фазовой диаграмме, в модель, описывающую метастабильное состояние при $P_1 \neq P_к$ со скачком давления на слое ρ. На том же слое ρ реализуется скачок химического потенциала μ_q (фиксируемого через внешнее давление термостата): от жидкости в капли вплоть до $q = \rho$ имеем $\mu_q = \mu_1$, а от $q = \rho + 1$ до $q = к$ имеем $\mu_q = \mu_к$. Этот сдвиг неизбежен в силу однозначной связи между давлением и химпотенциалом в любой точке переходной области пар–жидкость. В отсутствие такой связи химический потенциал не определен.

Использование расширенной системы (4) и (9) при условии равенства химического потенциала молекул, но в отсутствии равенства давлений в паре и в капле (в случае использования уравнения Лапласа), как это допускается во всех работах, следующих за Кельвином [1] и Гиббсом [2], является невозможным из-за ее несовместности. Фиксация величины $\mu_q = \mu$ в уравнениях (4) для всех значений q ($1 \le q \le к$), автоматически определяет значение давления внутри капли P_1 по заданному давлению в паровой фазе $P_к$ независимо от радиуса кривизны R (в силу взаимосвязи P_q и μ_q). В этих условиях подключение уравнения Лапласа приводит к необходимости принять либо $R \to \infty$, либо $\sigma = 0$ для любых конечных размеров капель ($R < \infty$), что физически бессмысленно в обоих случаях. Если же $R < \infty$ или $\sigma \neq 0$, то расширенная система уравнений является несовместной и не может иметь решения.

Таким образом, анализ микроскопических уравнений показывает, что возможно только одновременное химическое и механическое равновесие пара и жидкости, либо метастабильное состояние системы с одновременно разными давлениями и химическими потенциалами молекул в паре и капле.

Концентрационный профиль межфазной области

Решения системы уравнений на концентрационный профиль определяют совокупность значений локальных плотностей $\{\theta_q\}$ внутри переходной области. Знание этих плотностей позволяет рассчитать все термодинамические характеристики границы раздела фаз. Типичные примеры концентрационных профилей показаны на рис. 2.

Результаты расчета концентрационных профилей в переходной области для капли радиуса $R = 100$ в широком диапазоне температур от низких температур ($\tau = T/T_c = 0.68$) до близкритической температуры ($\tau = 0.96$) приведены на рис. 2а. Сопоставлены профили для равновесной (N – без уравнения Лапласа) и метастабильной (L – с уравнением Лапласа) капли, $\alpha = 0$. Для сравнения штрихом приведены соответствующие профили для плоской решетки в объеме. Профили для метастабильных состояний (L) находятся ближе к профилям для плоской решетки, чем для равновесных капель (N).

Для наиболее низкой температуры ($\tau = 0.54$) все варианты расчетов практически совпадают, а

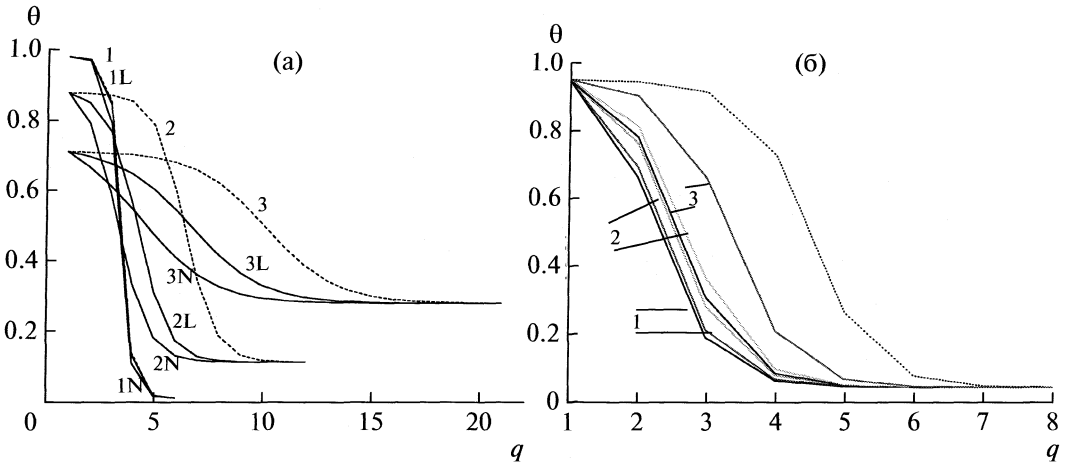


Рис. 2. Зависимости локальных плотностей θ_q в переходной области от номера монослоя q при различных значениях температуры $\tau = T/T_c = 0.68$ (*1*), 0.82 (*2*) и 0.96 (*3*) для капли радиуса $R = 100$; символ (L) относится к сферической капли, рассчитанной с учетом уравнения Лапласа и скачком давления на эквимолекулярной поверхности ρ, N – для равновесной сферической капли. Для сравнения приведены профили, относящиеся к плоской границе – штриховые линии (а). Диапазон изменения профилей при положениях реперной поверхности во втором ($\rho = 2$) и предпоследнем ($\rho = \kappa - 1$) монослоях для трех значений радиусов капель $R = 40$ (*1*), 100 (*2*), 250 (*3*) показан стрелками, относящимися к одному размеру капель; расчет при $\tau = 0.7$, $\alpha = 1$ (б). Точки – профиль в объемной фазе.

ширина переходной области составляет всего 2–4 монослоя. Профили для разных радиусов капель слабо отличаются друг от друга. Данные расчеты качественно коррелируют с расчетами профилей, полученными методом функционала плотности [28, 29], хотя численные значения отличаются. Во многом это зависит от различий в плотностях сосуществующих паровой и жидкостной фаз, полученных разными методами. В то же время ширина переходной области, полученная в данной работе и в расчетах [28–31], согласуется удовлетворительно.

Влияние положения разделяющей поверхности на профили переходной области демонстрируют кривые рис. 2б. Показаны изменения профилей при крайних положениях реперной поверхности: во втором ($\rho_r = 2$) и предпоследнем ($\rho_r = \kappa - 1$) монослоях для трех значений радиусов капель $R = 40$ (*1*), 100 (*2*), 250 (*5*) для $\tau = 0.7$, $\alpha = 1$. Данный рис. 2 демонстрирует самое главное отличие молекулярных моделей от термодинамических постулатов [2–10, 20–22]: разные положения разделяющей поверхности приводят к существованию в переходной области разных концентрационных профилей. Изменение номера слоя q, на котором происходит скачек давления, обязательно меняет характер распределения молекул внутри переходной области. Степень этого изменения на изменение значения σ может быть разной, но состояние переходного слоя будет меняться при изменении любого из молекулярных параметров. Кривые на рис. 2 показывают, что ширина переходной области κ в капле всегда меньше, чем κ для плоской границы. При этом отличия в значениях κ при расчете метастабильных и равновесных капель редко превышают один монослой, за исключением критической области температур.

На рис. 3 представлены зависимости значения поверхностного натяжения σ/σ_b, нормированного на величину поверхностного натяжения плоской решетки, от значения номера монослоя разделяющей поверхности, на которой происходит скачок давления Лапласа при температурах $\tau = 0.82$ (а) и 0.69 (б) для двух способов расчета $z_{q,p}(R)$ при $\alpha = 0$ (сплошные линии) и 1 (пунктир). При втором варианте расчета чисел $z_{q,p}(R)$ поверхностное натяжение получается меньше, чем при первом. Рисунок 3 также показывает, что с увеличением радиуса капли поверхностное натяжение увеличивается. По определению Гиббса фиксируются внешние параметры системы. Изменение положения разделяющей поверхности q меняет общую кривизну капли $\rho = R + q$ и скачок давления происходит на поверхности натяжения на котором достигается минимум (здесь максимум из-за выбора положительного знака параметра ε для притягивающихся молекул) поверхностного натяжения σ. При высоких температурах такой максимум наблюдается для больших радиусов, но он отсутствует для малых радиусов. При низких температурах максимум выражен менее отчетливо, и для малых радиусов капель он не реализуется.

Кривые на рис. 2 и 3 демонстрируют, что изменение положения разделяющей поверхности ρ меняет характер распределения молекул внутри переходной области, что в свою очередь влияет на значения σ. Этот факт указывает на качественное отличие результатов молекулярной теории от по-

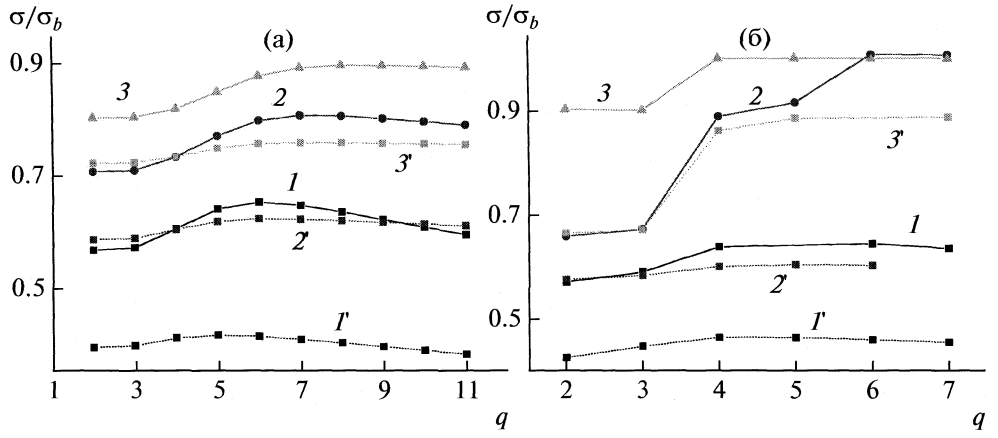


Рис. 3. Нормированные значения поверхностного натяжения σ/σ_b в зависимости от номера q разделяющей поверхности, на которой происходит скачок давления Лапласа при радиусе капли $R = 40$ (*1*), 100 (*2*), 250 (*3*); $\tau = 0.82$ (а) и 0.68 (б). Сплошные линии относятся к $\alpha = 0$, штрихованные линии – $\alpha = 1$ (цифры со штрихом).

стулата термодинамики о неизменности состояния системы при изменении положения разделяющей поверхности.

Термодинамические свойства капель

Зависимости термодинамических свойств капель от их радиуса даны на рис. 4. На рис. 4а показаны рассчитанные зависимости σ от размера метастабильных капель для различных температур, нормированные на величину поверхностного натяжения плоской решетки σ/σ_b. Расчет проведен с параметром $\alpha = 1$ для двух значений приведенной температуры $\tau = 0.55$ (*1*) и 0.89 (*2*). Также сопоставлены результаты расчетов для трех способов выбора разделяющей поверхности: эквимолекулярная (solid), по балансу моментов сил (dot) и поверхность натяжения (dash). Ход кривых сильно зависит от температуры. Все кривые начинаются от малых величин поверхностного натяжения. Далее кривые либо монотонно возрастают с ростом радиуса капли, либо с резкими скачками (для низких температур $\tau < 0.75$), либо плавно (для больших температур $\tau > 0.75$). Все кривые стремятся к своему объемному значению. При низких температурах ширина κ мала и ее дискретные изменения на единицу при увеличении радиуса R дают резкие изменения функции $\sigma(R)$. Такой эффект ставит вопрос о роли соразмерности ширины переходной области и размера диаметра молекул. В традиционных термодинамических построениях всегда считается, что размером молекулы можно пренебречь. С повышением температуры число монослоев κ увеличивается, и изменение κ с ростом R играет относительно меньшую роль. Именно второй тип кривых постулировался Гиббсом [2].

Важное значение имеет область размеров, при которых можно пренебречь различием между текущим значением $\sigma(R)$ и объемным значением σ_b. Если для низких температур $\tau = 0.55$ и 0.61 отличие $\sigma(R)$ от объемного значения σ_b составляет 1% уже при $R \sim 100$, то для средних температур соответствующее значение R возрастает от $R = 600$ при $\tau = 0.68$ до $R = 2500$ при $\tau = 0.75$. Результаты расчета указывают на большие размеры капель, при которых достигается объемное значение σ. (Как следует из рис. 4а, широкий диапазон изменения значений поверхностного натяжения $\sigma(R)$ дает возможность возникновения термодинамически устойчивых несферических капель. Вопрос об их существовании выходит за рамки сообщения.)

Сравнение свойств равновесных и метастабильных капель представлено на рис. 4б и в. На рис. 4б показаны изменения внутреннего давления в метастабильных каплях по отношению к равновесным каплям. При повышенной температуре зависимости даны на вставке, так как масштаб изменений сильно меняется с температурой. Видно, что максимальное превышение отношения внутреннего давления в капле к давлению насыщенного пара составляет ~4 раза, что сильно отличается от предположений для таких отличий в сотню раз [10]. (На рис. 4а и б видны возрастающие кривые, которые не имеют предельного пересыщения – это вариант расчета с поверхностью натяжения, отсутствующей при низких температурах.)

Логарифмические зависимости для относительной разницы в массах двух типов капель m_{meta}/m_{equi} (рис. 4в) в зависимости от их радиуса R рассчитаны для тех же температур и разделяющих поверхностей. При использовании эквимолекулярной разделяющей поверхности получено, что общая масса вещества в двух типах капель одинакового размера в широком диапазоне температур отличается не более, чем на 0.3%. Практически такие

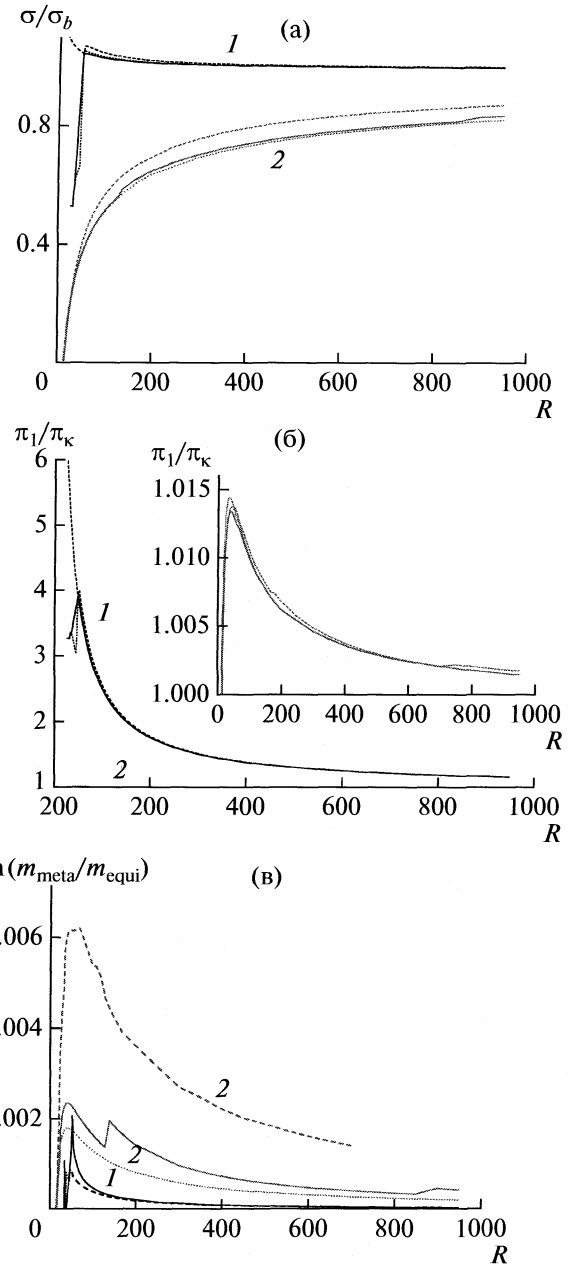


Рис. 4. Свойства метастабильных капель в зависимости от их радиуса R: а – относительное поверхностное натяжение σ/σ_b, б – отношение их внутренних давлений в жидкости π_l^*/π_l, в – логарифм отношения масс капель m_{meta}/m_{equi} для $\tau = 0.55$ (*1*) и 0.89 (*2*) и для трех способов выбора разделяющей поверхности: эквимолекулярная (solid), по балансу моментов сил (dot) и поверхность натяжения (dash), $\alpha = 1$.

же результаты получены при использовании разделяющей поверхности, выбранной по балансу моментов сил. Расчеты с использованием разделяющей поверхности, выбранной по максимуму поверхностного натяжения, показали, что такая поверхность отсутствует при низких температурах, а при высоких температурах максимальное отличие масс двух типов капель ~0.6%. В целом отличия между двумя типами капель указывают на то, что: 1) при современных экспериментальных методах исследования проблематично различить вклады от двух типов капель в термодинамические характеристики системы, и 2) наличие в системе капель, которые могут находиться в разных термодинамических состояниях, требует использования более совершенных кинетических моделей для описания процесса конденсации, чем традиционные подходы, учитывающие только метастабильные капли [7–10].

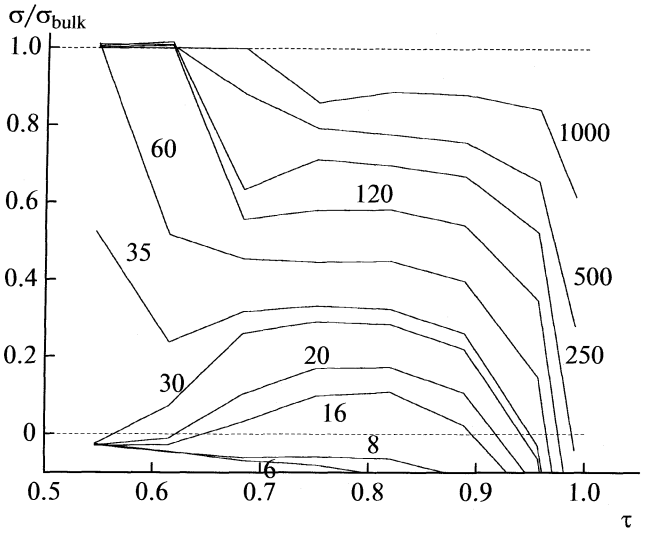


Рис. 5. Зависимости σ/σ_{bulk} для капель различного размера R от 6 до 1000 от температуры τ, $\alpha = 1$.

Температурная зависимость поверхностного натяжения

На рис. 5 даны температурные зависимости поверхностного натяжения капель $\sigma(T|R = \text{const})$ для ряда фиксированных значений радиусов от 6 до 10^3. Для каждой температуры нормировка осуществлялась на свое объемное значение σ_b. Здесь также можно выделить два типа кривых. Первый тип кривых относится к достаточно большим радиусам ($R \geq 35$), для которых поверхностное натяжение положительно, начиная от малых температур. Общая тенденция этих кривых – уменьшение σ с ростом температуры, хотя в промежуточной области температур возможна небольшая немонотонность кривых. Вблизи критической температуры все кривые имеют отрицательное значение $\sigma(R)$, что свидетельствует о неустойчивости данного размера капель при высоких температурах.

Для второго типа кривых зависимости $\sigma(T|R = \text{const})$ возрастают с увеличением температуры от отрицательных значений $\sigma(R)$ до некоторого

максимума и после его прохождения убывают до отрицательных значений, как и в первом случае. В случае положительного максимума существует диапазон температур для указанных размеров капель, в которой равновесные капли устойчивы. Эти капли не могут существовать при низких и высоких температурах из-за отрицательного значения поверхностного натяжения. В частности, это относится к $R = 15$ и 30. В то же время, кривая для $R = 8$ имеет максимум при отрицательных значениях σ, что указывает на ее неустойчивость при любых температурах. Граничным значением R, отделяющим оба типа кривых, служит $R \sim 32$–34. Обращение величины поверхностного натяжения в ноль отвечает потере устойчивости капли как жидкой фазы. Или условие $\sigma = 0$ означает отсутствие расслаивания молекул рассматриваемой системы на две фазы. Напомним, что положительная величина поверхностного натяжения свидетельствует о невозможности спонтанного неограниченного увеличения площади границы раздела [20, 21].

Три характерных размера равновесных капель

Капля – объект промежуточной размерности: от молекулярных ассоциатов до макрокапель новой фазы. Физическая основа для смены понятий, по сути дела, отсутствует. Природа межмолекулярного потенциала, действующая в системе молекулярных ассоциатов, предполагает отсутствие насыщения и, как следствие, отсутствие предела для степени ассоциации [10]. В состоянии полного равновесия между каплей и паром отсутствует уравнение Лапласа, что сильно упрощает математический анализ. Рассмотрим изменение поверхностного натяжения от размера капли $\sigma(\rho)$. Можно выделить три характерных размера.

Большие размеры ρ_b. Поверхностное натяжение σ определяется через избыток свободной энергии переходной области. Для анализа больших капель удобно использовать равновесный профиль концентраций плоской границы (ее характеристики обозначим индексом ∞). Отклонение поверхностного натяжения между искривленной и плоской границами можно записать как

$$\delta\sigma(\rho) = \sigma_\infty - \sigma(\rho) = \frac{1}{N_\rho}\sum_{q=1}^{\kappa} N_q (M_q^{VT}(\infty) - M_q^{VT}). \quad (14)$$

В работе [40] получена следующая качественная оценка при высоких температурах: $\delta\sigma(\rho)/\sigma_\infty \approx$ $\approx -\kappa/2\rho$. Главный результат (14) состоит в том, что величина $\delta\sigma(\rho)$ зависит от радиуса как $1/\rho$, т.е. *любое* выпуклое искривление поверхности приводит к уменьшению поверхностного натяжения. Если понятие о больших каплях вводить по мере отклонения поверхностного натяжения от аналогичной величины для плоской границы, например $\sigma = 0.99\sigma_\infty$, то такое условие достигается при $\rho/\lambda > 10^2\kappa/2$.

Ширина межфазной области κ сильно зависит от температуры: от ~2–3λ (вблизи тройной точки) до 40λ (вблизи критической точки). Отсюда следует, что даже для низких температур область размеров капель, имеющих величины поверхностного натяжения близкие к объемным значениям, может достигать порядка 10^2 диаметров молекул, т.е. величина порядка 40 нм для атомов аргона, а при высоких температурах достигает микронного масштаба. Для атомов инертных газов и простых молекул размера от 0.3 до 0.6 нм это происходит при радиусе капель до микронного размера. На этот факт ранее не обращали внимание, и, как правило, объемное значение поверхностного натяжения традиционно приписывается относительно малым по размерам каплям.

Малые размеры ρ_0. При уменьшении размера капель формула (14) перестает работать. Помимо изменения структурных характеристик необходимо учитывать изменение профиля $\{\theta_q\}_\rho$. При повышенных температурах знак $\delta\sigma(\rho)$ для равновесных сохраняется, т.е. чем меньше радиус ρ, тем меньше $\sigma(\rho)$.

Для малых капель из системы (4) следует, что существует радиус $\rho_0 = \rho(\sigma = 0)$, при котором исчезает поверхностное натяжение, так как малая капля, по сути, становится молекулярным ассоциатом или кластером без поверхностного натяжения [40]. Размер капель ρ_0 отвечает критическому размеру ассоциата, определяющего начало формирования фазы и появление поверхностного натяжения плотной фазы. При значениях $\rho < \rho_0$ на границе капли значение поверхностного натяжения σ отрицательно, т.е. по термодинамическим понятиям капля считается нестабильной. Условие $\sigma = 0$ определяет минимальный размер капли, как кооперативное свойство системы, по аналогии с *устойчивым* двухфазным равновесием. Данное определение в принципе отличается от определения критического размера в термодинамике, которое вводится через условие максимума энергии Гиббса для *неустойчивого* состояния зародыша [10]. Точно такой же критический радиус $\rho_0^*(\sigma = 0)$ существует и для метастабильных капель [43]. В точке ρ_0^* давление внутри капли также переходит в общее давление $P_f = P_v = P_s$.

В работе [40] получена качественная оценка для $R_0 = 7\lambda$. То есть получается, что критическое значение равновесного зародыша ρ_0 должно быть не меньше семи монослоев. Данному радиусу отвечают следующие достаточно большие относительные флуктуации числа молекул [5], находящихся во всей капле $\eta_V = 2.6\%$ или только на ее поверхности $\eta_s = 4.0\%$.

Промежуточные размеры ρ_t. Размеры ρ_0 и ρ_b перекрывают широкий диапазон размеров, от области существования молекулярных ассоциатов до двухфазных состояний системы с практически плоской границей. Между ними находится промежуточный размер капель ρ_t, при котором необходимо учитывать, с одной стороны, дискретность вещества, а, с другой стороны, требование отсутствия в веществе самопроизвольных (тепловых) флуктуаций [37]. Эти два взаимосвязанных понятия определяют нижний предел размеров применимости термодинамического подхода.

Любой термодинамический потенциал содержит поверхностный вклад только, если он дает достаточно заметное влияние на рассчитываемые характеристики системы. В противном случае вкладом поверхности можно пренебречь – достаточно рассмотреть объемные сосуществующие фазы. Присутствие поверхностного вклада означает развитость поверхности, и большой вклад границы раздела фаз в термодинамические характеристики системы. Для расчета последних необходимо значение первых и вторых производных от термодинамических потенциалов (по температуре для теплоемкостей и по давлению для коэффициентов сжимаемости). Неплоские поверхности раздела фаз характеризуются кривизной локального участка поверхности, которая также выражается через первые и вторые производные от уравнения поверхности $z(x, y)$ по координатам x и y. Чтобы эти производные имели смысл, в рассматриваемых точках пространства должны быть определены все термодинамические функции, как и для плоских границ. Таким образом, существует некоторая минимальная характерная длина, которая определяет размер необходимый для расчета пространственных производных.

В МРГ минимальным размером рассматриваемой области служит ячейка, содержащая только одну молекулу, поэтому в МРГ используется дискретное описание распределения молекул. Для определения первых и вторых производных необходимо использовать разностные приращения координат и термодинамических функций в разных ячейках. Чтобы учесть невозможность дробления размера шага при взятии производных следует перейти к симметричному способу расчета разностных производных [37]. Поэтому первые разностные производные должны быть определены на участке 2λ, а вторые производные – на участке $L_0 = 4\lambda$. Этот размер участка не может быть уменьшен при рассмотрении термодинамических вкладов для любых границ раздела фаз.

Чтобы найти границу между разными описаниями: термодинамическим (сплошная среда) и молекулярным (дискретность молекул среды), нужно одно и то же свойство рассмотреть с двух точек зрения. В качестве такого объекта естественно рассмотреть длину L_0 (и соответствующую площадь $S_0 \sim L_0^2$) указанного участка поверхности, на котором определяются термодинамические функции. Так как с молекулярной точки зрения этот участок должен относиться к большим радиусам капель, при которых работает континуальное описание и можно пренебречь размерами молекул, то на таких асимптотических расстояниях этот участок должен быть плоским, как для макроскопической границы. С точки зрения сплошной среды участок с характерной длиной L_0, состоящий из малого числа молекул, представляет собой "математическую точку" на макроскопической шкале размеров. Из таких "математических точек" может быть составлена любая макроскопическая поверхность, которая обеспечивает расчет площади поверхности макроскопических размеров с любой наперед заданной точностью.

Будем аппроксимировать поверхность сферической капли радиуса R множеством таких элементарных площадок ("математических точек"). Каждая плоская элементарная площадка может служить основанием для конуса, который проведен из центра сферы. Для упрощения оценок будем полагать, что элементарная площадка имеет форму круга, тогда поверхность сферической части конуса, опирающегося на данную площадку, является фигурой вращения и может быть легко определена [55]. Обозначим ее через S_c. Полное число конусов, находящихся на поверхности сферы радиуса R, равно числу молекул $N_c = 4\pi R^2/S_c$, совпадает с числом площадок аппроксимирующих сферу.

Учитывая пропорциональность числа молекул и площади плоской элементарной площадки, потребуем, чтобы разница в площадях всех плоских площадок и всех сферических частей вписанных конусов удовлетворяла условию

$$(S_0 - S_c)/S_0 < \xi, \qquad (15)$$

где ξ – относительная точность описания площади поверхности капли заданного радиуса ρ_t. Это условие легко достигается при увеличении величины радиуса сферы. Условие малости тепловых флуктуаций на границе минимальных размеров применимости термодинамики проверяется косвенным образом по сравнению с величиной η – относительной среднеквадратичной флуктуации [5] числа молекул N_c, находящихся на поверхности сферы радиуса ρ_t. Величина η должна быть заведомо меньше, чем возможность точного экспериментального определения величины σ.

Наиболее плотной двумерной упаковке молекул отвечает структура $z = 6$ с длиной связи между ячейками λ. Данная структура имеет анизотропную площадку, образованную ячейками в пределах двух координационных сфер вокруг цен-

тральной ячейки. Максимальный диаметр элементарной площадки с такой структурой равен отрезку длиной L_0. Минимальный размер площадки равен $2 \times 3^{1/2}L_0$. Это приводит к величине $S_0 = 6 \times 3^{1/2}\lambda^2$. Можно ввести эффективный радиус круга, равный по площади рассматриваемой площадке, определив его как $R_{ef} = (S_0/\pi)^{1/2}$. Тогда величина $S_c = 2\pi R^2[1 - \{1 - (R_{ef}/R)^2\}^{1/2}]$. Разлагая выражение под радикалом до второго члена малости, получим связь между $(S_0 - S_c)$ и отношением (R_{ef}/R). В итоге, из условия (15) следует выражение, связывающее размер диаметра сферы R и величину точности описания площади поверхности сферы ξ: $R/\lambda = [6 \times 3^{1/2}/(2\pi\xi)]^{1/2} = 1.29/\xi^{1/2}$, измеренной в единицах длины ячейки λ.

Учитывая, что точность расчетов системы уравнений не ниже, чем 10^{-3} или 0.1%, и принимая $\xi = 10^{-3}$, получаем $\rho_t/\lambda = 41$. Для данного размера имеем следующую оценку относительной среднеквадратичной флуктуации числа молекул $\eta \sim 0.7\%$, которая, по-видимому, удовлетворяет существующим экспериментальным методикам [56–59]. (В случае существенного повышения возможностей эксперимента для более точного определения поверхностного натяжения необходимо уменьшение величины критерия до $\xi = 10^{-4}$, что приведет к повышению радиуса до $R/\lambda = 129$ и будет отвечать значению $\eta \sim 0.2\%$).

Полученная оценка не связана с деталями молекулярного распределения и не зависит ни от способа выбора поверхности натяжения, ни от температуры. (Хотя вблизи критической точки реализуются очень большие самопроизвольные флуктуации молекул и вероятность существования изолированной сферической капли в этой ситуации ничтожно мала.) Отметим, что данная оценка хорошо коррелирует с результатами численных расчетов [41]. Вплоть до температур $\tau = 0.99$ ширина переходного слоя к, как для плоской границы, так и для капель не достигает указанной величины. Поэтому следует считать, что для $\rho_t > 40\lambda$ термодинамическое описание обосновано, а для $\rho < 40\lambda$ его использовать нельзя. Для атомов аргона, например, граница применимости термодинамического подхода простирается от радиуса капли ~15 нм и более.

Данная оценка отличается от первоначального результата [37] (который с учетом $L_0 = 4\lambda$, вместо 5λ [37], дает минимальный размер 48λ). Новая оценка является прямой и более последовательной. Оценка работы [37] получена при рассмотрении одной окружности в сечении капли. Числовые отличия не меняют суть предложенного подхода для определения области размеров, ограничивающей область применимости термодинамики. Тот факт, что при всех температурах область критерия применимости термодинамики $\rho_t >$ к превышает ширину переходной области, указывает на неправомерность применения термодинамических методов при описании свойств переходной области по нормали к границе раздела фаз любой формы. Это относится как к традиционным квазитермодинамическим построениям, так и к использованию квазитермодинамических гипотез о существовании скачка разрыва давления внутри переходной области в теории интегральных уравнений.

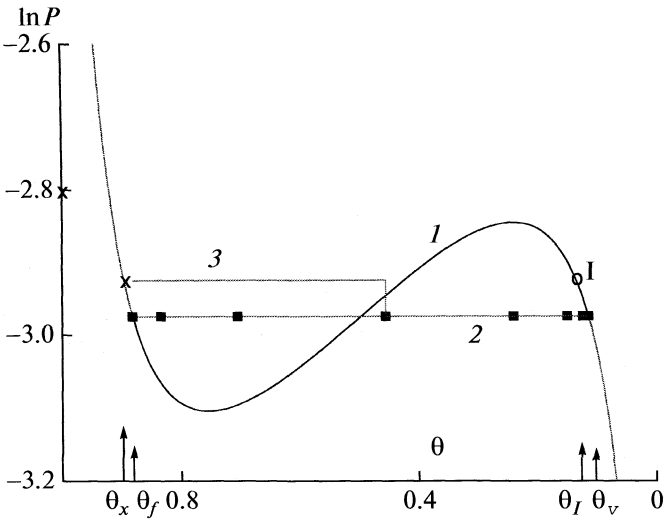


Рис. 6. Изотерма с петлей ван-дер-Ваальса (*1*), секущая Максвелла (*2*) и нода (3), отвечающая радиусу капли ρ; остальные обозначения см. текст.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ОДНОСЛОЙНЫЕ МОДЕЛИ

Фазовая диаграмма и скачок давления. На рис. 6 показана кривая изотермы (T = const) на фазовой диаграмме расслаивания с петлей в двухфазной области для объемной фазы (кривая *1*) и секущей (кривая *2*), построенная по правилу Максвелла, при давлении насыщенного пара $P_s(T)$ для данной температуры T. Она связывает сосуществующие плотности жидкости θ_f и пара θ_v. Точками на секущей отмечены значения концентрационного профиля на границе пар–жидкость $\{\theta_q\}$ в разных монослоях (эти плотности относятся к промежуточной области между θ_f и θ_v, как на рис. 2). Также на рис. 6 показана нода *3* со скачком давления на величину давления Лапласа (P_x) по отношению к давлению P_s для капли некоторого радиуса ρ. Эта нода отвечает присутствию в системе капель с размером ρ большим, чем $\rho_0(T)$. В силу однозначной связи между давлением и химическим потенциалом скачек давления автоматически приводит к скачку химического потенциала.

Точка (x) пересечения ноды *3* при давлении P_x внутри капли с кривой изотермы относится к фи-

гуративным точкам равновесных состояний системы с плотностью θ_x. Продолжение ноды *3* (отсутствующее на рис. 6) в сторону паровой спинодальной ветви изотермы до пересечения с кривой *1* отмечено точкой I. Точка I не относится к фигуративным точкам фазовой диаграммы. Плотность θ_I, соответствующая давлению P_x, отвечает неустойчивому состоянию метастабильной системы и относится к *макроскопической плоской* границе раздела фаз. Т.е. величина θ_I не имеет никакого отношения к каплям какого-либо конечного размера.

Данная ситуация хорошо известна [39, 60], так как в метастабильной области отсутствует уравнение состояния, относящегося к двум фазам. Строгий результат статистической физики [61, 62] по теории конденсации свидетельствует о том, что петля Ван-дер-Ваальса является следствием неточности теорий. Использование петли ван-дер-Ваальса связано с удобством интерпретации гистерезисных явлений – вместо кинетической теории применяются очень простые термодинамические уравнения. Иными словами между точками бинодали нет уравнения состояния. Возникает вопрос о том, как их описывать с рамках молекулярных теорий. Статистическая физика говорит о необходимости смены типа уравнений и перехода от равновесных связей к неравновесным.

Уравнение Кельвина допускает существование химического равновесия между метастабильными состояниями пара и жидкости ($\mu_f^* = \mu_v^*$). Химический потенциал пара относится к *гипотетической* фигуративной точке на фазовой диаграмме (см. выше). Уравнение Кельвина имеет вид [1–10]

$$P/P_\infty = \exp\{2\sigma v_{liq}\beta/R\} = \exp(2\sigma\beta/\rho\theta_{liq}), \qquad (16)$$

где v_{liq} – удельный объем жидкости в капле. Во втором равенстве все единицы даны в длинах параметра постоянной решетки λ. Уравнение (16) показывает, что давление пара вокруг мелких метастабильных капель превышает аналогичное давление пара вокруг более крупных метастабильных капель, отсчет ведется от давления $P_s(T)$ в системе с плоской границей раздела фаз.

Формально метастабильная капля, в силу своей механической устойчивости, находится под давлением $P_s(T) + \Delta P$, где по уравнению Лапласа $\Delta P = 2\sigma/\rho$, и для этого давления, согласно кривым на рис. 6, должны быть свои кривые $\mu_ж$ и $\mu_п$, которые отличаются от исходных при $P_s(T)$. Если привязаться к кривой бинодали на фазовой диаграмме при строгом термодинамическом равновесии, то изменение давления должно привести к изменению температуры. Однако температура системы во всех термодинамических построениях считается фиксированной. Поэтому давление $P_s(T) + \Delta P$ не согласуется с истинным равновесием, а состояние капли является неравновесным.

Таким образом, уравнение Кельвина определяет гипотетическое давление в паре, которое *было бы* в равновесии с повышенным давлением в капле P_x (на рис. 6) при заданной температуре T. Это уравнение фиксирует в паре только величину давления, но не определяет полностью состояние этого пара (из-за отсутствия уравнения состояния). Иными словами, состояние пара не определено через уравнение состояния двухфазной системы, как полагается быть истинному двухфазному равновесию [5]. По сути, уравнение Кельвина дает количественную меру неравновесности состояния пара и указывает путь к достижению равновесия путем увеличения/уменьшения давления в зависимости от кривизны новой фазы (капли или пузырька). Этого недостаточно, чтобы использовать его для расчета термодинамических характеристик метастабильной системы, так как дополнительно нужно вводить уравнение состояния.

В итоге, уравнение Кельвина приводит к неограниченному возрастанию давления метастабильного пара при малых радиусах капель, что не имеет физического смысла в силу отсутствия этого понятия у молекулярных ассоциатов. Это уравнение не позволяет объяснить существование предельного пересыщения для малых частиц.

К аналогичному результату приводят любые выражения, основанные на однослойной модели границы раздела фаз. В работе [43] показано, что система уравнений (4) может быть сильно упрощена и сведена к одному граничному слою. В результате получается *аналог* уравнения Кельвина: $P/P_\infty = \exp(\beta\varepsilon z_{10}/\rho)$, содержащий в экспоненте энергию вместо поверхностного натяжения. Изменение отношения давлений от радиуса капли полностью согласуется с размерной зависимостью формулы Кельвина.

В данной теории легко проследить причину появления метастабильного давления $P(\rho)$ из системы строго равновесных уравнений (4). Это связано с искусственным введением понятия давления пара для метастабильной области по отношению к давлению пара плоской границы. Исходные уравнения (4) для профиля плотности имеют достаточно большое число степеней свободы, тогда как в термодинамическом подходе имеется только одно переменное (давление). В итоге, эффект влияния изменения профиля плотности на искривленной поверхности по отношению к профилю плоской границы присваивается изменению этой термодинамической переменной. С таким же успехом данное изменение реального профиля можно было бы приписать изменению плотности жидкости θ_I в капле при условии $\mu = \text{const}$. Такая возможность качественно обсуждалась в работе [63].

Таким образом, для малых капель также исключается возможность существования предельного пересыщения. Поэтому любые однослойные модели ($\kappa = 1$) противоречат молекулярной картине многослойной межфазной области. В этой связи интересно отметить, что в работе [6] была получена ограниченность величины предельного пересыщения при уменьшении ρ, используя термодинамические построения. С этой целью был использован "комбинированный" подход, дополнительно учитывающий молекулярные представления о конечной ширине межфазной области, в которой выделялись два разных участка (жидкая и паровая фазы, по сути, $\kappa = 2$) [6]. Однако, из-за отсутствия уравнения состояния, такой подход привел к появлению двух разных давлений для пара и жидкости при $\rho \to 0$ [6], что также противоречит физическому смыслу.

Молекулярная теория указывает на принципиальную роль ширины переходной области ($\kappa > 1$). Молекулярные теории (метод функционала плотности и МРГ) [28–31, 41, 42] однозначно указывают на существование предельного пересыщения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Детальный анализ распределений молекул на границе раздела пар – жидкость показал, что результаты молекулярной теории достаточно существенно отличаются от существующих термодинамических представлений.

1) Нарушается постулат термодинамики о постоянстве свойств переходной области при изменении положения разделяющей поверхности. Молекулярная теория указывает на изменение свойств концентрационного профиля и величины поверхностного натяжения при изменении положения разделяющей поверхности.

2) В молекулярной теории отсутствует понятие поверхности натяжения, данное Гиббсом, при произвольных параметрах состояния системы. Ее нет при малых значениях радиусов капель для всех температур и для больших капель при низких температурах, также как и для плоской границы раздела. Поверхность натяжения существует при достаточно высоких температурах и относительно больших радиусах капель. Это согласуется с представлениями Кондо [20], который указал на то, что поверхность натяжения относится к таким ширинам переходного слоя, когда точная координата разделяющей поверхности не играет большой роли.

3) Установлены три характерных размера для радиуса сферических капель, отвечающие а) началу процесса формирования плотной фазы и появлению поверхностного натяжения капли, $\rho_0 \sim 10\lambda$, б) области применимости термодинамического описания поверхностного натяжения капли, когда при $\rho > \rho_t$, $\rho_t \sim 40\lambda$, можно полностью пренебречь дискретностью вещества и вкладами самопроизвольных флуктуаций, и в) области размеров больших капель, у которых значения поверхностного натяжения близки к объемному значению, $\rho_b \sim 10^2$–$10^3\lambda$; при $\rho > \rho_0$ можно пренебречь размерной зависимостью поверхностного натяжения.

4) Молекулярная теория приводит к существованию равновесных капель, которые отсутствуют в термодинамике из-за грубости описания свойств переходной области (в термодинамике недостаточно числа переменных, которые могут обеспечить минимум свободной энергии системы, кроме изменения внешнего давления в сосуществующих фазах), но при этом исключает уравнение состояния общей паро-жидкостной системы.

5) Молекулярная теория указывает на некорректность использования: а) уравнений термодинамики при радиусах $\rho < \rho_t$, б) любых вариантов квазитермодинамических построений, использующих понятия поверхности натяжения, (в) молекулярно-статистических теорий, использующих понятие о поверхности натяжения.

Эти выводы не зависят от использованного в расчетах условия $z = 6$ (за исключением значения ρ_0). Они относятся к принципиальным различиям между молекулярным и термодинамическими подходами. Термодинамическое описание паро-жидкостного равновесия с искривленными поверхностями является грубым приближением, причем при $\rho < \rho_t$ нарушаются основные постулаты применимости термодинамики. Термодинамика не отражает сложности состояния молекулярной системы на границе пар–жидкость.

Молекулярная теория предсказывает существование двух типов капель: метастабильных и равновесных. В метастабильных каплях строгая микроскопическая теория исключает нефизическое понятие скачка давления внутри переходной области на разделяющей поверхности. Скачок давления заменяется на постепенный переход от давления пара к давлению жидкости в капле.

Оба понятия о разных типах капель являются приближенными. Равновесная капля определена для асимптотически больших времен, которые могут превосходить характерные времена существования реальных локальных состояний в неравновесной системе. Допуская равновесие между паром и жидкостью для метастабильной капли предполагается такое же асимптотическое поведение на больших временах, что еще более сомнительно. Метастабильной капле не отвечает никакая фигуративная точка на фазовой диаграмме. Ее существование следует лишь из условия механического равновесия. Химическое равновесие для нее нарушается. Такое состояние не может существовать длительное время, так как не

выполняется условие минимума свободной энергии локальной подобласти. Уравнение Кельвина отражает лишь знак приращения давления в метастабильной паровой фазе относительно равновесного состояния пара. Этого недостаточно, чтобы использовать его для расчета термодинамических характеристик метастабильной системы, так как дополнительно нужно уравнение состояния. Знак приращения давления "работает" только для больших радиусов и не годится для малых радиусов, так как не описывает эффект предельного пересыщения.

Для строгого описания искривленных молекулярных систем (поверхностей), в частности, свойств метастабильных капель, необходимо использовать кинетические уравнения, отражающие динамику молекулярного перераспределения в неравновесных условиях. Это связано со сложной динамической картиной процессов переноса молекул в объеме пара и их перераспределения между каплями разного размера [64]. В локальных объемах системы возможно применение квазиравновесных упрощений, однако они могут работать только на ограниченном интервале времени, после которого необходимо рассматривать систему как единое целое и учитывать диффузионные процессы перераспределения молекул между разными локальными подсистемами. При этом главную роль начинают играть процессы транспорта на большие расстояния, которые многократно превышают не только размеры молекул, но и размеры капель разного диапазона. Такая динамика дополняется учетом процессов прямого слипания капель после столкновений [65, 66]. Хотя эти понятия давно известны в теории аэрозолей, но вне этой области науки в большинстве исследований, связанных с процессами нуклеации, продолжают преобладать термодинамические гипотезы, многократно упрощающие реальную картину. Молекулярная теория демонстрирует принципиальные ограничения термодинамического метода и устанавливает нижнюю границу размеров ее применимости для двухфазных систем.

Работа частично выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00035а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thomson W.T.* // Phil. Mag. 1971. V. 42. P. 448.
2. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
3. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
4. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. 376 с.
5. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
6. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
7. *Becker R., Doging W.* // Ann. Phys. 1935. V. 24. P. 719.
8. *Volmer M., Flood H.* // Z. phys. Chem. A. 1934. B. 170. S. 273.
9. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
10. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд. АН СССР, 1945.
11. *Buff F.P., Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 991.
12. *Buff F.P.* // Ibid. 1955. V. 23. P. 419.
13. *Hirth J.P., Pound G.M.* // Progr. Mater. Sci. 1963. V. 11. P. 1.
14. *Abraham F.F.* Homogeneous Nucleation Theory. The Pretransition Theory of Vapor Condensation. New York: Academic Press, 1974.
15. *Анисимов М.П.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 7. С. 664.
16. *Van der Waals J.D. Nerhandel, Konink.* Acad. Weten. Amsterdam (Sect. 1). 1983. V. 1. № 8. P. 56. (J. Stat. Phys., 1979. V. 20. P. 197.)
17. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. Ч. I. II. М.: ОНТИ, 1936.
18. *Tolman R.C.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 758.
19. *Hill T.L.* // Ibid. 1951. V. 19. P. 261.
20. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
21. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
22. *Кроксто́н К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.
23. *Iwamatsu M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. L173.
24. *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С 515.
25. *Moody M.P., Attard P.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 6705.
26. *He S., Attard P.* // Phys . Chem. Chem. Phys., 2005, V. 7. P. 2928.
27. *Oxtoby D.W. and Evans R.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 7521.
28. *Быков Т.В., Щекин А.К.* // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 6. С. 759.
29. *Быков Т.В., Щекин А.К.* // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 164.
30. *Bykov T.V., Zeng X.C.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 3705.
31. *Bykov T.V., Zeng X.C.* // Ibid. 1999. V. 111. P. 10602.
32. *Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R., et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 530.
33. *Жуховицкий Д.И.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 4. С. 480.
34. *Appert C., Pot V., Zaleski S.* // Fields Institute Communications. 1996. V. 6. P. 1.
35. *Ebihara K., Watanabe T.* // Eur. Phys. J. B 2000, V. 18. P. 319.

36. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 210 с.
37. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 231.
38. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процесов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990.
39. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
40. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 4. С. 797.
41. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. АН. Сер. химич. 2009. № 11. С. 2127.
42. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Там же. 2010. В печати.
43. *Товбин Ю.К.* // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 3.
44. *Prigogine I., Defay R.* // J. Chim. Phys. 1949. T. 46. C. 367.
45. *Defay R., Prigogine I.* Tension superficielle et adsorption. Liege. 1951.
46. *Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H.* Surface Tension and Adsorption. London: Longmans, Green and Co., 1966.
47. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
48. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987
49. *Tovbin Yu.K., Yeremich D.V.* // Colloid and Surface. A. 2002. V. 206. № 1–3. P. 363.
50. *Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 5713.
51. *Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 501.
52. *Тимошенко С.П., Гудьер Дж.* Теория упругости. М.: Наука, 1979. 560 с.
53. *Kondo S.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 662.
54. *Hill T.L.* // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 526.
55. *Фихтенгольц Г.М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: Физматгиз, 1963. Том. 3. С. 264.
56. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
57. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 231 с.
58. *Зимон А.Д.* Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 414 с.
59. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
60. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
61. *van Hove L.* // Physica. 1949. V. 15. P. 951.
62. *Lee T.D., Yang C.N.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 410.
63. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. Part 2. N. Y., Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
64. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. М.: Химия, 1959. 500 с.
65. *Лушников А.А., Сутугин А.Г.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 385.
66. *Lushnikov A.A.* // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. P. 011120.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1898–1912

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.76+547.533+547.559

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: КОНФОРМЕРЫ БИС(ТОЛУОЛ)ХРОМА(0)

© 2010 г. П. И. Демьянов, П. М. Полещук, И. П. Глориозов, А. Ю. Васильков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: pdem@org.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10.11.2009 г.

С использованием теории функционала плотности и MP2-теории, а также топологического и NBO-анализов изучено строение *транс-* и *цис*-конформеров бис(толуол)хрома(0) и внутримолекулярные взаимодействия в них. Впервые сделан вывод о том, что расположение двух атомов водорода каждой метильной группы между плоскостями фенильных колец в наиболее устойчивом *цис*-конформере бис(толуол)хрома(0) определяется в значительной степени стабилизирующими взаимодействиями метильных С–Н-связей и их атомов водорода с атомом металла и связями хром–углерод. На основании полученных данных сделан вывод о том, что контакты С–Н···Cr в изученных конформерах следует рассматривать как водородные связи, а не агостические взаимодействия. Показано, что, вопреки существующим представлениям квантовой теории атомов в молекулах о стабилизирующих водород-водородных взаимодействиях, между пáрами атомов водорода двух метильных групп в *цис*-конформерах бис(толуол)хрома(0) имеет место отталкивательное взаимодействие.

Согласно ЮПАК, между двумя атомами или группами атомов есть химическая связь в случае, если силы, действующие между ними таковы, что приводят к образованию агрегата достаточной устойчивости. При этом его можно рассматривать как независимую молекулярную частицу [1]. Различают металлические, ковалентные, ионные, координационные, водородные [2], агостические [3–5] и другие связи. Строение молекулярной системы может определяться, однако, не только этими достаточно прочными связями, но и более слабыми взаимодействиями, например, такими как дисперсионные [6]. Так, дисперсионные взаимодействия играют очень важную роль в димеризации как насыщенных, так и ненасыщенных углеводородов и в значительной степени определяют превращение линейных *н*-алканов в сложенные [7]. По мнению других авторов, углеводороды кристаллизуются за счет стабилизирующих межмолекулярных Н···Н-взаимодействий [8].

Положение об Н···Н-взаимодействии как новом типе стабилизирующего взаимодействия между двумя атомами водорода, имеющими одинаковый или сравнимый заряд, было выдвинуто недавно [9]. Этот тип взаимодействия получил название водород-водородного связывания и, по мнению сторонников такого типа взаимодействия, наблюдается между *орто*-атомами водорода в планарном бифениле [8–10], между атомами Н, расположенными в так называемых зали́вных областях ангулярных ароматических углеводородов [9–11], между атомами водорода фенильных групп в кристаллах тетрафенилборатов органоаммония [12], сквората тетрафенилфосфония [13], биантрона [13] и бис(бензофенон)азина [13], между метильными атомами Н в *трет*-бутилзамещенных циклобутадиене, тетраэдране и индацене [9], в метил- и *трет*-бутилциклогексанах [14], между метильным и метиленовым атомами водорода в кислоте Мелдрума [15].

Во всех этих случаях наличие стабилизирующих Н···Н-взаимодействий обосновывалось только наличием между каждой рассматриваемой парой атомов Н критических точек (3, –1), найденных в результате топологического анализа распределения электронной плотности ρ, экспериментально полученного или теоретически рассчитанного для соответствующих молекулярных систем. Такое обоснование построено на известном положении квантовой теории атомов в молекулах [16, 17] (КТАВМ), согласно которому, наличие между двумя атомами критической точки (КТ) ранга (3, –1) и соответствующей ей линии межатомного взаимодействия (ЛМАВ) в распределении ρ для молекулярной системы в стабильном состоянии является как необходимым, так и достаточным условием того, что эти два атома связаны друг с другом в обычном химическом смысле слова [16, 18, 19]. Для системы, находящейся в устойчивом состоянии, КТ ранга (3, –1) называется связевой критической точкой (СКТ), а ЛМАВ – связевым путем (СП).

Существование связывающих межмолекулярных Н···Н-взаимодействий в кристаллах 1-фенил-*о*-карборана [20], [2, 2]*п*-циклофана [21] и бис(бензол)хрома(0) [22] также было обосновано только существованием СКТ между определенными пáрами атомов Н. Энергии межмолекулярных Н···Н-контактов в кристаллах *о*-карборана,

[2, 2]*n*-циклофана и бис(бензол)хрома(0) оценивались с использованием корреляции, найденной для 83 X–H···O водородных связей (X=C, N, O) [23]. Такой подход вряд ли можно считать правомерным, так как закономерности для H···H-взаимодействий и водородных связей могут сильно различаться. Из найденных энергий авторы заключают, что почти вся энергия кристаллической решетки 1-фенил-*о*-карборана определяется межмолекулярными H···H-взаимодействиями [20] или что такие взаимодействия играют существенную роль в образовании кристаллической решетки [2, 2]*n*-циклофана [21] и бис(бензол)хрома(0) [22].

Следует отметить однако, что еще в 1992 г. [24] пришли к выводу, что критические точки (3, –1) и соответствующие им ЛМАВ между внутренними атомами H в углеводороде Кекуле, между атомами H в зали́вных областях хризена, фенантрена и бенз[a]антрацена соответствуют на самом деле несвязывающим отталкивательным взаимодействиям. Поэтому в общем случае, по мнению авторов [24], существование ЛМАВ не обязательно означает наличие связывания между ядрами и должно рассматриваться как указание на связывающее или несвязывающее, притягательное или отталкивательное взаимодействие.

В последние годы возможность существования стабилизирующих H···H-взаимодействий была подвергнута острой критике [25–29]. Более того, недавно впервые получены экспериментальные данные [30], согласно которым, короткое расстояние H···H (~2 Å) между атомами водорода, расположенными в так называемой зали́вной области фенантрена, соответствует отталкивательным взаимодействиям, что, по мнению авторов [30], противоречит представлению КТАВМ о сильно взаимодействующих H-атомах, но находится в соответствии с обычной картиной *отталкивательного* ван-дер-ваальсового взаимодействия. Поэтому предлагается [30] отказаться от использования термина "водород-водородное взаимодействие" в случаях, когда молекулы или их фрагменты близко подходят друг к другу и подвергаются обычным *отталкивательным* ван-дер-ваальсовым взаимодействиям. Негативное отношение к наличию СКТ и соответствующего ей СП высказывалось и ранее [31, 32]. Существование СКТ не является критерием связывания и по мнению Хофмана [33]. Все выводы, сделанные в [30], были, однако, подвергнуты резкой критике со стороны Бейдера [19], который еще раз изложил свое неизменное отношение к СП как однозначному индикатору существования связывающего взаимодействия между атомами, соединенными СП.

Таким образом, вопрос о том, правы ли сторонники или противники существования связывающих H···H-взаимодействий остается не до конца разрешенным. Требуются дополнительные исследования, чтобы выяснить, природу H···H-контактов. Для таких исследований удобными моделями могут служить конформеры бис(толуол)хрома(0), относящиеся к классу бисареновых комплексов переходных металлов [34–36] $(арен)_2M$. Эти комплексы за счет заторможенного вращения ароматических лигандов вокруг оси металл–лиганд могут существовать в виде разных конформеров. Если молекулы ароматических лигандов содержат заместители, то число конформеров может заметно возрасти. Причины, определяющие относительную устойчивость конформеров и преимущественную ориентацию заместителей в комплексах $(арен)_2M$, пока малоизучены. Так, анализ данных Кэмбриджского центра кристаллографических данных [37] показывает, что в метилзамещенных бисареновых комплексах два атома водорода каждой метильной группы находятся, во многих случаях, между плоскостями ароматических лигандов и ориентированы, таким образом, в сторону атома металла. Более того, в отсутствие особых стерических затруднений две метильные группы *трет*-бутильных или триметилсилильных заместителей также предпочитают быть между плоскостями ароматических (бензольных) лигандов.

Аналогичная ориентация заместителей подобного типа наблюдается и в металлоценах [38]. Можно было бы предположить, что эффекты кристаллической упаковки диктуют такую ориентацию атомов и групп заместителей в бис-аренах и металлоценах. Однако недавнее теоретическое исследование [39] показало, что отмеченные закономерности соблюдаются в газовой фазе даже для *цис*-конформеров бисареновых комплексов хрома в которых угол φ(C7c1c2C7') (Схема; c1 и c2 – центры фенильных колец 1 и 2) между метильными, *трет*-бутильными или другими алкильными заместителями в молекуле одного арена и такими же заместителями в молекуле другого арена равен 0°. Можно было бы предположить, что такая ориентация заместителей в *цис*-конформерах обязана стабилизирующим H···H-взаимодействиям.

Строение *транс*- и *цис*-конформеров **1a–1d** бис(толуол)хрома(0) (Схема) и внутримолекулярные взаимодействия в них изучены в настоящей работе с использованием теории функционала плотности [40–42] и теории возмущений Мёллера–Плессет второго порядка (MP2) [43]. Внутримолекулярные взаимодействия в конформерах изучались с использованием топологического анализа в рамках КТАВМ [16, 17] и метода натуральных связевых орбиталей [44, 45] (NBO), при этом особое внимание уделено взаимодействиям метильных групп в *цис*-конформерах.

Таблица 1. Относительные электронные (E_e^{rel}), исправленные на энергии нулевых колебаний (E_0^{rel}) энергии конформеров бис(толуол)хрома(0) и энергии диссоциации (E_{dis}) *транс*-бис(толуол)хрома(0), ккал/моль

№	Метод	E_e^{rel}				E_0^{rel}				E_{dis}(**1a**)
		1a	**1b**	**1c**	**1d**	**1a**	**1b**	**1c**	**1d**	
1	B97-1/PQZ//B97-1/PQZ	0.00	–0.02	3.14	3.59	0.00	0.30	2.61	3.20	142.3 (50.8)
2	MP2(FC)/PQZ//MP2(FC)/PQZ	0.00	0.32	4.26	5.35	0.00	0.84	4.32	6.63	207.0 (115.6)
3	RI-MP2(FC)/TZ//RI-MP2(FC)/TZ	0.00	0.22	4.38	5.22	0.00	0.74	4.44	6.49	218.9 (127.4)
4	MP2(FC)/QZ//RI-MP2(FC)/TZ	0.00	–0.01	4.32	4.98	0.00	0.51	4.37	6.25	202.6 (111.2)

Примечание. Диссоциация на две молекулы толуола и атом хрома в синглетном или септетном (в скобках) состоянии. Приведены результаты расчета методом 1 с учетом ЭНК (расчет B97-1/PQZ), методами 2–4 – с учетом ЭНК, рассчитанных методом RI-MP2/DZ. Для **1b** значения E_0^{rel} = 0.11 (PBEPBE/TZ [39]) и 0.30 ккал/моль (BPW91/TZVP [68]).

МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Расчеты в приближении гибридного обменно-корреляционного GGA функционала B97-1 [46] и в рамках MP2-теории осуществлялись по программе NWChem [47] с использованием базисного набора, составленного из 6–311++G(*d*, *p*) базиса Попла [48] для атомов C и H и полноэлектронного четырехэкспонентного базиса def2-QZVPP [49, 50] для атома Cr. Этот базис, лишенный *g*-функций, далее будет обозначаться как PQZ. Из def2-QZVPP базиса для Cr *g*-функции были удалены, потому что формат волновых функций, требуемых для анализа в рамках KTABM, не допускает их наличия. Отсутствие *g*-функций практически не влияет [49, 51] на энергии и другие свойства изучаемых молекулярных систем. Выбор функционала B97-1 обусловлен тем, что он наряду с другими функционалами и MP2-расчетами дает наилучшее описание энергий связывания для комплексов с переносом заряда, слабосвязанных комплексов и несвязывающих взаимодействий [52]. Все эти взаимодействия должны, по-видимому, существенно влиять на внутримолекулярные взаимодействия в конформерах бис(толуол)хрома(0) и, как следствие, на их строение и относительную устойчивость.

Взаимодействия метильных групп в бис(2,6-диметилфенил)купрат-анионе тоже лучше всего описываются функционалом B97-1 [53], который приводит к результатам, сравнимым с данными MP2-расчетов. Расчеты в приближении RI-MP2 [54–56] метода осуществлялись с использованием программного пакета ПРИРОДА-04 [57] и разработанных для него хартри-фоковских наборов базисных функций DZ (H {2, 1}/{6, 2}, C {3, 2, 1}/{10, 6, 2}, Cr {6, 4, 2, 1}/{19, 12, 7, 2}) и TZ (H {3, 2, 1}/{8, 3, 2}, C {4, 3, 2, 1}/{12, 8, 3, 2}, Cr {8, 6, 4, 2, 1}/{22, 14, 9, 3, 2}). При расчетах в приближениях RI-MP2 и MP2 остовные электроны не включались в корреляцию, т.е. использовались методы RI-MP2(FC) и MP2(FC). Для расчетов бензола и бис(бензол)хрома(0) использовались методы B97-1/PQZ и B3PW91/6-311G**. Следует отметить, что оптимизация изучаемых молекулярных систем проводилась с наложением ограничения соответствующей симметрии (см. ниже). Энергии молекулярных систем, рассчитанных методами B97-1/PQZ, MP2(FC)/PQZ (RI-MP2(FC)/TZ), исправлялись на энергии нулевых колебаний (ЭНК).

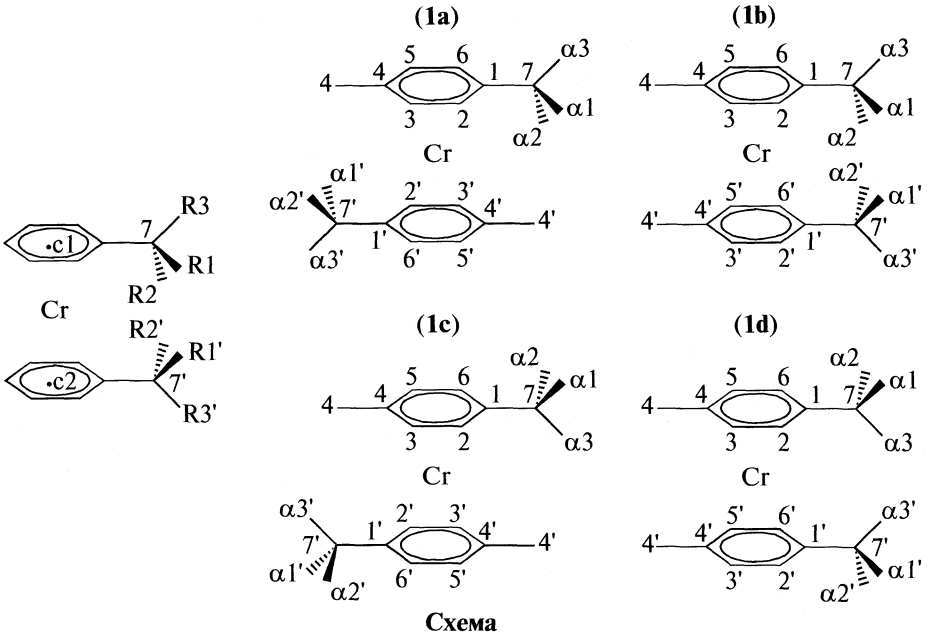
Файлы волновых функций, необходимые для топологического анализа [16, 17] распределения электронной плотности в изучаемых конформерах и других молекулярных системах, получались с использованием программного пакета GAMESS [58]. Вычисления молекулярных графов проводились с использованием программы AIM-2000 [59, 60]. Поиск критических точек, вычисление индексов делокализации δ(A, B) и интегрирование по атомным бассейнам проводились с использованием AIM-2000 [59, 60], AIMPAC [61] и PROAIMV [62–64]. Лапласиан атома, как показатель точности численного интегрирования по атомным бассейнам, для атомов H метильных групп не превышал 2.1×10^{-5} а. е. Энергии атомов в конформерах находились с учетом требования теоремы вириала. NBO-анализ [44, 45] осуществлялся с использованием программы NBO Version 3.1, включенной в программный пакет Gaussian 98 (Version 5.4) [65].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулярное строение конформеров бис(толуол)хрома(0)

Потенциал вращения бис(толуол)хрома(0) (**1**) в интервале от 0 до 180° был изучен ранее [39]. В настоящей работе изучаются только конформеры **1** с заслоненными бензольными кольцами, в кото-

рых двугранный угол между метильными группами равен 180° (*транс*-заслоненные конформеры) или 0° (*цис*-заслоненные конформеры). На поверхности потенциальной энергии (ППЭ) бис(толуол)хрома(0) были найдены стационарные точки, соответствующие *транс*- и *цис*-заслоненным конформерам



Схема

1a (C_{2h}-симметрии) и **1b** (C_{2v}-симметрии). В обоих конформерах атомы водорода метильных групп Hα1, Hα1', Hα2 и Hα2' расположены между плоскостями фенильных колец, или, другими словами, направлены в сторону атома хрома. На ППЭ были найдены также стационарные точки, соответствующие *транс*- и *цис*-заслоненным конформерам **1c** (C_{2h}-симметрии) и **1d** (C_{2v}-симметрии) с инвертированными метильными группами, т.е. метильными группами, в которых атомы Hα3 и Hα3' направлены в сторону атома хрома. Расчеты B97-1 показывают, что полная энергия E_e конформера **1b** на 0.02 ккал/моль меньше, чем *транс*-конформера **1a**. К аналогичному заключению приводят расчеты в приближении MP2(FC)/QZ//RI-MP2(FC)/TZ (табл. 1). Эти результаты неожиданны, так как в *цис*-заслоненном конформере **1b** должно быть максимальное отталкивание между метильными группами [66–68]. Расчеты BP86/6-31G** [69] и BPW91/TZVP [68], предсказывающие несколько более высокую энергию **1b** (0.09 и 0.30 ккал/моль соответственно) по сравнению с энергией **1a**, не противоречат предположению об отталкивательном взаимодействии метильных групп в *цис*-заслоненном конформере. Согласно анализу частот гармонических колебаний, рассчитанных с использованием методов B97-1/PQZ и RI-MP2/DZ, конформерам **1a** и **1b** соответствуют минимумы на ППЭ, тогда как **1c** и **1d** – седловые точки второго рода. Таким образом, на ППЭ всем изученным конформерам соответствуют стационарные точки. Следует отметить, что исправленные на ЭНК относительные энергии E_0^{rel} конформеров возрастают в ряду **1a** << **1b** ≪ **1c** < **1d**.

Возможность образования и строение конформеров **1c** и **1d** никогда не обсуждались в литературе. Нет экспериментальных данных и о строении нейтральных **1a** и **1b**. Методом рентгеноструктурного анализа изучались только некоторые соли бис(толуол)хрома(I). Строение **1a** и **1b**, оптимизированных с использованием метода B97-1, и тенденции в изменении геометрии комплекса при переходе от **1a** к **1b** (табл. 2) хорошо согласуются с недавними рентгеноструктурными данными по строению $[Cr(\eta^6\text{-}CH_3C_6H_5)_2]^+[pcmcp]^-$ (pcmcp = = пента(карбометокси)циклопентадиенил). В элементарной ячейке кристалла присутствуют две независимые структуры этого комплекса с углами φ между метильными группами равными 151° и 0° [69]. Полагается [70], что сильного различия в строении бис-ареновых комплексов Cr(0) и Cr(I) не должно быть, что и дает основание для сравнения строения нейтральных **1a** и **1b** со строением конформеров $[Cr(\eta^6\text{–}CH_3C_6H_5)_2]^+[pcmcp]^-$ (табл. 2).

С другой стороны, в кристалле при переходе от бис(бензол)титана(0) [71] к *цис*-бис(толуол)титану(0) [71, 72] наблюдается только небольшое увеличение расстояний Ti–C (не более 0.05 Å), тогда как длины C–C-связей в бензольных кольцах обоих комплексов остаются в пределах ошибки измерения почти неизменными, что свидетель-

Таблица 2. Расстояния (d(A–B), Å) между ядрами некоторых атомов в B97-1/PQZ (I), MP2(FC)/PQZ (II) и RI-MP2(FC)/TZ (III) оптимизированных **1**, а также в экспериментально измеренных конформерах $[Cr(\eta^6\text{-}CH_3C_6H_5)_2]^+[pcmcp]^-$[69] (IV)

A–B	**1a**				**1b**				**1c**			**1d**		
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	I	II	III
Cr–C1	2.176	2.109	2.100	2.168[a]	2.190	2.126	2.116	2.179[a]	2.192	2.123	2.116	2.223	2.156	2.146
Cr–C2	2.163	2.119	2.103	2.146[b]	2.166	2.122	2.106	2.145[b]	2.168	2.124	2.107	2.178	2.130	2.114
Cr–C3	2.163	2.122	2.106	2.147[c]	2.160	2.119	2.103	2.140[c]	2.160	2.119	2.105	2.155	2.114	2.100
Cr–C4	2.165	2.104	2.093	2.150[d]	2.159	2.107	2.093	2.136[d]	2.161	2.102	2.088	2.151	2.102	2.088
C1–C4′	3.264	3.083	3.072		3.338[e]	3.178[e]	3.167[e]		3.281	3.100	3.086	3.469[e]	3.306[e]	3.300[e]
C2–C5′	3.271	3.149	3.122		3.299[f]	3.185[f]	3.157[f]		3.273	3.154	3.128	3.352[f]	3.230[f]	3.205[f]
C3–C6′	3.271	3.149	3.122		3.241[g]	3.115[g]	3.088[g]		3.273	3.154	3.128	3.205[g]	3.078[g]	3.051[g]
C4–C1′	3.264	3.083	3.072		3.214[h]	3.048[h]	3.023[h]		3.281	3.099	3.086	3.148[h]	2.982[h]	2.954[h]
C7–C7′	6.763	6.637	6.598	6.625	3.517	3.356	3.326	3.400	6.816	6.728	6.686	3.811	3.686	3.661
Hα1–H4′	3.002	2.766	2.744		2.562[i]	2.393[i]	2.362[i]		2.444[k]	2.271[k]	2.252[k]	1.901[l]	1.801[l]	1.783[l]

[a] Среднее значение из Cr–C1 и Cr–C1′. [b] Среднее значение из Cr–C2, Cr–C6, Cr–C1′ и Cr–C6′. [c] Среднее значение из Cr–C3, Cr–C5, Cr–C3′ и Cr–C5′. [d] Среднее значение из Cr–C4 и Cr–C4′. [e] d(C1–C1′). [f] d(C2–C2′). [g] d(C3–C3′). [h] d(C4–C4′). [i] d(Hα1–Hα1′). [k] d(Hα3–H4′). [i] d(Hα3–Hα3′).

ствует о слабом влиянии введения метильной группы на строение бис(бензол)титана(0). Можно ожидать поэтому, что введение метильной группы в каждое кольцо бис(бензол)хрома(0) тоже не должно существенно менять его геометрию. Сравнение строения **1a** и **1b**, рассчитанного методом B97-1/PQZ, со строением бис(бензол)хрома(0) в газовой фазе [73] и в кристалле [22, 74, 75] выявляет тоже лишь небольшое (на ~0.02–0.04 Å) удлинение Cr–C-связей в **1a** и **1b** по сравнению с бис(бензол)хромом(0).

Приведенные данные показывают, таким образом, что расчеты в приближении B97-1/PQZ приводят к геометриям конформеров бис(толуол)хрома(0), близким к экспериментально определенным для родственных бис-ареновых комплексов хрома. С другой стороны, по сравнению с экспериментальными данными и B97-1/PQZ-расчетами методы MP2 и особенно RI-MP2 приводят к заметно более коротким расстояниям Cr–C как в **1a**, так и в **1b**. Аналогичная картина наблюдается и при сравнении данных для **1c** и **1d**. Из приведенных данных следует, что методы MP2 и RI-MP2 заметно переоценивают взаимодействие молекул толуола с хромом в рассматриваемых конформерах, и это требует более критического отношения к данным MP2 расчетов.

В соответствии с симметрией рассчитанных конформеров **1a**–**1d** атомы C2, C3, C5 и C6 их фенильных колец лежат в одной плоскости. То же самое справедливо и относительно атомов C2′, C3′, C5′ и C6′. По той же причине угол α между указанными плоскостями в **1a** и **1c** равен 0°, т.е. в молекулах этих конформеров фенильные кольца параллельны друг другу. Однако в **1b** и **1d** эти кольца образуют друг с другом значительный угол (табл. 3), в результате чего расстояния между *пара*-атомами углерода, d(C4–C4′) становятся заметно меньше, чем между *инсо*-атомами C, d(C1–C1′) (табл. 2).

Согласно данным B97-1/PQZ-расчетов, в **1a** и **1b**, судя по величине двухгранного угла θ(C6–C2–C3–C4) (табл. 3), атом C4 тоже лежит в плоскости C2–C3–C5–C6, а в **1c** и **1d** слегка отклоняется от этой плоскости в сторону атома хрома. В **1a** атом C1 (двугранный угол θ(C5–C3–C2–C1)) отклоняется в сторону атома хрома относительно этой плоскости, тогда как в **1b**–**1d** – в противоположную, причем это отклонение возрастает при переходе от *транс*-конформера **1c** к *цис*-конформеру **1b** и особенно заметно к **1d**. Судя по величинам двугранного угла θ(C5-C3–C2–C7), метильный атом углерода C7 отклоняется от плоскости C2–C3–C5–C6 наружу во всех конформерах, причем в *цис*-конформерах такое отклонение заметно больше и достигает максимального значения (5.4°) в **1d**.

Таким образом, переход от *транс*- к *цис*-конформерам сопровождается не только образованием значительного угла между фенильными кольцами молекул толуола, но и заметным выходом метильных групп из плоскостей этих колец. Эти преобразования могут рассматриваться как свидетельство того, что *цис*-конформеры **1b** и **1d** изменяют свою геометрию по сравнению с **1a** и **1c** так, чтобы обеспечить максимально возможные расстояния между ближайшими атомами водорода соприкасающихся метильных групп, сохранив

Таблица 3. Рассчитанные углы между фенильными кольцами (α, град) и некоторые двугранные углы (θ, град) в конформерах бис(толуол)хрома(0)

Угол	1a	1b	1c	1d	1a	1b	1c	1d	1a	1b	1c	1d
	B97-1/PQZ				MP2/PQZ				RI-MP2/TZ			
α	0.0	2.3	0.0	5.9	0.0	2.8	0.0	6.2	0.0	2.8	0.0	6.2
θ(C5–C3–C2–C1)	–0.3	0.2	0.1	1.0	–1.6	–1.0	–1.6	–0.1	–1.2	–0.6	–0.8	0.4
θ(C6–C2–C3–C4)	0.0	0.0	–0.2	–0.4	1.4	0.7	1.0	0.4	1.1	0.7	1.1	0.4
θ(C5–C3–C2–C7)	0.6	3.0	1.4	5.4	–2.4	1.4	0.0	5.1	–2.3	1.4	0.5	5.1

Примечание. Положительные (отрицательные) величины θ указывают на отклонение атома C1, C4 и C7 от плоскости C2–C3–C5–C6 наружу (внутрь) молекулы конформера.

при этом минимально возможный угол между фенильными кольцами, обеспечивающий наиболее сильное взаимодействие атома металла с обеими молекулами толуола. Такой компромисс достигается, когда в **1b** расстояния между Hα1 и Hα1' и Hα2 и Hα2' становятся сравнимыми с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов, v(H), (1.20 [76], 1.1 [77], 1.06 [78], 1.10 ± 0.2 [79], 0.82–1.34 [80] Å) двух атомов H или когда в **1d** величина d(Hα3–Hα3') (1.901, B97-1; 1.801, MP2; 1.783 Å, RI-MP2) намного меньше ее (табл. 2).

Особенностью строения всех конформеров бис(толуол)хрома(0) является то, что атомы водорода фенильных колец отклонены от плоскости атомов C2, C3, C5 и C6 в сторону атома хрома. В **1a** и **1b** угол отклонения атомов H от этой плоскости составляет ~2.2°. В **1c** величина этого угла (~2.0°) чуть меньше, а в **1d** атомы H2, H3 и H4 отклоняются в сторону металла на 1.3°, 2.1° и 1.6° соответственно. В MP2 и RI-MP2 оптимизированных конформерах отклонение атомов водорода в сторону металла достигает уже почти 4°.

Топологический анализ

Чтобы понять причины изменения строения при переходе от *транс-* к *цис*-конформерам, в рамках KTABM [16, 17] был проведен анализ распределения электронной плотности ρ и межатомных взаимодействий в изучаемых конформерах. Молекулярные графы [16], рассчитанные в приближении B97-1/PQZ для **1a**–**1c**, показаны на рис. 1. Видно, что во всех молекулярных графах отсутствуют циклические (3, +1) [16] критические точки (ЦКТ) фенильных колец и клеточные (3, +3) [16] критические точки (ККТ) внутри обеих гексагональных пирамид, образованных атомом хрома с каждым фенильным кольцом. Аналогичная картина наблюдается и в молекулярных графах, рассчитанных с использованием MP2/PQZ-волновых функций для этих конформеров.

Топологический анализ показывает, что исчезновение указанных выше ЦКТ и ККТ связано, во-первых, с тем, что атомный бассейн [16] атома хрома достигает почти фенильных колец, а атомные бассейны атомов углерода распространяются до центров бензольных колец (рис. 2). Электронные плотности в межъядерных пространствах Cr–C, формирующие связевые пути Cr–C, тоже увеличивают ρ внутри гексагональных пирамид. Все это приводит к увеличению ρ как внутри пирамид $Cr–C_6H_5$, так и в середине фенильных колец. В результате вдоль векторов, начинающихся у атома хрома и проходящих через центры плоскостей C2–C3–C5–C6 и C2'–C3'–C5'–C6' бис(толуол)хрома(0), величина ρ монотонно убывает (рис. 3), что исключает наличие ЦКТ и ККТ вдоль этих векторов. Точно такое же монотонное убывание электронной плотности на пути от хрома к центрам бензольных колец и далее вдоль оси шестого порядка обнаруживается для бис(бензол)хрома(0) симметрии D_{6h} (расчет как методом B97-1/PQZ, так и B3PW91/6-311G**) (рис. 4). Указанные выше причины отсутствия рассматриваемых ЦКТ и ККТ в молекулярных графах бис(толуол)хрома(0) и бис(бензол)хрома(0) существенно отличаются от предложенных ранее для бис(бензол)хрома(0) [22] и металлоценов [81].

В молекулярных графах **1c** и **1d**, полученных в приближении B97-1/PQZ, отсутствуют также критические точки (3, –1) и линии межатомного взаимодействия между атомом хрома и некоторыми атомами углерода фенильных колец (рис. 1). Топологический анализ, основанный на MP2/PQZ-вычислениях, обнаруживает отсутствие аналогичных характеристик в молекулярных графах не только **1c**, **1d**, но и **1a**. В молекулярных графах **1c** и **1d** нет и других критических точек, наличие которых диктуется структурами этих конформеров. Причины отсутствия некоторых критических точек и линий межатомного взаимодействия в молекулярных графах конформеров бис(толуол)хрома(0) в настоящей работе не обсуждаются; будут рассмотрены только особенности строения и структуры молекулярных графов *цис*-конформеров бис(толуол)хрома(0), относящиеся к взаимодействию метильных групп.

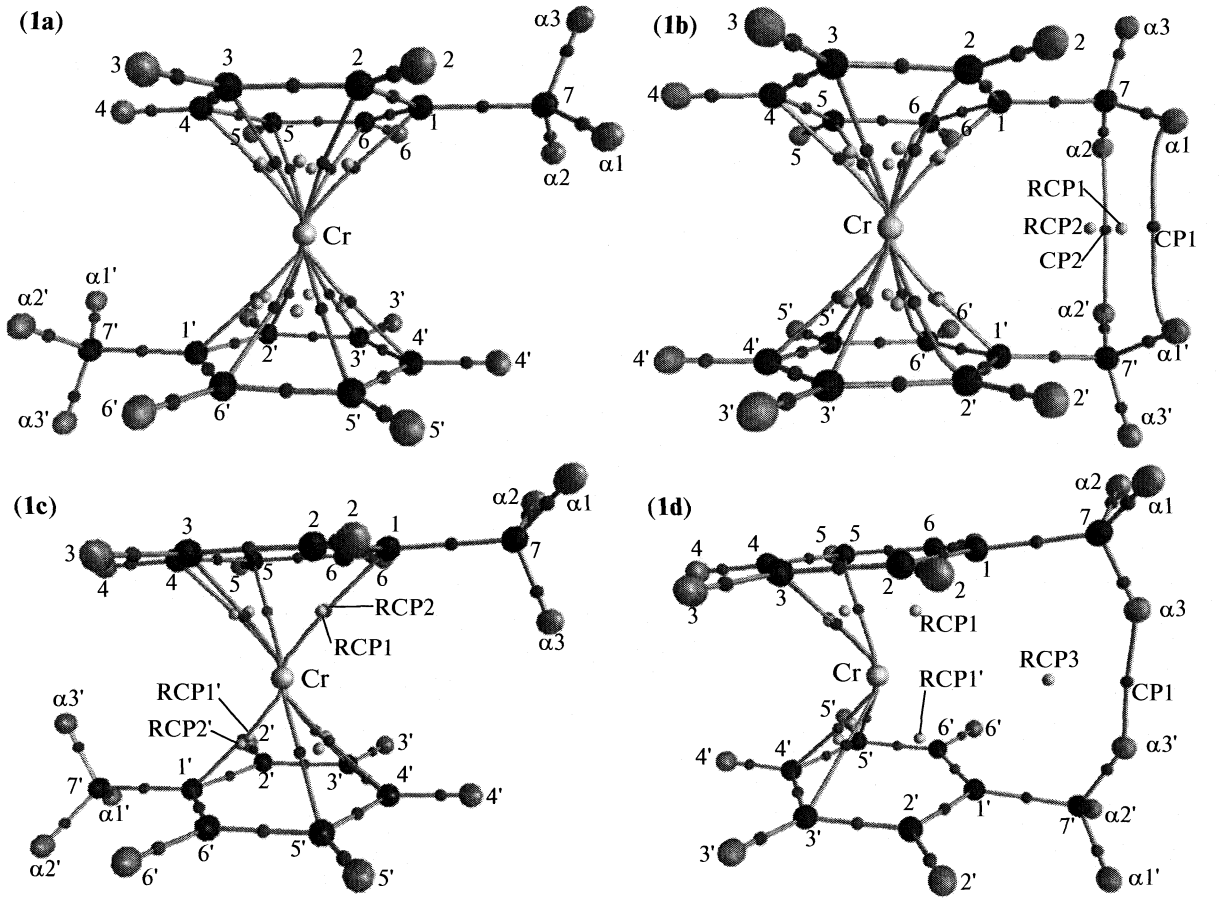


Рис. 1. Молекулярные графы **1a**, **1b**, **1c** и **1d**, рассчитанные методом B97-1/PQZ. Черные и серые сферы представляют атомы углерода и водорода, соответственно; небольшие черные и серые сферы представляют критические точки (3, –1) и циклические критические точки (3, +1) соответственно.

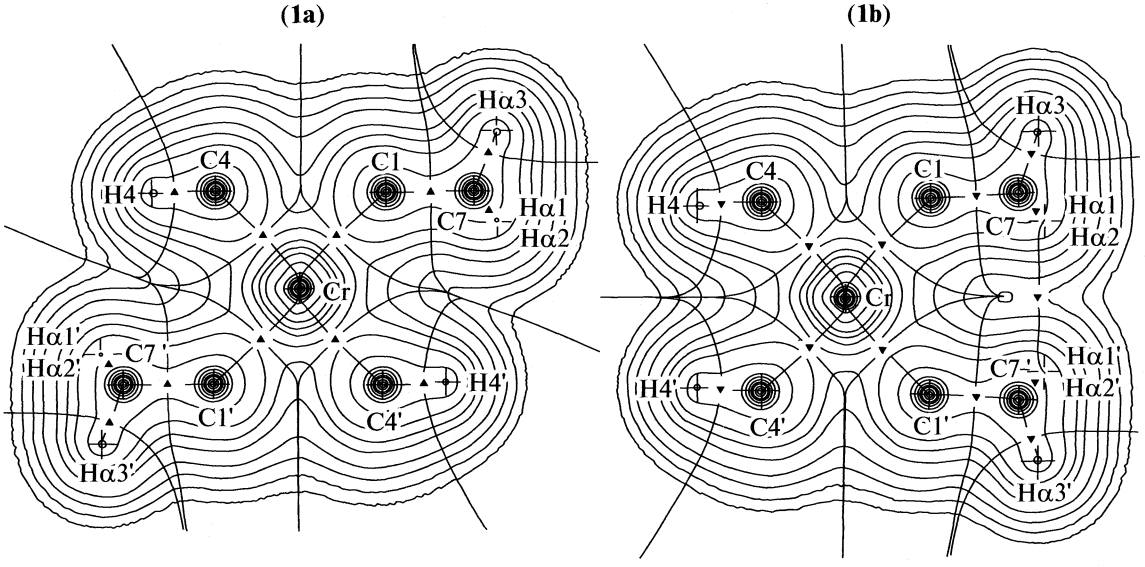


Рис. 2. Контурные карты электронной плотности для конформеров **1a** и **1b** в плоскости C1–C4–C1'–C4', рассчитанные методом B97-1/PQZ. На карты наложены межатомные связевые пути и кривые пересечения указанной плоскости с межатомными поверхностями. Внешний контур соответствует величине в 0.001 а.е., остальные контуры увеличиваются в порядке 2×10^n, 4×10^n, и 8×10^n, где n увеличивается с шагом в единицу, начиная с –3. Сплошные и разорванные в центре крестики означают атомы в плоскости и вне ее соответственно. Небольшие треугольники обозначают (3, –1) критические точки.

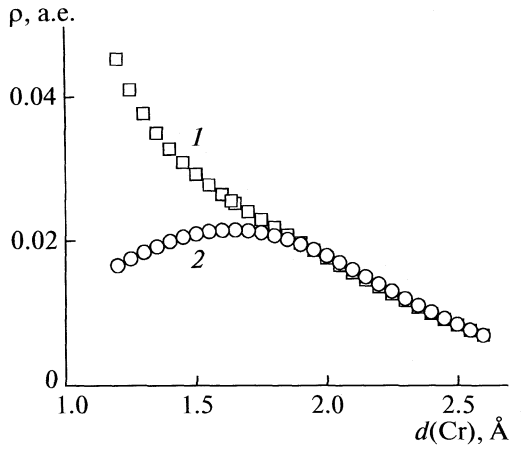


Рис. 3. Зависимости электронной плотности (ρ) в **1a** (расчет B97-1/PQZ) от расстояния d(Cr) вдоль вектора, направленного от Cr к центру C2–C3–C5–C6 плоскости, (*1*) и в изолированной молекуле толуола вдоль вектора, перпендикулярного фенильному кольцу в его ЦКТ (*2*). ЦКТ B97-1/PQZ рассчитанного толуола совпадает с центром C2–C3–C5–C6 плоскости в бис(толуол)хроме(0).

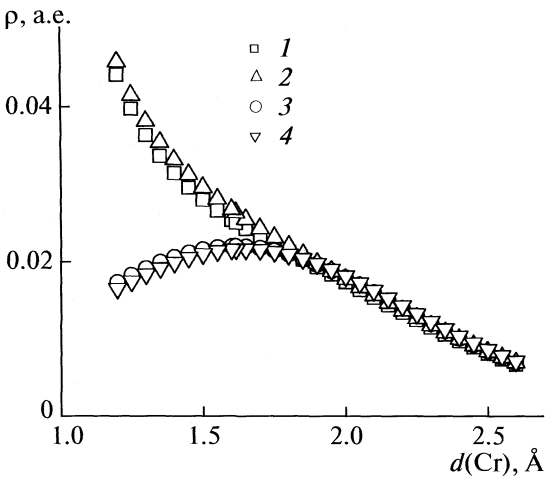


Рис. 4. Зависимости электронной плотности (ρ), в бис(бензол)хроме(0) от расстояния (d(Cr)) вдоль вектора, направленного от Cr к центру одного из бензольных колец (*1–2*) и изменение электронной плотности в изолированной молекуле бензола вдоль ее оси C_{6v} (*3, 4*); *1, 3* – расчет B3PW91/6-311G**, *2, 4* – и B97-1/PQZ. ЦКТ рассчитанных молекул бензола совпадают с центром бензольного кольца бис(бензол)хрома(0).

В молекулярных графах **1b**, рассчитанных методами B97-1/PQZ (рис. 1) и MP2/PQZ, между Hα1 и Hα1' и Hα2 и Hα2' имеются (3, –1) критические точки CP1 и CP2 и соответствующие линии межатомного взаимодействия ЛМАВ(Hα1, Hα1') и ЛМАВ(Hα2, Hα2'). В молекулярных графах **1d**, рассчитанных теми же методами, имеется (3, –1) критическая точка CP1 между Hα3 и Hα3' и соответствующая ей ЛМАВ(Hα3, Hα3') (рис. 1). Свойства критических точек и длины линий межатомного взаимодействия в **1b** и **1d** сравнимы с теми, которые были ранее найдены для H···H-контактов в бифениле и других углеводородах [9]. Как отмечалось выше, конформерам **1b** и **1d** отвечают стационарные точки на ППЭ. Поэтому, согласно КТАВМ [16, 18, 19], существование критических точек (3, –1) и линий межатомного взаимодействия между метильными атомами водорода в молекулярных графах **1b** и **1d** есть условие необходимое и достаточное для утверждения, что эти атомы H химически связаны друг с другом (нековалентное взаимодействие).

Следуя КТАВМ [16, 18, 19], критические точки (3, –1) между атомами Hα1 и Hα1' и между Hα2, и Hα2' в молекулярном графе **1b** и между Hα3 и Hα3' в молекулярном графе **1d** нужно было бы называть связевыми критическими точками, а соответствующие им ЛМАВ(Hα1, Hα1') и ЛМАВ(Hα2, Hα2') и ЛМАВ(Hα3, Hα3')-связевыми путями. Поэтому в соответствии с выше отмеченным положением КТАВМ следовало бы говорить о существовании водород-водородных (H···H) стабилизирующих взаимодействий [9, 10, 19] как между Hα1 и Hα1' (Hα1···Hα1'-взаимодействие) и Hα2 и Hα2' (Hα2···Hα2'-взаимодействие) в **1b**, так и между Hα3 и Hα3' (Hα3···Hα3'-взаимодействие) в **1d**. Согласно Матта с соавт. [9, 82], признаками наличия связывающих H···H-взаимодействий между сближенными атомами H является наличие СКТ, связевого пути и поверхности нулевого потока между атомными бассейнами двух атомов водорода. Для контактов Hα1···Hα1', Hα2···Hα2' и Hα3···Hα3' все эти формальные признаки присутствуют.

В соответствии с теоремой вириала для атома Ω [16, 82–84], изменение энергии этого атома, $\Delta E(\Omega)$, в молекуле в ее равновесном состоянии может быть выражено через изменение потенциальной энергии, $\Delta V(\Omega)$, этого атома: $\Delta E(\Omega) = (1/2)\Delta V(\Omega)$. В рамках КТАВМ [16, 82–84] полное изменение $\Delta V(\Omega)$ приравнивается к сумме изменений энергий притягательных взаимодействий электронов атома Ω со всеми ядрами молекулярной системы ($\Delta V_{ne}^{net}(\Omega)$), с одной стороны, и изменений энергии отталкивательных взаимодействий ($\Delta V_r(\Omega)$) электронов атома Ω со всеми остальными электронами ($\Delta V_{ee}(\Omega)$) и ядра атома Ω со всеми остальными ядрами ($\Delta V_{nn}(\Omega)$), с другой:

$$\Delta V(\Omega) = \Delta V_{ne}^{net}(\Omega) + \Delta V_{ee}(\Omega) + \Delta V_{nn}(\Omega). \quad (1)$$

В табл. 4 приведены основанные на расчетах B97-1 и MP2 данные КТАВМ по изменению свойств атомов Hα1, Hα2, Hα1' и Hα2' в **1b** и Hα3

Таблица 4. Данные KTABM по изменениям энергий (в ккал/моль) и некоторых других свойств атомов Hα1, Hα2, Hα1' и Hα2' в **1b** и Hα3 и Hα3' в **1d** по сравнению с аналогичными величинами в **1a** и **1c** соответственно

Переход	Δv(H)	ΔN(H)	ΔE(H)	ΔV_{ne}°(H)	ΔV_{ne}^{ex}(H)	ΔV_{ne}^{net}(H)	ΔV_{r}(H)	ΔV(H)
				B97-1/PQZ				
1a ⟶ **1b**	−0.68	0.0008 ± 0.0002	−0.36	−0.73	−374.29	−375.02	374.30	−0.72
1c ⟶ **1d**	−3.11	0.0023 ± 0.0001	−1.95	−3.12	−329.46	−332.58	328.68	−3.90
				MP2(FC)/PQZ				
1a ⟶ **1b**	−0.06	−0.0015	0.28	0.74	−189.71	−188.97	189.53	0.56
1c ⟶ **1d**	−3.60	0.0001	−2.76	−2.98	−311.95	−314.93	309.40	−5.53

Примечание. Значение $\Delta E(\text{H}) = \Delta V(\text{H})/2$, $\Delta V(\text{H}) = \Delta V_{ne}^{net}(\text{H}) + \Delta V_{r}(\text{H})$; Δv(H) и ΔN(H) – соответственно изменение объема и заселенность атома, а.е.

и Hα3' в **1d** по сравнению с их свойствами в **1a** и **1c** соответственно. Однако из этих данных нельзя сделать каких-либо определенных выводов о наличии или отсутствии стабилизирующих взаимодействий Hα1···Hα2, Hα1'···Hα2' в **1b** и Hα3···Hα3' в **1d**. Прежде всего, это связано с тем, что величина $\Delta E(\Omega)$ включает изменение энергии атома не только за счет его взаимодействия со всеми другими атомами молекулярной системы, но также изменение внутренней энергии $\Delta E^{int}(\Omega)$, которое можно представить [85] в виде суммы изменений энергии $\Delta V_{ne}^{\circ}(\Omega)$ взаимодействия его электронной плотности со своим собственным ядром, энергии $\Delta V_{ee}^{\circ}(\Omega)$ взаимодействия между собственными электронами Ω, т.е. между электронами в атомном бассейне атома Ω, и изменения кинетической энергии $\Delta T^{\circ}(\Omega)$ этих электронов:

$$\Delta E^{int}(\Omega) = \Delta V_{ne}^{\circ}(\Omega) + \Delta V_{ee}^{\circ}(\Omega) + \Delta T^{\circ}(\Omega). \quad (2)$$

Ясно, что при количественной оценке изменения энергии атома Ω за счет изменения его взаимодействия с другими атомами молекулярной системы величина $\Delta E^{int}(\Omega)$ должна быть исключена из $\Delta E(\Omega)$, так как энергия связывания (в химическом смысле этого слова) H с H или в общем случае Ω с Ω' определяется энергией взаимодействия ядер двух рассматриваемых атомов (H с H или Ω с Ω') между собой и с электронами, заключенными в их межъядерном пространстве, а также этих электронов между собой. Точно также энергия взаимодействия ядра и электронной плотности атома Ω с ядрами и электронами атомов $X \neq \Omega'$ не имеет прямого отношения к энергии Ω···Ω'-взаимодействия.

В общем случае изменение энергии атома Ω при переходе от молекулы, в которой контакт Ω···Ω' отсутствует, к молекуле, где он возникает, может определяться в наибольшей степени изменением энергии взаимодействия Ω с другими атомами X ($\Delta E^{X}(\Omega)$), а не с Ω'. Поэтому полное изменение энергии $\Delta E^{t}(\Omega) = (1/2)\Delta V(\Omega)$, найденное с использованием значения $\Delta V(\Omega)$, вычисленного по уравнению (1), не может применяться даже для суждения о том, снижается или повышается энергия атома Ω за счет именно возникшего Ω···Ω'-взаимодействия, т.е. суждения о том, является ли взаимодействие между двумя сближенными атомами Ω и Ω' стабилизирующим или дестабилизирующим. По-видимому, именно невычитание $\Delta E^{int}(\text{H})$ и $\Delta E^{X}(\text{H})$ из $\Delta E^{t}(\text{H})$ приводит к предсказанию увеличения энергии атома H ($\Delta E^{t}(\text{H}) > 0$) при образовании как слабых [83, 86–88], так и сильных [83] водородных связей и уменьшения энергии H ($\Delta E^{t}(\text{H}) < 0$) при H···H-взаимодействиях (см. табл. 4 и ссылки [8–10, 14]). Исключение $\Delta E^{int}(\Omega)$ из $\Delta E^{t}(\Omega)$ может заметно снизить предсказываемые энергии взаимодействия атомов гелия и неона, а также некоторых катионов с клеткой адамантана по сравнению с ранее вычисленными [84] с использованием (1).

NBO-анализ

NBO-анализ показывает наличие вторичных орбитальных взаимодействий атома Cr с атомами Hα1, Hα2, Hα3, Hα1', Hα2' и Hα3', а также между Cr и соответствующими C–H-связями, при этом донирование электронной плотности со связывающих σ-орбиталей связей C–H на нельюисовские неподеленные пары (LP*) атома хрома (σ(C–H) → LP*(Cr)) либо вообще отсутствует, либо энергии стабилизации E_{st} для донирований с LP- и LP*-орбиталей атома хрома на ридберговские орбитали (RY*) атомов водорода: LP(Cr) → RY*(H) и LP*(Cr) → RY*(H) намного превышают E_{st} для σ(C–H) → LP*(Cr)-донирований. Поэтому на основании критерия, предложенного в [51, 89] для разграничения агостических взаимодействий [3–5] и водородных связей в комплексах переходных металлов [90–93], взаимодействие

метильных C–H-связей с атомом Cr в бис(толуол)хроме(0) следует рассматривать как водородную связь C–H···Cr.

Такое взаимодействие возникает прежде всего вследствие того, что LP*(Cr) становятся частично заселенными благодаря донированию электронной плотности с молекул толуола, в результате чего энергии LP*(Cr) оказываются довольно близкими к энергиям RY*(H)-орбиталей. Общая энергия стабилизации донирований LP(Cr) → RY*(H) и LP*(Cr) → RY*(H) для (направленного к атому Cr) атома Hα1 в **1a** и **1b** составляет 3.4, а для Hα3 (тоже направленного к Cr) в **1c** и **1d** – 13.3 и 3.3 ккал/моль. Величина E_{st} для **1c** по непонятным причинам сильно завышена. Вторичные орбитальные взаимодействия существуют также между атомами H метильных групп и Cr–C-связями, при этом связывающие σ(Cr–C) и несвязывающие σ*(Cr–C) орбитали выступают в качестве доноров электронной плотности на RY*(H)-орбитали. Общая энергия стабилизации донирований σ(Cr–C) → RY*(H) и σ*(Cr–C) → RY*(H) для Hα1 в **1a** и **1b** составляет 5.4 и 3.7, тогда как для Hα3 в **1c** и **1d** – 2.6 и 4.5 ккал/моль соответственно.

В **1a** и **1b** полная энергия $E^t_{st}(\alpha1,\alpha2)$ стабилизирующих взаимодействий остова бис(толуол)хрома(0) с направленными к хрому атомами Hα1 и Hα2 (37.8 и 31.2 ккал/моль соответственно) в ~2 раза выше $E^t_{st}(\alpha3)$ для направленного в противоположную сторону атома Hα3 (17.8 и 14.6 ккал/моль соответственно). С другой стороны, в **1c** и **1d** величина $E^t_{st}(\alpha3)$ (26.9 и 30.8 ккал/моль, соответственно) несколько ниже $E^t_{st}(\alpha1,\alpha2)$ в **1a** и **1b**. Эти данные позволяют понять, почему энергии **1c** и **1d** на ~3 ккал/моль выше энергий **1a** и **1b** (табл. 1) и почему конформерам **1c** и **1d** соответствуют на ППЭ седловые точки. Несмотря на довольно сильное взаимодействие атома хрома с Hα1 и Hα2 в **1a** и **1b** и с Hα3 в **1c** и **1d**, СКТ между атомом Cr и атомами Hα, а также соответствующие им СП отсутствуют. Это связано с тем, что атомные бассейны атомов C1 и C7 распространяются далеко за пределы линий, соединяющих атом Cr с метильными атомами H (рис. 2). В результате этого значения ρ в областях потенциальных СКТ увеличиваются настолько, что минимумы ρ между Cr и атомами Hα исчезают, и СКТ не наблюдаются.

Таким образом, отсутствие СКТ и СП между Cr и атомами Hα связано не с отсутствием взаимодействия между этими атомами, а с особенностями распределения ρ в рассматриваемых конформерах и принципиальной неспособностью КТАВМ найти СКТ и СП между отмеченными атомами вследствие вклинивания между ними атомных бассейнов других атомов. Те же причины ответственны за отсутствие СКТ и СП, например, между атомами H в H_2O, геминальными и вицинальными атомами водорода в молекулярных графах метана, этана и других углеводородов, несмотря на то, что слабые взаимодействия между указанными атомами существуют [94]. Нет СКТ и СП между атомами кислорода в SO_2 и SO_3, несмотря на достаточно сильное нековалентное взаимодействие между этими атомами (δ(O, O) ≈ 0.3) [94]. По той же причине нет критической точки (3, –1) и связевого пути между атомами кислорода в нитрогруппе аниона $[C(NO_2)_3]^-$ [95] В то же время эти признаки КТАВМ присутствуют между атомами O разных нитрогрупп аниона, так как атомные бассейны соседних атомов не препятствуют существованию минимумов ρ между этими атомами [95].

Отмеченный внутренне присущий КТАВМ недостаток отчетливо проявляется и в ее неспособности найти СКТ и СП между атомом переходного металла и атомом H при α-атоме C в комплексах титана [96] и одном из конформеров комплекса $TpMe_2NbCl(MeC{\equiv}CPh)(i\text{–}Pr)$ [97]. Удивительно, что на основании отсутствия СКТ и СП между металлом и указанным атомом H авторы [96, 97] отвергают α-агостические взаимодействия в этих комплексах, несмотря на многие факты, свидетельствующие об их существовании.

Согласно NBO-анализу, в **1a**–**1d** атомы Hα1, Hα2 и Hα3 взаимодействуют еще и со связями C1–C2 и C1–C6, т.е. с ближайшими C–C-связями ароматического кольца. Заметный вклад в стабилизацию **1c** и **1d** вносят также донирования с σ(C1–C7) на σ*(C7–Hα3) и с σ(C1'–C7') на σ*(C7'–Hα3'). Таким образом, NBO-анализ показывает, что переход от **1a** к **1b** и от **1c** к **1d** сопровождается не только сближением соответствующих атомов H метильных групп, но и значительными изменениями взаимодействия этих атомов не только друг с другом, но и с другими атомами и связями. При отсутствии разложения изменений потенциальных энергий $\Delta V^{ex}_{ne}(H)$, $\Delta V_{ee}(H)$ и $\Delta V_{nn}(H)$ на вклады, относящиеся к каждому конкретному взаимодействию, или при отсутствии разложения полного изменения энергии $\Delta E(H) = \Delta E^{int}(H) + \Delta E^{ex}(H)$ на хотя бы изменение энергии внутренней стабилизации $\Delta E^{int}(H)$ и изменение энергии атома за счет его взаимодействия со всеми внешними атомами $\Delta E^{ex}(H)$ нельзя сделать никаких определенных выводов о том, насколько велико влияние H···H-взаимодействий в **1b** и **1d** на изменения этих энергий (табл. 4).

Следовательно, на основании данных табл. 4 нельзя заключить, являются ли H···H-контакты в **1b** и **1d** стабилизирующими или дестабилизирующими и каким взаимодействиям (стабилизирующим или дестабилизирующим) соответствуют критические точки ранга (3, –1) и соответствую-

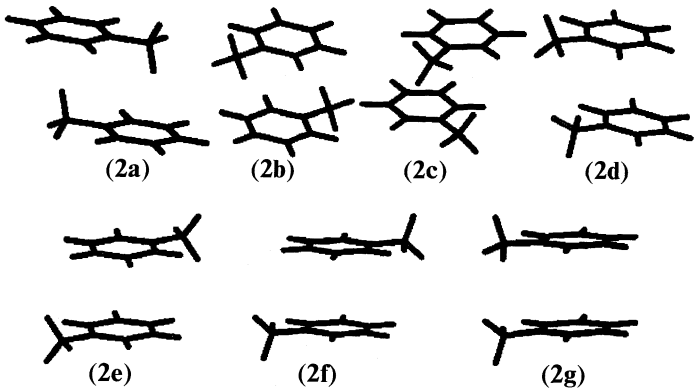


Рис. 5. Димеры толуола, рассчитанные в приближении RIMP2/TZ.

щие им линии межатомного взаимодействия между атомами Hα в молекулярных графах **1b** и **1d**. Уместно заметить, что NBO-анализ не обнаруживает никаких вторичных орбитальных взаимодействий между атомами водорода или C–H-связями метильных групп в **1b**.

Существенно бóльшие величины индексов делокализации, рассчитанные в приближении B97-1 для **1b** ($\delta(H\alpha1, H\alpha1') = \delta(H\alpha2, H\alpha2') = 0.011$) и **1d** ($\delta(H\alpha3, H\alpha3') = 0.038$) по сравнению с аналогичными индексами в **1a** и **1c** (1.8×10^{-5} и 1.7×10^{-4} соответственно) показывают, что, согласно KTABM, между этими пáрами атомов H возникают обобщенные электроны. В соответствии с последними представлениями о связевых путях как привилегированных обменных каналах [98], следует заключить, что линии межатомного взаимодействия между Hα1 и Hα1' и Hα2 и Hα2' в молекулярном графе для **1b** и Hα3 и Hα3' в молекулярном графе для **1d** (рис. 1) представляют собой связевые пути. Остается, однако, неясным, стабилизация ли за счет появления обменных взаимодействий [98] или же паули-отталкивание вносит бóльший вклад в полную энергию взаимодействия по типу закрытых оболочек между указанными парами атомов.

Сравнение взаимодействий в конформерах бис(толуол)хрома(0) и димерах толуола и метана

Сравнение величин E_0^{rel}, вычисленных для **1a**, **1b**, **1c** и **1d** (табл. 1) показывает, что *цис*-конформеры **1b** и **1d** глобально дестабилизированы относительно **1a** и **1c** соответственно. Однако сравнение этих энергий, как и топологический анализ, не позволяют однозначно ответить на вопрос, являются ли H···H-контакты в **1a** и **1c** локально дестабилизирующими или стабилизирующими. Рассмотрение энергий связывающих и отталкивательных взаимодействий в димерах толуола и метана может дать, по-видимому, ответ на этот вопрос. Важно заметить, что нет экспериментальных или теоретических доказательств [99–101] существования в газовой фазе димера толуола $(PhMe)_2$ с таким параллельным расположением молекул, как в конформере **1b** или **1d**. С использованием методов MP2/PQZ и RI-MP2/TZ не удалось найти такой димер и в настоящей работе. Так, методом RI-MP2/TZ на ППЭ были найдены только димеры **2a**–**2d** (рис. 5).

Модельная структура димера **2e**, в которой фенильные кольца располагаются точно друг над другом и на том же расстоянии между их плоскостями, что и между плоскостями колец в **2a**, была получена из структуры димера **2a** путем смещений колец в двух взаимно перпендикулярных направлениях без изменения геометрий молекул толуола. Таким же путем из **2d** была получена структура димера **2g**, в котором метильные группы ориентированы относительно друг друга так же, как и в *цис*-бис(толуол)хроме(0) **1b**. Структура димера **2f** была получена поворотом метильных групп в **2e** настолько, чтобы их ориентация относительно плоскостей соответствующих фенильных колец совпадала с таковой в **1a**. Энергия **2f** выше энергии **2e** на 0.05 ккал/моль, что может рассматриваться как свидетельство довольно свободного вращения метильных групп в димерах толуола. Димеры **2f** и **2g** слабее связаны (энергия связывания E_b^0 молекул толуола составляет –3.88 и –2.43 ккал/моль) по сравнению с димерами **2a** ($E_b^0 = -6.76$ ккал/моль) и **2d** ($E_b^0 = -5.96$ ккал/моль). Расстояния между противостоящими атомами углерода двух фенильных колец в **2f** и **2g** (3.361–3.381 и 3.397–3.450 Å соответственно) существенно больше, чем аналогичные расстояния в **1a** и **1b** (табл. 2).

С другой стороны, уменьшение расстояний R между молекулами толуола в его различных димерах по сравнению с оптимальными значениями R в таких димерах приводит к резким увеличениям энергий [100], связанных с возрастанием отталкивательных взаимодействий. Можно считать

поэтому, что в конформерах **1** взаимодействие между этими молекулами должно быть заведомо отталкивательным. Действительно, для димеров толуола **2h**–**2k** (на рис. 5 не показаны) в геометриях конформеров **1a**–**1d** соответственно величины E_b^0 уже положительны (4.91, 5.66, 5.65 и 7.95 ккал/моль соответственно) и подтверждают высказанное предположение. В димерах **2f** и **2g** фенильные кольца параллельны друг другу, и атомы углерода метильных групп находятся в плоскостях колец. Величина E_b^0 для **2g** с контактами Hα1···Hα2 и Hα1'···Hα2' на 1.45 ккал/моль выше, чем для **2f**, и это различие соответствует энергии отталкивания E_{rep} метильных групп в **2g**. С другой стороны, сравнение величин E_b^0 для **2i** и **2h** показывает, что E_{rep} между метильными группами в **2i** и, следовательно, в **1b** составляет ~0.8 ккал/моль. Приведенные оценки показывают, что увеличение расстояния между *unco*-атомами углерода (т.е. образование угла α между фенильными кольцами) и выход метильных групп из плоскостей колец может снизить энергию отталкивания между метильными атомами водорода в **1b** от 1.4 до 0.8, т.е. на 0.6 ккал/моль.

Характер и энергетику взаимодействия метильных групп в **1b** и **1d** можно попытаться выяснить еще и из анализа данных для димеров метана. Согласно MP2/6-31 ++ G**-расчетам [102], в заслоненном D_{2h}-димере метана (**3a**) (в котором пáры C–H-связей молекул метана ориентированы относительно друг друга примерно так же, как метильные C–H-связи в **1b**) равновесные C···C- и H···H-расстояния равны 3.942 и 3.122 Å соответственно, а энергия диссоциации $D_{e,CP}$ (исправленная на BSSE) этого димера оценивается в 0.2 ккал/моль, что практически совпадает с данными MP2/6-311+G(2*df*, 2*pd*)-расчетов [103]. В **1b**, оптимизированном в приближении B97-1/PQZ, величины *d*(C···C) и *d*(H···H) равны 3.517 и 2.562 Å соответственно. При таких расстояниях взаимодействие молекул метана в **3a** является уже отталкивательным с энергией отталкивания E_{rep} ~ ~ 0.8 ккал/моль (см. рис. 3 в работе Роули [103]). Эта величина полностью совпадает с полученной выше из данных по димерам толуола.

В заслоненном D_{3h}-димере метана (**3b**) по одной C–H-связи каждой молекулы CH_4 направлены друг к другу примерно так же, как по одной C–H-связи каждой метильной группы в **1d**. В **3b** равновесная величина *d*(H···H)/*d*(C···C) равна, согласно расчетам MP2/6-31++G** и MP2/6-311++G** [102], 2.667/4.849 и 2.692 Å, а величина $D_{e,CP}$ для этого димера составляет 0.06 и 0.07 ккал/моль соответственно. Наибольшая величина $D_{e,CP}$ для (0.11 ккал/моль) для **3b** была получена с использованием MP2/TZ(2*d*, 2*p*) [102] и MP2/6-311+G(2*df*, 2*pd*) [103]. В **1d**, рассчитанном методом B97-1/PQZ, получено *d*(H···H) = 1.901 Å. Согласно MP2/6-311G(2*d*, 2*p*)-расчетам, при таком расстоянии H···H энергия отталкивания двух молекул метана E_{rep} в **3b** достигает ~0.4 ккал/моль. Таким образом, анализ взаимодействий между метильными группами в *цис*-конформерах бис(толуол)хрома(0) и молекулами метана в его димерах позволяет сделать вывод о *суммарно отталкивательном взаимодействии между метильными атомами водорода в* **1b** и **1d**.

Хром взаимодействует с толуолом очень сильно (табл. 1), что приводит к сближению молекул толуола во всех конформерах **1** на расстояния, существенно меньшие, чем в димерах толуола, при этом в **1b** и **1d** расстояния между метильными атомами H становятся намного короче, чем между H-атомами в димерах метана **3a** и **3b** соответственно. Все это должно привести непременно к заметным отталкивательным взаимодействиям как между фенильными кольцами молекул толуола в **1a**–**1d** (см. выше), так и между метильными атомами H в **1b** и **1d**. Результатом отталкивательных взаимодействий между метильными атомами H в *цис*-конформерах **1b** и **1d** является не только возникновение значительного угла между плоскостями фенильных колец, но и отклонение метильных групп наружу от плоскостей колец в молекулах этих конформеров по сравнению с таковыми в молекулах *транс*-конформеров (табл. 3), где прямое взаимодействие между метильными группами отсутствует. Однако большое сродство хрома к толуолу способно уравновесить энергию отталкивательных взаимодействий как между метильными атомами H в **1b** и **1d**, так и между фенильными кольцами как в *цис*-, так и в *транс*-конформерах бис(толуол)хрома(0). Таким образом, силы H···H-отталкиваний в **1b** и **1d** полностью уравновешиваются "внешней силой", какой является сильное взаимодействие хром – толуол. Поэтому результирующие силы, действующие на каждый из атомов Hα1, Hα2, Hα1' и Hα2' в **1b** и на Hα3 и Hα3' в **1d,** равны нулю, и потому конформерам **1b** и **1d** соответствуют стационарные точки на ППЭ.

Из изложенного следует, что критические точки (3, –1) между метильными атомами водорода в молекулярных графах *цис*-конформеров **1b** и **1d** и соответствующие этим точкам линии межатомного взаимодействия отражают не притягательные H···H-взаимодействия, но как глобально, так и локально дестабилизирующие взаимодействия между пáрами атомов H и, следовательно, между метильными группами вообще. Этот вывод полностью согласуется с негативным отношением к возможности существования стабилизирующих H···H-взаимодействий [24–30], и с тем, что существование СКТ не является критерием связывания [30–33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием теории функционала плотности (функционал B97-1) и MP2-теории изучено строение *транс-* и *цис*-конформеров бис(толуол)хрома(0). Показано, что расположение двух атомов водорода каждой метильной группы между плоскостями фенильных колец в наиболее устойчивом *цис*-конформере бис(толуол)хрома(0) определяется в значительной степени стабилизирующими взаимодействиями метильных C–H-связей и их атомов водорода с атомом металла. Согласно данным NBO-анализа, контакты C–H···Cr следует рассматривать как водородные связи, а не агостические взаимодействия. С помощью метода NBO показано, что C–H-связи метильных групп взаимодействуют еще и с Cr–C-связями, что тоже может увеличивать отклонение этих C–H-связей в сторону металла.

Анализ полученных и литературных данных позволяет сделать вывод, что, вопреки существующим представлениям KTABM о стабилизирующих водород-водородных (H···H) взаимодействиях [8–15, 20–22], взаимодействия между пáрами атомов водорода двух метильных групп в *цис*-конформерах бис(толуол)хрома(0) в действительности являются как глобально, так и локально дестабилизирующими, т.е. отталкивательными. Таким образом, критические точки (3, -1) и соответствующие им линии межатомного взаимодействия между пáрами атомов водорода двух метильных групп *цис*-конформеров бис(толуол)хрома(0) соответствуют несвязывающим взаимодействиям. Выявлены другие недостатки KTABM и показано, что величина ΔE(H) ($\Delta E(\Omega)$), т.е. полное изменение энергии атома H (Ω), происходящее при возникновении его взаимодействия с другим атомом H (Ω'), не может рассматриваться как энергия стабилизации взаимодействия H···H (Ω···Ω'). Более того, ΔE(H) ($\Delta E(\Omega)$) не может применяться даже для качественных выводов о том, является ли взаимодействие между двумя сближенными атомами H (Ω и Ω') стабилизирующим или дестабилизирующим.

Авторы благодарны Межведомственному суперкомпьютерному центру Российской академии наук за проведение вычислений и В.А. Черткову (Химический факультет МГУ) за помощь в проведении расчетов с использованием программы Gaussian 98.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *IUPAC* // IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 2nd ed., 2006.
2. *Steiner T.* // Angew. Chem. 2002. B. 114. № 1. S. 50.
3. *Brookhart M., Green M.L.H.* // J. Organomet. Chem. 1983. V. 250. № 1. P. 395.
4. *Brookhart M., Green M.L.H., Wong L.L.* // Progr. Inorg. Chem. 1988. V. 36. P. 1.
5. *Brookhart M., Green M.L.H., Parkin G.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA 2007. V. 114. P. 6908.
6. *Kaplan I.G.* // Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
7. *Grimme S., Antony J., Schwabe T. et al.* // Org. Biomol. Chem. 2007. V. 5. № 5. P. 741.
8. *Hernández-Trujillo J., Matta C.F.* // Struct. Chem. 2007. V. 18. № 6. P. 849.
9. *Matta C.F., Hernández-Trujillo J., Tang T.-H. et al.* // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. № 9. P. 1940.
10. *Matta C.F.* // Hydrogen Bonding – New Insights / Ed. by S.J. Grabowski. Dordrecht: Springer, 2006. P. 337.
11. *Wolstenholme D.J., Matta C.F., Cameron T.S.* // J. Phys. Chem. A 2007. V. 111. № 36. P. 8803.
12. *Robertson K.N., Knop O., Cameron T.S.* // Can. J. Chem. 2003. V. 81. № 6. P. 727.
13. *Wolstenholme D.J., Cameron T.S.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 28. P. 8970.
14. *Cortés-Guzmán F., Hernández-Trujillo J., Cuevas G.* // Ibid. 2003. V. 107. № 44. P. 9253.
15. *Chopra D., Zhurov V.V., Zhurova E.A. et al.* // J. Org. Chem. 2009. V. 74. № 6. P. 2389.
16. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford (UK): Oxford University Press, 1990.
17. The Quantum Theory of Atoms in Molecules / Ed. by C.F. Matta, R.J. Boyd. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
18. *Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 37. P. 7314.
19. *Bader R.F.W.* // Ibid. 2009. V. 113. P. 10391.
20. *Глухов И.В., Лысенко К.А., Корлюков А.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 541.
21. *Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Antipin M.Y.* // Mendeleev Commun. 2005. V. 15. № 3. P. 90.
22. *Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Golovanov D.G. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. № 20. P. 6545.
23. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. № 3–4. P. 170.
24. *Cioslowski J., Mixon S.T.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. № 2. P. 443.
25. *Dunitz J.D., Gavezzotti A.* // Angew. Chem. 2005. B. 117. № 12. S. 1796.
26. *Poater J., Solà M., Bickelhaupt F.M.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 10. P. 2889.
27. *Poater J., Solà M., Bickelhaupt F.M.* // Ibid. 2006. V. 12. № 10. P. 2902.
28. *Frenking G., Esterhuysen C., Kovacs A.* // Ibid. 2006. V. 12. № 30. P. 7773.
29. *Poater J., Visser R., Solá M., Bickelhaupt F.M.* // J. Org. Chem. 2007. V. 72. № 4. P. 1134.
30. *Grimme S., Mück-Lichtenfeld C., Erker G. et al.* // Angew. Chem. 2009. B. 121. № 14. S. 2629.
31. *Haaland A., Shorokhov D.J., Tverdova N.V.* // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. № 18. P. 4416.
32. *Strenalyuk T., Haaland A.* // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. № 33. P. 10223.
33. *Alvarez S., Hoffmann R., Mealli C.* // Ibid. 2009. V. 15. № 34. P. 8358.

34. *Muetterties E.L., Bleeke J.R., Wucherer E.J. et al.* // Chem. Rev. 1982. V. 82. № 5. 499.
35. *Davis R., Kane-Maguire L.A.P.* // Comprehensive Organometallic Chemistry II / Ed. by E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson. Oxford (UK): Pergamon, 1995. V. 5. P. 477.
36. *Crabtree R.H.* // The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. 4th ed. Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, 2005.
37. *Allen F.H.* // Acta Cryst. B 2002. V. 58. Part 3. № 1. P. 380.
38. *Togni A., Halterman R.L.* // Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications, New York: Wiley-Vch, 1998. V. 1 and 2. P. 790.
39. *Глориозов И.П., Васильков А.Ю., Устынюк Ю.А.* // Журн. физ. химии 2006. Т. 80. № 3. С. 476.
40. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. № 3. P. 864.
41. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. № 4. P. A1133.
42. *Parr R.G., Yang W.* // Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford: Oxford University Press, 1989.
43. *Møller C., Plesset M.S.* // Phys. Rev. 1934. V. 46. № 7. P. 618.
44. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. № 6. P. 899.
45. *Weinhold F., Landis C.R.* // Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
46. *Hamprecht F.A., Cohen A.J., Tozer D.J. et al.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 15. P. 6264.
47. *Apra E., Windus T.L., Straatsma T.P., Bylaska E.J., de Jong W., Hirata S., Valiev M., Hackler M.T., Pollack L., Kowalski K., Harrison R.J., Dupuis M., Smith D.M.A., Nieplocha J., Tipparaju V., Krishnan M., Auer A.A., Brown E., Cisneros G., Fann G.I., Fruchtl H., Garza J., Hirao K., Kendall R., Nichols J.A., Tsemekhman K., Wolinski K., Anchell J., Bernholdt D., Borowski P., Clark T., Clerc D., Dachsel H., Deegan M., Dyall K., Elwood D., Glendening E., Gutowski M., Hess A., Jaffe J., Johnson B., Ju J., Kobayashi R., Kutteh R., Lin Z., Littlefield R., Long X., Meng B., Nakajima T., Niu S., Rosing M., Sandrone G., Stave M., Taylor H., Thomas G., van Lenthe J., Wong A., Zhang Z.* // NWChem, Version 4.7, Richland (Washington): Pacific Northwest National Laboratory, 2005.
48. *Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R. et al.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 650.
49. *Weigend F., Furche F., Ahlrichs R.* // Ibid. 2003. V. 119. № 24. P. 12753.
50. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
51. *Dem'yanov P.I., Gschwind R.M.* // Organometallics 2006. V. 25. № 24. P. 5709.
52. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. A 2005. V. 109. № 25. P. 5656.
53. *Polestchuk P.M., Dem'yanov P.I., Gschwind R. et al.* // XVII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry. Sofia. September 1–6, 2007. P. 66.
54. *Feyereisen M., Fitzgerald G., Komornicki A.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 208. № 5–6. P. 359.
55. *Vahtras O., Almlöf J., Feyereisen M.W.* // Ibid. 1993. V. 213. № 5–6. P. 514.
56. *Bernholdt D.E., Harrison R.J.* // Ibid. 1996. V. 250. № 5–6. P. 477.
57. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
58. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. Vl. 14. № 11. P. 1347.
59. *Biegler-König F., Schönbohm J., Bayles D.* // Ibid. 2001. V. 22. № 5. P. 545.
60. *Biegler-König F., Schönbohm J.* // Ibid. 2002. V. 23. № 15. P. 1489.
61. *Biegler-König F.W., Bader R.F.W., Tang T.-H.* // Ibid. 1982. V. 3. № 3. P. 317.
62. *Gatti C., Cargnoni F., Bertini L.* // Ibid. 2003. V. 24. № 4. P. 422.
63. *Gatti C., Bertini L.* // Acta Crystallogr. Sect. A: Foundations of Crystallography 2004. V. A60. № 5. P. 438.
64. *Gatti C., Lasi D.* // Faraday Disc. 2007. V. 135. P. 55.
65. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., 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., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* // Gaussian 98W, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
66. *Ketkov S.Y., Fukin G.K., Zakharov L.N. et al.* // J. Organomet. Chem 2002. V. 649. № 1. P. 100.
67. *Calucci L., Cloke F.G.N., Englert U. et al.* // Dalton Trans. 2006. № 35. P. 4228.
68. *Ketkov S.Y., Selzle H.L., Cloke F.G.N.* // Angew. Chem. 2007. B. 119. № 37. S. 7202.
69. *Calucci L., Englert U., Grigiotti E. et al.* // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. № 5. P. 829.
70. *Perrier A., Gourier D., Joubert L. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 7. P. 1337.
71. *Красочка О.Н., Шестаков А.Ф., Таирова Г.Г. и др.* // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 11. С. 1459.
72. *Tairova G.G., Krasochka O.N., Ponomaryov V.I. et al.* // Transition Met. Chem. 1982. V. 7. № 3. P. 189.
73. *Haaland A.* // Acta Chem. Scand. 1965. V. 19. № 1. P. 41.
74. *Jellinek F.* // J. Organomet. Chem. 1963. V. 1. № 1. P. 43.
75. *Keulen E., Jellinek F.* // Ibid. 1966. V. 5. № 5. P. 490.
76. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
77. *Rowland R.S., Taylor R.* // Ibid. 1996. V. 100. № 18. P. 7384.

78. *Yang Z.-Z., Davidson E.R.* // Int. J. Quant. Chem. 1997. V. 62. № 1. P. 47.
79. *Lakshmi B., Samuelson A.G., Jose K.V.J. et al.* // New J. Chem. 2005. V. 29. № 2. P. 371.
80. *Klein R.A.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 425. № 1–3. P. 128.
81. *Lyssenko K.A., Golovanov D.G., Antipin M.Y.* // Mendeleev Commun. 2003. V. 13. № 5. P. 209.
82. *Matta C.F., Boyd R.J.* // The Quantum Theory of Atoms in Molecules / Ed. by C.F. Matta, R.J. Boyd. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. P. 1.
83. *Carroll M.T., Bader R.F.W.* // Mol. Phys. 1988. V. 65. № 3. P. 695.
84. *Bader R.F.W., Fang D.-C.* // J. Chem. Theor. Comput. 2005. V. 1. № 3. P. 403.
85. *Keith T.A.* // AIMAll. Version 09.02.01, 18.02.2009. Available: http://aim.tkgristmill.com.
86. *Bader R.F.W., Carroll M.T., Cheeseman J.R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 26. P. 7968.
87. *Popelier P.L.A.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 10. P. 1873.
88. *Gatti C., May E., Destro R. et al.* // Ibid. 2002. V. 106. № 11. P. 2707.
89. *Thakur T.S., Desiraju G.R.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 2007. V. 810. № 1–3. P. 143.
90. *Martin A.* // J. Chem. Educ. 1999. V. 76. № 4. P. 578.
91. *Epstein L.M., Shubina E.S.* // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 231. № 1–2. P. 165.
92. *Brammer L.* // Dalton Trans. 2003. № 16. P. 3145.
93. *Zhang Y., Lewis J.C., Bergman R.G. et al.* // Organometallics 2006. V. 25. № 14. P. 3515.
94. *Fradera X., Austen M.A., Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. A 1999. V. 103. № 2. P. 304.
95. *Luanã V., Costales A., Mori-Sánchez P. et al.* // J. Phys. Chem. B 2003. V. 107. № 21. P. 4912.
96. *Vidal I., Melchor S., Alkorta I. et al.* // Organometallics. 2006. V. 25. № 23. P. 5638.
97. *Pantazis D.A., McGrady J.E., Besora M. et al.* // Ibid. 2008. V. 27. № 6. P. 1128.
98. *Pendás A.M., Francisco E., Blanco M.A. et al.* // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. № 33. P. 9362.
99. *Schauer V., Bernstein E.R.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 8. P. 3722.
100. *Tsuzuki S., Honda K., Uchimaru T. et al.* // Ibid. 2005. V. 122. № 14. P. 144323.
101. *Rogers D.M., Hirst J.D., Lee E.P.F. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 427. № 4–6. P. 410.
102. *Novoa J.J., Whangbo M.-H., Williams J.M.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 7. P. 4835.
103. *Rowley R.L., Pakkanen T.* // Ibid. 1999. V. 110. № 7. P. 3368.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1913–1919

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193+539.194+539.27:547.4

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ФОРМИЛФОСФИНА И АЦЕТИЛДИМЕТИЛФОСФИНА

© 2010 г. Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, Н. Ф. Степанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: lskhaikin@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.03.2010 г.

Методом MP2(full) в базисах от 6-31G(*d*, *p*) до 6-311G(3*df*, 2*p*) рассчитаны равновесная геометрия, а также энергетические и структурные изменения, сопровождающие инверсионное движение в фосфорном фрагменте и внутреннее вращение ацильной группы для молекул H_2PCHO и Me_2PCMeO. Структура молекулы Me_2PCMeO определена электронографическим методом в рамках динамической модели внутреннего вращения ацильной группы. При этом использована квантово-химическая потенциальная функция торсионного движения. Ацилфосфины имеют равновесные конформации амидного типа, причем карбонильная группа в них повернута на ~100° от своей ориентации в *анти*-форме $C{=}O/PX_2$, где X = H, Me (симметрия C_1). Установлено, что от амидов с плоским молекулярным остовом (симметрия C_s) равновесные структуры ацилфосфинов отличает значительная пирамидальность фосфорного фрагмента. Сделан вывод, что найденные в электронографическом эксперименте геометрические r_{h1}-параметры молекулы Me_2PCMeO хорошо согласуются с квантово-химическими оценками для равновесной конфигурации.

Интерес к исследованию строения простейших ацилфосфинов вызван, прежде всего, тем, что химические свойства этих соединений значительно отличаются от свойств их азотных аналогов – амидов, в которых обычно предполагают [1–3] сильное взаимодействие неподеленной пары электронов атома N с карбонильной группой. Хотя ацилфосфины, подобно амидам, обладают заметными ацилирующими свойствами и находят соответствующее применение, неподеленная пара электронов атома P в ацилфосфинах сохраняет химическую активность, так что ее взаимодействие с карбонильной группой во фрагменте >P–C(O)–, аналогичном пептидному, вряд ли велико [1]. Вместе с тем, как показано Мислоу [2] и Костяновским [3] при использовании данных ЯМР, барьер пирамидальной инверсии атома фосфора в ацилфосфинах (15–27 ккал/моль) значительно ниже, чем в алкилфосфинах (~36 ккал/моль [2]). Это предложено объяснять частичной стабилизацией плоского переходного состояния инверсии атома P вследствие увеличения рассматриваемого взаимодействия [2, 3].

Ранее с участием авторов строение свободной молекулы Me_2PCMeO изучалось экспериментально методом газовой электронографии (ГЭ) [4, 5], методом Хартри–Фока были выполнены расчеты структуры и внутреннего вращения для молекул H_2PCHO и Me_2PCMeO [6], получены колебательные спектры четырех изотопомеров Me_2PCMeO ($-d_0$, $-d_3$, $-d_6$ и $-d_9$) в жидком и твердом состояниях [7–9]. Однако однозначного решения структурной и спектральной задач, согласия между экспериментальными и квантовохимическими данными в этих работах достичь не удалось.

С тех пор значительно возросли возможности квантово-химических расчетов, и получила большое развитие методика структурного анализа эксперимента ГЭ. Новая методика анализа предполагает широкое использование результатов расчетов современного уровня, а также учет ангармонических и нелинейных кинематических вкладов в экспериментальные межъядерные расстояния и средние амплитуды [10–13]. Благодаря новым возможностям, для простейших ацилфосфинов нами получены надежные данные о равновесной структуре и внутримолекулярных движениях, что должно способствовать углублению представлений об электронных взаимодействиях в рассматриваемых структурах.

Теоретическое изучение стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии молекул H_2PCHO и Me_2PCMeO выполнено с учетом электронной корреляции методом MP2(full) при использовании базисных наборов вплоть до 6-311G(3*df*, 2*p*). Квантово-химические расчеты проведены по программе Gaussian G03 [14]. Желательность включения в базис *f*-функций при расчетах подобных сопряженных систем в последнее время неоднократно обсуждалась в литературе [15–19]. В ходе исследования выполнена интерпретация колебательных спектров изотопомеров Me_2PCMeO

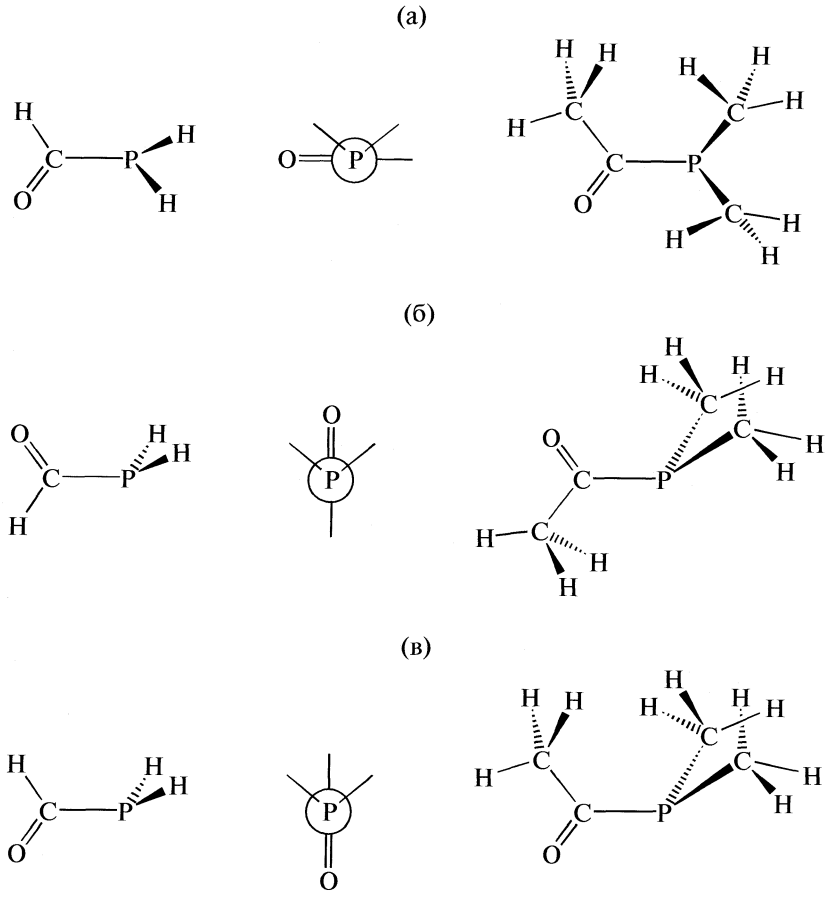


Рис. 1. Равновесные конформации (а) и переходные состояния внутреннего вращения с *син-* (б) и *анти-* (в) расположением связи C=O относительно фрагментов PH_2 или PMe_2 для молекул H_2PCHO и Me_2PCMeO.

[8, 9] на основе масштабирования гармонических силовых полей в различных приближениях квантовохимического расчета в соответствии с методикой Пулаи [20–22]. Полученные гармоническое и ангармоническое силовые поля использованы при анализе эксперимента ГЭ для Me_2PCMeO.

Квантовохимические расчеты равновесной геометрии простейших ацилфосфинов

Ацилфосфины H_2PCHO и Me_2PCMeO имеют равновесные конформации амидного типа, причем карбонильная группа в них повернута на ~100° от своей ориентации в *анти*-форме $C{=}O/PX_2$, где X = H, Me (симметрия C_1, рис. 1). От амидов с плоским молекулярным остовом (симметрия C_s) [16–19] равновесные структуры ацилфосфинов отличает значительная пирамидальность фосфорного фрагмента. Проведенные методом MP2 расчеты показали почти полную инвариантность по отношению к выбору базиса величины угла β_P между связью PC_{Ac} и ее проекцией на плоскость HPH или $C_{Me}PC_{Me}$ (отклонения в интервале 0.5–1.5°, табл. 1).

Еще одно отличие от амидов с короткой пептидной связью NC_{Ac} состоит в том, что длина связей PC_{Ac} в равновесных формах обоих ацилфосфинов превышает длину связей PC_{Me} в Me_2PCMeO на 0.005–0.03 Å (табл. 1). Этот результат подобен экспериментально наблюдаемому удлинению связи CCl (образованной с участием атома другого элемента III периода) в молекулах Me_2NCClO (1.793(4) Å [18]) и MeCClO (1.798(2) Å [23]) по сравнению с метилхлоридом (1.776(2) Å [24, 25]). Следует учесть, что в молекуле $CH_2{=}CHCl$ длина связи CCl (1.730(4) Å [26]) значительно меньше, чем в метилхлориде, и из-за полярности связи C=O в карбохлоридах следовало бы ожидать еще большего ее укорочения. При появлении метильных заместителей связи с участием ацильного углерода PC_{Ac} и C=O в молекуле Me_2PCMeO одновременно удлиняются на ~0.01 Å.

Таблица 1. Равновесная геометрия молекул H_2PCHO и Me_2PCMeO согласно расчетам MP2(full) в разных базисах (длина связей в Å, углы в град.)

Параметр	H_2PCHO		Me_2PCMeO		
	6-311G(*d*,*p*)	6-311G(3*df*,2*p*)	6-31G(*d*,*p*)	6-311G(*d*,*p*)	6-311G(3*df*,2*p*)
PC_{Ac}	1.859	1.844	1.862	1.865	1.851
PH(t), PC_{Me}(t)	1.409	1.407	1.852	1.849	1.839
PH(c), PC_{Me}(c)	1.406	1.404	1.841	1.837	1.826
C=O	1.212	1.207	1.229	1.219	1.215
$C_{Ac}H'$, $C_{Ac}C'_{Me}$	1.112	1.106	1.512	1.516	1.507
$C_{Ac}PH$(t), $C_{Ac}PC_{Me}$(t)	95.1	95.5	99.8	98.7	99.1
$C_{Ac}PH$(c), $C_{Ac}PC_{Me}$(c)	95.6	95.9	98.0	97.7	97.9
HPH, $C_{Me}PC_{Me}$	96.7	96.2	101.5	100.8	101.1
β_P	81.9	81.4	75.8	77.1	76.5
$PC_{Ac}O$	124.1	123.8	120.8	121.0	120.8
$PC_{Ac}H'$, $PC_{Ac}C'_{Me}$	114.6	115.0	117.6	117.1	117.2
$H'C_{Ac}O$, $C'_{Me}C_{AcO}$	121.2	121.0	121.6	121.9	121.9

Обозначения: (c) – *цис*- и (t) – *транс*-расположение связи PH или PC_{Me} по отношению к связи C=O. Штрихом отмечены формильный атом H или метильный атом C в ацильном (Ac) фрагменте; β_P – угол между связью PC_{Ac} и ее проекцией на плоскость HPH или $C_{Me}PC_{Me}$.

Таблица 2. Влияние базисного набора и учета электронной корреляции на оценку высоты барьеров инверсии атома фосфора (TS_{inv}–ES) и внутреннего вращения вокруг связи PC_{Ac} ($TS_{син}$–ES и $TS_{анти}$–ES) в простейших ацилфосфинах H_2PCHO и Me_2PCMeO (ккал/моль)

Метод	TS_{inv}–ES		$TS_{син}$–ES		$TS_{анти}$–ES	
	ΔE	ΔZPE	ΔE	ΔZPE	ΔE	ΔZPE
			H_2PCHO			
RHF/6-311G(*d*,*p*)	27.90	–0.70	4.12	–0.23	2.56	–0.26
MP2(full)/6-311G(*d*,*p*)	24.49	–0.66	3.94	–0.25	2.73	–0.30
MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*)	21.60	–	4.67	–	2.92	–
			Me_2PCMeO			
RHF/6-31G(*d*)	31.14	–0.36	2.43	–0.06	5.13	–0.15
RHF/6-311G(*d*,*p*)	31.77	–0.35	2.36	–0.06	4.87	–0.11
MP2(full)/6-31G(*d*)	25.04	–0.13	1.96	–	5.54	–
MP2(full)/6-31G(*d*,*p*)	–	–	1.97	0.06	5.41	–0.18
MP2(full)/6-311G(*d*,*p*)	26.68	–	1.97	–	4.76	–
MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*)	23.01	–	2.67	–	5.35	–
ЯМР [3]	18–20*	–	–	–	–	–

Обозначения: ΔE – разность полных энергий в переходном и равновесном состояниях; ΔZPE – разность энергий нулевых колебаний, звездочкой отмечена энергия активации Гиббса $\Delta G^{\#}$ по данным метода динамической спектроскопии ЯМР для ряда ацилдиизопропилфосфинов $(CHMe_2)_2PCRO$ (R = Me, *t*-Bu, Ph) в растворах.

Барьеры пирамидальной инверсии атома фосфора и внутреннего вращения ацильной группы в простейших ацилфосфинах

Расчеты показали, что, в отличие от амидов с плоской равновесной конфигурацией молекулярного остова и высокими барьерами внутреннего вращения вокруг пептидной связи NC_{Ac} порядка 15–20 ккал/моль, ацилфосфины H_2PCHO и Me_2PCMeO имеют пирамидальную равновесную конфигурацию атома P с высокими барьерами инверсии, тогда как барьеры внутреннего вращения ацильной группы не превышают 2–5.5 ккал/моль

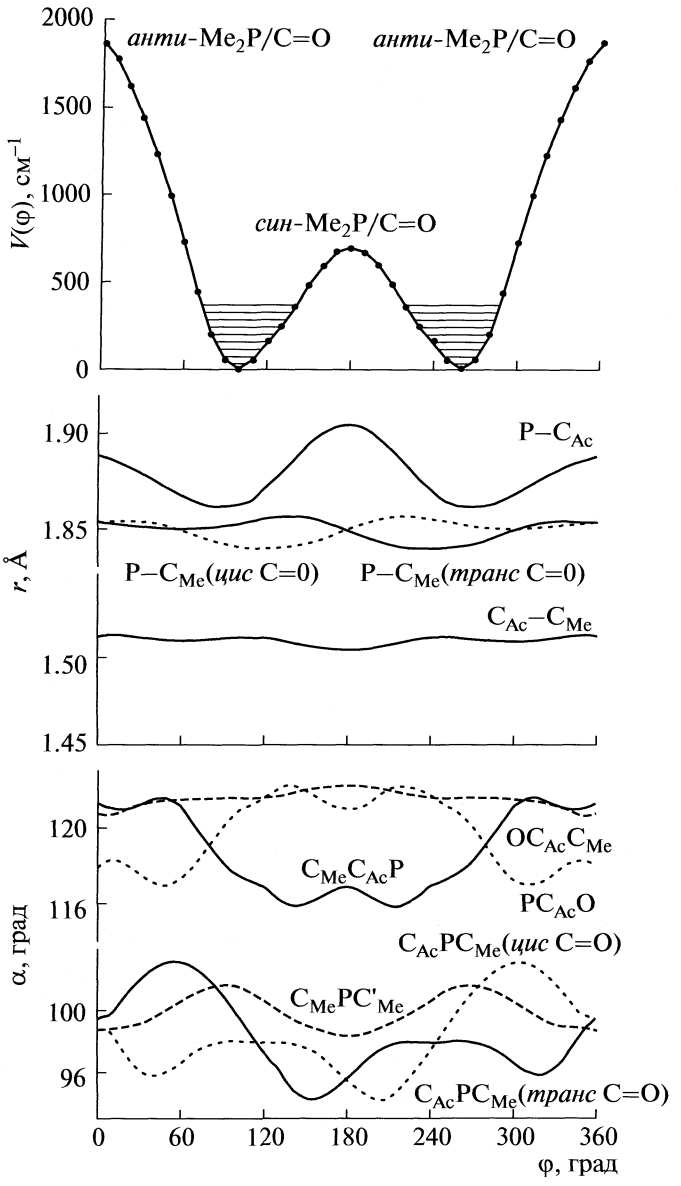


Рис. 2. Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения вокруг связи PC_{Ac} в молекуле ацетилдиметилфосфина, рассчитанная в приближении MP2(full)/6-31G(*d*, *p*). Распределение низших торсионных уровней и зависимость геометрических параметров от угла вращения φ; *r* – длина связи, α – валентный угол.

(табл. 2). Последнее надежно установлено, поскольку, как следует из табл. 2, уровень расчета мало влияет на оценку барьеров внутреннего вращения.

В то же время для обоих ацилфосфинов учет электронной корреляции при использовании метода MP2(full) и расширение базиса уменьшают, соответственно, на ~3.5–6 и ~2–3.5 ккал/моль оценки барьеров пирамидальной инверсии (табл. 2). Тем не менее, оценки барьера инверсии методом MP2(full)/6-311G(3*df*, 2*p*) все же несколько выше экспериментальных значений энергии активации Гиббса $\Delta G^{\#}$, полученных методом динамической спектроскопии ЯМР для растворов ряда ацилдиизопропилфосфинов $(CHMe_2)_2PCRO$ (R = Me, *t*-Bu, Ph) [3]. Результаты подобного определения $\Delta G^{\#}$ следует рассматривать как некоторые эффективные параметры [27].

При переходе от первичного ацилфосфина H_2PCHO к третичному производному Me_2PCMeO нет прямой зависимости между высотой барьера инверсии и уплощенностью равновесной конфигурации атома фосфора (угол β_P, табл. 1): барьер повышается на ~2–3 ккал/моль (с учетом поправки на энергию нулевых колебаний ΔZPE, табл. 2), несмотря на уменьшение угла β_P. В отличие от аминопроизводных, пирамидальная конфигурация, присущая фосфинам, в целом значительно более устойчива и малочувствительна к внутримолекулярным электронным взаимодействиям, уменьшающим барьер пирамидальной инверсии. Хотя барьер инверсионного движения атома фосфора в ацилфосфинах (табл. 2) существенно ниже, чем в алкилфосфинах (~36 ккал/моль [2]), в отсутствие значительных стерических факторов это сопровождается лишь малозаметным уменьшением пирамидальности. Для сравнения, угол β_P в молекуле $MePH_2$ по микроволновым данным [28] составляет 79.0°, а в молекуле PMe_3 – 75.9° по микроволновым [29] и 76.7° по электронографическим [30] данным.

Благодаря пирамидальности фосфорного фрагмента, внутреннее вращение в ацилфосфинах, как и в амидах, предполагает две неэквивалентные переходные формы с симметрией C_s ($TS_{син}$ и $TS_{анти}$, рис. 1). Им соответствует разная высота барьеров, которые в случае ацилфосфинов намного ниже, чем в амидах [2].

Вместе с тем, хотя равновесные конфигурации остовной части молекул H_2PCHO и Me_2PCMeO почти одинаковы, введение метильных заместителей приводит к заметному изменению высоты барьеров внутреннего вращения ацильной группы. Барьер в форме $TS_{син}$ понижается практически вдвое, тогда как барьер в $TS_{анти}$ становится вдвое выше по сравнению с исходным формилфосфином. Изменение барьера в $TS_{анти}$ скорее всего вызвано стерическими взаимодействиями метильных групп. В формах $TS_{анти}$ обеих молекул барьеры внутреннего вращения выше экспериментальных значений для $MePH_2$ (1.96(2) ккал/моль [28]) или $MeNH_2$ (1.956(1) ккал/моль [31]), где отсутствуют заметные стерические взаимодействия в точках максимума потенциала. Барьер в форме $TS_{син}$ формилфосфина также выше, чем в молекулах $MePH_2$ или $MeNH_2$. Анализ оптимизированной геометрии Me_2PCMeO показывает, что для всех его конформаций характерно заметное увеличение валентных углов и уплощение конфигура-

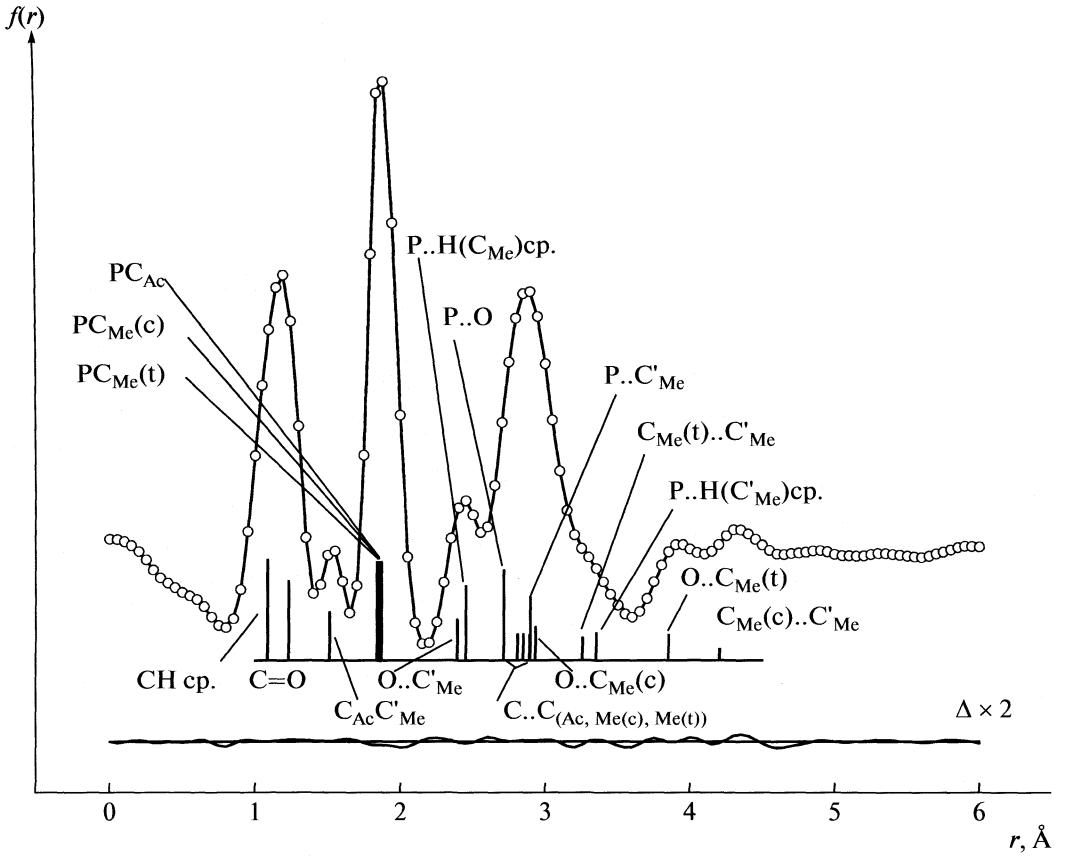


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) кривые радиального распределения $f(r)$ и разностная кривая (Δ) для ацетилдиметилфосфина. Постоянная искусственного фактора затухания $b = 0.002321$ Å^2.

ции связей атома P по сравнению с формилфосфином. Это может свидетельствовать о различии вклада стерических факторов, которое объясняет, в том числе, и двукратное уменьшение барьера в форме $TS_{син}$ молекулы Me_2PCMeO. Низкий барьер вращения ацильной группы в форме $TS_{син}$ делает возможным торсионное движение большой амплитуды при температурах, близких к комнатной.

Потенциальная функция внутреннего вращения в Me_2PCMeO и решение прямой одномерной задачи

Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения ацильной группы в молекуле Me_2PCMeO (рис. 2) рассчитана в приближении MP2(full)/6-31G(*d*, *p*) при оптимизации геометрических параметров в 19 точках координаты вращения φ. Коэффициенты разложения в ряд Фурье потенциала $V(\varphi)$ и функции кинетической энергии $F(\varphi)$, вычисленной по квантовохимическим структурным данным, использованы при решении прямой одномерной задачи для нежесткой модели вариационным методом по программе TORSIO [32, 33]. Это позволило получить распределение уровней энергии и частоты торсионных переходов. Частота перехода $0 \rightarrow 1$ (~58 см$^{-1}$) хорошо согласуется с квантово-химическими оценками гармонической частоты крутильного колебания вокруг связи PC_{Ac} методом MP2(full) (56 и 61 см$^{-1}$ соответственно, в базисах 6-31G(*d*) и 6-311G(3*df*, 2*p*)).

Проведенные расчеты позволяют охарактеризовать изменения геометрии молекул H_2PCHO и Me_2PCMeO при внутреннем вращении ацильной группы (рис. 2) и инверсионном движении атома фосфора. В равновесных формах связи PC_{Ac} становятся на 0.02–0.04 Å короче, чем в переходных состояниях внутреннего вращения, связи C=O удлиняются на 0.003–0.006 Å, происходит слабое уплощение конфигурации атома P. В плоских переходных состояниях инверсии атома P длина связей PC_{Ac} на 0.08–0.09 Å меньше, чем в равновесных формах с пирамидальной конфигурацией атома P, а связи C=O удлинены на 0.003–0.006 Å. Хотя изменения равновесной геометрии ацилфосфинов при внутреннем вращении напоминают изменения в амидах, они носят более ограниченный характер по сравнению с происходящими в амидах.

Таблица 3. Геометрические параметры молекулы Me_2PCMeO, полученные при анализе данных газовой электронографии ($T = 328$ K) в рамках динамической модели с учетом нелинейных кинематических эффектов. Средние амплитуды $u_{ij,h1}$, рассчитанные для равновесной конфигурации молекулы при использовании масштабированного силового поля MP2(full)/6-31G(*d*), и отклонения от них Δu_{ij}, полученные при уточнении (длина связей и амплитуды в Å, углы в град.)

Параметр	r_{h1}	$r_e - r_{h1}$	u_{h1} (расч)	Δu	Расстояние	r_{h1}	u_{h1} (расч)	Δu
CH ср.	1.088(2)	–0.018	0.0781	0.003(1)	O...C'_{Me}	2.392(6)	0.0608	0.008(3)
C=O	1.231(2)	–0.004	0.0388		P..H(C_{Me})ср.	2.451(7)	0.1175	
$C_{Ac}C'_{Me}$	1.512(3)	–0.010	0.0517	–0.008(2)	P..O	2.711(6)	0.0655	
PC_{Me}(c)	1.842(4)	–0.008	0.0524		C_{Ac}...C_{Me}(c)	2.805(8)	0.0884	
PC_{Me}(t)	1.854(4)	–0.010	0.0531	0.005(2)	C_{Ac}...C_{Me}(t)	2.846(11)	0.0957	0.005(2)
PC_{Ac}	1.863(6)	–0.010	0.0556		C_{Me}(t)...C_{Me}(c)	2.887(27)	0.0964	
$C_{Ac}PC_{Me}$(c)	98.4(2)	–	–	–	P..C'_{Me}	2.895(9)	0.0768	
$C_{Ac}PC_{Me}$(t)	100.0(4)	–	–	–	O...C_{Me}(c)	2.932(10)	0.1290	
$C_{Me}PC_{Me}$	102.7(12)	–	–	–	C_{Me}(t)...C'_{Me}	3.255(21)	0.1446	
β_P	75.1	–	–	–	P..H(C'_{Me})ср.	3.352(18)	0.1383	–0.011(8)
$PC_{Ac}O$	121.0(3)	–	–	–	O...C_{Me}(t)	3.850(10)	0.0962	
$PC_{Ac}C'_{Me}$	117.8(2)	–	–	–	C_{Me}(c)...C'_{Me}	4.207(9)	0.0898	0.005(7)
$C'_{Me}C_{Ac}O$	121.1(2)	–	–	–				

Обозначения см. табл. 1. В круглых скобках представлены оценки экспериментальных погрешностей, включающие стандартное отклонение МНК и масштабную ошибку [38]. Фигурная скобка объединяет амплитуды, уточнявшиеся в группе с сохранением разностей между исходными значениями, полученными спектроскопическим расчетом.

Анализ электронографических данных для молекулы Me_2PCMeO

Данные ГЭ, зарегистрированные ранее [4, 5], были вновь обработаны при использовании сканера MFS-12000CX, прокалиброванного по фотометрическому клину, и программы UNEX [34]. Их анализ выполнен по модифицированной программе KCED-25 [35] в приближении r_{h1}-структуры [36, 37], которая учитывает гармонические вклады нелинейных кинематических эффектов, рассчитанные в первом порядке теории возмущений по программе SHRINK [11]. Характеристичное торсионное колебание ацильного фрагмента ($\nu_{39} \sim 56$ см$^{-1}$, распределение потенциальной энергии 87% [9]) рассмотрено в рамках одномерной модели движения большой амплитуды (динамической модели) при использовании квантовохимической потенциальной функции в приближении MP2(full)/6-31G(*d*, *p*) (рис. 2). Ее использование представляется наиболее эффективным, поскольку в условиях эксперимента обычно заселены лишь низшие колебательные уровни. По результатам расчетов в анализе учтены изменения геометрии при внутреннем вращении (рис. 2), а также неэквивалентности длины двух связей PC_{Me} и однотипных параметров для метильных групп в равновесной форме (табл. 1). Ангармонические колебательные поправки $r_e - r_{h1}$ оценивались по теории возмущений первого порядка [13] при использовании кубических постоянных силового поля, рассчитанных в приближении MP2(full)/6-31G(*d*). Согласие между теоретическими и экспериментальными функциями молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ характеризуется значением *R*-фактора 2.0%. На рис. 3 сопоставлены экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения $f(r)$.

Найденные геометрические r_{h1}-параметры молекулы Me_2PCMeO (табл. 3) хорошо согласуются с квантово-химическими оценками методом MP2 для равновесной конфигурации (табл. 1). Введение ангармонических поправок $r_e - r_{h1}$ (табл. 3) к экспериментальным длинам связей и перевод их в равновесные значения не влияет на полученное для ацилфосфинов соотношение $r(PC_{Ac}) > r(PC_{Me})$. Средние амплитуды для расстояний, вносящих основной вклад в дифракционную картину (рис. 3), при уточнении данных ГЭ возросли не более чем на 0.005 Å по сравнению с теоретическим расчетом (табл. 3). Высокая степень согласия между данными всех использованных методов свидетельствует о надежности результатов.

Авторы выражают признательность Аттиле Ковачу (Венгрия) за содействие в проведении некоторых квантово-химических расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проект № 08-03-00507).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цветков Е.Н., Кабачник М.И.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 177.
2. *Mislow K.* // Trans. NY Acad. Sci. Ser. 11. 1973. V. 35. P. 227.
3. *Червин И.И., Исобаев М.Д., Эльнатанов Ю.И. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 8. С. 1769.
4. *Khaikin L.S., Andrutskaya L.G., Grikina O.E. et al.* // J. Mol. Struct. 1977. V. 37. P. 237.
5. *Grikina O.E., Stepanov N.F., Khaikin L.S. et al.* // J. Mol. Struct. 1977. V. 37. P. 251.
6. *Xie Y., Boggs J.E., Khaikin L.S.* // J. Mol. Struct. Theochem. 1986. V. 139. P. 255.
7. *Разумова Е.Р., Эльнатанов Ю.И., Шихалиев Ш.М., Костяновский Р.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 1. С. 97.
8. *Курамшина Г.М., Петров А.К., Хайкин Л.С. и др.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 2981.
9. *Khaikin L.S., Grikina O.E., Kuramshina G.M.* // XX Austin Symposium on Molecular Structure. Austin, Texas(USA). March 7–9, 2004: Abstracts, S16. P. 96.
10. *Sipachev V.A.* // J. Mol. Struct. Theochem. 1985. V. 121. P. 143.
11. *Sipachev V.A.* // Advances in Molecular Structure Research. Greenwich: JAI, 1999. V. 5. P. 263.
12. *Sipachev V.A.* // J. Mol. Struct. 2001. V. 567–568. P. 67.
13. *Sipachev V.A.* // Struct. Chem. 2000. V. 11. P. 167.
14. *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., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.*, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
15. *Moran D., Simmonett A.C., Leach F.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 9342.
16. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Абраменков А.В., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 693.
17. *Fogarasi G., Szalay P.G.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 1400.
18. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Ковач А., Вилков Л.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1269.
19. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Степанов Н.Ф.* // Там же. 2005. Т. 79. С. 861.
20. *Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs J.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2550.
21. *Pulay P., Fogarasi G., Pongor G. et al.* // Ibid. 1983. V. 105. P. 7037.
22. *Fogarasi G., Pulay P.* // Vibrational Spectra and Structure. Amsterdam: Elsevier, 1985. V. 14. P. 125.
23. *Tsuchiya S., Iijima T.* // J. Mol. Struct. 1972. V. 13. P. 327.
24. *Imachi M., Tanaka T., Hirota E.* // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 63. P. 265.
25. *Jensen P., Brodersen S., Guelachvili G.* // Ibid. 1981. V. 88. P. 378.
26. *Huisman P.A.G., Mijlhoff F.C.* // J. Mol. Struct. 1979. V. 54. P. 145.
27. *Langley C.H., Allinger N.L.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 5638.
28. *Kojima T., Breig E.L., Lin C.C.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 2139.
29. *Lide D.R., Mann D.E.* // Ibid. 1958. V. 29. P. 914.
30. *Bartell L.S., Brockway L.O.* // Ibid. 1960. V. 32. P. 512.
31. *Lide D.R.* // Ibid. 1957. V. 27. P. 343.
32. *Lewis J.D., Malloy T.B., Chao T.H., Laane J.* // J. Mol. Struct. 1972. V. 12. P. 427.
33. *Абраменков А.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1048.
34. *Vishnevskiy Yu.V.* // J. Mol. Struct. 2007. V. 833. P. 30.
35. *Gundersen G., Samdal S., Seip H.M.* Least squares structural refinement program based on gas electron diffraction data, Parts I–III. Oslo: University of Oslo. Dept of Chemistry, 1980–1981. 77 p.
36. *Sipachev V.A., Khaikin L.S., Grikina O.E. et al.* // J. Mol. Struct. 2000. V. 523. P. 1.
37. *Khaikin L.S., Grikina O.E., Sipachev V.A. et al.* // Ibid. 2000. V. 523. P. 23.
38. *Hedberg K., Iwasaki M.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 589.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1920–1927

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.429.3:544.023.55

СОСТАВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИКРОФАЗ В СТРУКТУРЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2010 г. А. В. Соболев, Н. Б. Черкасов, И. А. Пресняков, С. В. Савилов, А. С. Иванов, В. В. Лунин

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

E-mail: salex12@rambler.ru; alex@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 14.12.2009 г.

Исследован фазовый состав углеродных нанотрубок (УНТ), инкапсулированных атомами железа, методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe. Показано, что в результате синтеза УНТ атомы железа стабилизируются как в термодинамически устойчивых состояниях фаз карбидов и оксидов железа, так и в виде не характерных для условий синтеза фаз (γ-Fe и γ-Fe_2O_3). Кроме того, на основании анализа полученных данных предположено существование атомных комплексов Fe–УНТ в межслоевых позициях. Показана устойчивость УНТ и описанных железосодержащих фаз при длительном отжиге на воздухе до 670 K.

Возросший в последнее время интерес ученых, специализирующихся в различных областях науки, к исследованию углеродных нанотрубок (УНТ) обусловлен, прежде всего, перспективами их практического использования. Достаточно высокая площадь поверхности этих материалов, а также их термическая устойчивость позволяет использовать нанотрубки в качестве носителей различных катализаторов [1], а возможность химической модификации поверхности открывает путь к созданию на их основе новых гибридных материалов. Ввиду малой плотности и развитой поверхности УНТ могут также применяться в качестве сорбентов водорода и других газов [2]. Наконец, электронэмиссионные свойства наряду с высокой электроемкостью делают нанотрубки незаменимыми материалами для электроники [3].

Важнейшую роль в процессах получения, а также химической модификации поверхности УНТ, играют металлы-катализаторы. Многочисленные методы синтеза УНТ различаются по способу введения катализаторов в реакционную смесь, что, в конечном счете, приводит к различным механизмам роста самих нанотрубок. Одни из наиболее эффективных катализаторов – наночастицы железа или его сплавов с другими переходными металлами, способные растворять в себе заметные количества углерода с образованием метастабильных карбидов [4]. Предполагается, что каталитическими центрами роста УНТ являются металлические наночастицы размерами 5–20 нм, которые локализуются, как правило, на концах образовавшихся нанотрубок, покрываясь при этом слоем карбида металла [4]. При избыточном количестве металла в системе не исключена также окклюзия расплава в формирующуюся нанотрубку, что позволяет получать частицы металла во внутреннем ее канале.

Один из современных методов диагностики состояния железосодержащих катализаторов в процессе синтеза УНТ – мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe. Данный недеструктивный метод позволяет не только охарактеризовать валентное состояние атомов железа и фазовый состав железосодержащих частиц, но и получить дополнительные сведения о характере распределения частиц в объеме или на поверхности углеродной нанотрубки. Большая часть проведенных к настоящему времени мессбауэровских исследований посвящена изучению нанотрубок, синтез которых осуществлялся с использованием железосодержащих катализаторов, предварительно нанесенных на инертную подложку (SiO_2, Al_2O_3, MgO, ...) [5–8]. Установлено, что среди основных продуктов синтеза железосодержащих нанотрубок (Fe–УНТ) чаще всего присутствуют фазы α-Fe, γ-Fe и Fe_3C (а также нестехиометрических карбидов), относительное содержание которых зависит от специфики условий синтеза образцов нанотрубок. Комбинированное использование методов адсорбционной мессбауэровской спектроскопии и спектроскопии на электронах конверсии позволило авторам работ [7, 8] определить не только фазовый состав железосодержащих частиц, но и характер их распределения по структуре Fe–УНТ.

На основании данных мессбауэровской спектроскопии о фазовом составе железосодержащих частиц, а также результатов исследования УНТ другими методами предпринимались попытки установить механизмы каталитического роста нанотрубок. Следует, однако, признать, что до сих

пор нет единого мнения о том, какие именно железосодержащие частицы служат каталитическими центрами при росте УНТ. Так, на основании недавно проведенных мессбауэровских исследований [5] предположено, что рост нанотрубок происходит на мелких частицах α-Fe, покрытых карбидной оболочкой, а само образование их – результат деструкции железо-графитового комплекса. Предполагается, что данный комплекс не только формирует из аморфного углерода нанотрубку, но и в существенной степени влияет на ее длину и внутренний диаметр. Тем не менее, условия образования, состав и структурные особенности данного комплекса остаются неизученными.

Цель настоящей работы – исследование с помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe фазового состояния и характера распределения железосодержащих частиц в структуре многостенных УНТ, получаемых пиролизом инжектированных растворов железосодержащих прекурсоров в ароматических углеводородах. В качестве дополнительных методов исследования использовали синхронный термический анализ, сканирующую электронную микроскопию и электронную дифракцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов железосодержащих многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) проводили на инжекторной установке по методике, описанной в [9]. Основными ее элементами являлись высокотемпературная печь, кварцевый реактор, ультразвуковой диспергатор, системы инжектирования и ввода газов. В качестве прекурсорной смеси использовали раствор ферроцена в толуоле, продувочного газа – технический азот. Температура газовой смеси при синтезе нанотрубок составляла 1123–1173 K.

Первичную характеризацию материалов проводили с помощью синхронного термического анализа на приборе "NETZSCH STA 449 PC" с подключенным квадрупольным масс-спектрометром "Netzsch QMS 403C", служащим для анализа отходящих газов. Для проведения измерения навеску образца (~20 мг) в алундовом тигле наряду с пустым тиглем в качестве образца сравнения помещали в печь. Объемная скорость потока воздуха через образец поддерживалась равной 40 мл/мин, при этом блок весов защищался продувкой аргона с потоком 20 мл/мин. Измерение проводили в интервале температур от 313 до 1273 K. Скорость нагрева составляла 10 K/мин. Измерение массы образца относительно массы пустого тигля измеряли с точностью 10^{-6} г. Масс-спектры отходящих газов регистрировали с разрешением 1 а.е.м. при энергии ионизации электронным ударом 70 эВ. Результаты измерения обрабатывали с помощью программного обеспечения "NETZSCH-analysis".

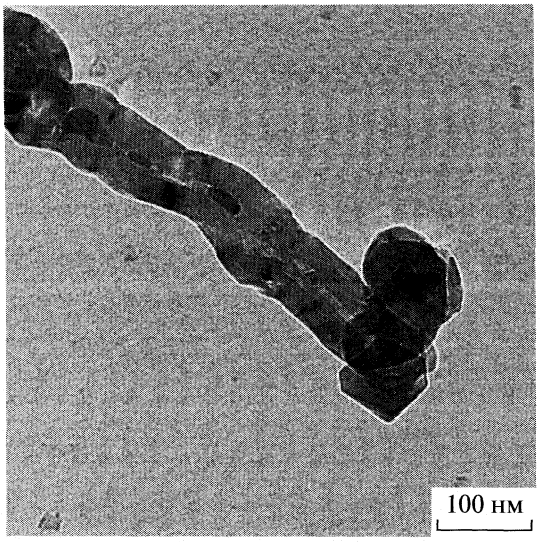


Рис. 1. Микрофотография образца Fe–УНТ.

Исследование морфологии материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе с полевым эмитирующем катодом LEO SUPRA 50VP (Великобритания–ФРГ), снабженном системой рентгеновского энергодисперсионного спектрального микроанализа INCA ENERGY 350, установленным в ЦКП МГУ. Для этого небольшое количество образца (~1 мг) наносили на токопроводящий скотч, находящийся на полированной алюминиевой подложке, и помещали в камеру микроскопа. Эксперименты проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ и фокусном расстоянии 12 мм.

Микроскопию высокого разрешения проводили на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM 200 FEG ST/Lorentz в Институте химической физики твердого тела им. М. Планка (Дрезден, ФРГ). Образец для анализа предварительно диспергировали в 2 мл бидистилированной воды обработкой в ультразвуковой ванне мощностью 150 Вт, после чего наносили на предварительно подготовленную медную сетку. Ускоряющее напряжение в проводимых исследованиях составляло 200 кВ.

Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe измеряли на установке электродинамического типа MS-1104Em, работающей в режиме постоянных ускорений. В качестве источника γ-квантов использовали изотоп ^{57}Co в матрице Rh при комнатной температуре. Химические сдвиги мессбауэровских спектров приведены относительно α-Fe.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), полученный образец УНТ–Fe представлял собой скопление упорядоченных гео-

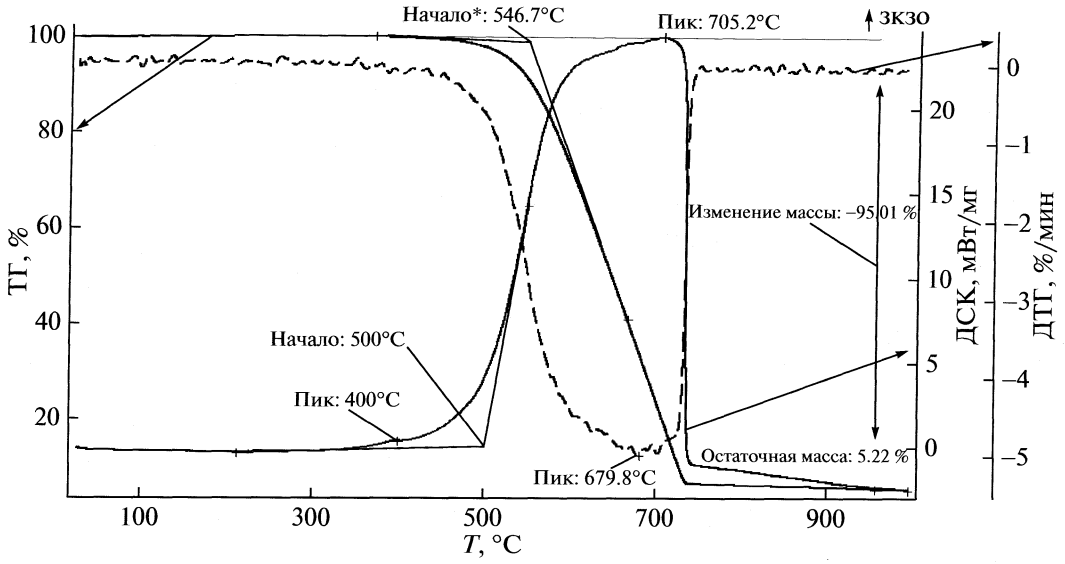


Рис. 2. Термограмма образца УНТ, измеренная в диапазоне 25–1000°C.

метрически анизотропных электропроводящих железосодержащих углеродных структур с незначительными количествами аморфного углерода. Средний диаметр полученных образований составлял ~55 нм, а их длина варьировалась в пределах 250 мкм.

Исследование образцов методом термического анализа показало, что температура начала окисления составляет 773 K, что характерно для цилиндрических многостенных УНТ [10]. Из термограммы (рис. 2) видно, что содержание аморфного углерода в исследуемом материале не превышает 2%, а общее содержание железа, рассчитанное из оксида Fe_2O_3 (~5% по термограмме), оставшегося после сгорания навески, составляет ~3%.

Данные микроскопии высокого разрешения также подтвердили образование многослойных углеродных нанотрубок, интеркаллированных наночастицами железа. На микрофотографиях (рис. 3) видно, что металлические частицы локализованы как на концах, так и в каналах углеродных трубок. При этом концевые частицы являются кристаллическими, а частицы, находящиеся в каналах, на картинах электронной дифракции не демонстрируют четких отражений. Полученные данные не позволяют исключить, что концевые наночастицы покрыты слоем карбида железа.

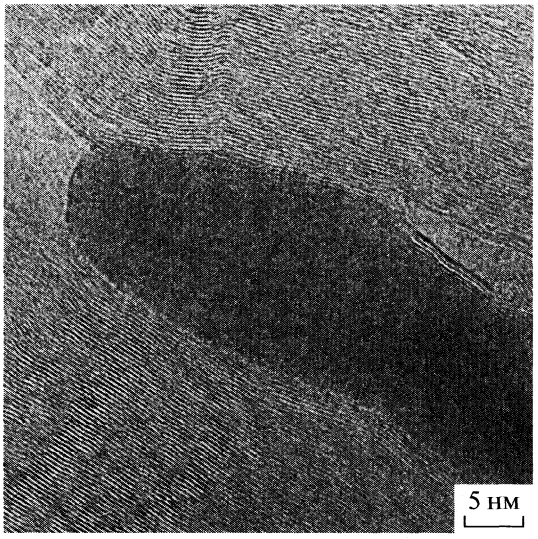


Рис. 3. Электронная микрофотография концевой УНТ.

Мессбауэровский спектр образца Fe–УНТ, измеренный при $T = 293$ K, представляет собой суперпозицию трех магнитных парциальных спектров (зеемановских секстетов) Fe(1), Fe(2) и Fe(4), а также двух парциальных спектров парамагнитного типа – квадрупольного дублета Fe(5) и синглетной линии Fe(3) (рис. 4а). Параметры всех парциальных спектров приведены в табл. 1.

Значения сверхтонких параметров первого зеемановского секстета Fe(1), имеющего наименьший относительный вклад $S_1 \approx 7$ %, соответствуют поликристаллической фазе α-Fe [8]. Из-за сильной корреляции между относительным вкладом этого секстета и ширинами на полувысоте (Γ_1) его линий точное определение содержания в образце частиц α-Fe не представляется возможным. Параметры второго наиболее интенсивного ($S_2 \approx 53\%$) секстета Fe(2) хорошо согласуются с соответствующими данными для фазы цементита Fe_3C [8]. Третий секстет Fe(4), характеризующий-

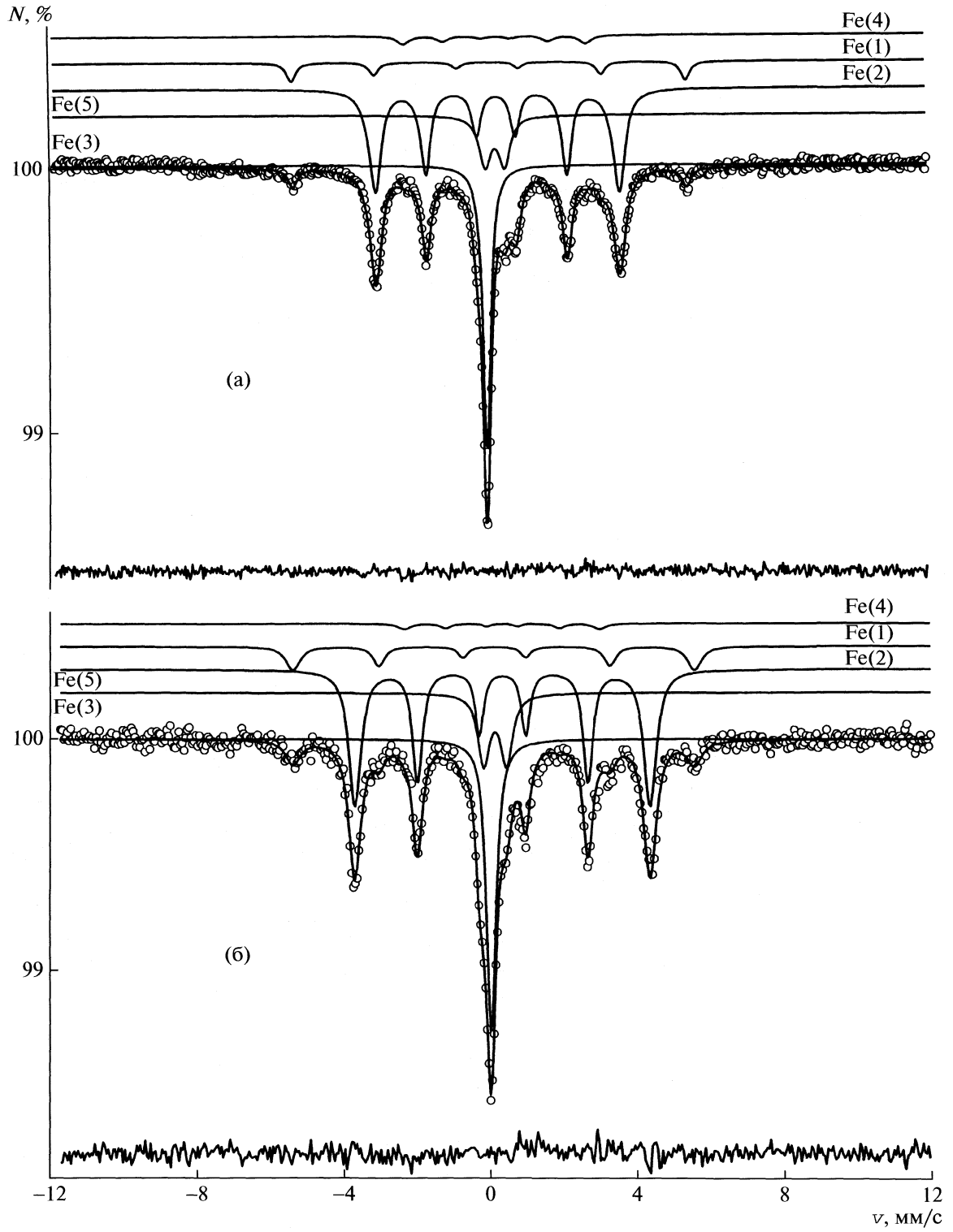


Рис. 4. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe образца Fe–УНТ, измеренные при 293 (а) и 77 K (б).

ся близкими к парциальному спектру Fe(2) сверхтонкими параметрами (табл. 1), также может быть отнесен к одной из фаз карбида железа, но с более высоким по сравнению с Fe_3C содержанием углерода [11].

Менее однозначной оказывается ситуация с идентификацией двух парамагнитных парциальных спектров Fe(3) и Fe(5). Значения химического сдвига (δ_5) и квадрупольного расщепления (Δ_5) дублета Fe(5) могут соответствовать либо супер-

парамагнитным частицам $Fe_{1-x}C_x$ [12], либо уже упоминавшемуся нами железографитовому комплексу [5]. Высокая величина квадрупольного расщепления дублета Fe(5) свидетельствует о существенном искажении локального окружения атомов железа, а уширенные компоненты дублета ($\Gamma_5 \approx 0.40$ мм/с) – о неоднородности их ближайшем окружении.

Значение химического сдвига парциального спектра Fe(3) может быть отнесено либо к гранецентрированной модификации γ-Fe, которая переходит в магнитоупорядоченное состояние лишь при низких температурах [12], либо к мелким частицам фазы α-Fe, находящимся в суперпарамагнитном состоянии ($d \sim 60$ Å) [13]. Известно, что в свободном состоянии мелкокристаллические частицы обеих модификаций железа крайне неустойчивы к окислению кислородом воздуха [14]. Однако в ряде работ было показано, что если частицы железа стабилизированы в областях между графитовыми плоскостями или же покрыты плотной оболочкой из карбида Fe_3C, то они могут сохраняться в неокисленном состоянии даже при нагревании образцов Fe–УНТ вплоть до ~873 K [14, 15].

Для решения вопроса о происхождении синглетной составляющей Fe(3) был измерен мессбауэровский спектр при 77 K. Модельная расшифровка полученного спектра (рис. 4б) показала, что относительные вклады (S_i) всех парциальных составляющих, включая синглетную линию Fe(3), с точностью до температурной зависимости факторов Лемба–Мессбауэра, остаются практически неизменными (табл. 1). Данный результат позволяет исключить возможность образования мелких частиц α-Fe, т.е. синглетную составляющую Fe(3) следует отнести к частицам γ-Fe. В пользу такого соотнесения свидетельствует наблюдаемое в низкотемпературном спектре увеличение ширины синглетной линии Fe(5) ($\Gamma_{3(300\,K)} = 0.26$ мм/с $\rightarrow$ $\rightarrow \Gamma_{3(77\,K)} = 0.32$ мм/с), что может быть вызвано началом магнитного упорядочения частиц γ-Fe [12]. Определенная нами температура появления уширения $T \approx 85 \pm 5$ K оказывается очень близкой к температуре Нееля ($T_N = 90$ K) для крупных частиц γ-Fe [12], указывая на то, что образующиеся частицы γ-железа не являются аморфными или суперпарамагнитными.

Неожиданный результат заключается в том, что фаза γ-Fe, парциальный спектр которой характеризуется значительным по величине относительным вкладом $S_3 \approx 24$ % (табл. 1), термодинамически неустойчива при $T < 1011$ K [14]. Напротив, относительный вклад компоненты Fe(1), отвечающей термодинамически устойчивой фазе α-Fe, составляет всего лишь несколько процентов ($S_1 = 7–10\%$). Можно назвать несколько причин стабилизации в исследуемом образце Fe–УНТ значительного количества метастабильной при низких температурах фазы γ-Fe, которые связаны как с кинетическим, так и с термодинамическим факторами. Кинетический фактор вызван высокой скоростью охлаждения продуктов синтеза УНТ–Fe, в результате чего может происходить "замораживание" образующейся при высоких температурах фазы γ-железа. Аналогичное объяснение было предложено ранее при исследовании с помощью мессбауэровской спектроскопии на электронах конверсии многостенных УНТ, выращенных на инертной подложке из окисленного кремния, предварительно покрытой железосодержащим катализатором [7, 8]. Было показано, что метастабильные частицы γ-Fe, покрытые оболочкой из карбида Fe_3C, локализуются в основ-

Таблица 1. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров ^{57}Fe образца Fe-УНТ

Компонента	δ, мм/с	ε, мм/с	H, кЭ	Γ, мм/с	S, %	Фаза
			$T_{изм} = 293$ K			
Fe(1)	0.00(1)	0.01(1)	332(1)	0.29(2)	7.1(4)	α-Fe
Fe(2)	0.20(1)	0.01(1)	207(1)	0.40(1)	52.8(5)	Fe_3C
Fe(3)	–0.09(1)	0*	0*	0.26(1)	23.7(1)	γ-Fe
Fe(4)	0.20(1)	–0.01(2)	155(2)	0.40(1)	4.2(4)	FeC_{1-x}
Fe(5)	0.15(1)	0.27(1)**	0*	0.39(1)	12.3(6)	Fe-гр.
			$T_{изм} = 77$ K			
Fe(1)	0.08(1)	–0.01(1)	338(1)	0.46(1)	10.5(9)	α-Fe
Fe(2)	0.31(1)	–0.01(1)	250(1)	0.40(1)	52.0(8)	Fe_3C
Fe(3)	0.01(1)	0.00(1)	0*	0.32(1)	22.1(9)	γ-Fe
Fe(4)	0.34(2)	–0.1(1)	166(5)	0.40(1)	2.1(6)	FeC_{1-x}
Fe(5)	0.20(2)	0.31(1)**	0*	0.40(1)	13.3(8)	Fe-гр.

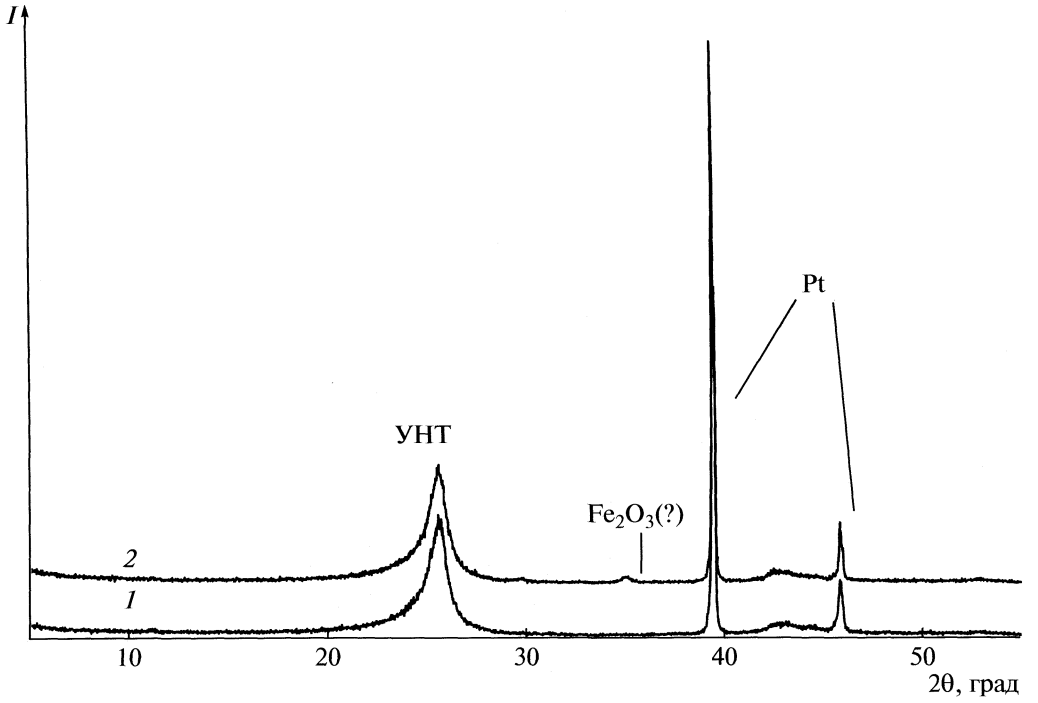


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов МУНТ до (*1*) и после отжига (*2*) на воздухе при $T = 673$ K.

ном на концах нанотрубок, где скорость охлаждения продуктов синтеза максимальна.

Термодинамический фактор связан с различием удельных объемов двух полиморфных модификаций железа: $V_{\gamma\text{-Fe}} < V_{\alpha\text{-Fe}}$ [16]. Согласно этому неравенству, низкотемпературный фазовый переход γ-Fe $\rightarrow$ α-Fe должен сопровождаться увеличением удельного объема системы. Это означает, что в случае, когда частицы железа оказываются плотноупакованными в небольшом объеме внутри нанотрубок, то даже при низких температурах равновесие обратимого перехода γ-Fe $\leftrightarrow$ α-Fe будет оставаться сильно сдвинутым влево. Следует также учитывать, что растворение в γ-Fe даже небольшого количества углерода (до ~10 ат. %) может приводить к значительному расширению температурной области устойчивости модификации γ-Fe(C) [12]. В то же время небольшое содержание углерода в матрице γ-Fe(C) не должно приводить к заметному отличию параметров ее мессбауэровского спектра от соответствующих значений для свободной от углерода фазы γ-Fe.

На основании представленных выше данных нельзя сделать однозначный вывод о характере распределения частиц γ-Fe, Fe_3C и α-Fe по объему или поверхности УНТ. Для прояснения этого вопроса исследуемый нами образец Fe–УНТ был отожжен несколько часов на воздухе при 673 K. Рентгенофазовый анализ конечного продукта отжига не выявил каких-либо заметных изменений по сравнению с исходным образцом (рис. 5), кроме появления небольшого уширенного рефлекса в области ~35°, который может свидетельствовать о частичном окислении железа и появлении фаз α- и/или γ-Fe_2O_3.

Мессбауэровский спектр отожженного образца, измеренный при 300 K, представлен на рис. 6. Его модельная расшифровка показала, что наряду с пятью обсуждавшимися выше парциальными спектрами появляются две новые компоненты: зеемановский секстет Fe(6), сверхтонкие параметры которого отвечают фазе α-Fe_2O_3 [9], а также сильно уширенный квадрупольный дублет, по своим параметрам соответствующий фазе γ-Fe_2O_3 [17]. Таким образом, отжиг приводит к окислению части железосодержащих частиц. Анализ относительных вкладов остальных парциальных спектров (табл. 2) позволяет сделать следующие выводы.

1. Вклад парциального спектра Fe(1), соответствующего частицам α-Fe, остается практически неизменным. Как уже было отмечено, устойчивость к окислению частиц α-Fe может свидетельствовать об их стабилизации внутри нанотрубки, куда доступ кислорода крайне ограничен.

2. Неизменность относительного вклада парциального спектра Fe(1) исключает кинетический фактор как возможную причину "замораживания" фазового перехода γ-Fe $\rightarrow$ α-Fe, скорость которого должна была бы существенно возрасти при отжиге образца УНТ-Fe на воздухе.

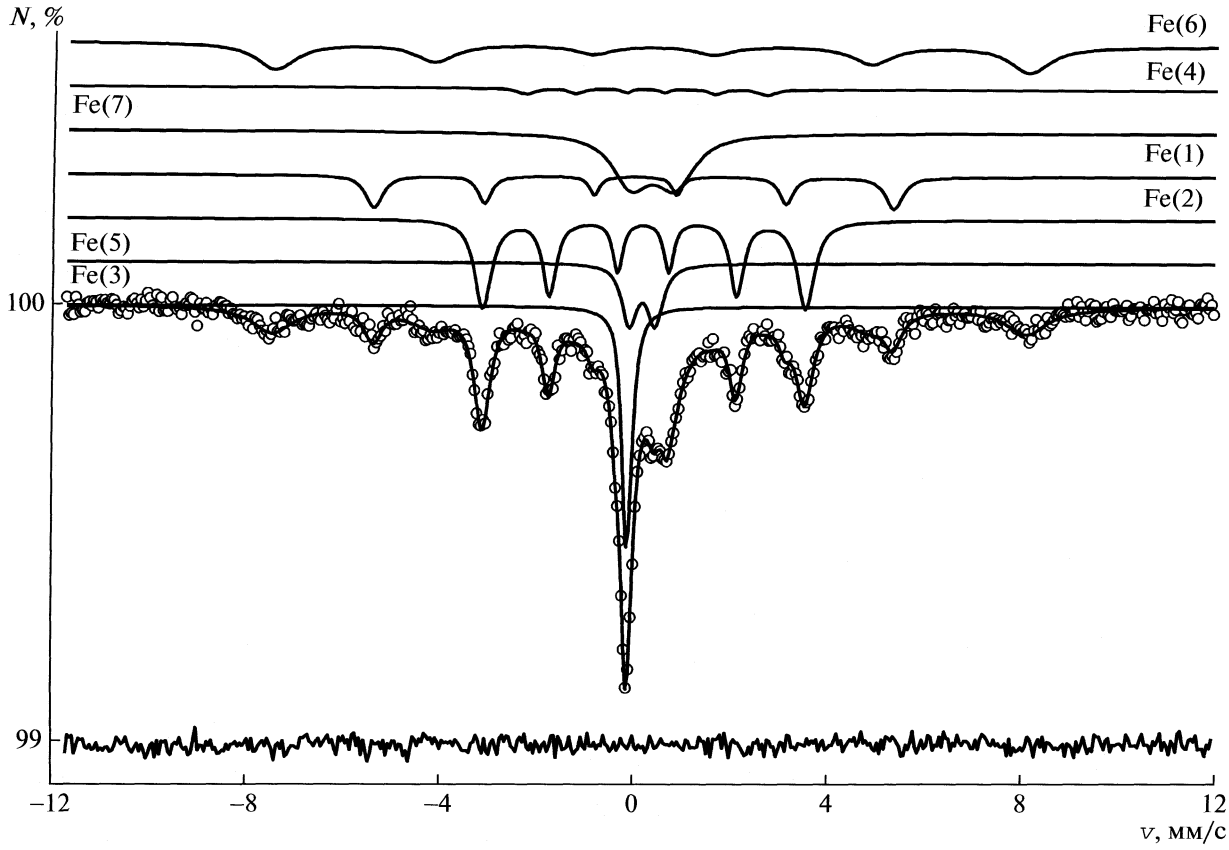


Рис. 6. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe образца Fe–УНТ (при 293 K) после отжига на воздухе (см. текст).

3. В отожженном образце наблюдается уменьшение относительных вкладов парциальных спектров Fe(2) и Fe(3), отвечающих фазам Fe_3C и γ-Fe соответственно, причем общее уменьшение вкладов этих двух спектров приблизительно соответствует суммарной площади парциальных спектров Fe(6) и Fe(7). Таким образом, можно предположить, что при отжиге образца Fe–УНТ на воздухе происходит одновременное окисление частиц Fe_3C и γ-Fe до оксидных фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании на представленных выше результатов мессбауэровского исследования фазового состояния железосодержащих частиц в структуре многостенных углеродных нанотрубок, получаемых пиролизом ароматических углеводородов, можно сделать следующие выводы. В полученных образцах Fe–УНТ железосодержащие частицы стабилизируются в виде трех магнитно-упорядоченных при $T = 293$ K фаз (α-Fe (~7%), Fe_3C (53%)

Таблица 2. Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра ^{57}Fe "окисленного" образца Fe-УНТ (при $T_{изм} = 293$ K)

Компонента	δ, мм/с	ε, мм/с	H, кЭ	Γ, мм/с	S, %	Фаза
Fe(1)	−0.02(1)	−0.01(1)	332(1)	0.44(3)	10.7(7)	α-Fe
Fe(2)	0.17(2)	0.01(1)	206(1)	0.43(1)	28.7(9)	Fe_3C
Fe(3)	−0.13(2)	0*	0*	0.26(1)	11.7(5)	γ-Fe
Fe(4)	0.17(2)	0.01(1)	154(2)	0.43(2)	1.9(5)	FeC_{1-x}
Fe(5)	0.15(1)	0.27(1)**	0*	0.39(1)	8.6(12)	Fe-гр.
Fe(6)	0.31(2)	−0.01(2)	482(1)	1.00(8)	20.7(17)	α-Fe_2O_3
Fe(7)	0.35(2)	0.45(3)**	0*	0.95(7)	17.7(13)	γ-Fe_2O_3

и Fe_3C_{1-x} (4%)), а также двух парамагнитных при данной температуре фаз (γ-Fe (~24%) и "железографитовый" комплекс (12%)). Качественный состав железосодержащих продуктов очень схож с соответствующим составом для ранее полученных образцов многослойных Fe–УНТ, синтез которых осуществлялся с использованием железосодержащих катализаторов, нанесенных на различные инертные подложки. Однако количественные соотношения соответствующих железосодержащих фаз для различных способов введения катализаторов оказываются различными. В частности, для исследуемого нами образца обнаружено высокое содержание метастабильной при низких температурах фазы γ-Fe на фоне очень малого содержания термодинамически устойчивой при данных условиях фазы α-Fe. Во всем исследуемом диапазоне температур магнитно-упорядоченные частицы α-Fe и Fe_3C не проявляют суперпарамагнитного поведения. Характер изменения спектров после отжига образца Fe–УНТ на воздухе позволяет предположить, что частицы α-Fe локализованы в объеме нанотрубки, а частицы γ-Fe, покрытые оболочкой из карбида Fe_3C, находятся на концах нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 09-03-00840-а) и Государственного контракта № 02.740.11.0219.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Serp P., Corrias M., Kalck P.* // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 253. P. 337.
2. *Jong K., Geus J.* // Catal. Rev. 2000. V. 43. № 4. P. 481.
3. *Chen J., Zhou X., Deng S. Z. et al.* // Ultramicroscopy. 2003. V. 95. P. 153.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Металлургия, 1996. С. 298, 306.
5. *Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Ильина Ю.В. и др.* // Альтерн. энерг. Экология. 2004. № 3. С. 37.
6. *Resende V.G., De Grave E., Peigney A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. 12. P. 5756.
7. *Ruskov T., Asenov S., Spirov I. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 7514.
8. *Ruskov T., Spirov I., Ritschel M. et al.* // Ibid. 2006. V. 100. P. 084326.
9. *Савилов С.В., Зосимов Г.А., Лунин В.В.* Способ получения углеродных нанотрубок с инкапсулированными частицами никеля и кобальта и установка для синтеза материалов на основе углеродных нанотрубок и наночастиц никеля или кобальта: Патент РФ № 2310601 // 2007.
10. *Behler K., Osswald S, Ye H. et al.* // J. Nanoparticle Research. 2006. V. 6. P. 615.
11. *Peigney A., Coquay P., Flahaut E. et al.* // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. P. 9699.
12. *Prados C., Crespo P., Conzalez J.M. et al.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 113405.
13. *Morup S., Knudsen J.E.* // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 2943.
14. *Bodker F., Morup S., Linderoth S.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 282.
15. *Bakandritsos A., Simopoulos A., Petridis D.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 3468.
16. *Matter P.H., Wang E., Millet J.-M. M. et al.* // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 1444.
17. *Linderoth S., Morup S., Bentzon M.D.* // J. Mater. Sc. 1995. V. 30. P. 3142.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1928–1936

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.18

ТАММОВСКИЕ СОСТОЯНИЯ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ТИПА ЗИГЗАГ. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ В ПРИБЛИЖЕНИИ ХЮККЕЛЯ

© 2010 г. М. В. Павлов, А. М. Балашов, А. Ю. Ермилов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: fgvbrt@mail.ru

Поступила в редакцию 09.09.2010 г.

Рассмотрены граничные молекулярные орбитали углеводородов $[C_n]_q$ – фрагментов углеродных нанотрубок $(n, 0)$. В методе Хюккеля получены асимптотические оценки для двух разных наборов граничных молекулярных орбиталей. Показано, что задача эквивалентна поиску уровней модельных полиенов с чередующимися значениями резонансных параметров (β и $\beta' = \gamma\beta$). Установлено, что параметр γ задается типом симметрии молекулярных орбиталей и принимает значения от 0 до 2. Путем учета альтернантной симметрии задача сведена к анализу регулярного линейного полиена с модифицированным концевым атомом. Состояния системы классифицированы по значениям квазиимпульса Θ, который может быть комплексным. Показано, что решения с комплексным Θ локализованы на концах трубки и могут быть интерпретированы как Таммовские состояния. Сформулирован критерий появления Таммовских решений для рассматриваемой задачи: $\gamma < 1 - 1/(q + 2)$. Сделан вывод, что эти состояния для произвольных фрагментов $[C_n]_q$ лежат вблизи уровня Ферми, их энергии описываются асимптотической формулой $\alpha \pm \beta\gamma^{(q+1)}$. Показано, что делокализованные уровни всегда расположены дальше от уровня Ферми нежели Таммовские состояния.

Углеродные нанотрубки (НТ) являются уникальным материалом и находят широкое применение в микроэлектронике, катализе [1–4] и других областях техники. Целый класс возможных применений связан с заполнением их внутренних полостей теми или иными веществами (микроскопические контейнеры). Углеродным НТ посвящено громадное число работ, включая обобщающие обзоры [1–3] и специальная монография [4].

Моделирование электронной структуры НТ различного типа и строения традиционно рассматривают с учетом одномерной трансляционной симметрии с наложением периодических граничных условий. Подходы такого типа позволяют прогнозировать структуру энергетических зон, и успешно применяются для прогнозирования типа проводимости НТ разного строения. Еще в 1992 показали, что металлическим типом зонной структуры обладают НТ (n, m) для которых разность $n - m$ кратна трем [5], а через шесть лет этот прогноз подтвердили экспериментально [6]. Альтернативный способ моделирования – кластерное приближение, когда фрагмент углеродной НТ исследуется традиционными методами квантовой химии; для подавления граничных эффектов свободные валентности дополняют одновалентными заместителями, как правило, водородами. Кластерные модели НТ, таким образом, являются углеводородами класса циклополиценов. Для НТ типа зигзаг $(n, 0)$ указанные углеводороды состоят из q конденсированных $[n]$ циклаценовых ярусов. Будем обозначать их символом $[C_n]_q$. Кластерное моделирование позволяет сосредоточить внимание на деталях электронной структуры НТ, связанных с моделированием локального окружения. Электронная структура кластеров $[C_n]_q$, в частности устройство их π-систем, асимптотически соответствует моделируемой НТ. Тем не менее, при зонном способе моделирования теряется целый класс одноэлектронных состояний – локализованные состояния, которые расположены вблизи уровня Ферми.

Подобные локализованные состояния впервые теоретически обнаружили и описали в графитовых лентах, имеющих границу типа зигзаг [7], а затем их наличие было экспериментально подтверждено методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии [8]. При ближайшем рассмотреннии эти состояния НТ могут быть интепретированы как Таммовские состояния, впервые обнаруженные И.Е. Таммом в задаче о полубесконечном кристалле [9]. Локализованные состояния были найдены и в НТ типа зигзаг. Было сделано предположение, что наличие таких локализованных состояний обуславливает наведенный спиновый магнетизм НТ [10]. В работе [11] проделан ряд экспериментов, показывающий, что НТ обладают контактным индуцированным магнетизмом: они намагничиваются при контакте с ферромагнетиком.

Решение задачи Хюккеля для НТ конечного размера рассматривалось в ряде работ. Наиболее систематично задача разобрана у Compernolle

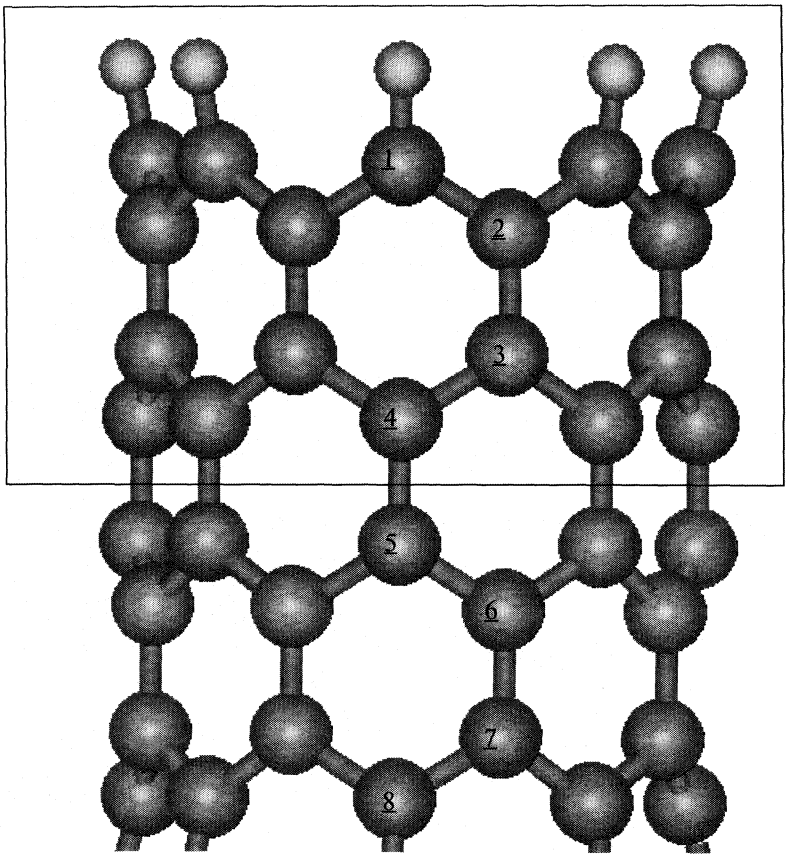


Рис. 1. Строение фрагмента углеводорода $[C_n]_q$ с нумерацией неэквивалентных по симметрии атомов углерода.

[12], где наряду с нехиральными НТ (зигзаг, кресло) рассмотрены хиральные НТ (n, m). Выполнен анализ решения для различных концевых заместителей (–H, $-CH_2$). При решении задачи на собственные значения в [12] использован общий формализм матрицы переноса для квази-одномерных систем, описываемых матрицей Хюккеля специального вида (блочно трех-диагональной). В данной работе мы хотели получить условия возникновения и аналитические выражения для энергий и распределений локализованных состояний в углеводородах $[C_n]_q$. Также нам было интересно посмотреть на энергетическое расположение локализованных МО относительно делокализованных МО, последние соответствуют энергетическим зонам при моделировании с периодическими граничными условиями.

Построение матрицы Гамильтона. Одиночный браслет $[C_n]_1$

Рассмотрим построение Гамильтониана в рамках метода Хюккеля на примере одиночных браслетов $[C_n]_1$, называемых также $[n]$ циклаценами. Углеводороды $[C_n]_1$ имеют точечную симметрию D_{nh} и являются простейшими конечными моделями НТ с границами zigzag. Решение запишем, учитывая лишь подгруппу C_n, как это сделано в работе [13].

Выбор неэквивалентных атомов и их нумерация в произвольном углеводороде $[C_n]_q$ указаны на рис. 1. К одиночному браслету $[C_n]_1$ относятся первые четыре атома, номера их подчеркнуты. Для каждого ряда (p) эквивалентных атомов, приведенных на рис. 1, можно построить симметризованные атомные орбитали (САО) s_{pk}, преобразующиеся по неприводимому представлению Γ_k группы C_n:

$$s_{pk} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{m=1}^{n} \chi_p^{(m)} \exp\left(\frac{i2\pi k}{n} m\right), \qquad (1)$$

где $\chi_p^{(m)}$ – исходные атомные орбитали из ряда с номером p; их нумерация внутри ряда описывается индексом m ($m = 1 \ldots n$), а $\exp(i2\pi k/n)$ – характер представления Γ_k ($k = 1, \ldots, n$).

Индекс p для одиночного браслета пробегает значения 1, ..., 4, а для произвольного q – вплоть до ($p = 1, \ldots, 2q + 2$).

В базисе САО Гамильтониан $[C_n]_1$ состоит из блоков $H^{(k)}$, отвечающих неприводимому представ-

лению Γ_k и имеющих размер 4 × 4. Согласно [13] блоки $H^{(k)}$ записываются в виде:

$$H^{(k)} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta\gamma_k & 0 & 0 \\ \beta\gamma_k^* & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta\gamma_k^* \\ 0 & 0 & \beta\gamma_k & \alpha \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь α, β – традиционные параметры метода Хюккеля, а γ_k задается формулой:

$$\gamma_k = 1 + \exp(i2\pi k/n) = 2\cos(\pi k/n)\exp(i\pi k/n). \quad (3)$$

Собственные значения для k-го блока Гамильтониана могут быть записаны в аналитическом виде:

$$\varepsilon_k = \alpha \pm \frac{\beta}{2}\left(1 \pm \left(1 + 16\cos^2(\pi k/n)\right)^{1/2}\right), \quad k = 1,\ldots,n. \quad (4)$$

Спектр орбитальных энергий симметричен относительно α, что понятно в силу альтернантной симметрии рассматриваемых углеводородов. Граничные МО расположены в окрестности $\varepsilon_k \approx \alpha$, но точное равенство соблюдается лишь при $\cos(\pi k/n) = 0$, что легко видеть непосредственно из формулы. В свою очередь это возможно лишь при четном n и $k = n/2$. Представление $\Gamma_{n/2}$ является вещественным и отвечает невырожденному типу симметрии полной точечной группы D_{nh} (B_g или B_u); отметим, что $\gamma_{n/2} = 0$. В окрестности α могут находиться другие МО, причем разумно рассмотреть случай $|\gamma_k| \to 0$. Асимптотическая оценка энергий МО имеет следующий компактный вид:

$$\varepsilon_k \approx \alpha \pm \beta|\gamma_k|^2, \quad \text{где} \quad |\gamma_k| \to 0. \quad (5)$$

Пригодность этой асимптотики возрастает с увеличением n. В дальнейшем изложении удобно непосредственно использовать формальный параметр γ, пробегающий всевозможные значения $|\gamma_k|$, $k = 1, 2, \ldots, n$. Для соседних граничных уровней с $k = (n \pm 1)/2n$ (ближайшие целые числа к $n/2$ при нечетном n) этот параметр оценивается как $|\gamma| \approx \pi/n$.

Для фрагмента произвольной длины матрица Хюккеля (блок, отвечающий k-му типу симметрии) строится аналогично. Все диагональные элементы оказываются одинковыми (α), причем ненулевые элементы возникают только между атомами соседних рядов, т.е. при $|p - p'| = 1$. Атом из ряда p связан сразу с двумя атомами из соседнего ряда, причем вклады этих атомных орбиталей $\chi_p^{(m)}$ различаются фазовым множителем $\exp(\pm i2\pi k/n)$. Недиагональные матричные элементы гамильтониана равны $\beta\gamma_k$ и $\beta\gamma_k^*$, причем при выбранной нумерации неэквивалентных атомов, положение величин $\beta\gamma_k$ и $\beta\gamma_k^*$ относительно главной диагонали чередуется. Вводя стандартную подстановку $x = (\alpha - \varepsilon)/\beta$ приведенная матрица Гамильтона примет вид:

$$\left(\mathbf{H}^{(k)} - \varepsilon\right)/\beta = \begin{pmatrix} x & \gamma_k & & & & & \\ \gamma_k^* & x & 1 & & & & \\ & 1 & x & \gamma_k^* & & & \\ & & \gamma_k & x & 1 & & \\ & & & 1 & x & \gamma_k & \\ \ldots & & & & \ldots & \gamma_k^*(\gamma_k) & \\ & & & & \gamma_k(\gamma_k^*) & x & \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Подходящим преобразованием исходных САО матрицу (6) можно привести к чисто вещественному виду. Это преобразование выполняется в каждом типе симметрии Γ_k по отдельности. Удобно записывать полученную матрицу как функцию формального положительного параметра, опуская индекс k:

$$\gamma = |\gamma_k| = |2\cos(\pi k/n)|. \quad (7)$$

Введем для нее обозначение $\underline{\mathbf{H}}(\gamma)$ и выпишем ее вид:

$$\underline{H}(\gamma) = \begin{pmatrix} x & \gamma & & & & & \\ \gamma & x & 1 & & & & \\ & 1 & x & \gamma & & & \\ & & \gamma & x & 1 & & \\ & & & 1 & x & \gamma & \\ \ldots & & & & \ldots & \gamma & \\ & & & & \gamma & x & \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Подчеркнем, что задача с таким же гамильтонианом имеет место для обычного линейного полиена, в котором учтено чередование длин (прочности) двойных и простых связей, точнее сказать, резонансных параметров β и β' = γβ. Хотя интервал изменения γ ($0 \le \gamma \le 2$) не соответствует типичному разбросу величин β и β', математические формулировки задач идентичны. Это позволяет интерпретировать решения получаемых задач на примере модельных сопряженных полиенов, полагая что γ варьируется в пределах от 0 до 2. Так, при $\gamma > 1$ модельному полиену можно сопоставить резонансную схему CH_2=CH–CH=CH–...–CH=CH_2. В ней "двойные" связи короче одинарных и имеют большее абсолютное значение резонансного параметра. Напротив, для модельного полиена с $\gamma < 1$, резонансная структура имеет вид $\bullet CH_2$–CH=CH–CH=...CH=CH–$CH_2\bullet$. Как будет показано ниже, символы неспаренного электрона (•) в данной резонансной структуре в точности соответствуют наличию локализованных решений в задаче с гамильтонианом (8). Одновременно, эта аналогия позволяет понять, почему упомянутые локализованные состояния лежат вблизи уровня Ферми. Напомним, что полный орбитальный спектр по-

лучается наложением решений задач об $\underline{\mathbf{H}}(\gamma)$ со всеми возможными $\gamma = |\gamma_k|$ ($k = 1 \ldots n$).

Формулировка задачи с учетом альтернантной симметрии. Случай $\gamma = 0$

Для полиена конечной длины компактное аналитическое решение существует лишь для случая $\gamma = 1$. Все эти решения имеют делокализованные распределения. При альтернировании резонансных параметров возможно появление локализованных (Таммовских) состояний. Перейдем к систематическому анализу задачи о собственных состояниях $\underline{H}(\gamma)$, и условиях появления локализованных решений. Ниже мы использовали способ, изложенный Дэвидсоном и Дж. Левине [14], существенно упростив ее для нашего специального случая.

Вначале переформулируем задачу, используя альтернантную симметрию модельного полиена с приведенным гамильтонианом $\underline{\mathbf{H}}(\gamma)$. Действительно, полиен с чередующимися резонансными параметрами β и β' является альтернантным углеводородом, в котором можно выделить две группы атомов, не связанных между собой внутри каждой из групп. По традиции эти наборы обозначаются символами * и _, причем число центров каждого типа одинаково – $q + 1$. Пусть звездочкой отмечены все нечетные центры, а без звездочки – четные. Матрица $\underline{H}(\gamma)$ при такой перенумерации центров состоит из следующих блоков:

$$\underline{H}(\gamma) \Rightarrow \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{x} & \mathbf{T} \\ \hline \mathbf{T}^+ & \mathbf{x} \end{array}\right). \qquad (9)$$

Составляющие ее блоки имеют вид:

$$\mathbf{x} = x\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \mathbf{T} = \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \gamma \end{pmatrix}. \qquad (10)$$

Система уравнений для поиска коэффициентов при МО:

$$\begin{cases} \mathbf{x}\mathbf{C}_* + \mathbf{T}\mathbf{C}_- = 0 \\ \mathbf{T}^+\mathbf{C}_* + \mathbf{x}\mathbf{C}_- = 0 \end{cases} \qquad (11)$$

преобразуется к двум отдельным уравнениям для поиска вида:

$$\begin{cases} \mathbf{T}\mathbf{T}^+\mathbf{C}_* = x^2\mathbf{C}_* \\ \mathbf{T}^+\mathbf{T}\mathbf{C}_- = x^2\mathbf{C}_- \end{cases}. \qquad (12)$$

Матрицы $\mathbf{TT}^+$ и $\mathbf{T}^+\mathbf{T}$ имеют одинаковые собственные значения и, более того, эквивалентную структуру:

$$\mathbf{T}\mathbf{T}^+ = \begin{pmatrix} \gamma^2 & \gamma & & & & \\ \gamma & \gamma^2+1 & \gamma & & & \\ & \gamma & \gamma^2+1 & \gamma & & \\ & & \gamma & \ldots & \gamma & \\ & & & \gamma & \gamma^2+1 & \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{T}^+\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \gamma^2+1 & \gamma & & & & \\ \gamma & \gamma^2+1 & \gamma & & & \\ & \gamma & \gamma^2+1 & \gamma & & \\ & & \gamma & \ldots & \gamma & \\ & & & \gamma & \gamma^2 & \end{pmatrix}. \qquad (13)$$

У обеих этих матриц на диагонали стоят одинаковые числа ($\gamma^2 + 1$) за исключением элементов, отвечающим концевым атомам (это C_{*1} и $C_{_q+1}$). За исключением упомянутых элементов (γ^2 вместо $\gamma^2 + 1$) такие матрицы имеют структуру гамильтониана обычного линейного полиена. Для определенности будем работать с подсистемой атомов * описываемой матрицей $\mathbf{TT}^+$. Оговорив условие $\gamma \neq 0$, введем замену $y = (1 + \gamma^2 - x^2)/\gamma$ и запишем секулярное уравнение для поиска новой переменной:

$$\det\begin{pmatrix} \bar{y} & 1 & & & \\ 1 & y & 1 & & \\ & 1 & y & 1 & \\ & & 1 & \ldots & 1 \\ & & & 1 & y \end{pmatrix} = 0, \quad \text{где} \quad \bar{y} = y - \frac{1}{\gamma}. \qquad (14)$$

Величина y описывает энергетические уровни линейного полиена, в котором концевой атом модифицирован, добавлено возмущение $-1/\gamma$. Поскольку $\gamma > 0$, то эта поправка отрицательна ($-1/\gamma$), что и порождает локализацию состояния на первом атоме (коэффициент C_{*1}) при достаточно малом γ. Отметим так же родство рассматриваемой задачи с дискретным описанием одномерного движения. В случае немодифицированных параметров (все диагональные элементы равны y) это дискретный аналог задачи о потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Все ее состояния делокализованы. Модификация параметра $y \Rightarrow \bar{y}$ означает введение дополнительного потенциала (потенциальной ямы), который может привести к локализации состояния.

Качественный ответ задачи понятен: при достаточно малом γ ($\gamma \to 0$) поправка к потенциалу $-1/\gamma$ велика, чтобы появился уровень, локализованный у концевого атома; при больших γ все решения задачи делокализованы. Преобразование задачи к виду (14) показывает ее полную эквивалентность задаче о Таммовских (поверхностных)

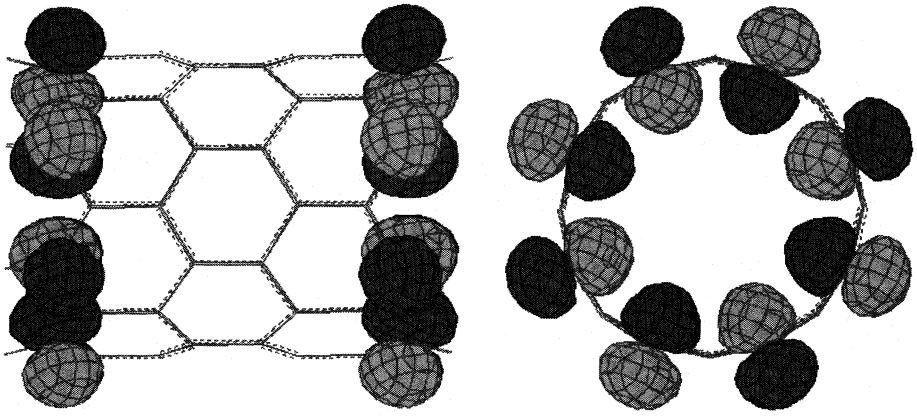


Рис. 2. Несвязывающая МО системы $[C_8]_3$ с энергий α ($x = 0$), отвечающая типу симметрии Γ_4. Орбиталь строго локализована на концах фрагмента.

состояниях. Впервые термин Таммовские состояния по отношению к концевым состояниям НТ был использован Станкевичем [15].

Отдельно рассмотрим решение системы (12) при $\gamma = 0$. В этом случае замену $y = (1 + \gamma^2 - x^2)/\gamma$ использовать не удается. Решение уравнения $C_* = 0$ легко получить прямой подстановкой. Поскольку матрица TT^+ имеет верхнюю нулевую строку, то имеется нулевое собственное значение ($x = 0$) причем собственное состояние строго локализовано на концевом атоме: $C_{*1} \neq 0$, $C_{*p} = 0$ при всех $p = 2, 3, ..., q + 1$. Аналогичное решение присутствует в подсистеме атомов _, где состоянию на уровне Ферми отвечает вектор с $C_{_q+1} \neq 0$ и $C_{*p} = 0$ при $p = 1, 2, ..., q$.

Оставшиеся решения задачи с $\gamma = 0$ имеют энергии $x = \pm 1$ ($x^2 = 1$) с общей кратностью q. Они делокализованы по остальным центрам модельного полиена, исключая концы. Согласно работе [14] их называют объемными состояниями.

Напомним, что случай с $\gamma = 0$ реализуется лишь в углеводородах с четным n и отвечает типу симметрии $\Gamma_{n/2}$. Модельный полиен, который описывает уровни в данном типе симметрии, представляет систему q невзаимодействующих этиленовых фрагментов, заканчивающуюся двумя концевыми одиночными атомами. Набор этиленовых подсистем дает связывающие и разрыхляющие (каждая по q раз) орбитали с энергиями $\alpha \pm \beta$. Решениям с энергиями α отвечают молекулярные орбитали (МО), строго локализованные на концевых атомах. Модельный полиен можно изобразить в виде следующей схемы $\bullet CH_2 \cdots CH{=}CH \cdots CH{=}CH \cdots CH_2 \bullet$ (троеточие означает отсутствие связывания), которая замечательно описывает характер получающихся решений. Наличие концевых фрагментов $\bullet CH_2$ в схеме иллюстрирует локализацию неспаренного электрона на концах в прямой аналогии с бирадикальными системами. Пример распределения МО $\Gamma_{n/2}$, строго локализованной на основаниях углеводорода, приведен на рис. 2.

Уравнения для полиена с модифицированным концевым атомом

Обозначим матрицу $(\mathbf{TT}^+ - x^2)/\gamma$ за $\mathbf{Y}$ и перепишем первое уравнение в системе (12) в виде:

$$\mathbf{YC}_* = 0. \qquad (15)$$

Все уравнения этой системы, кроме первого и последнего ($q + 1$-го) однотипны:

$$C_{*k-1} + yC_{*k} + C_{*k+1} = 0, \quad k = 2, 3, \ldots, q. \qquad (16)$$

Решим эти уравнения, а равенства с $k = 1, q + 1$ учтем как граничные условия задачи. Введем степенную подстановку $C_{*k} = U^k$, при которой равенства с $k = 2, 3, ..., q$ дают единое квадратное уравнение:

$$U^2 + yU + 1 = 0. \qquad (17)$$

Удобно сделать подстановку $y = -2\cos\Theta$ через вспомогательный параметр Θ; тогда корни уравнения записываются как $U_{1,2} = \exp(\pm i\Theta)$. Каждое из решений ($U_{1,2}$) задает поведение коэффициентов C_{*k} ($C_{*k} = U^k = \exp(\pm i\Theta k)$) в виде волн, распространяющихся в прямом и обратном направлениях. Параметр Θ, таким образом, имеет смысл квазиимпульса и его удобно использовать для интерпретации решений. Для решений с вещественным значением Θ модули коэффициентов C_{*k} одинаковы вдоль цепи атомов; тем самым состояние делокализовано. Наличие нетривиальной мнимой части ($\mathrm{Im}\Theta \neq 0$) означает экспоненциальное затухание

(или возрастание) $|C_{*k}|$ и указывает на локализацию плотности у концевого атома.

Заметим, что оба вектора коэффициентов вида U_1^k и U_2^k отвечают одной и той же энергии (значение y), поэтому произвольная линейная комбинация этих решений удовлетворяет системе уравнений ($k = 2, 3, ..., q$). Перепишем решение в тригонометрическом виде:

$$C_{*k} = A\sin(k\Theta + \omega), \qquad (18)$$

где A и ω – произвольные постоянные. Для определения этих постоянных и энергии (параметр Θ) следует потребовать выполнение равенств (15) с $k = 1$ и $k = q + 1$, являющихся граничными условиями. Это условия на левой и правой границах, соответственно:

$$\overline{y}C_{*1} + C_{*2} = 0, \qquad (19)$$

$$C_{*q} + yC_{*(q+1)} = 0. \qquad (19')$$

Учитывая, что $\overline{y} = -2\cos\Theta - 1/\gamma$ получаем уравнение для поиска Θ:

$$\sin((q+1)\Theta) = -\gamma\sin((q+2)\Theta). \qquad (20)$$

Найдя Θ, решения задачи (18) о полиене с возмущенным концевым атомом задаются выражением $y = -2\cos\Theta$, а задачи с гамильтонианом (8) – формулой:

$$x^2 = 1 + \gamma^2 + 2\gamma\cos\Theta. \qquad (21)$$

Таммовские состояния и условия их появления

Собственные значения гамильтониана (8) являются решением системы уравнений (20) и (21):

$$\begin{cases}\sin((q+1)\Theta) = -\gamma\sin((q+2)\Theta)\\ x^2 = 1 + \gamma^2 + 2\gamma\cos\Theta.\end{cases}$$

Отметим, что параметр Θ, характеризующий некоторое состояние, может быть комплексным числом. В случае нетривиальной мнимой части ($\mathrm{Im}\Theta \neq 0$) коэффициенты собственного вектора $|C_{*k}|$ экспоненциально затухают (или возрастают) вдоль оси, что означает локализацию состояния у концов. Как показано выше, рассматриваемую задачу можно интерпретировать как добавление некоторого эффективного возмущения к концевому атому, что и вызывают локализацию уровня.

Состояния произвольного фрагмента с $\mathrm{Im}\Theta \neq 0$ будем называть Таммовскими или локализованными. Вещественным Θ отвечают делокализованные состояния, и для них коэффициенты при АО являются периодическими функциями номера атома.

Проведем систематический анализ условий возникновения Таммовских состояний при произвольном γ ($0 \le \gamma \le 2$).

Пусть $\Theta = \mu + i\xi$, и будем искать решения с $\xi \neq 0$. Отметим, что хотя Θ может быть как чисто вещественным, так и комплексным, значение $\cos\Theta$, определяющее собственные значения эрмитовой матрицы, всегда вещественно. Это ограничивает выбор вещественной части Θ как $\mu = 0$ или $\mu = \pi$. Уравнения для поиска ξ и энергии примут вид:

$$\begin{cases}\mathrm{sh}((q+1)\xi) = \pm\gamma\mathrm{sh}((q+2)\xi)\\ x^2 = 1 + \gamma^2 - 2\gamma\mathrm{ch}\xi.\end{cases} \qquad (22)$$

Знак "–" в первом уравнении возникает при подстановке $\mu = 0$, а "+" – при $\mu = \pi$. Семейство гиперболических синусов для любых γ и q имеет общую точку пересечения в нуле, что является тривиальным решением и означает $\xi = \mathrm{Im}\Theta = 0$. Очевидно, что ненулевые решения не возникают в случае отрицательного знака в первом уравнении системы (22), поскольку монотонно возрастающая ($\mathrm{sh}((q + 1)\xi)$) и монотонно убывающая ($-\gamma\mathrm{sh}((q + 2)\xi)$) функции пересекаются лишь в одной точке $\xi = 0$.

Нетривиальных решений не возникает в задаче

$$\mathrm{sh}((q+1)\xi) = \gamma\mathrm{sh}((q+2)\xi) \qquad (23)$$

при $\gamma \ge 1$. В этом диапазоне γ функция в правой части всегда возрастает быстрее, чем в левой. Тем самым доказано предположение об отсутствии локализованных решений в задаче с $\gamma > 1$, выдвинутое на основе качественного соответствия модельному полиену (схема $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}...{-}CH{=}CH_2$). Простая химическая формула дает строгий качественный ответ. Заметим, что условие $\gamma < 1$ не является достаточным для появления Таммовских решений; γ должна быть достаточно малой, чтобы функция $\gamma\mathrm{sh}((q + 2)\xi)$ возрастала медленнее, чем $\mathrm{sh}((q + 1)\xi)$ в начальной точке $\xi = 0$ (см. рис 3). То есть производная функции $\gamma\mathrm{sh}((q + 2)\xi)$ должна быть меньше чем производная $\mathrm{sh}((q + 1)\xi)$ в точке $\gamma = 0$. Таким образом, локализованные решения будут возникать если:

$$\gamma < 1 - (q+2)^{-1}, \qquad (24)$$

т.е. критическое значение γ зависит от q. В частности, для одиночных браслетов критическое значение γ минимально (2/3).

Обратим внимание, что уравнение (23) для поиска Θ численно неустойчиво в окрестности $\gamma \approx 0$ и малопригодно для оценки энергий состояний вблизи уровня Ферми. Рассмотрим асимптотическое поведение энергий Таммовских состояний, полагая γ достаточно малым. Будем считать, что значение ξ, являющееся решением (23) будет весьма большим, т.е. $\xi \gg 0$. На первом этапе, пренебрежем экспонентами с отрицательным показателем и выпишем уравнение (23) приближенно:

$$\exp((q+1)\xi) \approx \gamma\exp((q+2)\xi). \qquad (25)$$

Такое приближение означает, что $\exp\xi \approx 1/\gamma$, а $\mathrm{ch}\xi \approx (\gamma + 1/\gamma)/2$. Подстановка этого приближен-

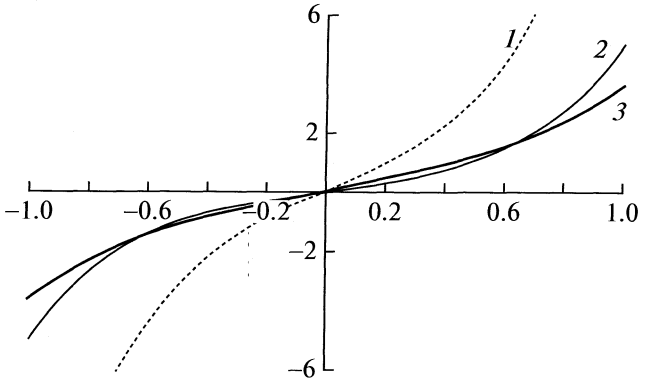


Рис. 3. Иллюстрация появления ненулевых решений первого уравнения системы (22). Данные представлены для $q = 1$. Графики функций $\gamma\mathrm{sh}(3\xi)$ для $\gamma = 1.1$ (*1*) и 0.5 (*2*); $\mathrm{sh}(2\xi)$ (*3*).

ного значения ξ в уравнение для энергии (второе уравнение системы 22) дает:

$$x^2 \approx 1 + \gamma^2 - 2\gamma(\gamma + 1/\gamma)/2 = 0. \qquad (26)$$

Учтем поправку следующего порядка малости, действуя по итерационной схеме. Исходное первое уравнение системы (23) перепишем в виде:

$$\gamma\exp(x) = 1 - \exp(-(2q+2)\xi) + \\ + \gamma\exp(-(2q+3)\xi) \qquad (27)$$

и пренебрежем последним членом, как следующим порядком малости в области $\xi \gg 0$. Затем заменим в правой части $\exp\xi$ на $1/\gamma$ и получим искомую асимптотику:

$$x = \pm\gamma^{q+1}. \qquad (28)$$

Можно продолжить итерационную схему и выписать поправку в следующем порядке малости; результат выглядит как:

$$x^2 = \gamma^{2q+2}(1 - 2\gamma^2) \quad \text{или} \quad x = \gamma^{q+1}(1 - \gamma^2). \qquad (29)$$

Поскольку $\gamma < 1$, асимптотическая оценка (28) для достаточно протяженных фрагментов ($q \gg 1$) означает расположение Таммовских состояний в ближайшей окрестности уровня Ферми ($x = 0$). Пригодность асимптотических формул (28) и (29), вообще говоря, ухудшается с ростом γ. Однако, качественное строение спектра МО – граничные орбитали образованы локализованными уровнями – не подлежит сомнению. Этот результат устойчив при уточнении модели описания МО, т.е. при выходе за рамки метода Хюккеля.

Граничные МО: расположение локализованных и делокализованных уровней

Асимптотические оценки (29) энергий Таммовских состояний убедительно свидетельствуют об их расположении вблизи уровня Ферми и их тенденцию к квазивырождению ($x \approx 0$). Подчеркнем, что эти состояния не имеют аналогов в общепринятых зонных расчетах, использующих периодические граничные условия. Рассмотрим делокализованные МО, энергии которых могут так же приближаться к уровню Ферми. Делокализованные уровни, в свою очередь, имеют прямое соответствие с состояниями энергетических зон. В бесконечном модельном полиене, обладающим чередованием резонансных параметров β и $\beta' = \gamma\beta$ существует запрещенная зона, причем ее ширина (см. например [4]) составляет $2|\beta - \beta'|$. Следовательно, граничными МО, приближающимися к уровню Ферми, могут быть только системы с нулевой запрещенной зоной, т.е. при $\gamma = 1$. Напомним, что γ может принимать значение 1 при n кратном трем и это широко известное правило появления проводимости металлического типа у НТ типа zigzag. В задаче о конечной НТ этому случаю отвечает модельный полиен с $\gamma = 1$, т.е. чередования резонансных параметров не происходит. Для него существует компактное аналитическое решение, которое в наших обозначениях имеет вид:

$$x = 2\cos\left(\frac{\pi l}{2q+3}\right), \qquad (30)$$

где $l = 1, 2, \ldots, 2q + 2$, причем x не обращается в нуль, поскольку знаменатель дроби $(2q + 3)$ всегда нечетное число. С ростом q аргумент косинуса приближается к $\pi/2$ и энергия МО асимптотически стремится к α. Энергия пропорциональна $1/q$, точнее $\varepsilon \approx \alpha \pm \beta\pi/(2q + 3)$). Сравнивая это выражение с асимптотической оценкой (28) и (29) для Таммовских состояний, здесь мы имеем существенно более медленное приближение к уровню Ферми.

В таблице для углеводородов различного размера n приведены значения параметра $\gamma(\gamma < 1)$ для типов симметрии, в которых могут появляться Таммовские состояния. При больших q в каждом из этих типов симметрии присутствует пара локализованных состояний, причем значение γ задает характерную скорость убывания. Для коротких фрагментов следует учитывать более точную оценку (29), что видно из расчетных результатов, имеющихся в литературе. Например, в работе [16] обнаружено только два типа локализованных состояний для системы $[C_{14}]_5$: $b(\gamma = 0)$ и $e_6(\gamma \approx 0.445)$. Состояние $e_5(\gamma \approx 0.868)$ оказывается делокализованным в полном соответствии с критерием (28): $1 - (q + 2)^{-1} \approx 0.857$. Интересно, что у чуть большего фрагмента ($[C_{14}]_6$, $[C_{14}]_7$ ...) состояние e_5 становится локализованным, хотя и с медленным затуханием. Общая тенденция, определяемая формулой (28), сводится к росту количества локализованных состояний с увеличением диаметра фрагмента (параметр n). При неограниченном увеличении n, что отвечает переходу к графитовой ленте с границей типа зигзаг, эти уровни образуют плоскую зону [7].

Локализованные состояния в достаточно протяженном фрагменте всегда оказываются граничными. При этом уровни с различными γ ($\gamma < 1$) и

Значения параметров $\gamma < 1$ для $n = 6–15$, определяющие наличие Таммовских состояний в углеводородах $[C_n]_q$

n k	$\gamma = 2\cos(\pi k/n) < 1$					Число и симметрия локализованных состояний[б] $q \gg 1$
	3	4	5	6	7	
6	0					2 (b)
7	0.445					4 (e_3)
8	0.765[а]	0				6 (e_3, b)
9		0.347				4 (e_4)
10		0.618	0			6 (e_4, b)
11		0.831[а]	0.285			8 (e_4, e_5)
12			0.518	0		6 (e_5, b)
13			0.709[а]	0.241		8 (e_5, e_6)
14			0.868[а]	0.445	0	10 (e_5, e_6, b)
15				0.618	0.209	8 (e_6, e_7)

[а] Типы симметрии, для которых тип состояния изменяется с ростом q. При малых q (1, 2, ...) все эти состояния делокализованы, тогда как при $q \gg 1$ в этом типе симметрии появляются локализованные состояния.
[b] Классификация по симметрии приведена по отношению к группе C_n. В каждом из типов симметрии присутствуют две локализованные МО, причем орбитали e_k двукратно вырождены (Γ_k, Γ_{n-k}).

не слишком малыми q, по-существу, квазивырождены. Следует ожидать однократного заселения квазивырожденных уровней, что означает концентрацию спиновой плотности вблизи оснований цилиндра. Этот вывод лишь качественно следует из модели Хюккеля. Для описания характера спаривания электронов требуется прямой учет межэлектронного отталкивания. Тем не менее, этот качественный прогноз хорошо согласуется с литературными данными [17], указывающими на спиновую поляризацию в графитовых лентах (расщепление плоской зоны) и НТ типа зигзаг. Концентрация спиновой плотности вблизи оснований цилиндра должна порождать локальный магнитный момент y оснований НТ, а основания фрагмента химически должны вести себя как радикалы. Это, возможно, является причиной неудач в осуществлении синтеза [n]циклаценов, на которое обращено внимание в работе [18]. Также однократное заселение квазивырожденных МО возможно с различными значениями спина, от синглетного состояния (антиферромагнитное состояние согласно классификации [19]) и вплоть до состояния с максимальным значением спина, когда все граничные МО имеют одинаковые спиновые функции (ферромагнитное состояние). Ввиду квазивырожденности МО, следует ожидать, что все эти состояния будут расположены достаточно близко по энергии. Этот прогноз также согласуется с данными [19]: энергетическая щель между антиферромагнитным и ферромагнитным состояниями уменьшается от 0.172 эВ для $[C_{10}]_2$ до 0.004 эВ для $[C_{10}]_{19}$.

Таким образом, в рамках приближения Хюккеля для каждой системы $[C_n]_q$ с произвольными n и q легко выполнить прогноз о существовании Таммовских локализованных состояний, типе их симметрии и их общем количестве. В соответствии с расчетными данными, имеющимися в литературе, прогнозы метода Хюккеля вполне устойчивы к уточнению модели МО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 10-03-00665).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chiu P.-W.* Towards Carbon Nanotube-based Molecular Electronics. Ph.D. dissertation. Germany: Technische Universität Munich; 2003.
2. *John D.L.* Simulation Studies of Carbon Nanotube Field Effect Transistors. Overview. Ph.D. thesis. The university of British Columbia, 2002. http://www.iam.ubc.ca/theses/DavidJohn/DJohn_PhD_thesis.pdf.
3. *Udomvech A., Kerdcharoen T., Osotchann T.* // Chem. Phys. Lett.. 2005. V. 406 P. 161.
4. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки: структура, свойства, применения. М.: Бином, Лаборатория знаний, 2006. 290 с.
5. *Saito R., Fujita M., Dresselhause G., Dresselhause M.S.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 1804.
6. *Odom T.W., Huang J.-L., Kim P., Lieber C.M.* // Nature (London). 1998. V. 391. P. 62.

7. *Nakada K., Fujita M.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. 17954.
8. *Niimi Y., Matsui T., Kambara H.* et al // Ibid. 2006. V. 73. P. 085421.
9. *Tamm I.E.* // Zs. Physik. 1992. V. 76. P. 849 (Phys. Z. Sowjet. V. 1. P. 722).
10. *Mestechkin M.M.* // Physica B. 2006. V. 382. P. 305.
11. *Cespedes O., Ferreira M.S., Sanvito S. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 155.
12. *Compernolle S., Chibotaru L., Ceulemans A.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 2854.
13. *Balashov A., Ermilov A.Yu.* // Int. J. Quant. Chem. 2007. V. 107. P. 2499.
14. *Davidson S.G., Levine J.D.* Surface states. N.Y., L.: Acad. Press. 1970. 232 p.
15. *Станкевич И.В., Чернозатонский Л.А.* // ФТТ. 1996. Т. 63. С. 588.
16. *Mañanes A., Duque F., Ayuela A. et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 035432.
17. *Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G.* // Nature. 2006. V. 444. P. 347.
18. *Chen Z., Jiang D., Lu X., Bettinger H.F. et al.* // Org. Lett. V. 9. 2007. P. 5449.
19. *Wu J., Hagelberg F.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 115436.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1937–1942

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.2+544.723.2

СВЕРХСШИТЫЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫЕ СЕТКИ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СШИВАНИЯ И ИХ СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ

© 2010 г. М. П. Цюрупа, З. К. Блинникова, В. А. Даванков

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

Поступила в редакцию 19.01.2010 г.

Сшиванием набухшего в дихлорэтане сополимера стирола с 0.5% дивинилбензола с помощью 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 и 2.5 молей бифункционального реагента (монохлордиметилового эфира) по реакции Фриделя–Крафтса получены сверхсшитые сетки с номинальными ступенями сшивания 43, 100, 200, 300, 400 и 500% соответственно. Установлено, что зависимости свободного объема (объема пор) сеток и их равновесного набухания в воде от степени сшивания имеют экстремальный вид с максимальными значениями обоих параметров 0.63 $см^3/г$ и 1.31 мл/г, соответствующими полимеру с 300% степенью сшивки; напротив, величины кажущейся удельной поверхности образцов с 43–400% мостиков сравнимы, 1300–1500 $м^2/г$. Сделан вывод, что способность набухших в воде сверхсшитых полимеров извлекать из водных растворов синтетические органические красители не зависит от их удельной поверхности, измеренной для сухих образцов, а определяется объемом поглощаемой воды.

Хорошо известно, что пористая структура активированных углей, силикагелей, цеолитов, пористых стекол и иных жестких тел остается неизменной, когда органический растворитель или вода замещают воздух во внутренних порах этих адсорбентов. Поэтому, подобно адсорбции из газовой фазы, адсорбция веществ из водной среды на внутренней поверхности частиц сорбента подчиняется простому и очевидному правилу: чем больше величина поверхности адсорбента, тем выше его адсорбционная емкость. В связи с этим становится понятным стремление использовать на практике сорбенты с большой величиной внутренней удельной поверхности. Сверхсшитые полистирольные сорбенты привлекают внимание потребителей именно своей большой удельной поверхностью, достигающей 1000–1500 $м^2/г$, с которой многие связывают высокую сорбционную активность этого материала [1, 2]. Рассматривая способность сверхсшитого полистирола поглощать полярные и неполярные вещества из водных растворов, надо, однако, иметь в виду аномальную подвижность его молекулярной сетки [3]. Кажущуюся внутреннюю удельную поверхность сорбента измеряют низкотемпературной сорбцией азота или аргона для сухих образцов. Но контакт сухой сверхсшитой сетки с органическим растворителем (который затем замещают водой) приводит к значительному увеличению ее объема. При этом кооперативная конформационная перегруппировка циклов, образующих сетку, изменяет внутреннюю структуру материала, так что способность сверхсшитого полистирола поглощать вещества из водного раствора не может быть напрямую связана с величиной кажущейся поверхности сухого полимера.

Чтобы удостовериться в правильности этого утверждения, были синтезированы сверхсшитые сетки путем сшивания набухшего сополимера стирола с 0.5% дивинилбензола (ДВБ) монохлордиметиловым эфиром (МХДЭ) в присутствии катализатора Фриделя–Крафтса. Степень сшивания варьировали от 43%, при которой только начинают проявляться необычные свойства сверхсшитых полистирольных структур, до предельно возможных, соответствующих номинальным 400 и 500%. В работе обсуждается влияние числа поперечных мостиков в полистирольной сетке на ее структуру, пористость и набухание в воде, а также корреляция между этими параметрами и способностью сверхсшитого полистирола извлекать синтетические органические красители из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сверхсшитых полистирольных сеток. Гранулы (диаметром 0.3–0.5 мм) сополимера стирола с 0.5% ДВБ, предварительно набухшие в смеси дихлорэтана и требуемого количества МХДЭ (таблица), охлаждали до 8–9°С и при перемешивании добавляли хлорное олово (из расчета 1 моль на моль МХДЭ) с такой скоростью, чтобы температура реакционной среды не поднималась выше 18–20°С. Реакцию затем вели при 80°С в течение 10–12 часов при постоянном перемешивании. Гранулы сшитого продукта отфильтровывали, промывали ацетоном, смесью ацетона с 0.5 н. соляной кислотой, 0.5 н. соляной кислотой и избытком дистиллированной воды.

Параметры пористой структуры и набухание в воде сверхсшитых полистирольных сеток

X, %	МХДЭ, моль/моль ПС	Cl, %	$S_{уд}$, м^2/г	W_0, см^3/г	K, мл/г
43	0.3	нет	1350	0.03	0.32
100	0.5	<0.5	1300	0.21	0.62
200	1.0	0.8	1325	0.42	0.97
300	1.5	1.3	1480	0.63	1.31
400	2.0	2.3	1550	0.43	1.21
500	2.5	2.0	970	0.28	0.81

Обозначения: X – степень сшивания, K – набухание в воде.

Набухание сеток в воде. Набухшие в воде гранулы сшитого полимера вместе с водой переносили в специальную пробирку с пористым дном, избыток воды удаляли центрифугированием при 400 об./мин в течение 15 мин, набухший полимер взвешивали, высушивали до постоянной массы при 100°C и снова взвешивали. Набухание рассчитывали как количество воды, поглощенное одним граммом сухого полимера.

Определение объема пор. 1.000 г гранул высушенного при 80–100°C сшитого полимера диаметром 0.3–0.5 мм помещали в узкий цилиндр с ценой деления 0.05 мл, слой уплотняли постукиванием и замеряли его объем ($V_п$). Такую же процедуру проделывали с 0.3–0.5 мм гранулами исходного непористого сополимера и замеряли объем слоя V_0. Объем пор (W_0, см^3/г) рассчитывали по формуле $W_0 = 0.63(V_п - V_0)$, 0.63 – определенный экспериментально коэффициент упаковки сферических гранул в цилиндре.

Определение внутренней удельной поверхности. Адсорбцию аргона при температуре –196°C и относительном давлении 0.22–0.24 измеряли методом тепловой десорбции в потоке гелия. Внутреннюю удельную поверхность (S, м^2/г) рассчитывали по теории БЭТ с использованием уравнения Темкина [4].

Инфракрасные спектры снимали в таблетках с KBr на спектрофотометре MAGNA IR 750 (Nicolet, USA).

Измерение сорбции синтетических органических красителей. Навеску набухших в воде гранул диаметром 0.3–0.5 мм, содержащих 0.1 г сухого полимера, заливали 10 мл раствора красителя с концентрацией 0.3 г/л. Раствор встряхивали в шейкере 24 ч при 25°C. Концентрацию красителя до и после сорбции определяли спектрофотометрически при длинах волн 615 (малахитовый зеленый), 665 (метиленовый голубой) и 510 нм (прямой бордо).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучены структура и адсорбционные свойства сверхсшитых сеток со степенями сшивания 43, 100, 200 300, 400 и 500%, полученных дополнительным сшиванием набухшего в дихлорэтане сополимера стирола с 0.5% ДВБ путем его взаимодействия с 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 и 2.5 молями монохлордиметилового эфира соответственно. В первом случае каждые шесть из десяти фенильных колец исходных полистирольных цепей связываются между собой метиленовой группой, образуя три жестких поперечных мостика дифенилметанового типа.

При 100% степени сшивки уже каждое фенильное кольцо вовлечено в образование дифенилметановых мостиков. Сетки с 200% степенью сшивания образуются в том случае, когда каждое фенильное кольцо дважды участвует в образовании мостиков. В последних трех случаях теоретически все бензольные кольца исходных полистирольных цепей должны становиться четырех-, пяти- и шестизамещенными. На самом деле, это вряд ли возможно по стерическим причинам. Тем не менее, конверсия бифункционального сшивающего агента, взятого в количестве 2 и 2.5 моля на моль полистирола, удивительно высока, если судить по низкому содержанию в полученных сетках остаточных хлорметильных групп (2% Cl). В инфракрасном спектре сетки с предельной номинальной степенью сшивания 500% интенсивность полосы 3030 см$^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям CH-групп в бензольном кольце, крайне низка (рис. 1). Надо отметить, что в спектре также присутствует относительно слабая полоса 817 см$^{-1}$, зачастую приписываемая внеплоскостным деформационным колебаниям двух смежных атомов водорода в замещенном бензольном кольце. Однако на данном этапе исследования структуры сверхсшитых полистиролов с предельными степенями сшивания однозначное отнесение этой полосы затруднительно.

В ИК-спектрах сеток, сшитых на 300, 400 и 500%, присутствует также очень интенсивная и широкая

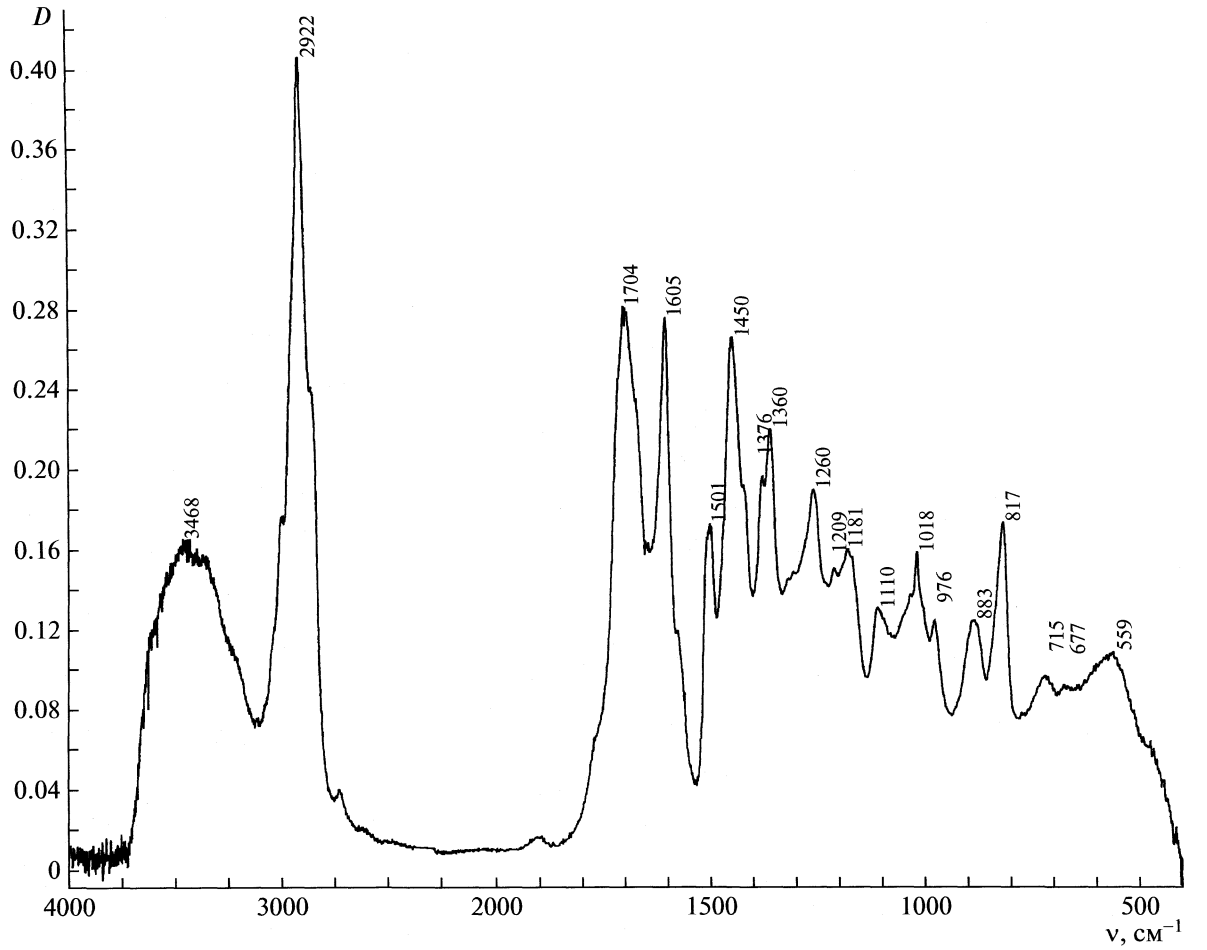


Рис. 1. Инфракрасный спектр сверхсшитой сетки со степенью сшивания 500%.

полоса поглощения 1703 $см^{-1}$ (1497–1705 $см^{-1}$), обычно свидетельствующая о наличии в анализируемом продукте альдегидных групп. Однако количественный анализ альдегидных групп, основанный на их взаимодействии с гидроксиламином [5], показал, что если альдегидные группы и присутствуют в полимере, то в таком малом количестве, которое вряд ли может проявиться в спектре в виде столь интенсивной полосы. Окисление возможных альдегидных групп 25% азотной кислотой в течение трех суток при комнатной температуре, а затем дополнительно при 50°C в течение 8 ч не привело ни к исчезновению, ни даже к уменьшению интенсивности полосы 1703 $см^{-1}$, хотя известно [6], что в этих условиях альдегидные группы легко окисляются до карбоксильных. Обработка полимера азотной кислотой сопровождалась появлением на данной полосе слабовыраженного плеча, сдвинутого к 1725 $см^{-1}$, но, скорее всего, это плечо, свидетельствующее об образовании в полимере некоторого количества карбоксильных групп, возникает из-за окисления остаточных хлорметильных групп. Поскольку очевидные методы, способные доказать наличие в анализируемом продукте большого числа альдегидных групп, не подтвердили их присутствие в данных сверхсшитых полимерах, природа полосы 1703 $см^{-1}$ в высокозамещенном ароматическом полимере будет являться предметом самостоятельного исследования.

В таблице приведены параметры пористой структуры и величины набухания в воде всех изученных в работе сверхсшитых полистирольных сеток. Кажущуюся удельную поверхность сеток со степенями сшивания 43–400% можно считать неизменной в пределах 1300–1500 $м^2/г$, если принять во внимание ±20% точностью ее определения методом тепловой десорбции аргона по одной экспериментальной точке. Поверхность лишь немного уменьшается для образца с номинальной 500% степенью сшивания. Напротив, с увеличением степени сшивания свободный объем в полимерах (объем пор) увеличивается до максимального значения 0.63 $см^3/г$ при 300% содержании мостиков, но затем начинает уменьшаться при дальнейшем увеличении числа сшивок. Зави-

симость набухания в воде от степени сшивания сверхсшитых сеток имеет аналогичный экстремальный характер с максимальным значением 1.31 мл/г для полимера со степенью сшивания 300%. (Стоит обратить внимание на то, что способность материалов поглощать воду существенно превышает объем имеющегося в сухих образцах пористого пространства, что характерно для сверхсшитых полимеров).

Как было показано ранее [7], скорость формирования жесткой сверхсшитой сетки оказывает сильное влияние на ее пористую структуру и способность поглощать растворители. Действительно, дополнительное сшивание набухших в дихлорэтане полимеров сопровождается макросинерезисом растворителя и значительным уменьшением объема изначально сильно набухших гранул сополимера стирола с малым процентом ДВБ. Однако макросинерезис является относительно медленным процессом, поскольку отторжение избыточного растворителя путем простой диффузии его молекул из цента гранулы к периферии требует времени. Между тем, при сшивании сетка становится жесткой, и макросинерезис останавливается, фиксируя достигнутый на этом этапе объем сетки с включенным в нее растворителем.

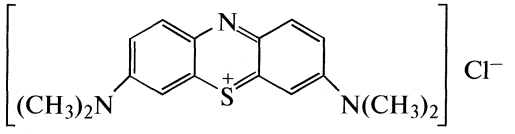
Чем выше в исходном растворе концентрация монохлордиметилового эфира и катализатора Фриделя–Крафтса, тем выше скорость фиксации полистирольных цепей в жесткую пространственную сетку и тем раньше останавливается макросинерезис. Увеличение количества иммобилизованного растворителя соответствует повышению способности конечного материала поглощать любую жидкость, в том числе и воду. Это объясняет увеличение влагоемкости сверхсшитых сеток с увеличением степени сшивания сетки от 43 до 300%. По-видимому, самая высокая скорость формирования жесткой сверхсшитой сетки соответствует случаю, когда 1.5 моля МХДЭ реагирует с одним осново-молем полистирола, образуя сетку со степенью сшивания 300%.

Однако при увеличении степени сшивания до 400 и 500% набухание и объем пор полимеров несколько уменьшаются (таблица). Здесь надо принять во внимание тот факт, что реакция МХДЭ с полистиролом протекает в две стадии, первой из которых является хлорметилирование полистирола, а второй – взаимодействие хлорметильных групп с фенильными кольцами соседних полимерных цепей. По-видимому, при введении в реакцию 2.0 и 2.5 молей МХДЭ процесс хлорметилирования протекает очень быстро, а вторая стадия, наоборот, сильно замедляется, так как быстро снижается концентрация необходимых для второй ступени процесса незамещенных положений в бензольных кольцах полистирольных цепей.

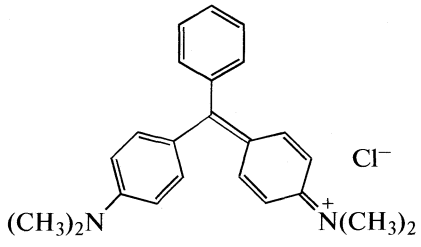
По указанной выше причине уменьшение доли отторгаемого избыточного растворителя и увеличение жесткости сетки по мере роста степени ее сшивания от 43 до 300% неизбежно снижают плотность упаковки полимерных цепей в сухом материале. Свободный объем в сухих сетках возрастает от 0.03 до очень большой велиины 0.63 $см^3/г$, хотя он снижается примерно вдвое при дальнейшем увеличении степени сшивания до номинальных 500%.

Подводя итог краткому рассмотрению свойств сверхсшитых сеток с предельно высокими степенями сшивания, отметим важное с точки зрения поставленной цели исследования обстоятельство: сшивание сополимера стирола с 0.5% ДВБ постепенно увеличивающимся количеством МХДЭ приводит к сеткам, имеющим сравнимую кажущуюся внутреннюю удельную поверхность (измеренную для сухих материалов), но отличающимся степенью набухания в воде. Это позволяет однозначно выявить роль удельной поверхности и доступного сорбционного объема сверхсшитых сеток в их способности извлекать органические вещества из водных растворов.

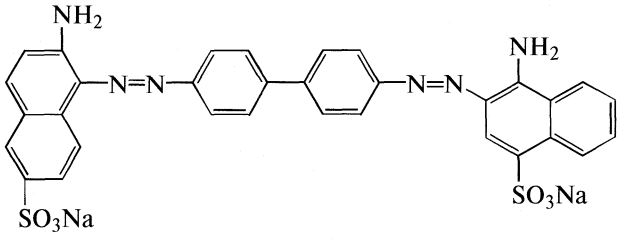
Сравнение сорбционной активности синтезированной серии полимеров было проведено в идентичных условиях на примере извлечения из водного раствора молекул трех синтетических органических красителей – метиленового голубого (МГ), малахитового зеленого (МЗ) и прямого бордо (ПБ):



(МГ, $M = 319$) ,



(МЗ, $M = 364$) ,



(ПБ, $M = 696$) .

Следующий рисунок наглядно демонстрирует отсутствие какой-либо корреляции между сорбционной активностью набухших в воде свехсшитых полимеров и их кажущейся удельной поверхно-

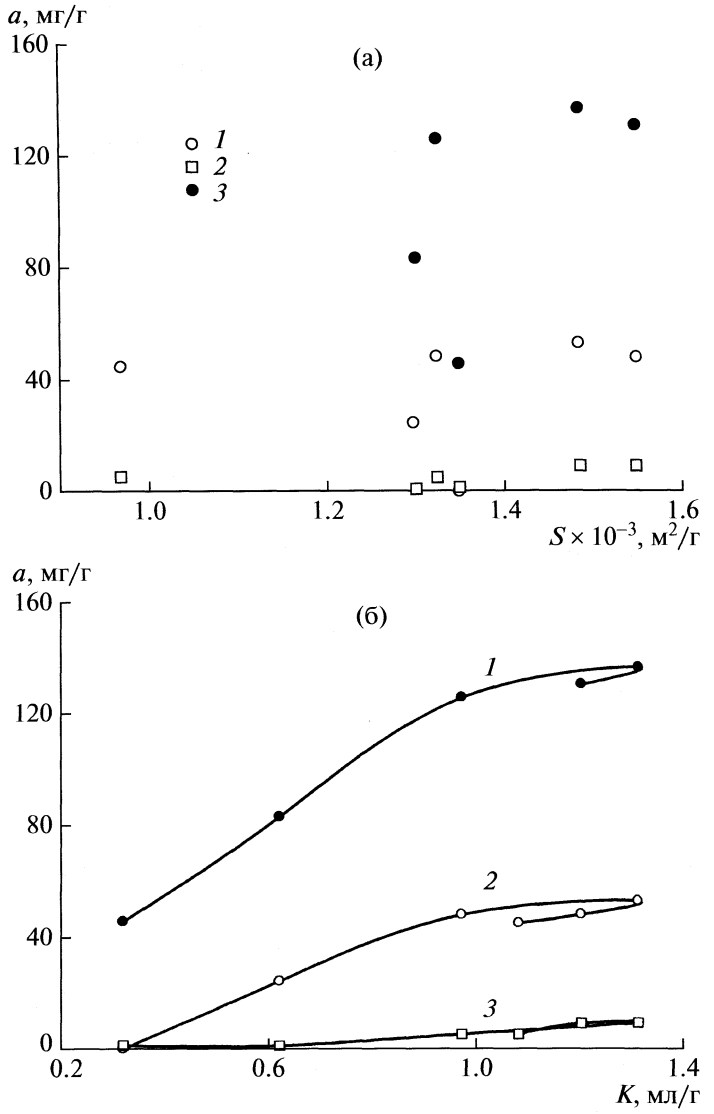


Рис. 2. Сорбция малахитового зеленого (*1*), метиленового голубого (*2*) и прямого бордо (*3*) на набухших в воде сверхсшитых полистирольных сетках; а – зависимость сорбции (*a*) от кажущейся внутренней удельной поверхности (*S*), б – зависимость сорбции от величины набухания сеток в воде (*K*).

стью, измеренной для сухих образцов. Напротив, поглощение красителей явно увеличивается с ростом набухания сеток в воде, достигая максимального значения для сеток с наибольшим влагополощением, соответствующим 300% степени сшивания (рис. 2б). Сорбционная активность сверхсшитых сеток с номинальной степенью сшивания 400 и 500% логично уменьшается в соответствии с уменьшением содержания в них воды, т.е. их сорбционного объема.

Все сравниваемые сверхсшитые сетки демонстрируют наибольшую сорбционную активность по отношению к Малахитовому зеленому. Метиленовый голубой, хотя и имеет меньший молекулярный размер, в водном растворе с концентрацией 0.3 г/л склонен к образованию крупных агрегатов [8], и поэтому данными микропористыми материалами он сорбируется в меньшей степени. Крупные и неплоские молекулы Прямого бордо также практически не способны диффундировать в плотно сшитые микропористые сетки.

Таким образом, в данной работе впервые описаны некоторые физико-химические свойства сверхсшитых сеток с предельно возможными степенями сшивания. Объем пор однофазных микропористых материалов может достигать большой величины 0.63 $см^3/г$, а набухание в воде – 1.31 мл/г, если степень дополнительного сшивания сополимера стирола с 0.5% ДВБ составляет 300%. Проведенное исследование наглядно показало, что для конформационно подвижных полимерных сеток не величина внутренней удельной поверхности, из-

меренная для сухих образцов, а величина набухания в воде лимитирует способность полимеров извлекать органические вещества из водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pan B.C., Xiong Y., Li A.M. et al.* // React. Funct. Polym. 2002. V. 53. S. 63.
2. *Zai Z.C., Chen J.L., Fei Z.H. et al.* // Idib. Polym. 2003. V. 57. S. 93.
3. *Цюрупа М.П., Пастухов А.В., Даванков В.А.* // Докл. АН. 1997. Т. 352. № 1. С. 72.
4. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999.
5. *Критчфилд Ф.* Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. М.: Мир, 1965.
6. *Юрьев Ю.К., Левина Р.Я., Шабаров Ю.С.* Практические работы по органической химии. М.: изд-во МГУ, 1969.
7. *Цюрупа М.П., Лалаев В.В., Бельчич Л.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. А28. С. 591.
8. *Chanadzadeh A., Zeini A., Kashef A., Moghadam M.* // J. Molecular Liquids. 2008. V. 138. P. 100.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1943–1948

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА И ЭНТРОПИИ ПРИ ОБЪЕДИНЕНИИ ФРАКЦИЙ НА ВХОДЕ СТУПЕНЕЙ ВАРИАНТА РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО КАСКАДА ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ

© 2010 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов, А. В. Демин

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва
E-mail: boysoft@orc.ru

Поступила в редакцию 12.01.2010 г.

Проведен расчет суммарного возрастания энтропии при объединении фракций в каскаде прямоугольной формы. Дана интерпретация природы различия между суммарной работой разделения, совершаемой на ступенях каскада, и термодинамически оцениваемой работой изобарно-изотермического процесса смешения продуктов разделения.

В общей теории разделения [1, 2] каскады с минимальным объемом, обладающие оптимальными свойствами, называются идеальными. Физический критерий оптимальности выражается требованием, чтобы работа, совершаемая при разделении компонентов смеси на ступенях, не терялась при соединении потоков в каскаде [2]. Для этого необходимо, чтобы фракции смеси, объединяющиеся в каскаде, имели одинаковый состав [1–4]. Априори можно полагать, что суммарная полезная работа ступеней идеального каскада и работа смешения полученных на выходе из каскада продуктов не должны различаться по своей величине [5–7]. Доказательства этого положения рассматриваются в [8, 9].

В экстракционных и хроматографических способах разделения, включая однофазную полевую хроматографию [10, 11], осуществляемый процесс термодинамически необратим. Различные схемы имитации и варианты процесса рассматриваются в [12–15].

Цель настоящей работы состоит в расчете изменения энергии Гиббса и энтропии при объединении фракций на входе ступеней каскада прямоугольной формы [12, 14, 15], изображенного на рис. 1, и термодинамической оценке возможных потерь совершаемой работы разделения. Процесс разделения в каскаде рассматривается на примере непрерывного разделения исходной эквимолярной смеси идеальных газов A и B в присутствии идеального интертного газа-носителя C [14]. Непрерывное разделение компонентов смеси имитируется в [15] как бесконечное множество импульсных вводов q молей исходной смеси с концентрацией $x_0 = 0.5$. На входе из каскада имеем соответственно два газовых раствора: один обогащенный компонентом B и другой – компонентом A. Отметим, что препаративное разделение компонентов A и B смеси рассматривается в [13, 14]. Показано [14], что способ реализации препаративного процесса в однофазном варианте имеет родственную связь с хроматографическим методом Цвета.

В качестве ступени каскада может служить, например, простая проточная центрифуга [16]. Схематическое изображение подобной ступени показано на рис. 2. Известно [2, 10], что в потенциальном поле центрифуги можно разделять любые вещества разной молекулярной массы, не обязательно газовые смеси или изотопы. Во вращающийся цилиндр газовой центрифуги [16] с одной стороны можно подать газ C, содержащий компоненты разделяемой смеси (A_{01}, B_{01} и A_{02}, B_{02}) с другой стороны, извлечь два газовых раствора, обогащенных соответствующими компонентами (A_1, B_1 и A_2, B_2). В данной работе, однако, под ступенью рассматриваемого каскада мы будем подразумевать описанное в [17, 18] устройство неполного равновесного разделения с двумя движущимися полупроницаемыми перегородками. Равновесный процесс разделения на каждой ступени каскада осуществляется за счет подвода энергии от внешнего источника, характеризуется коэффициентом разделения α и эффективным коэффициентом разделения β. Отметим, что в равновесном (квазистатическом) процессе убыль подводимой от источника энергии равна совершаемой работе [17] и приращению свободной энергии системы разделения [17]. Считаем, что присутствие газа C, свободно проникающего через обе перегородки, не изменяет принципа действия описанного [17, 18] устройства и не отражается на способе оценки [17, 18] величины работы разделения W_T, совершаемой за счет подвода энергии от внешнего источника [17].

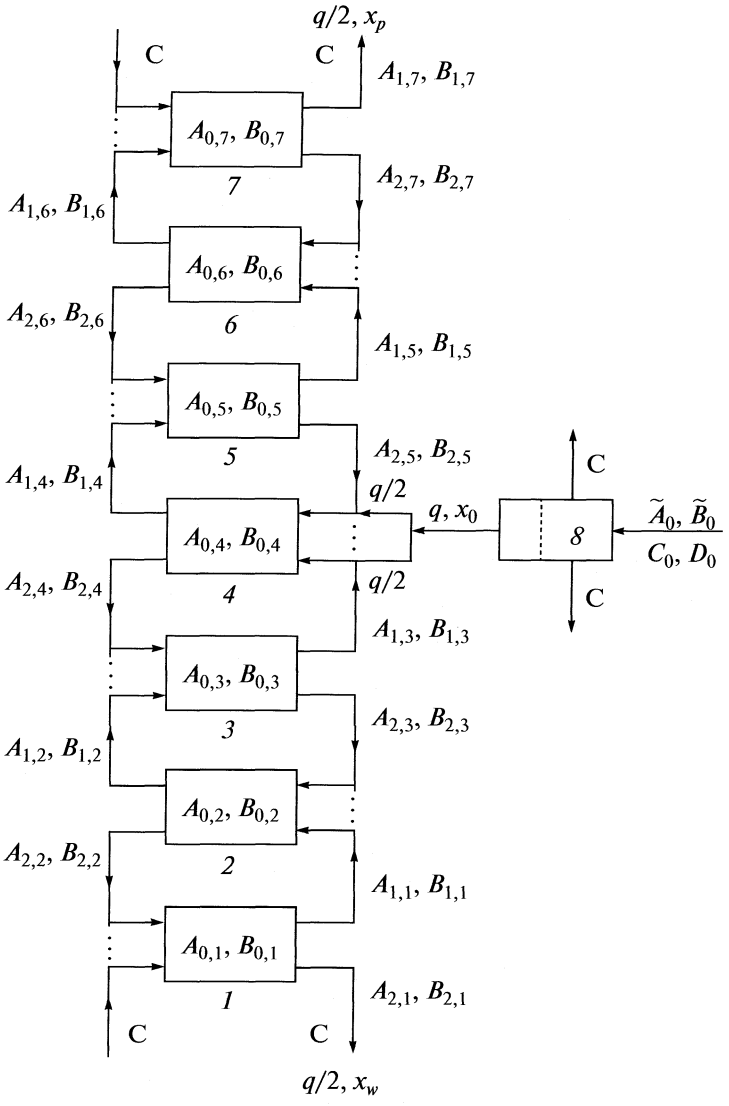


Рис. 1. Вариант каскада прямоугольной формы; *1–7* – ступени каскада, *8* – устройство с движущейся полупроницаемой перегородкой, обеспечивающей отделение газа С от смеси А + В и ввод q молей исходной смеси с концентрацией $x_0 = 0.5$, остальные обозначения см. в тексте.

Параметры α и β следуют из уравнений [20]

$$\alpha = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\left[\frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0}\right]^{-1} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2},$$

$$\beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0},$$

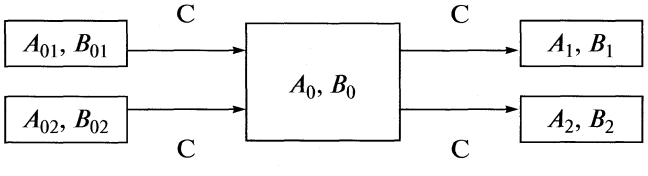


Рис. 2. Ступень каскада; A_{01}, B_{01}, A_{02}, B_{02}, A_1, B_1, A_2, B_2 – молей компонентов А и В, остальные обозначения см. в тексте.

где $B_0 = B_1 + B_2 = B_{01} + B_{02}$ и $A_0 = A_1 + A_2 = A_{01} + A_{02}$.

Отсюда

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1),$$

$$B_2/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1),$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1).$$

Симметричному разделению [2, 12] отвечает соотношение [19, 20]

$$\beta = \alpha^{1/2} = \gamma = \frac{A_2/A_0}{B_2/B_0},$$

и равенства [20]

$$B_1/B_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2}+1) = A_2/A_0 = k_B/(1+k_B) = 1/(1+k_A),$$

$$B_2/B_0 = 1/(\alpha^{1/2}+1) = A_1/A_0 = 1/(1+k_B) = k_A/(1+k_A),$$

где

$$k_B = B_1/B_2 = 1/k_A = A_2/A_1 = \alpha^{1/2} = (k_B/k_A)^{1/2}.$$

Приведенные уравнения, соответствующие симметричному разделению, справедливы для любой ступени каскада. Отметим, что значению $\beta = \alpha^{1/2}$ отвечает максимальная степень разделения Δp [12]. Величина Δp следует из уравнений

$$\Delta p = \frac{A_2}{A_0} - \frac{B_2}{B_0} = \frac{B_1}{B_0} - \frac{A_1}{A_0} = \frac{\alpha-\beta}{\alpha-1}\frac{\beta-1}{\beta}.$$

Производная $d\Delta p/d\beta$ при приравнивании ее к нулю приводит к оптимальному значению $\beta = \alpha^{1/2}$.

Процесс разделения в изучаемом каскаде будем характеризовать параметрами [18]

$$\tilde{\alpha} = \frac{B_{1,7}/A_{1,7}}{B_{2,1}/A_{2,1}} = \frac{B_{1,N}/A_{1,N}}{B_{2,1}/A_{2,1}}, \quad \tilde{\beta} = \frac{B_{1,7}}{A_{1,7}} = \frac{B_{1,N}}{A_{1,N}},$$

где N – номер верхней ступени каскада (см. рис. 1). При симметричном разделении в варианте бесконечного множества импульсных вводов q молей исходной смеси в соответствии с принятыми обозначениями, приведенными выше уравнениями и данными [7, 12, 14, 18] имеем

$$\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2} = x_p/(1-x_p) = \alpha^{(N+1)/4},$$

$$A_{1,7} = A_{0,7}/(\alpha^{1/2}+1) = B_{2,1} = B_{0,1}/(\alpha^{1/2}+1) = \frac{q}{2}\frac{1}{\alpha^2+1},$$

$$B_{1,7} = B_{0,7}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2}+1) = A_{2,1} = A_{0,1}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2}+1) = \frac{q}{2}\frac{\alpha^2}{\alpha^2+1},$$

$$A_{2,2} = B_{1,6} = \frac{q}{2}\frac{(\alpha^{1/2}+1)\alpha^{3/2}}{\alpha^2+1},$$

$$B_{2,2} = A_{1,6} = \frac{q}{2}\frac{\alpha^{1/2}+1}{\alpha^2+1},$$

$$A_{2,3} = B_{1,5} = \frac{q}{2}\frac{(\alpha+\alpha^{1/2}+1)\alpha}{\alpha^2+1},$$

$$B_{2,3} = A_{1,5} = \frac{q}{2}\frac{\alpha+\alpha^{1/2}+1}{\alpha^2+1},$$

$$A_{1,2} = B_{2,6} = \frac{q}{2}\frac{(\alpha^{1/2}+1)\alpha}{\alpha^2+1},$$

$$B_{1,2} = A_{2,6} = \frac{q}{2}\frac{(\alpha^{1/2}+1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1},$$

$$A_{1,3} = B_{2,5} = B_{1,3} = A_{2,5} = \frac{q}{2}\frac{(\alpha+\alpha^{1/2}+1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1},$$

$$A_{1,4} = B_{2,4} = \frac{q}{2}\frac{(\alpha^{1/2}+1)(\alpha+1)}{\alpha^2+1},$$

$$B_{1,4} = A_{2,4} = \frac{q}{2}\frac{(\alpha^{1/2}+1)(\alpha+1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1},$$

$$A_{1,1} = B_{2,7} = \frac{q}{2}\frac{\alpha^{3/2}}{\alpha^2+1}, \quad B_{1,1} = A_{2,7} = \frac{q}{2}\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1},$$

$$1 - \frac{A_{2,7}}{A_{2,7}+B_{2,7}} = 1 - \frac{A_{1,5}}{A_{1,5}+B_{1,5}};$$

$$1 - \frac{A_{1,1}}{A_{1,1}+B_{1,1}} = 1 - \frac{A_{2,3}}{A_{2,3}+B_{2,3}},$$

$$1 - \frac{A_{2,6}}{A_{2,6}+B_{2,6}} = 1 - \frac{A_{1,4}}{A_{1,4}+B_{1,4}};$$

$$1 - \frac{A_{1,2}}{A_{1,2}+B_{1,2}} = 1 - \frac{A_{2,4}}{A_{2,4}+B_{2,4}},$$

$$1 - \frac{A_{2,5}}{A_{2,5}+B_{2,5}} = 1 - \frac{A_{1,3}}{A_{1,3}+B_{1,3}} = 1 - \frac{\tilde{A}_0}{\tilde{A}_0+\tilde{B}_0}.$$

Здесь N – число ступеней в каскаде, $x_p = B_{1,7}/(A_{1,7} + B_{1,7}) = 1 - x_w$ и $q = \tilde{A}_0 + \tilde{B}_0$, где $\tilde{A}_0$ и $\tilde{B}_0$ – количества молей компонентов A и B в исходной смеси.

В отличие от экстракционного каскада Крэга, рассмотренного в [20], на рис. 1 пунктирными линиями показано возможное соединение газовых потоков на входе каждой ступени каскада. При использовании газа C в количествах C_0 и D_0 молей энергия Гиббса равна [20]:

$$G = B_C\mu_B^C + C_0\mu_C^C + B_D\mu_B^D + A_C\mu_A^C + A_D\mu_A^D + D_0\mu_D^D,$$

где количество молей компонентов A и B при любой глубине протекания самопроизвольного процесса смешения фракций связаны соотношениями:

$$B_C + B_D = B_0, \quad A_C + A_D = A_0,$$

а химические потенциалы для идеальных бесконечно разбавленных газовых растворов [21] даются уравнениями, подобными приведенными в [20]:

$$\mu_B^C = \mu_B^{0C} + RT\ln[B_C/(A_C + B_C + C_0)] =$$
$$= \mu_B^{0C} + RT\ln(B_C/C_0),$$
$$\mu_B^D = \mu_B^{0D} + RT\ln(B_D/D_0),$$
$$\mu_A^C = \mu_A^{0C} + RT\ln(A_C/C_0),$$
$$\mu_A^D = \mu_A^{0D} + RT\ln(A_D/D_0),$$
$$\mu_C^C = \mu_C^{0C} + RT\ln\left[1/\left(1 + \frac{A_C + B_C}{C_0}\right)\right] =$$
$$= \mu_C^{0C} - [RT(B_C + A_C)/C_0],$$
$$\mu_D^D = \mu_D^{0D} - [RT(B_D + A_D)/D_0],$$

где R – газовая постоянная и T – абсолютная температура.

Отвечающая идеальному разбавленному газовому раствору разница энергий Гиббса поступающей на ступень *7* смеси ($B_C = B_{1,6}$, $A_C = A_{1,6}$, $G = G_{H,7}$) и полученых после смешения фракций ($B_C = B_{01,7}$, $B_D = B_{02,7}$, $A_C = A_{01,7}$, $A_D = A_{02,7}$, $G = G_{K,7}$) следует из уравнения [20]:

$$-(G_{K,7} - G_{H,7}) = -\Delta G_7 = (B_{1,6} - B_{01,7})\mu_B^{0C} +$$
$$+ (A_{1,6} - A_{01,7})\mu_A^{0C} - B_{02,7}\mu_B^{0D} - A_{02,7}\mu_A^{0D} + T\Delta S_7,$$

где изменение энтропии

$$\Delta S_7 = R[A_{1,6}\ln(A_{1,6}/C_0) + B_{1,6}\ln(B_{1,6}/C_0) -$$
$$- A_{02,7}\ln(A_{02,7}/D_0) - B_{02,7}\ln(B_{02,7}/D_0) -$$
$$- A_{01,7}\ln(A_{01,7}/C_0) - B_{01,7}\ln(B_{01,7}/C_0)]$$

и

$$A_{01,7}/C_0 = A_{02,7}/D_0, \quad B_{01,7}/C_0 = B_{02,7}/D_0.$$

Полагая давление $p = \text{const}$ [21] и учитывая равенства

$$\mu_B^{0C}(p, T) = \mu_B^{0D}(p, T), \quad \mu_A^{0C}(p, T) = \mu_A^{0D}(p, T),$$
$$A_{01,7} + A_{02,7} = A_{1,6} = A_{0,7},$$
$$B_{01,7} + B_{02,7} = B_{1,6} = B_{0,7},$$

а также принимая $C_0 = D_0$ [20], получим:

$$-\Delta G_7 = T\Delta S_7 = RT(A_{1,6} + B_{1,6})\ln 2 =$$
$$= RT(A_{2,2} + B_{2,2})\ln 2 = -\Delta G_1 = T\Delta S_1,$$

где

$$2\Delta S_7 = Rq\frac{(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{3/2} + 1)}{\alpha^2 + 1}\ln 2.$$

Для ступени *6* с объединением промежуточных фракций разница энергий Гиббса поступающей на ступень смеси ($B_C = B_{1,5}$, $A_C = A_{1,5}$, $B_D = B_{2,7}$, $A_D = A_{2,7}$, $G_{H,6}$) и фракций, полученных после завершения процесса смешения ($B_C = B_{01,6}$, $A_C = A_{01,6}$, $B_D = B_{02,6}$, $A_D = A_{02,6}$, $G_{K,6}$), следует из уравнения [20]:

$$-(G_{K,6} - G_{H,6}) = -\Delta G_6 = (B_{1,5} - B_{01,6})\mu_B^{0C} +$$
$$+ (B_{2,7} - B_{02,6})\mu_B^{0D} + (A_{1,5} - A_{01,6})\mu_A^{0C} +$$
$$+ (A_{2,7} - A_{02,6})\mu_A^{0D} + T\Delta S_6,$$

где [20]

$$\Delta S_6 = R[A_{1,5}\ln(A_{1,5}/C_0) + B_{1,5}\ln(B_{1,5}/C_0) +$$
$$+ A_{2,7}\ln(A_{2,7}/D_0) + B_{2,7}\ln(B_{2,7}/D_0) -$$
$$- A_{01,6}\ln(A_{01,6}/C_0) - B_{01,6}\ln(B_{01,6}/C_0) -$$
$$- A_{02,6}\ln(A_{02,6}/D_0) - B_{02,6}\ln(B_{02,6}/D_0)] =$$
$$= R\left\{B_{0,6}\left[\frac{B_{1,5}}{B_{0,6}}\ln\frac{B_{1,5}/B_{0,6}}{C_0/(C_0 + D_0)} + \right.\right.$$
$$\left. + \frac{B_{2,7}}{B_{0,6}}\ln\frac{B_{2,7}/B_{0,6}}{D_0/(C_0 + D_0)}\right] +$$
$$\left. + A_{0,6}\left[\frac{A_{1,5}}{A_{0,6}}\ln\frac{A_{1,5}/A_{0,6}}{C_0/(C_0 + D_0)} + \frac{A_{2,7}}{A_{0,6}}\ln\frac{A_{2,7}/A_{0,6}}{D_0/(C_0 + D_0)}\right]\right\}$$

и

$$A_{01,6}/C_0 = A_{02,6}/D_0, \quad B_{01,6}/C_0 = B_{02,6}/D_0.$$

Учитывая равенства

$$\mu_B^{0C} = \mu_B^{0D}, \quad \mu_A^{0C} = \mu_A^{0D},$$
$$A_{01,6} + A_{02,6} = A_{0,6}, \quad B_{01,6} + B_{02,6} = B_{0,6}$$

и полагая $C_0 = D_0$ [20], будем иметь

$$-\Delta G_6 = T\Delta S_6 = T\Delta S_2 = -\Delta G_2,$$

где

$$2\Delta S_6 = Rq\left[\frac{(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)(\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1}\ln\frac{2(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{(\alpha^{1/2} + 1)^2} + \right.$$
$$\left. + \frac{\alpha^{1/2}(\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{(\alpha^{1/2} + 1)^2}\right].$$

Аналогично для ступеней *5* и *3* можно получить

$$-\Delta G_5 = T\Delta S_5 = T\Delta S_3 = -\Delta G_3,$$

$$2\Delta S_5 = Rq\left[\frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2(\alpha + 1)}{\alpha^2 + 1}\ln\frac{2(\alpha + 1)}{\alpha + \alpha^{1/2} + 1} + \right.$$
$$\left. + \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2\alpha^{1/2}}{\alpha^2 + 1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha + \alpha^{1/2} + 1}\right].$$

Для ступени *4* соответственно имеем

$$-\Delta G_4 = T\Delta S_4,$$

где (см. рис. 1)

$$\Delta S_4 = R[A_{1,3}\ln(A_{1,3}/C_0) + B_{1,3}\ln(B_{1,3}/C_0) + A_{2,5}\ln(A_{2,5}/D_0) + B_{2,5}\ln(B_{2,5}/D_0) + \frac{\tilde{A}_0}{2}\ln(\tilde{A}_0/2C_0) + \frac{\tilde{B}_0}{2}\ln(\tilde{B}_0/2C_0) + \frac{\tilde{A}_0}{2}\ln(\tilde{A}_0/2D_0) + \frac{\tilde{B}_0}{2}\ln(\tilde{B}_0/2D_0) - A_{01,4}\ln(A_{01,4}/C_0) - B_{01,4}\ln(B_{01,4}/C_0) - A_{02,4}\ln(A_{02,4}/D_0) - B_{02,4}\ln(B_{02,4}/D_0)].$$

Учитывая равенства

$$A_{1,3} = B_{2,5} = B_{1,3} = A_{2,5}, \quad A_{0,4} = 2A_{1,3} + \tilde{A}_0,$$
$$C_0 = D_0,$$
$$\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0 = q/2 = A_{1,7} + A_{2,1} = B_{1,7} + B_{2,1},$$
$$A_{01,4} + A_{02,4} = A_{0,4} = B_{01,4} + B_{02,4} = B_{0,4},$$
$$A_{01,4} = A_{02,4} = B_{01,4} = B_{02,4},$$

получим

$$\Delta S_4 = R[2\tilde{A}_0\ln(\tilde{A}_0/A_{0,4}) + 4A_{1,3}\ln(2A_{1,3}/A_{0,4})]$$

и

$$\Delta S_4 = Rq\left[\ln\frac{\alpha^2+1}{(\alpha^{1/2}+1)^2(\alpha+1)} + \frac{(\alpha+\alpha^{1/2}+1)2\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1}\ln\frac{(\alpha+\alpha^{1/2}+1)2\alpha^{1/2}}{(\alpha^{1/2}+1)^2(\alpha+1)}\right].$$

Суммируя, найдем

$$2\Delta S_7 + 2\Delta S_6 + 2\Delta S_5 + \Delta S_4 = Rq\left[\ln(\alpha^2+1) + \frac{4\alpha^{1/2}(\alpha+\alpha^{1/2}+1)}{\alpha^2+1}\ln\alpha^{1/2} + 3\ln 2 + \frac{8\alpha^{1/2}(\alpha+\alpha^{1/2}+1)}{\alpha^2+1}\ln 2 - 2\ln(\alpha^{1/2}+1)^2 - \frac{8\alpha^{1/2}(\alpha+\alpha^{1/2}+1)}{\alpha^2+1}\ln(\alpha^{1/2}+1)\right].$$

Проведенный расчет суммарного изменения энтропии позволяет установить природу различия между суммарной работой равновесного разделения $W_{T,\mathrm{K}}$, совершаемой на ступенях рассматриваемого каскада, и работой смешения $W^*_{T,\mathrm{K}}$ фракций с концентрацией x_p и x_w. Уравнение для работы $W^*_{T,\mathrm{K}}$, оцениваемой с помощью модели неполного равновесного разделения смеси одинаковых количеств идеальных газов [17], можно записать в следующем виде [19, 23]:

$$W^*_{T,\mathrm{K}} = RT\{q_p[x_p\ln x_p + (1-x_p)\ln(1-x_p)] + q_w[x_w\ln x_w + (1-x_w)\ln(1-x_w)] - q_0[x_0\ln x_0 + (1-x_0)\ln(1-x_0)]\} = qRT\left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\frac{2\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1} + \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\right],$$

где

$$q_p = A_{1,7} + B_{1,7} = q_w = A_{2,1} + B_{2,1},$$
$$q = q_p + q_w.$$

При $\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0 = 1$ и $\tilde{\alpha} \to \infty$ имеем $W^*_{T,\mathrm{K}} \to 2RT\ln 2$, т.е. мы приходим к известному конечному значению $W^*_{T,\mathrm{K}}$, которое получают в [22]. При $N = 7$ (см. рис. 1) $\tilde{\alpha}^{1/2} = \alpha^2$ и

$$W^*_{T,\mathrm{K}} = qRT\left[\frac{\alpha^2}{\alpha^2+1}\ln\frac{2\alpha^2}{\alpha^2+1} + \frac{1}{\alpha^2+1}\ln\frac{2}{\alpha^2+1}\right] = qRT\left[\ln\frac{2}{\alpha^2+1} + \frac{2\alpha^2}{\alpha^2+1}\ln\alpha\right].$$

Уравнение для расчета работы разделения $W_{T,\mathrm{K}}$, совершаемой на ступенях рассматриваемого каскада при любых значениях α, по данным [18, 23] имеет вид:

$$W_{T,\mathrm{K}} = qRT\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1} + \frac{1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2}+1}\right]\left[\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1}\ln\alpha^{1/2}\right]^{-1} \times \left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\tilde{\alpha}^{1/2}\right] = RTf(\alpha)W_{\mathrm{K}},$$

где

$$W_{\mathrm{K}} = q_p\Phi(x_p) + q_w\Phi(x_w) - q\Phi(x_0)$$

и Φ – разделительный потенциал или функция ценности Дирака–Пайерлса [1, 2]

$$\Phi(x) = (2x-1)\ln[x/(1-x)].$$

При $x \to 0$ или $x \to 1$ функция $\Phi \to \infty$ [1, 2].

Учитывая приведенные уравнения и равенство $\tilde{\alpha}^{1/2} = \alpha^2$, получим

$$W_{T,\mathrm{K}} - W^*_{T,\mathrm{K}} = T(2\Delta S_7 + 2\Delta S_6 + 2\Delta S_5 + \Delta S_4).$$

Из полученных данных следует, что критерий термодинамической эффективности идеального кас-

када, согласно которому энтропия при объединении фракций на входе каждой ступени не изменяется, для рассматриваемого каскада оказывается невыполнимым, поэтому $W_{T,\text{к}} - W^*_{T,\text{к}} \neq 0$. Таким образом, указанная разность является следствием роста энтропии при объединении фракций в прямоугольном каскаде. Отметим, что ранее подобный вывод был сформулирован в [24] и при рассмотрении схемы пирамидального каскада [23, 24], ступени которого можно представить состоящими из параллельно включенных элементов так, как это показано в [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
2. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
3. *Бреслер С.Е.* Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1957. Т. 5. С. 131.
4. *Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Б.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. С. 266.
5. *Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.К.* // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
6. *Нисельсон Л.А., Вигдорович В.Н.* // Матер. Всесоюзн. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 48.
7. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 891.
8. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2009. Т. 83. № 3. С. 550.
9. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2008. Т. 82. № 6. С. 1151.
10. *Березкин В.Г.* Что такое хроматография? М.: Наука, 2003, 75 с.
11. *Чижков В.П.* Способ хроматографического разделения смесей веществ: А.с. 231204 СССР // Б.И. 1968. № 35.
12. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 722 с.
13. *Чижков В.П., Игнатьев А.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 304.
14. *Чижков В.П.* // Теорет. основы хим. технологии. 1969. Т. 3. № 1. С. 37.
15. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
16. *Шамля М., Перье Ж.* Разделение изотопов. М.: Атомиздат, 1980. С. 91.
17. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
18. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.
19. *Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д.* // Там же. 2008. Т. 82. № 7. С. 1392.
20. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1672.
21. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. М.: Изд. УРСС, 2003. 244 с.
22. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1983. С. 278.
23. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1397.
24. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2009. Т. 83. № 2. С. 370.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1949–1963

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.651:547.97

ПРИРОДА ЦВЕТНОСТИ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ, КСАНТЕНОВЫХ, ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ И ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2010 г. Ю. А. Михеев*, Л. Н. Гусева*, Ю. А. Ершов**

* Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва
** Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
E-mail : mik@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 12.01.2010 г.

Обсуждены результаты работ, касающихся происхождения окраски органических соединений. Представлены доказательства того, что индивидуальные молекулы трифенилметановых, ксантеновых, фталоцианиновых и тиазиновых красителей не поглощают свет в области видимого диапазона и поэтому не являются хромогенами – не определяют цветность соединений. Отмечено, что индивидуальные молекулы этих красителей следует рассматривать как хромофорные частицы, необходимые, но не достаточные для генерации окраски. Установлено, что элементарными хромогенами рассмотренных красителей являются димеры (супрамолекулярные частицы). Показано, что синяя окраска растворов азулена – ароматического соединения имеет аналогичное происхождение.

Интерес к природе цветности органических соединений у химиков-синтетиков особенно повысился более 150 лет назад в связи с технологическими задачами крашения текстильных материалов. Характерное для того времени ускоренное развитие методов органического синтеза обеспечило условия для решения практического вопроса о замене природных красителей синтетическими продуктами [1–6].

С тех пор синтезировано громадное количество органических красителей и рассмотрены различные гипотезы о возникновении цветности [1–9]. Однозначно установлено, что для появления окраски молекулы должны иметь ненасыщенные химические связи и плоскую структуру, обеспечивающую формирование сопряженных π-систем. Такими свойствами чаще всего обладают ароматические молекулы – излюбленный объект для квантово-химического моделирования физических и химических свойств органических соединений [8–12].

Интерес к красителям в настоящее время особенно возрос в связи с их применением в квантовых генераторах, в компьютерных устройствах в качестве носителей информации, в фотодинамической терапии различных заболеваний как фотосенсибилизаторов, в устройствах для преобразования солнечной энергии [13–19].

Относительно происхождения полос поглощения в видимой (VIS) области спектра до сих пор сохраняется представление, сформулированное химиками-синтетиками 100–150 лет назад, а именно, что элементарными хромогенными частицами во всех случаях являются единичные молекулы красителей [1–8].

В недавно опубликованных работах [20–24] доказано отсутствие хромогенных свойств у индивидуальных молекул красителей, которые широко используют в практике. Это – трифенилметановые красители: малахитовый зеленый (МЗ), бриллиантовый зеленый (БЗ), кристаллический фиолетовый (КФ), метиловый фиолетовый (МФ) [20]; аминоксантеновые красители – родамин В и родамин G [21]; тиазиновый краситель – метиленовый голубой (МГ) [22]; фталоцианин меди (ФМ) [23]; а также имеющий синий цвет азулен (Аз) [24].

В настоящем обзоре приведены экспериментальные доказательства того, что индивидуальные молекулы изученных красителей не поглощают свет видимого диапазона и поэтому не являются хромогенами – не определяют цветность окрашенных материалов. Показано, что единственным путем образования элементарных хромогенных частиц перечисленных соединений является ассоциация индивидуальных молекул в супрамолекулярные димеры, стабилизирующиеся силами физической природы.

Хромогены трифенилметановых красителей

История трифенилметановых катионных красителей (ТФМК) началась с 1859 г. [1]. До настоящего времени считалось, что хромогенами ТФМК

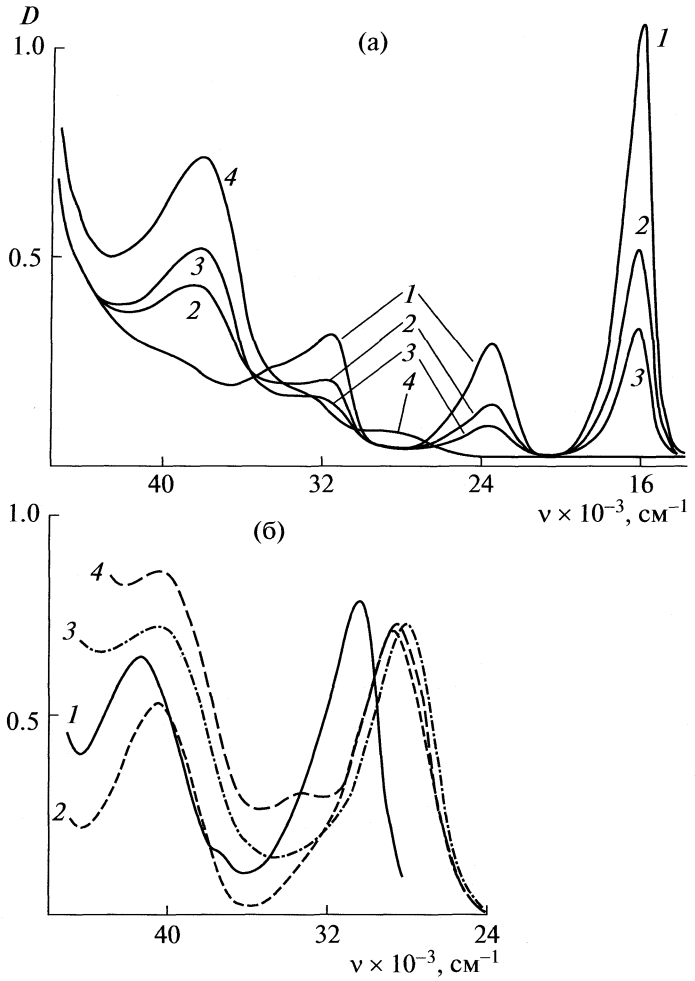
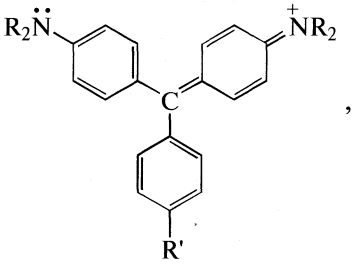


Рис. 1. Изменение оптических спектров этанольного (а) и гептанового (б) растворов коммерческого оксалата МЗ в присутствии КОН (а) и этанола (б). Пояснения в тексте.

являются индивидуальные молекулы, включающие в себя катионы иммония:



здесь R = CH_3 и R' = H (МЗ); R = CH_3 и R' = = $N(CH_3)_2$ (КФ); R = C_2H_5 и R' = H (БЗ); R = CH_3 и R' = $NH(CH_3)$ (МФ). Катионы компенсируются за счет кулоновских взаимодействий зарядами оксалат-ионов (в случаях МЗ и БЗ) и анионов хлора (в случаях КФ и МФ) [2–8].

Оксалат малахитового зеленого (оксалат МЗ). Зеленый цвет растворов оксалата МЗ не связан с поглощением света единичными катионами иммония. Это следует из характера трансформации оптических спектров растворов красителя под влиянием низких концентраций щелочи [20]. В отсутствие щелочи спектр раствора коммерческого оксалата МЗ в этаноле (рис. 1а, кривая *1*, концентрация 1.2×10^{-5} М в расчете на единичные молекулы) устойчиво сохраняется неопределенно долгое время.

В присутствии щелочи гидролиз оксалата МЗ носит ступенчатый характер [20]. При очень низкой концентрации щелочи КОН (8×10^{-5} М) интенсивность VIS-полосы красителя при $\nu_{max} = 16200$ $см^{-1}$ ($\lambda_{max} = 617$ нм) снижается и одновременно растет широкая UV-полоса с $\nu_{max} = 38000$ $см^{-1}$ (рис. 1а, кривые *2*, *3*). Кривые *2*, *3* на рис. 1а соответствуют промежуточным стадиям гидролиза ($T_{комн}$) в течение соответственно 40 и 80 мин [20].

В спектрах *1*–*3* на рис. 1а существует изобестическая точка при $\nu = 35500$ $см^{-1}$. Отсюда следует равенство коэффициентов экстинкции в данной точке для исходного красителя и для промежуточ-

ных продуктов гидролиза, не имеющих оксалатных групп и не поглощающих свет в видимом диапазоне, но содержащих катионы иммония в своих молекулах [20]. Изобестическая точка исчезает при увеличении концентрации щелочи до 3×10^{-3} М. Растущая при этом UV-полоса (рис. 1а, кривая *4*) сохраняет форму полосы продуктов-предшественников, но имеет более высокую интенсивность, так как принадлежит конечному продукту – лейкокарбинолу МЗ. Максимум UV-полосы карбинола в щелочном спирте наблюдается при $\nu_{max} = 38000$ см$^{-1}$ (263 нм). Коэффициент экстинкции $\varepsilon_{263} = 2.8 \times 10^4$ л/(моль см), рассчитанный по спектру *4* (рис. 1а), практически совпадает с приведенным в [25]. Эта же величина получена [20] из соотношения $D_{617}/D_{263} = \varepsilon_{617}/\varepsilon_{263}$. Таким образом, спектр *4* (рис. 1а) соответствует полному превращению оксалата МЗ в карбинол. Карбинол имеет не только интенсивную UV-полосу при 38000 см$^{-1}$, но и перегиб на ней в области 33000 см$^{-1}$ (~300 нм), где согласно [25, 26] находится слабая дополнительная полоса поглощения этого соединения.

Реакция оксалата МЗ с щелочью протекает [20] согласно уравнению:

$$(Ox^-N^+H(CH_3)_2{-}ph'{-}C(ph){=}p\hbar{=}N^+(CH_3)_2{-}OCO{-})_2\ (I) + 4HO^- \rightarrow$$
$$\rightarrow 2H_2O + 2Ox^- + 2^-OCOCOO^- + (CH_3)_2Nph'{-}C(ph){=}p\hbar{=}N^+(CH_3)_2(^-OH)\ (II),$$

где Ox^- – оксалат анион, ph и ph' – фенильный и фениленовый радикалы, pћ – циклогексадиеновый фрагмент хиноидного радикала, I – формула ОМЗ в сжатом виде, II – промежуточный продукт – гидроксид иммония, несущий на себе диметиланилиновую группировку.

Конечная стадия процесса – атака HO^--аниона на центральный атом углерода гидроксида иммония II:

$$HO^- + II \rightarrow N(CH_3)_2ph'{-}C(OH)(ph){-}ph'{-}N(CH_3)_2\ (III, карбинол) + {}^-OH.$$

Молекула II несет на себе одну диметиланилиновую группировку, тогда как молекула карбинола III – две таких группировки. В соответствии с этим, интенсивность полосы UV-поглощения при 38000 см$^{-1}$ у карбинола III выше, чем у II (хиноидные группы единичных иммоний-катионов не обладают существенным поглощением в области частот 32000–42000 см$^{-1}$). Этим объясняется усиление полосы $\nu = 38000$ см$^{-1}$ в условиях ступенчатого гидролиза, наблюдаемое на рис. 1а при переходе от кривых *1–3* (с изобестической точкой), к кривой *4*.

Дополнительные данные о природе цветности ТФМК получены [20] на основе исследований спектральных трансформаций гептанового экстракта оксалата МЗ.

В спектре *4* (рис. 1а) присутствует слабая полоса при 28000 см$^{-1}$, в минимуме спектра оксалата МЗ (кривая *1*). Она принадлежит побочному продукту (ПП) синтеза ТФМК, находящемуся в коммерческом продукте тоже в форме оксалата, как и оксалат МЗ. Эта полоса появляется при достаточно большом содержании щелочи, отщепляющей оксалатную группу от оксалата ПП.

На рис. 1б приведен спектр *1* раствора соединений, экстрагированных нагретым (99°С) гептаном. В нем присутствует интенсивная UV-полоса $\nu_{max} = 30300$ см$^{-1}$ (~330 нм) соединения ПП, образовавшегося в результате термического распада оксалата ПП [20]. На рис. 1б спектр *3* характеризует этанольный раствор сухого остатка, полученного после испарения гептана из гептанового экстракта, имеющего спектр рис. 1б, кривая *1*. В этаноле UV-полоса ПП, сохранившегося в сухом остатке, смещается батохромно к 28000 см$^{-1}$. Следует отметить, что в гептане, насыщенном спиртом, максимум этой же полосы расположен при 30000 см$^{-1}$, а в спирте, насыщенном гептаном, при 28250 см$^{-1}$, рис. 1б, кривая *2*.

Существенно, что в спектрах гептановых экстрактов (рис. 1б, кривые *1–3*), отсутствуют признаки полос поглощения исходного красителя, который не растворим в гептане. Нет и признаков полос карбинольной формы МЗ (38000 см$^{-1}$ и 33000 см$^{-1}$, см. рис. 1а, кривая *4*).

Характеристичная для карбинола МЗ полоса при 33000 см$^{-1}$ появляется только в присутствии щелочи. Так, спектр *2* (рис. 1б) при добавлении КОН в раствор трансформируется в спектр *4* (рис. 1б), но при этом форма и интенсивность UV-полосы ПП при 28250 см$^{-1}$ не изменяются.

Полоса 33000 см$^{-1}$ карбинола возникает под влиянием щелочи в отсутствие хромогенных частиц ОМЗ в экстракте (рис. 1б, переход от спектра *2* к спектру *4*). Отсюда следует, что единственным источником карбинола в данном случае могут быть только индивидуальные молекулы оксалата МЗ, несущие на себе иммониевые катионы. В их спектрах отсутствует VIS-полоса поглощения, но они вносят свой вклад в четко выраженную UV-полосу с $\nu_{max} =$ $= 41200$ см$^{-1}$ (243 нм, рис. 1б, спектр *1*).

Молекулы оксалата МЗ при хранении и испарении бесцветных гептановых растворов со спектром *1* (рис. 1б) образуют сине-зеленые агрегаты, оседающие на стеклянных поверхностях сосудов.

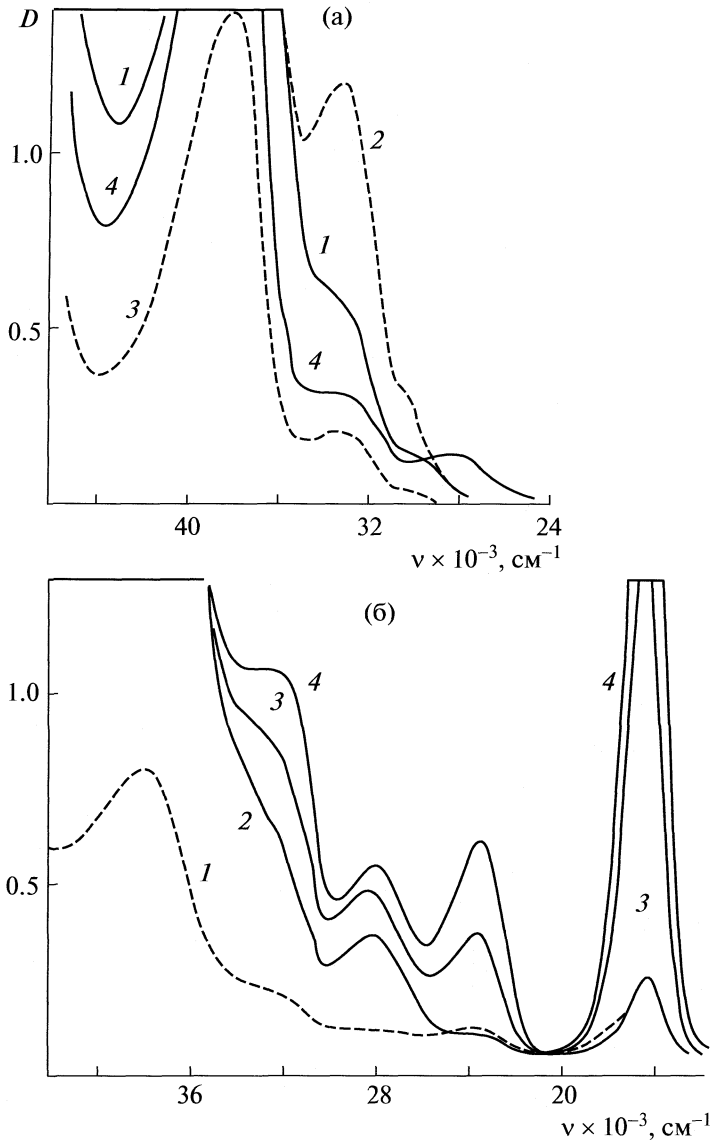


Рис. 2. Оптические спектры гептановых экстрактов продуктов щелочного гидролиза оксалата МЗ (а) и спиртовых элюатов (б) соединений, образовавшихся при адсорбции бесцветных продуктов гидролиза ОМЗ на фильтровальной бумаге и частицах полиэтиленоксида. Пояснения в тексте.

Такие же агрегаты образуются и на полоске хроматографической бумаги, впитывающей бесцветный гептановый раствор и окрашивающейся в ходе испарения растворителя. Растворение в этаноле образовавшихся сине-зеленых осадков дает растворы с той же VIS-полосой с $\nu_{max} = 16200$ см$^{-1}$, как на рис. 1а, кривая *1*.

Образование красителя наблюдали также с помощью экстракции гептаном продуктов водно-щелочного гидролиза оксалата МЗ [20].

Спектр гептанового экстракта, в котором преобладает гидроксид иммония II и который не имеет цвета, представлен на рис. 2а, кривая *1*. В нем присутствует слабо выраженная полоса (перегиб) при 33000 см$^{-1}$. Последовательная экстракция из щелочного раствора при $T_{комн}$ через различное время позволила установить рост полосы 33000 см$^{-1}$ при хранении раствора. Аналогично действует и повышение температуры. На рис. 2а представлены спектры *2* и *3* гептанового экстракта, полученного после нагревания (99°C, 20 мин) навески 54 мг оксалата МЗ в 10 мл водной щелочи (5%) при встряхивании с 10 мл гептана и фильтровании (разбавление в 40 и 320 раз соответственно). В обоих спектрах четко наблюдается UV-максимум карбинола МЗ при 33200 см$^{-1}$.

Смешение гептанового экстракта с этанолом дает два слоя, один из которых – спирт, насыщенный гептаном. Спектр такого слоя представлен на рис. 2а, кривая *4*. В нем полоса карбинола при

33000 $см^{-1}$ принимает форму плеча, наподобие плеча приведенного в [26]. В спектрах *1–3* (рис. 2а) гептановых растворов присутствует также и слабая полоса ПП – перегиб при 30000 $см^{-1}$. Но в спирте, насыщенном гептаном, она переходит в четкий максимум при 28000 $см^{-1}$ (350 нм).

Таким образом, согласно [20], в щелочном растворе сначала образуется бесцветный иммоний-гидроксид, который постепенно превращается в карбинол. В бесцветных гептановых экстрактах часть молекул иммоний-гидроксида сорбируется на шлифах стеклянных ампул и спектроскопических кювет, образуя нерастворимые в гептане слои красителя. Такие же слои красителя выделяются из гептановых экстрактов на полосках хроматографической бумаги в ходе испарения гептана и на порошке неполярного полиэтиленоксида. Краситель легко смывается спиртом. Спектр такого элюата с фильтровальной бумаги представлен на рис. 2б, кривая *1*. Он имеет не только полосу красителя 16100 $см^{-1}$ (621 нм), но и относительно интенсивную полосу карбинола при 37900 $см^{-1}$ (264 нм), тоже абсорбированого хроматографической бумагой. На рис. 2б спектры *2–4* получены после смешения экстракта с этанолом (в соотношении 1 : 1) и внесения в смесь 2 мг полиэтиленоксида. VIS-полосы, наблюдаемые сразу после смешивания, через 4 и 26 ч соответственно представлены на рис. 2б, кривые *2–4*. Они практически не отличаются от полос оксалата МЗ в спиртовых растворах и катионов МЗ в 98%-ной уксусной кислоте [2].

Накопление карбинола при хранении водно-щелочных растворов ведет к тому, что получаемые из них гептановые экстракты дают все меньше и меньше осадка красителя. Сам карбинол не образует окрашенных осадков.

Отметим, что карбинолы МЗ и КФ были впервые получены в работе [27]. Они, вопреки представлениям авторов работы [26], не диссоциируют в спиртовых растворах [25, 27] на арильные катионы и гидроксил-ионы.

Хлорид кристаллического фиолетового (хлорид КФ). Коммерческий хлорид КФ (кристаллический порошок), исследованный в [20], содержит в качестве примесей единичные молекулы хлорида КФ, неокисленный трифенилметан (ТФМ) и промежуточный продукт окисления ТФМ. (Молекулы неокисленного ТФМ содержат диметиламинные группы в *пара*-положениях двух фенильных колец) Обнаруженные примеси надежно идентифицированы, благодаря применению методики их экстракциии нагретым (~99°С) гептаном, в котором хромогенные агрегаты хлорида КФ не растворяются.

Наличие нехромогенных молекул КФ в бесцветных гептановых экстрактах порошка хлорида КФ фиксируется однозначно, как и в экстрактах оксалата МЗ, по постепенному выделению из гептана фиолетовых осадков красителя на стенках спектроскопических кювет. Окрашенные слои особенно быстро покрывают шлифы ампул, содержащих такие экстракты, в условиях нагревания на водяной бане. При этом молекулы хлорида КФ (подобно молекулам МЗ) испаряются вместе с гептаном и затем адсорбируются на шлифах. Присутствие бесцветных молекул хлорида КФ в гептане легко определяются и другим способом, как в случае оксалата МЗ, с помощью полоски хроматографической бумаги, погруженной в бесцветный экстракт. Полоска окрашивается в ходе продвижения фронта раствора и испарения гептана.

Картина взаимодействия хлорида КФ с щелочью повторяет ситуацию с оксалатом МЗ [20]. Спиртовый раствор хлорида КФ быстро обесцвечивается в присутствии КОН. Промежуточный продукт – гидроксид иммония типа II тоже не обладает окраской. Он же является промежуточным продуктом и при взаимодействии кристаллического порошка хлорида с водной щелочью. Конечный продукт щелочного гидролиза хлорида КФ – соответствующий карбинол. Гидроксид иммония КФ на промежуточных стадиях гидролиза можно экстрагировать гептаном. Гептановые экстракты сами по себе бесцветны, однако присутствующий в них гидроксид иммония, адсорбируясь на твердых поверхностях (в частности на фильтровальной бумаге), превращается в супрамолекулярные димеры и более крупные агрегаты фиолетового цвета. В отличие от бесцветного гидроксида иммония, бесцветный карбинол КФ, как и карбинол МЗ, не дает окрашенных продуктов без специальной кислотной обработки.

Описанные для оксалата МЗ и хлорида КФ свойства характерны также и для гептановых экстрактов бриллиантового зеленого (спиртовый медицинский препарат) и метилового фиолетового [20].

Результаты, полученные в работе [20], позволяют отвергнуть идею [8, 26], что хромогенные катионы иммония образуются в результате диссоциации карбинолов ТФМК на твердой поверхности при наличии на ней ионизованных центров.

Побочные продукты (ПП) синтеза ТФМ красителей. Все изученные в [20] коммерческие красители содержали небольшие количества экстрагируемых гептаном примесей. Эти примеси ответственны за появление в гептане сходных полос UV-поглощения в области 30000–31000 $см^{-1}$, которые одинаково батохромно смещаются при замене гептана на этанол к 28000 $см^{-1}$. Такое свойство характерно для молекул, обладающих сопряженной π-электронной системой и свидетельствует об увеличении полярности молекул при электронном возбуждении и соответственно об увеличении энергии взаимодействия со средой по сравнению с невозбужденными молекулами [8, 28].

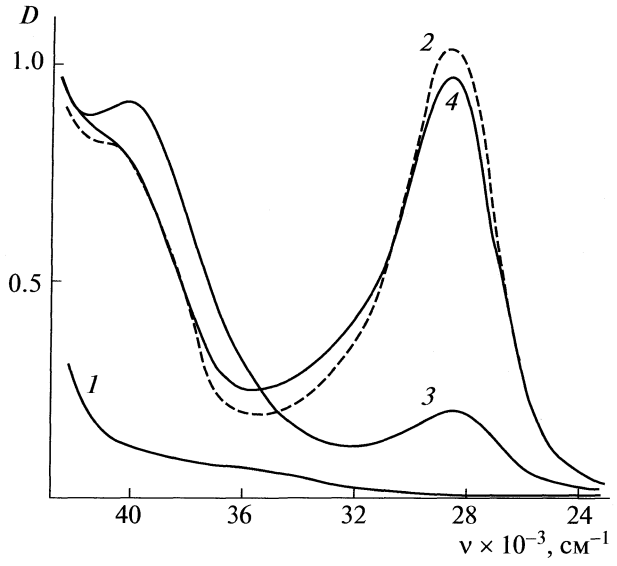


Рис. 3. Спектры пленки триацетата целлюлозы толщиной 40 мкм в исходном состоянии (*1*); после абсорбции соединения $ПП_{МЗ}$ (*2*); после 30 мин выдержки в парах соляной кислоты (*3*) и после выдержки на воздухе в течение суток (*4*). Пояснения в тексте.

Образование ПП объясняется [20] тем, что осуществляемое в технологии красителей [3–5] окисление ТФМ протекает по механизму цепной радикальной реакции, главным продуктом которой является соответствующий карбинол, а побочным продуктом – хиноидное соединение $Ф_1(Ф_2)C{=}p\text{ħ}{=}NCH_3$ (ПП), где $Ф_1$ и $Ф_2$ – фенильные группы, имеющие в пара-положениях заместительные группировки соответствующих красителей.

Обработка продуктов синтеза хлористым водородом или щавелевой кислотой, осуществляемая на последнем технологическом этапе, приводит к образованию коммерческого красителя с примесью соответствующих солей ПП, например, ПП + + HCl → $Ф_1(Ф_2)C{=}p\text{ħ}{=}NH^+(CH_3)Cl^-$ ($ППН^+Cl^-$). Эти соли неустойчивы и теряют кислотные фрагменты при экстракции нагретым гептаном.

Обратимость присоединения HCl к ПП показана с пленками триацетата целлюлозы (ТАЦ), абсорбировавшими соединения $ПП_{МЗ}$ из водных дисперсий красителя. На рис. 3 приведен спектр *2* пленки с $ПП_{МЗ}$ в сопоставлении со спектром *1* чистой пленки. Здесь же представлен спектр *3*, полученный при выдерживании пленки со спектром *2* в парах HCl над соляной кислотой в течение нескольких минут. Как видно, под влиянием HCl интенсивность полосы 28600 $см^{-1}$ соединения $ПП_{МЗ}$ резко падает и одновременно возрастает интенсивность полосы UV-поглощения при 40000 $см^{-1}$, принадлежащей катиону $ППН^+$. При этом нет никаких признаков поглощения видимого света.

Последующая выдержка гидрохлорированной пленки на воздухе в течение суток привела к практически полному восстановлению полосы 28600 $см^{-1}$ (рис. 3, спектр *4*). Дегидрохлорирование соли $ПП^+HCl^-$ свидетельствует о слабой нуклеофильности группы $=NCH_3$, что можно объяснить наличием у ПП развитой ароматической системы сопряжения π-электронов.

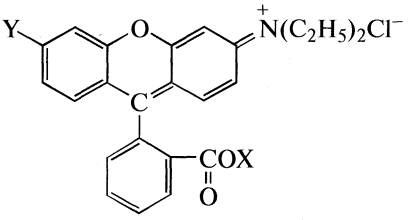
Обратимое гидрохлорирование наблюдалось также и со спиртовым раствором соединения $ПП_{КФ}$: его UV-полоса с ν_{max} = 27800 $см^{-1}$ сильно снижала свою интенсивность под влиянием HCl, но вновь увеличивала ее при нейтрализации кислоты щелочью.

Опыты с хиноидными $ПП_{МЗ}$ и $ПП_{КФ}$ свидетельствуют об отсутствии хромогенных свойств не только у них, но и у их хиноидных катионов [20]. При этом потеря соединениями $ПП_{МЗ}$ и $ПП_{КФ}$ своих низкочастотных UV-полос (при 27800, 28600 $см^{-1}$) с переходом в катионную форму отражает известное свойство анилиновых соединений, когда появление положительных зарядов на их атомах азота ингибирует участие электронов азота в актах фотовозбуждения [28].

Хромогены аминоксантеновых красителей – родаминов

Супрамолекулярная природа окраски соединений родамина B и родамина G, относящихся к аминоксантеновым красителям (АКс), установлена в [21].

Водные и этанольные растворы этих красителей имеют алый или малиново-красный цвет. Строение их молекул [2–5]:



,

где Y = $(C_2H_5)_2N$, X = H для родамина B; Y = = $(C_2H_5)HN$, X = H для родамина G. Этиловый эфир родамина B с X = C_2H_5 (родамином 3B) дает растворы со сходной окраской, т.е. наличие кислотной группы в молекуле ксантена не имеет принципиального значения для появления цветности у АКс.

До работы [21] индивидуальным хиноидным катионам АКс имеющим иммониевую структуру, приписывали свойство хромогенных частиц, как в ситуации с ТФМК до [20]. Учитывая результаты [20], в [21] установлено, что реальные хромогены родаминов B и G – не индивидуальные молеку-

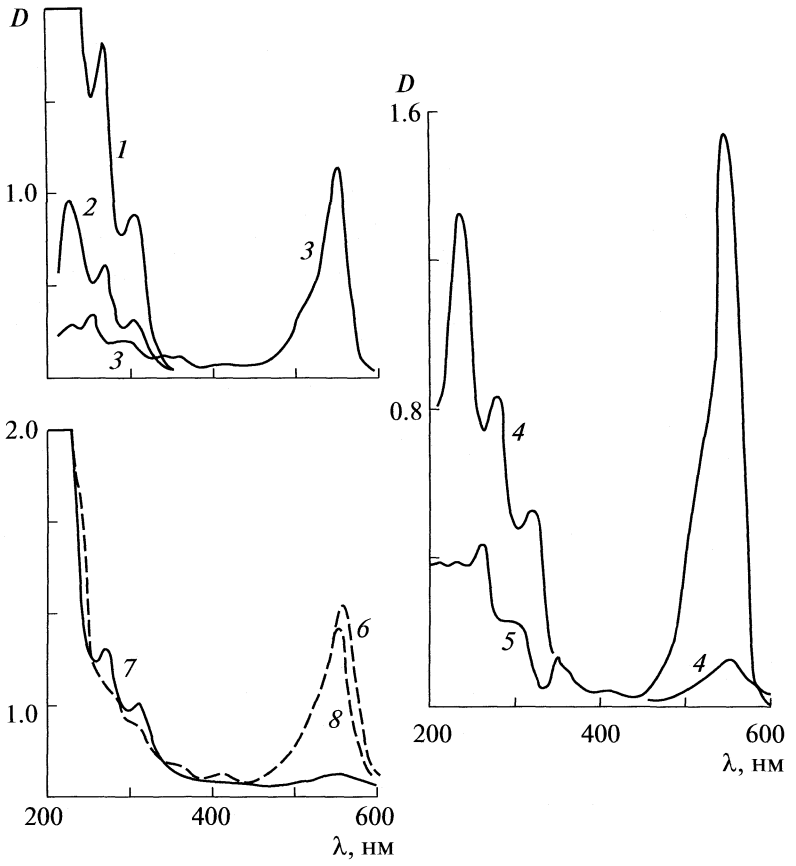


Рис. 4. Оптические спектры обесцвеченных форм родамина В в гептане (*1*, *2*), сублимате (*4*) и пленке ТАЦ (*7*), а также его хромогенных форм в воде (*3*, *5*) и пленке ТАЦ (*6*, *8*). Дополнительные пояснения в тексте.

лы, а их супрамолекулярные агрегаты, как это имеет место и в случае с ТФМК.

Отсутствие спектральных VIS-полос у индивидуальных молекул родамина В установили по спектрам гептановых экстрактов, полученных вытеснением молекул в гептан водой из раствора красителя в спирто-гептановой смеси [21]. В другом варианте регистрировали термохромизм пленок ТАЦ и целлофана, содержащих родамины.

Гептановые экстракты родаминов

Спиртовый раствор родамина В встряхивали с гептаном и разбавляли дистиллированной водой, которая отслаивала гептан от спирта и способствовала экстракции молекул родамина гептаном из водноспиртового слоя за счет гидрофобных сил [29].

Спектры полученного [21] бесцветного гептанового раствора приведены на рис. 4, кривые *1*, *2*. На этом спектре наблюдаются UV-полосы молекул родамина В: λ_{max} = 230, 270 и 307 нм, у которых оптические плотности D_{max} снижаются с увеличением длины волны. Характерным свойством этих растворов является отсутствие у них полос поглощения в видимой области и соответственно цвета.

Бесцветный экстракт, помещенный в кварцевую кювету, относительно быстро выделял малиново-красный осадок в пазах кюветы. Тот же экстракт, находящийся в ампуле из силикатного стекла, не обнаруживал признаков окрашивания в течение 5 месяцев. Между тем, на фильтровальной бумаге, опущенной в экстракт, быстро образовывались малиново-красные слои красителя. Нерастворимые в гептане, эти слои хорошо растворяются в спирте.

Краситель регенерировали и другим путем, добавляя к 3 мл бесцветного гептанового раствора (спектр с интенсивными UV-полосами представлен на рис. 4, кривая *2*) 4.5 мл этанола и 0.5 мл воды. При этом смесь сначала стала мутно-розовой. Затем примерно через 20 мин образовался водноспиртовый слой, спектр которого приведен на рис. 4, кривая *3*. В этом спектре имеется интенсивная VIS-полоса с λ_{max} = 548 нм при значительно сниженных UV-полосах.

На рис. 4 для сопоставления приведен спектр *4* практически бесцветной пленки родамина В, полученной в работах [30–32] путем возгонки кра-

сителя в вакууме (145°С) и осаждения на кварцевую пластинку. По мнению автора [30–32] полученная таким способом бесцветная пленка соответствует продукту изомеризации молекул родамина В, образовавшемуся под действием высокой температуры. Полосы UV-поглощения этого продукта λ_{max} = 235, 277 и 317 нм во много раз выше наблюдаемой в спектре VIS-полосы с λ_{max} = 550 нм. Наличие VIS-полосы автор [30–32] связывает с захватом небольших количеств молекул красителя. (Пленки с такими же спектрами были получены и при сублимации родаминов G и 3В.)

Бесцветные гептановые экстракты (рис. 4, кривые *1*, *2*) и пленки сублимата (кривая *4*) имеют качественно одинаковую структуру UV-полос. Некоторое количественное отличие заключается в том, что максимумы UV-полос сублимата смещены батохромно на 5–10 нм относительно полос гептановых растворов. Такое смещение обычно наблюдают при переходе светопоглощающих молекул из растворов в твердое состояние [30]. На этом основании сделан вывод [21], что в данных бесцветных системах свет поглощают одинаковые молекулы.

Растворяя бесцветные пленки сублиматов в воде, автор [30–32] обнаружил регенерацию родаминовых красителей с их VIS-полосами при 550 нм: на рис. 4 спектр *5* получен в воде из бесцветной пленки со спектром *4*. Как видно, в этом случае воспроизводится картина, наблюдавшаяся в [21] с гептановыми экстрактами (рис. 4, спектр *3*).

Результаты работы [21] позволяют исключить возможность термической изомеризации молекул в бесцветное соединение. Предположение о такой изомеризации возникло у автора работ [30–32], по-видимому, вследствие сходства UV-спектра бесцветных сублиматов со спектрами лейкооснований (лактонов) родаминов. Между тем, образование лактона из красителя протекает только при использовании щелочи в очень высокой концентрации [3], что исключено в опытах с экстракцией гептаном при $T_{комн}$ [21].

Кроме того, следует иметь в виду, что лактоны – промежуточные продукты синтеза ксантеновых красителей – превращаются в родамины только при участии протон-донорных кислот [3]. Но на полосках фильтровальной бумаги, погруженных в гептановые растворы, краситель родамин В регенерируется в отсутствии таких кислот. Поэтому в [21] сделан вывод, что UV-поглощение гептанового экстракта обусловлено индивидуальными молекулами родамина В.

Что касается обесцвеченных сублиматов родаминов В, 3В и G [30–32], имеющих практически те же UV-спектры, что и гептановые экстракты родамина В, то они обусловлены [21] аморфным состоянием красителя, в котором взаимная ориентация молекул не соответствуют хромогенным частицам.

Родамины в пленках триацетата целлюлозы (ТАЦ). Пленка ТАЦ с родамином В имеет спектр *6* (рис. 4) [21, 22], в котором максимум VIS-полосы (557 нм) смещен батохромно относительно значения 548 нм, характерного для раствора красителя в водно-спиртовой смеси (рис. 4, кривая *3*). Нагревание (160 ± 7)°С этой пленки (30 мин) вызывает ее практическое обесцвечивание (рис. 4, кривая *7*). При этом наблюдается рост двух UV-полос индивидуальных молекул (третья UV-полоса с λ_{max} = = 230–235 нм маскируется собственным УФ-поглощением пленки ТАЦ).

Обесцвеченная путем нагревания пленка ТАЦ не изменяет своего спектра (рис. 4, кривая *7*) в течение недели, но при погружении в воду в ее спектре происходит быстрое и практически полное восстановление VIS-полосы красителя и нивелирование UV-полос (рис. 4, кривая *8*). Максимум VIS-полосы λ_{max} = 548 нм у пленки в воде такой же, как у водно-спиртового раствора красителя, тогда как у сухой пленки λ_{max} = 557 нм. Это свидетельствует о том, что хромогенные частицы родамина В во влажной пленке находятся внутри водяных нанокапель, образовавшихся в результате абсорбции воды [33, 34].

При высыхании на воздухе при $T_{комн}$ пленка вновь обесцвечивается с восстановлением спектра прогретой сухой пленки (рис. 4, кривая *7*) [21, 22]. Повторное погружение высохшей пленки в воду снова приводит к спектру *8* хромогенных частиц. Как оказалось, можно осуществить нескольких таких циклов без потери хромогенных частиц пленкой. Наблюдавшаяся в работах [21, 22] картина спектральных трансформаций ($T_{комн}$) согласуется с тем, что бесцветной формой родамина В являются его индивидуальные молекулы. Действительно, в пленках ТАЦ отсутствуют как щелочные, так и кислотные соединения, необходимые для перевода красителя в лейкоформу и обратно. Предполагается [21, 22], что нагревание пленки ТАЦ изменяет конфигурацию полимерных цепных сегментов в окружении хромогенных димеров. Испытывая давление со стороны цепных сегментов, молекулы в димере смещаются друг относительно друга. При этом нарушается их относительно слабая нековалентная взаимосвязь, и молекулы предстают как самостоятельные (в оптическом смысле) центры с полосами поглощения в УФ-области спектра. Погружение таких пленок в воду сопровождается образованием вокруг димеров нанокапель воды [33, 34]. Находящиеся внутри нанокапель воды молекулы родамина, сами по себе бесцветные, становятся подвижными и взаимодействуют между собой, регенерируя хромогенные димеры.

При высыхании восстанавливается жесткость ранее нагретой полимерной матрицы, и цепные сегменты в окружении димеров восстанавливают баланс механических напряжений, полученный при нагревании пленок. Восстанавливается и характер взаимного смещения молекул родамина, составляющих обесцвеченный димер. Таким образом, учитывая нехромогенность молекул родамина В и наличие хромогенности у их физических димеров при определенном взаимном расположении молекул, можно описать наблюдаемый эффект спектральной памяти, невозможный в случае хромогенности индивидуальных молекул красителя.

Сходный эффект памяти наблюдался и на пленках ТАЦ, окрашенных родамином G [21, 22].

Родамины в целлофановых пленках. В работах [20–22] пересмотрена известная трактовка спектральных трансформаций, наблюдаемых при изменении концентрации водных растворов АКс. До сих пор считалось, что характерная для очень низкой концентрации красителя VIS-полоса принадлежит мономеру, а появление нового максимума при увеличении концентрации АКс на коротковолновом спаде основной VIS-полосы приписывали димеру [8, 35, 36]. Повышение температуры вызывает снижение нового максимума, так что форма спектра поглощения концентрированного раствора сближается с формой спектра слабого раствора. Данный спектральный эффект объясняли распадом димеров.

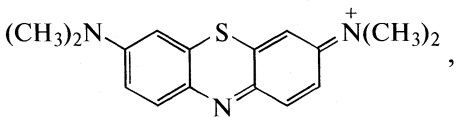
Из данных [20–22] следует, что появление новой, более коротковолновой VIS-полосы обусловлено агрегацией димеров, существующих уже при самых низких концентрациях красителей. Данное утверждение доказано экспериментально [21, 22] с использованием пленок целлофана, обладающих микропорами и абсорбирующих из водных растворов не только димеры АКс, но и более крупные хромогенные агрегаты.

Спектр пленки целлофана с абсорбированным из водного раствора родамином G содержал VIS-полосу красителя с $\lambda_{max} = 535$ нм, которую в литературе приписывают мономерам родамина G. На нее налагалась коротковолновая полоса с $\lambda_{max} = 505$ нм, приписываемая димерам. Нагревание такой пленки при 160°C в течение 5 мин вызвало практически полное исчезновение полосы при 505 нм, сопровождающееся значительным ростом полосы с $\lambda_{max} = 535$ нм. В ходе дальнейшего нагревания интенсивность полосы при 535 нм значительно снизилась. Сходная картина спектральных изменений имеет место и у целлофановых пленок с абсорбированным родамином В [21, 22].

Таким образом, нагревание окрашенных целлофановых пленок сначала разрушает относительно крупные хромогенные агрегаты с образованием супрамолекулярных димеров, а при дальнейшем нагревании димеры обесцвечиваются, как в пленках ТАЦ (рис. 4, кривые *6, 7*).

Хромогены тиазинового красителя – хлорида метиленового голубого (хлорида МГ)

Метиленовый голубой относится к классу тиазиновых красителей и его плоская молекула, как и молекулы ТФМК и АКс, включает в себя хиноидную структуру



с катион-иммониевой группой $=N^+(CH_3)_2$, заряд которой компенсируется зарядом аниона хлора. Спектры его молекул и хромогенных структур хлорида МГ раскрыты в [22]. Для регистрации спектра молекул в [22] применили нагревание пленок целлофана с хлоридом МГ, аналогично пленкам с родаминами.

Установлено [30], что нагревание образца хлорида МГ в течение нескольких часов в парах воды при 135°C и давлении 15–20 мм Hg приводит к перегонке с водяным паром и конденсации сублимата на расположенной поблизости кварцевой пластинке. При этом образуется слой некого бесцветного продукта перегонки. Спектр поглощения этого продукта имеет две UV-полосы с $\lambda_{max} =$ $= 334$ и 265 нм (рис. 5а, кривая *1*), практически совпадающих с UV-полосами лейко-основания, синтезированного путем восстановления хлорида МГ [37, 38].

В атмосфере влажного воздуха бесцветный сублимат хлорида МГ (спектр *1* на рис. 5а) через 2 ч приобретает голубой цвет (рис. 5а, кривая *2*), а через 200 ч становится фиолетовым (спектр *3* на рис. 5а). В воде бесцветный сублимат мгновенно превращается в голубой раствор красителя хлорида МГ.

Автор [30] не дал адекватного объяснения природе бесцветного сублимата. Между тем, согласно [22], бесцветный сублимат, описанный в [30], состоял из молекул хлорида МГ, взаимная ориентация которых друг относительно друга не соответствовала хромогенным структурам. С целью доказательства этого заключения в [22] готовили целлофановые пленки (толщиной 40 мкм) с абсорбированным из водного раствора красителем хлорида МГ. При абсорбции хлорида МГ пленка изменяет VIS-спектр, качественно так же, как при увеличении концентрации хлорида МГ в водных растворах [39].

Нагревали [22] пленку, спектр которой содержал две налагающиеся друг на друга VIS-полосы с $\lambda_{max} = 668$ и 613 нм (рис. 5б, кривая *1*). При 133°C в течение 1 мин в спектре пленки практически исчезает коротковолновый пик 613 нм и значительно возрастает оптическая плотность длинновол-

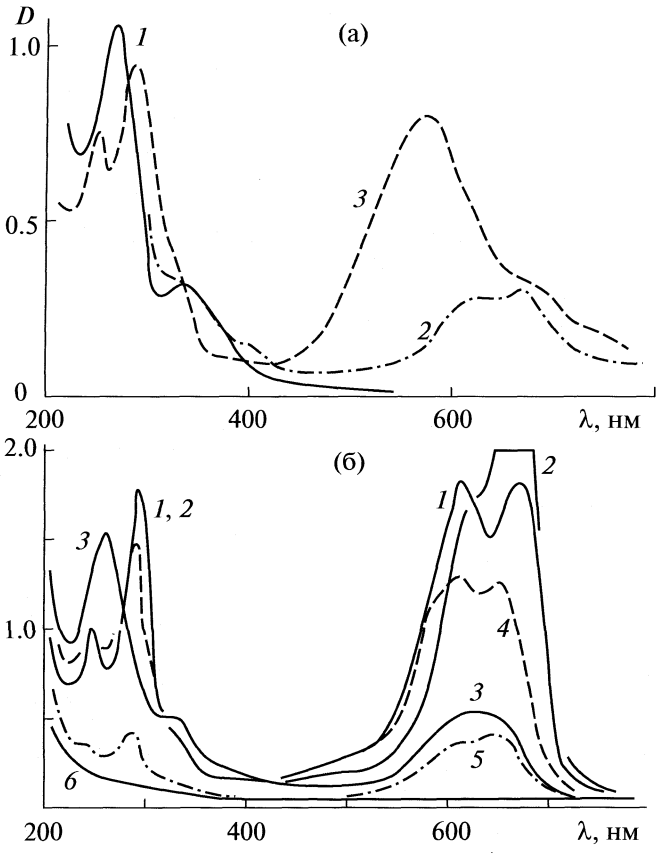


Рис. 5. Спектры: а – сублимата ХМГ *1–3*; (б) – целлофановой пленки с абсорбированным ХМГ *1–4*, воды, оставшейся в кювете после удаления окрашенной пленки (*5*) и исходной пленки целлофана – (*6*). Пояснения в тексте.

новой полосы λ_{max} = 668 нм от D = 1.8 до D = 3.0 (рис. 5б, спектр *2*). За это короткое время UV-полосы красителя с λ_{max} = 294 и 248 нм практически не изменяют свое положение и интенсивность. В ходе дальнейшего нагревания (130 мин) видимая полоса λ_{max} = 668 нм (приписываемая, как в случае с ТФМ и АКс, мономерам хлорида МГ [8, 37]), сильно снижалась, и пленка значительно обесцвечивалась (рис. 5б, кривая *3*). За это же время в спектре пленки исчезли UV-полосы красителя с λ_{max} = 294 и 248 нм и появились UV-полосы при 334 и 265 нм, связанные с наличием диметиланилиновых группировок в молекулах хлорида МГ.

Полученный результат объясняется в [22], как и в случае с родаминами, распадом сначала крупных хромогенных агрегатов хлорида МГ на супрамолекулярные димеры, а затем димеров, что ведет к потере VIS-поглощения и появлению UV-полос мономеров.

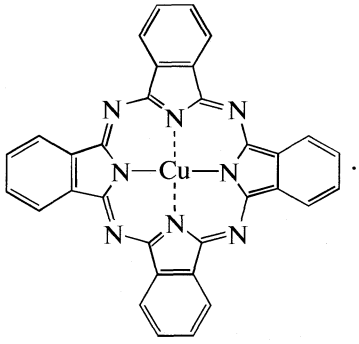
Погружение прогретой пленки в воду вызывает регенерацию красителя с частичной экстракцией в воду. На рис. 5б кривая *4* соответствует суммарному поглощению пленки с водой в спектроскопической кювете, а кривая *5* – спектру воды, оставшейся в кювете после изъятия пленки. Регенерация красителя не приводит к восстановлению исходной интенсивности VIS-полос поглощения (кривая *4* ниже кривой *1*). Это может быть связано с испарением части молекул хлорида МГ из пленки в ходе нагревания или с образованием продуктов, потерявших хромогенные свойства. (Оставшаяся после нагревания слабая VIS-полоса (рис. 5б, кривая *3*) принадлежит относительно устойчивым хромогенным агрегатам красителя.)

Спектр прогретой пленки (рис. 5б кривая *3*) , как и бесцветный сублимат [30] содержит интенсивную полосу с λ_{max} = 265 нм и менее интенсивную полосу при 330 нм. Между тем, бесцветный продукт [21, 22] с этими двумя UV-полосами получен без водяного пара. Следовательно, он не связан с химической реакцией молекул хлорида МГ и воды.

Регенерация хромогенной формы хлорида МГ при увлажнении прогретой пленки тоже соответствует эффекту, обнаруженному в [30], и, в целом, спектральные трансформации целлофановой пленки с хлоридом МГ [21, 22] качественно соответствует трансформациям, наблюдавшимся с сублиматами родаминов B и G [30–32]. На этом основании сделан вывод [21, 22], что сублимация с водяным паром [30] приводит к образованию слоев, в которых молекулы хлорида МГ не имеют взаимной ориентации, необходимой для проявления хромогенных свойств.

Хромогены фталоцианина меди CuPc и димеров безметалльного фталоцианина H_2Pc

Бесцветные молекулы фталоцианина меди извлекали из высокодисперсного порошка пигмента (продукт 1978 г., НИОПИК, Москва) путем экстракции с применением гептана и полимерых пленок [23]. Фталоцианин меди (CuPc) отличается от рассмотренных выше красителей тем, что его плоские молекулы не имеют электрического заряда:



CuPc обладает крайне низкой растворимостью в воде и органических жидкостях. Лучшим растворителем считается 1-хлорнафталин. Однако и в нем уже при концентрации ≈1 × 10^{-5} М об-

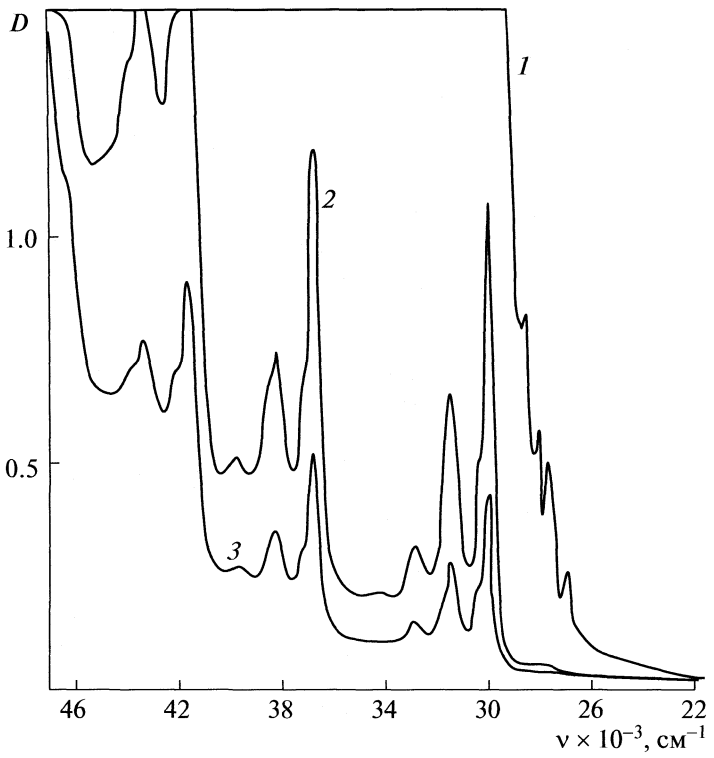


Рис. 6. Спектры гептанового раствора молекул CuPc, полученного нагреванием 0.8 г исходного препарата в 10 мл гептана на водяной бане с последующим фильтрованием (*1*) и разбавлением гептаном в 60 (*2*) и 150 раз (*3*).

разуются светорассеивающие микрокристаллы [40, 41].

Голубой, синий или сине-зеленый цвет суспензий, пленок и порошков CuPc обусловлен интенсивными VIS-полосами в области 500–800 нм, форма которых зависит от характера упаковки молекул.

До работы [23] считалось, что относительно узкая интенсивная VIS-полоса λ_{max} = 670 нм (14750 $см^{-1}$) в спектрах растворов CuPc в диоксане [42] и 678 нм в 1-хлорнафталине [43–46], обозначаемая как *Q*-полоса, обусловлена фотовозбуждением молекул.

Использованный в [23] порошок CuPc в виде тончайшей пудры содержит в себе небольшое количество аморфной фазы, растворимой в гептане. Относительно концентрированный раствор молекул CuPc был получен [23] нагреванием 0.8 г порошка CuPc в 10 мл гептана на водяной бане с последующим фильтрованием. Его спектр представлен на рис. 6, кривая *1*. После фильтрования получают бесцветный раствор, так как ни кристаллы, ни хромогены с *Q*-полосами не растворяются в гептане. На рис. 6 кривые *2, 3* соответствуют разбавлению гептаном в 60 и 150 раз.

В спектрах рис. 6 присутствуют UV-полосы трех электронных $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов с характерной для ароматических соединений вибронной структурой. Наиболее четко выраженные вибронные полосы у первого (низкочастотного) $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода имеют максимумы: 29950, 31400, 32800 и 34200 $см^{-1}$; у второго – 36750, 38200 и 39600 $см^{-1}$; у третьего – 41700 и 43250 $см^{-1}$. Расстояние между максимумами вибронных полос ≈1400 $см^{-1}$ является типичным для $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов в UV-спектрах ароматических молекул, например, для вибронных полос поляризованного вдоль короткой оси молекулы $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода антрацена.

На спектре *1* рис. 6 видна четкая серия узких пиков, расположенных на низкочастотном склоне первой $\pi \rightarrow \pi^*$-полосы и имеющих максимумы при частотах 27000, 27700, 28050 и 28850 $см^{-1}$. Эти пики имеют очень низкую интенсивность по сравнению с полосами $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов. Низкая интенсивность и близкие расстояния между указанными максимумами (соответственно 700, 350 и 550 $см^{-1}$) характерны для полос $n \rightarrow \pi^*$-переходов электрона с атомной орбитали азота, встроенного в ароматический цикл [10, 28].

Сходные спектры получены [23] при абсорбции молекул CuPc из водных растворов полимерными пленками (полиэтилена, полипропилена, триацетата целлюлозы, полиамида ПК-4). Главным отличием спектров бесцветных полимерных пленок от спектров бесцветных гептановых растворов является заметное батохромное смещение виброных UV-полос. Например, в полиэтилене максимумы первого $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода находятся при 29700,

31300, 32500 и 33900 $см^{-1}$, а в ТАЦ – при 29500, 30950, 32400 и 33800 $см^{-1}$. Практически такое же батохромное смещение имеет место также у вибронных полос $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода молекул антрацена в спектрах пленок тех же полимеров [47].

На основании спектральных свойств растворов в гептане и в полимерных пленках в [23] сделан вывод, что поглощающими UV-свет частицами являются бесцветные молекулы CuPc. π-Электроны этих молекул принадлежат гетероциклическому ароматическому (тетраазопорфириновому) макроциклу. (Согласно оценкам [23], у молекул CuPc коэффициенты экстинкции в максимумах UV-полос $\pi \rightarrow \pi^*$-переходов достигают нескольких сотен тысяч единиц л/(моль см)).

Установлено также [23], что бесцветные молекулярные растворы CuPc легко вступают в реакцию сульфирования. В отличие от этого, растворы CuPc, обладающие *Q*-полосой поглощения и являющиеся супрамолекулярными димерами CuPc, не сульфируются серной кислотой [6, 23]. Водные растворы сульфированных молекул CuPc не имеют *Q*-полос поглощения в VIS-области и, соответственно, синей окраски. Вместе с тем они способны образовывать синий осадок при адсорбции на стеклянной поверхности при наличии благоприятных условий, обеспечивающих ориентационное соответствие для образования супрамолекулярных димеров.

Результаты, полученные для CuPc, позволяют по аналогии предположить, что цветность внутрикомплексных фталоцианинов с другими металлами обусловлена тоже супрамолекулярными образованиями.

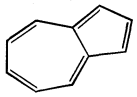
Димеры безметалльного фталоцианина H_2Pc. Супрамолекулярными димерами являются также растворимые в диоксане и 1-хлорнафталине хромогены безметалльного фталоцинина H_2Pc, отличающиеся от CuPc, пониженной симметрией своих молекул. Благодаря пониженной симметрии молекул, димеры H_2Pc имеют две изомерные формы, обладающие собственными спектрами поглощения VIS-света. В частности, в диоксановом растворе при 290 K существует форма, имеющая одну основную *Q*-полосу с $\lambda_{max} = 670$ нм, как и *Q*-полоса CuPc. В то же время, в среде 1-хлорнафталина H_2Pc имеет две VIS-полосы: Q_x с $\lambda_{max} = 699$–703 нм и Q_y с $\lambda_{max} = 660$–665 нм [40, 45, 48].

В диоксане форма с полосой Q_{670} изомеризуется в форму с двумя *Q*-полосами при облучении раствора UV-светом с $\lambda = 366$ нм [48] и обратимо восстанавливается при нагревании раствора. В 1-хлорнафталине форма с двумя *Q*-полосами исчезает при нагревании до 370 K, превращаясь в форму H_2Pc с полосой Q_{670}. Последняя при охлаждении раствора до 290 K обратимо превращается в исходную форму с двумя *Q*-полосами.

Установленные в [48] обратимые трансформации VIS-спектров у растворов H_2Pc объясняются [23] переходом супрамолекулярных димеров H_2Pc из одной изомерной формы в другую, отличающуюся по способу взаимного расположения плоских ароматических молекул. Сходное явление изомерии (термо-сольватохромии) обнаружено у ароматического углеводорода азулена [24], являющегося изомером нафталина, но имеющего пониженную симметрию своих молекул.

Термо-сольватохромия азулена

Ароматический углеводород азулен (Аз) является изомером нафталина. Его молекулы имеют более низкую симметрию, чем у нафталина



и считаются ответственными за отсутствующую у нафталина сине-фиолетовую окраску [49–54] и дипольный момент $\mu = 1$ D [50, 52], 0.796 D [53]. В соответствии с постулатом работ [49, 50], Аз-молекулы поглощают VIS-свет, переходя в первое синглетно-возбужденное состояние $S_0 \rightarrow S_1$, и имеют так называемую аномальную флуоресценцию с S_2-уровня, в нарушение правила Каши [55–60].

Согласно правилу Каши, флуоресценция должна всегда осуществляться с первого синглетно-возбужденного состояния молекулы, независимо от ее попадания даже на высокие синглетно-возбужденные уровни.

Случай с азуленом рассматривается в литературе как особый [55–60]. У азулена эмиссия фотонов осуществляется не с очевидного низшего электронно-возбужденного уровня VIS_L (постулируется в [49, 50] как S_1), а с более высокого уровня UV_L (постулируется в [49, 50] как S_2), возбуждаемого фотонами UV-диапазона ($\lambda < 360$ нм). Флуоресценция азулена, названная аномальной, наблюдается в области 360–450 нм. При этом время жизни флуоресцентного состояния $(1–2) \times 10^{-9}$ с является обычным для ароматических соединений. Нефлуоресцентное VIS_L-состояние возбуждается светом с $\lambda = 500$–700 нм с низким коэффициентом экстинкции, имеет очень короткое время жизни $\approx 1 \times 10^{-12}$ с, и дезактивируется путем конверсии в колебательно-возбужденное S_0-состояние [54, 58, 61].

Фотофизические свойства азулена адекватно объясняются [24] тем, что цветностью обладают не единичные молекулы, а их супрамолекулярные димеры. Согласно [24], Аз-димеры обладают двумя изомерными формами, подобно димерам фталоцианина H_2Pc [23].

Установлено, что VIS-спектр Аз-раствора в силоксановом масле представляет собой наложение

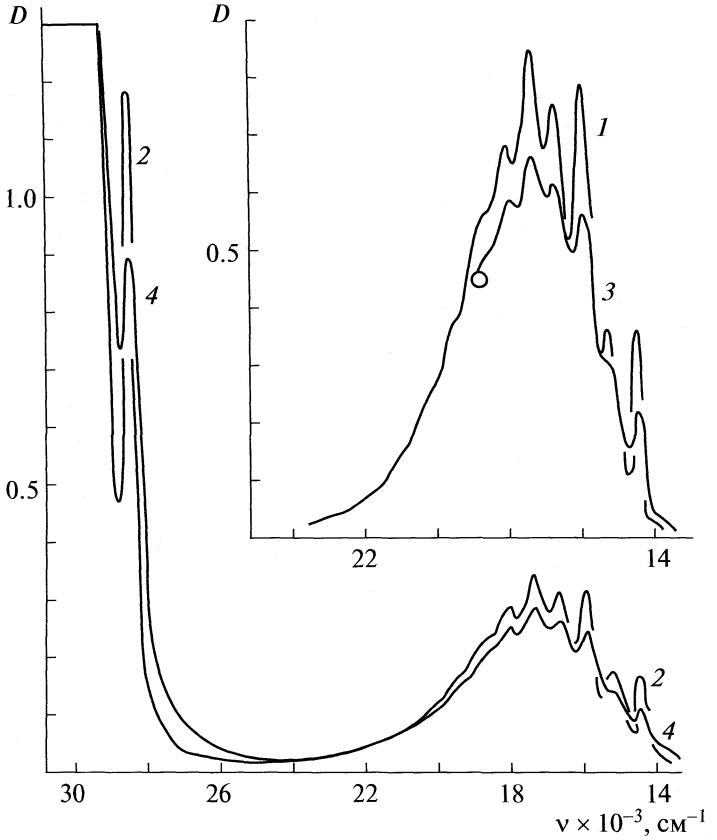


Рис. 7. Спектры растворов азулена в силоксане, записанные при 25°C (*1*, *2*) и в ходе охлаждения от температуры 195 (*3*), 192°C (*4*).

VIS-полос двух форм азулена Аз-1 и Аз-2 [24]. При 25°C спектр имеет четко выраженную вибронную структуру формы Аз-1 при частотах $\nu < 29000$ см$^{-1}$ (рис. 7, кривые *1*, *2*), аналогичную структуре VIS-спектра Аз-раствора в неполярном гептане. Нагревание силоксанового раствора до 192–195°C заметно снижает интенсивность VIS-полос спектра Аз-1.

Спектры *3*, *4* на рис. 7 получены [24] с растворами, нагретыми при 192–195°C в течение 10 мин в масляном термостате. (Спектрам *1*, *3* соответствует концентрация 2.26×10^{-3} М, спектрам *2*, *4* – 8.6×10^{-4} М в расчете на единичные молекулы). Нагретую кювету с раствором быстро (примерно за 3 с) вынимали из термостата, очищали от силиконового масла фильтровальной бумагой и помещали в кюветное отделение спектрофотометра. Температура растворов постепенно снижалась за время 10–15 с при прохождении частот от 19000 до 13000 см$^{-1}$ (кривая *3*) и от 30000 до 13000 см$^{-1}$ (кривая *4*). Трансформация спектров *1* ↔ *3* и *2* ↔ *4* обратима: нагревание увеличивает концентрацию Аз-2, и при этом спектр силоксанового раствора становится похожим на спектры азулена в полярных жидкостях: этаноле и дибутилфталате; охлаждение снижает концентрацию Аз-2, возвращая спектр к исходному виду.

Факт равновесия Аз-1 ↔ Аз-2 однозначно доказывается наличием на рис. 7 изобестических точек: их четыре в VIS-диапазоне и две на UV-полосе с $\nu_{max} = 28450$ см$^{-1}$, принадлежащей форме Аз-1 [24]. Существенно, что обе Аз-формы имеют полосы поглощения света в одном и том же VIS-диапазоне спектра. Это доказывает, что у Аз-молекул сохраняется плоское строение и ароматичность в интервале температуры, по меньшей мере, от 25 до 195°C. При этом влияние температуры и замены неполярного растворителя полярным на форму спектра связывают [24] с изменением взаимного расположения Аз-молекул в димерах друг относительно друга. Изомеризация аналогичного типа имеет место с димерами H_2Pc [23].

Обнаруженное в [24] динамическое равновесие между двумя формами азулена свидетельствует об отсутствии предположенной в [62] термической изомеризации молекулы азулена в неплоскую молекулу циклического неароматического олефина.

Оценка термодинамических характеристик равновесия Аз-1 ↔ Аз-2 , осуществленная по влиянию температуры на оптическую плотность UV-полосы с

$\nu_{max} = 28\,450\ см^{-1}$, дала значения $\Delta H = 6.6$ кДж/моль, $\Delta S = 27.0$ Дж/моль ($\Delta G^0 = -1.45$ кДж/моль, для $T = 298$ K). Данные значения отражают наличие высокой подвижности Аз-молекул в димерах друг относительно друга. Несмотря на это, Аз-молекулы связаны в димерах значительно сильнее, чем это могут обеспечить простые вандерваальсовские взаимодействия. Природа такой связи требует специального изучения, как и в случае супрамолекулярных димеров красителей, обладающих интенсивным поглощением VIS-света.

Результаты работы [24] противоречат существующему представлению о том, что поглощение VIS-света азуленом связано с переходом электрона $S_0 \rightarrow S_1$ в молекуле. Переход $S_0 \rightarrow S_1$, как и переходы на более высокие молекулярные уровни, находится в UV-области, причем вибронная структура всех UV-полос качественно сохраняется как в неполярных, так и в полярных растворителях, несмотря на существенное изменение при этом формы VIS-спектра. В [24] сделано заключение, что в действительности оптический VIS-переход изменяет энергетическое состояние димера в целом и его можно обозначить как $S_D \rightarrow S_D^*$, где S_D, S_D^* – основное и возбужденное состояния димера. В связи с этим, традиционное представление о нарушении правила Каши в случае флуоресценции азулена является неверным. В действительности флуоресцентный уровень является не уровнем S_2 (^1L_a), постулированным в [1], а реальным молекулярным уровнем S_1, т.е. правило Каши в случае азулена не нарушается.

Таким образом, сделаны выводы, что индивидуальные молекулы трифенилметановых, аминоксантеновых, фталоцианиновых, тиазиновых красителей и азулена не поглощают свет в области видимого диапазона и поэтому не являются хромогенами. Индивидуальные молекулы данных соединений следует рассматривать как хромофорные частицы, необходимые, но не достаточные для генерации окраски. Элементарными хромогенами этих красителей являются супрамолекулярные образования – димеры. На основании принципа аналогии нельзя исключать, что цветность ряда других органических красителей может иметь такую же природу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Робертс Дж., Касерио М.* Основы органической химии. Ч. 2. М.: Мир, 1968.
2. *Гордон П., Грегори П.* Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987.
3. *Коган И.М.* Химия красителей (синтетических). М.: ОНТИ, Главная редакция хим. лит., 1938.
4. *Коган И. М.* Химия красителей. М.: Госхимиздат, 1956.
5. *Неницеску К.Д.* Органическая химия, II. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
6. *Чекалин М.А., Пассет Б.В., Иоффе Б.А.* Технология органических красителей и промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1972.
7. *Степанов Б.И.* Введения в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984.
8. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.
9. Небензоидные ароматические соединения / Под ред. Д. Гинзбурга. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963.
10. *Хигаси К., Баба Х., Рембаум А.* Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967.
11. *Пикок Т.* Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул. М.: Мир, 1969.
12. *Слета Л.А., Ершов Ю.А., Кононенко Г.Г.* // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. № 3. С. 331.
13. *Marom N., Hod O., Scuseria G.E., Kronik L.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 16. P. 4107.
14. *Южаков В.И.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 2007.
15. *Грачев А.В., Пономарев А.Н., Южаков В.И.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 3. С. 418.
16. *Южаков В.И.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 6. С. 1114.
17. *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. М.: Мир, 1988.
18. *Александрова Е.Л.* // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 10. С. 1153.
19. Сайты поисковых web-систем (Google, Scirus.com, Rambler, Yandex).
20. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 9. С.1770.
21. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Там же. 2009. Т. 83. № 5. С. 911.
22. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А, Заиков Г.Е.* // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 4. С. 24.
23. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 715.
24. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Там же. В печати.
25. *Harris L., Kaminsky J., Simard R.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. № 7. P. 1151.
26. *Перекалин В.В., Савостьянова М.В., Морозова Р.И.* // Журн. общ. химии. 1952. Т. 22. № 5. С. 821.
27. *Villiger L., Kopetschni E.* // Chem. Berichte. 1912. B. 45. № 13. S. 2910.
28. *Штерн Э., Тиммонс К.* Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
29. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 2119.
30. *Вартанян А.Т.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. Т. 20. № 4. С. 448.
31. *Вартанян А.Т* // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 5. С. 1028.
32. *Вартанян А.Т* // Там же. 1962. Т. 36. № 9. С. 1890.

33. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.* // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 8. С. 6.
34. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 291.
35. *Левшин В.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. Т. 20. № 4. С. 397.
36. *Левшин В.Л., Баранова Е.Г.* // Там же. 1956. Т. 20. № 4. С. 421.
37. *Вартанян А.Т.* // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 7. С. 1304.
38. *Вартанян А.Т.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1954. Т. 18. № 4. С. 731.
39. *Вартанян А.Т.* // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 8. С. 1445.
40. *McVie J., Sinclair R.S., Truscott T.G.* // J. Chem. Soc. Far. Trans. II. 1978. № 10. P. 1870.
41. *Stillman M.J., Thomson A.J.* // J. Chem. Soc. Far. Trans. II. 1974. № 5. P. 805.39.
42. *Евстигнеев В.Б., Красновский А.А.* // Докл. АН СССР. 1947. Т. 58. № 7. С. 1399.
43. *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. М.: Мир, 1988. 93 с.
44. *Whalley V.* // J. Chem. Soc. 1961. P. 866.
45. *Assour J.M., Harrison S.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 3. P. 651.
46. Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений. Каталог / Под. ред. Е.А. Лукьянца. Черкассы: МНПО НИОПИК – НИИТЭХИМ, 1989.
47. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н, Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1822.
48. *Шмутцлер К., Лялин Г.Н., Теренин А.Н.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 147. № 1. С. 147.
49. *Mann D.E., Platt J.R., Klevens H.B.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 5. P. 481.
50. *Wheland G.W., Mann D.E.* // Ibid. 1949. V. 17. № 3. P. 264.
51. Non-Benzenoid Aromatic Compounds / Ed. by D. Ginsburg (Heilbronner E. Chapter 5. Azulenes.). Interscience Publishers, Inc. N.Y., London: Interscience Publishers Ltd., 1959.
52. *Anderson A.G., Jr., Steckler B.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 18. P. 4941.
53. *Tobler H.J., Bauder A., Günthard H.H.* // J. Molec. Spectroscop. 1965. V. 18. P. 239.
54. *Amatatsu Y., Komura Y.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 17. P. 4311.
55. *Beer M., Longuet-Higgins H.C.* // Ibid. 1955. V. 23. № 8. P. 1390.
56. *Viswanath G., Kasha M.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 3. P. 574.
57. *Binsch G., Heilbronner E., Jankow R., Schmidt D.* // Chem. Phys. Lett. 1967. V. 1. № 4. P. 135.
58. *Parker C.A.* Photoluminescence of Solutions. Amsterdam–London–N.Y.: Elsevier Publishing Company, 1968.
59. *Huppert D., Jortner J., Rentzepis P.M.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 10. P. 4826.
60. *Stella L., Capodilupo F.L., Bietti M.* // Chem. Commun. 2008. P. 4744.
61. *Schwarzer D., Troe J., Votsmeier M., Zerezke M.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 8. P. 3121.
62. *Clar E.* // J. Chem. Soc. 1950. P. 1823.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1964–1979

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.3

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РОСТА НА РАЗНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ УРОВНЯХ РАЗВИТИЯ

© 2010 г. Ю. А. Ершов, В. В. Котин

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
E-mail: ershov_54@mail.ru, v.kotin@gmail.com

Поступила в редакцию 23.03.2010 г.

На основе ранее предложенной квазихимической модели биологического роста выведены кинетические уравнения для расчета роста популяций различных биологических видов. Показано, что цикл последовательных стадий развития популяций может быть представлен в виде квазихимических уравнений; кинетические уравнения, описывающие цикл развития, позволяют количественно прогнозировать изменение численности популяций в зависимости от условий. В разработанных кинетических моделях биологического роста, в отличие от экстраполяционно-имитационных моделей, параметрами выбраны экспериментально определяемые характеристики роста популяции. Посредством верификации и параметрической идентификации разработанных моделей на основе экспериментальных данных показано согласие с экспериментом в пределах погрешности измерений.

Особенности роста биологических популяций в общем случае определяются характером развития особей, составляющих эти популяции. Последовательность поколений, записанная в виде квазихимических уравнений, представляет собой разветвленную цепную реакцию [1, 2]. Такой подход позволяет на основе хорошо развитого математического аппарата кинетики цепных процессов [3] количественно описать влияние химических агентов на рост популяций. В ряде ранее опубликованных работ авторов выведены кинетические уравнения для расчета численности популяций различных биологических видов и для оценки действия индивидуальных химических веществ и их смесей на рост популяций. Эти соотношения позволяют количественно описать эффекты синергизма и антагонизма токсикантов, рассчитать их критические концентрации и другие токсикометрические характеристики.

ОБЩНОСТЬ КВАЗИХИМИЧЕСКИХ И МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РОСТА БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ РАЗНОГО УРОВНЯ СЛОЖНОСТИ

Динамика циклов роста и возрастные фазы

Популяция – совокупность особей данного вида разного возраста, живущих в определенных условиях. Рост биопопуляции определяется законами развития составляющих ее особей. Для произвольной популяции порядок уровней развития с усложнением элементов представляет иерархию подсистем живых объектов (рис. 1). Если, например, низший уровень живой системы j – клетки организма, то уровню $j + 1$ соответствуют ткани, уровню $j + 2$ – органы. Рост (постоянная времени роста τ_{j+2}) живой системы высшего уровня $j + 2$ определяется постоянными времен роста низших уровней $j, j + 1, \ldots$.

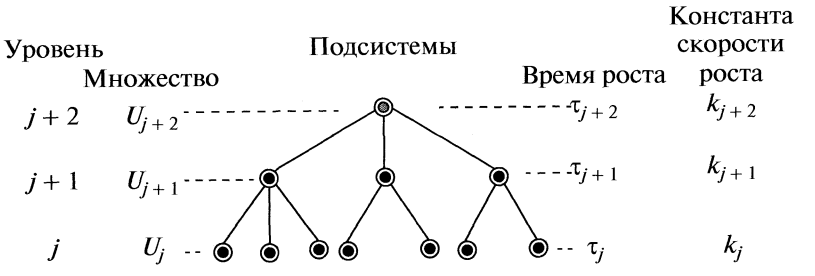


Рис. 1. Иерархия подсистем живых объектов; $j, j + 1, j + 2, \ldots$ – номера уровней, $\tau_j, \tau_{j+1}, \tau_{j+2}, \ldots, k_j, k_{j+1}, k_{j+2}, \ldots$ – времена и константы скорости роста на уровнях $j, j + 1, j + 2, \ldots$.

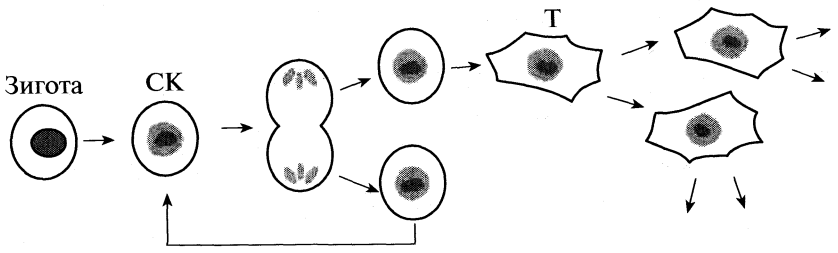


Рис. 2. Однотипный механизм развития и деления клеток высших организмов, СК – стволовая клетка, Т – терминально-дифференциальная сомальная клетка.

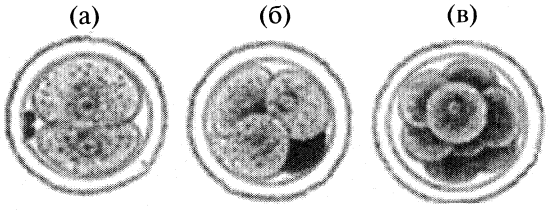


Рис. 3. Стадии дробления эмбриона млекопитающих: а – двух-, б – четырех-, в – восьмиклеточная.

Для высших организмов нижний уровень роста – первый молекулярный (биосинтез белков и др., ферментокинетика). Индивидуальное развитие организма (онтогенез) – последовательные биохимические, цитологические, морфологические, физиологические превращения от зарождения организма до смерти (биокинетика).

Стадии роста высших организмов

Стадии роста высших организмов можно представить в виде последовательности: 1) деление зиготы → 2) деление стволовых клеток → 3) деление дифференцированных клеток → 4) рост тканей → 5) рост органов → 6) рост организма → 7) рост популяции организмов. С биологической точки зрения, возраст особи соответствует некоторой стадии индивидуального развития, начиная от зарождения. В общем случае возраст однозначно не связан с физическим временем. Исходя из этого, вводят понятие биологического времени. Наиболее детально вопросы биологического роста изучены на клеточных популяциях [4]. Для высших организмов это – стадии роста 1–3, изучаемые цитокинетикой (рис. 2).

Организм взрослого человека состоит примерно из 10^{13} клеток 200 видов. Стадии развития животных разных видов однотипны. Первая стадия развития организма животных – эмбриональный период от образования зиготы до рождения. Стадия дробления эмбриона млекопитающего (рис. 3) приводит к образованию зародыша – бластулы (зародыш однослойный).

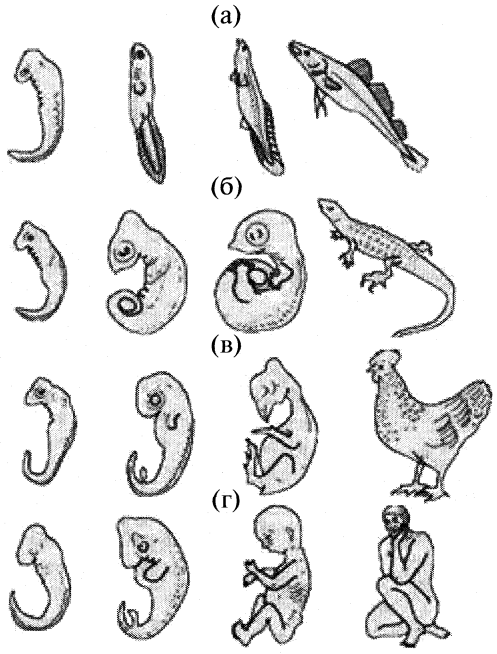


Рис. 4. Сходство стадий развития организмов высших животных (а – рыбы, б – пресмыкающие, в – птицы и человека (г)) (Геккель).

Следующие стадии развития организма животных – превращение бластулы в многослойный зародыш и образование детского организма. Давно отмечено (Геккель) сходство развития зародышей животных не только разных видов, но и разных типов. Стадии развития организмов высших животных аналогичны, но отличаются длительностью стадий (рис. 4).

Развитие организма человека можно разбить на шесть стадий (рис. 5):

1) эмбриональная (9 мес.), 2) детская (1–15 лет), 3) юношеская (16–20 лет), 4) зрелая (21–54 года), 5) пожилая (55–75 лет), 6) старческая (>75 лет). Развитие организма человека от эмбриона до генеративного периода разбивается на четыре стадии. В развитии организмов насекомых и растений также можно выделить четыре стадии.

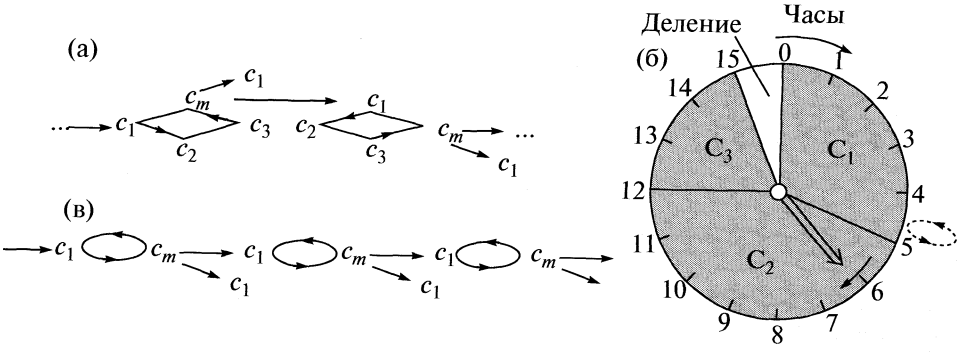


Рис. 5. Модели клеточного цикла: а – четырехстадийная модель, разветвленная цепь размножения популяции; б – клеточный цикл (клеточные часы); в – двухстадийная модель клеточного цикла, C_1 – молодая ("новорожденная") клетка, C_2, C_3, C_m – фазы развития до митоза.

Поскольку модели роста детально изучены на клеточных популяциях, общие принципы построения моделей биологического роста для наглядности целесообразно рассмотреть на примере клеточных популяций. Такой подход целесообразен также в связи с тем, что рост клеточных популяций – основа развития всех многоклеточных организмов.

МОДЕЛИ КЛЕТОЧНОГО ЦИКЛА – БАЗОВОГО ПРОЦЕССА БИОЛОГИЧЕСКОГО РОСТА

Четырехстадийная квазихимическая модель роста клеточной популяции в среде субстратов и токсикантов

Рост клеток, из которых состоят особи биологических популяций, на основе физиологии и биохимии развития [5] отображается клеточным циклом (клеточные часы) (рис. 5). Вербальная (описательная) модель клеточного цикла, начиная с митоза – деления материнской клетки C_m, может быть представлена схемой в виде цепи последовательных стадий – периодов:

$$C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_m \rightarrow 2C_1. \qquad (1)$$

Цепь превращений (1) при соответствующей интерпретации отображает динамику популяций разных биологических видов. В записи (1) превращения клетки аналогичны разветвленной цепи последовательных химических реакций, т.е. представляет собой *четырехстадийную квазихимическую модель роста* клеточной популяции.

Развитие организмов разных биологических видов также можно разделить на несколько стадии. Исходя из этого, кинетические модели роста популяций различных организмов можно строить на основе аналогичных многостадийных квазихимических моделей роста индивидуального развития. Такая общность квазихимических моделей роста позволяет использовать общие математические модели для объектов разных уровней сложности – от клеток до биоценозов.

Квазихимическое описание роста популяции в среде субстратов и токсикантов

Необходимым условием роста популяций тех или иных биологических видов является наличие набора питательных веществ (субстратов):

$$\mathbf{M}_s = (M_{s1}, M_{s2}, ..., M_{si}). \qquad (2)$$

где $\mathbf{M}_s$ – вектор набора субстратов M_{si} для биологического вида S. Популяция развивается в результате усвоения субстратов. Это развитие можно описать системой последовательных квазихимических реакций

$$\begin{aligned} C_1 + M_s &\rightarrow C_2 \quad (p_{11}), \\ C_2 + M_s &\rightarrow C_3 \quad (p_{21}), \\ C_3 + M_s &\rightarrow C_m \quad (p_{31}), \\ C_m + M_s &\rightarrow fC_1 \quad (p_{41}), \end{aligned} \qquad (3)$$

где p_{11}, p_{21}, p_{31}, $p_{41} = b$ – набор констант скорости квазихимических реакций, C_1 – новорожденная особь, которая в результате поглощения субстратов M_{si} превращается в C_2. Особь C_2, поглощая субстраты, превращается в C_3 и т.д. Величина f – коэффициент размножения, характерный для каждого вида. Таким образом описывается вся цепь развития от новорожденной C_1 до зрелой особи C_m, которая образует f новых особей C_1 (акт рождения). Константы скорости (набор коэффициентов (p_{11}, p_{me})) соответствующих процессов составляют кинетическую матрицу роста.

Действие ингибиторов и других внешних факторов описывают сходным образом в виде квазихимических реакций. Например, совместное действие двух ингибиторов X_1 и X_2:

$$\begin{aligned} C_1 + X_1 &\leftrightarrow C_1X_{11} \quad (d_{11}),\\ C_1 + X_2 &\leftrightarrow C_1X_{12} \quad (d_{12}),\\ C_m + X_1 &\leftrightarrow C_mX_{21} \quad (d_{21}),\\ C_m + X_2 &\leftrightarrow C_mX_{22} \quad (d_{22}). \end{aligned} \tag{4}$$

Здесь d_{ij} – соответствующие кинетические коэффициенты токсического действия, (C_iX_j) – малоактивные особи ("продукты" взаимодействия с токсикантами). Общее число реакций (4) может быть велико и определяется числом сочетаний разных стадий развития и токсикантов.

Кроме того, следует учесть естественную смертность, которая описываются реакциями:

$$\begin{aligned} C_1 &\to C_d \quad (g_1),\\ C_2 &\to C_d \quad (g_2),\\ &\ldots\\ C_m &\to C_d \quad (g_m), \end{aligned} \tag{5.1}$$

где (g_1, ..., g_m) – набор коэффициентов естественной смертности, а также процессы автоингибирования, в результате которых с увеличением плотности популяции ее рост замедляется. Например, когда особи C_i задерживают рост других особей, процессы автоингибирования описываются следующими квазихимическими реакциями:

$$\begin{aligned} C_i + C_1 &\to C_{a1} \quad (a_{i1}),\\ C_i + C_2 &\to C_{a2} \quad (a_{i2}),\\ &\ldots\\ C_i + C_m &\to C_{am} \quad (a_{im}). \end{aligned} \tag{5.2}$$

Скорости этих взаимодействий описываются с помощью коэффициентов автоингибировния (a_{i1}, ..., a_{im}). Сходным образом можно отобразить половое размножение и межвидовую конкуренцию.

В общем случае открытых систем следует учесть приращение (или убыль) численности популяции в результате притока (оттока) из внешней среды EE (external enviroment) субстратов (M_1, ..., M_m) и особей разных возрастов C_i:

$$\begin{aligned} C_1 &\leftrightarrow EE \quad (w_1),\\ C_2 &\leftrightarrow EE \quad (w_2),\\ C_n &\leftrightarrow EE \quad (w_n),\\ &\ldots\\ (M_1, ..., M_m) &\leftrightarrow EE \quad (r_1, ..., r_m), \end{aligned} \tag{5.3}$$

где (w_1, ..., w_n) и (r_1, ..., r_m) – наборы скоростей притока особей (C_1, ..., C_n) и субстратов (M_1, .., M_m) из внешней среды.

При одновременном воздействии нескольких токсикантов, (X_1, ..., X_t) – вектор (список) токсикантов; d_{ij} – соответствующие кинетические коэффициенты токсического действия; (r_{x1}, ..., r_{xt}) – вектор скоростей притока токсикантов из внешней среды EE; C_iX_j – малоактивные особи (продукты взаимодействия с токсикантами).

Совокупность процессов, описанных уравнениями (1)–(5), представляет собой *общую многостадийную квазихимическую модель роста* не только клеточных, но и при соответствующем отображении популяций различных биологических видов.

Динамика многостадийной модели роста в общем случае может быть описана системой интегро-дифференциальных или конечно-разностных уравнений, учитывающих распределение и миграцию особей в пространстве, а также изменение параметров системы от времени. Даже для относительно простых случаев аналитические решения сответствующих систем уравнений как правило неизвестны. Однако основные свойства решений могут быть изучены на более простых (редуцированных) системах. В частности, рассматриваемая система кинетических уравнений может быть редуцирована до второго порядка [6–8]. Такая модель достаточно информативна и позволяет качественно, а во многих случаях и количественно, описывать развитие популяций различных видов. Ниже приводится ряд примеров.

Двухстадийная модель роста популяции в среде субстратов и токсикантов

Редуцированная двухстадийная квазихимическая модель динамики популяций представляется (рис. 5в) в виде укороченной цепи (1) из двух стадий роста и деления, дополненных стадией самоингибирования (обрыва цепи). Эта модель описывается меньшим числом квазихимических уравнений по сравнению с системой (5):

$$\begin{aligned} C_1 + M_1 &\to C_m \quad (p),\\ C_m + M_2 &\to fC_1 \quad (b),\\ C_1 &\to C_d \quad (g),\\ C_1 + C_m &\to C_a + C_1 \quad (a),\\ C_1 &\leftrightarrow EE \quad (w_1),\\ C_2 &\leftrightarrow EE \quad (w_2),\\ M_1 &\leftrightarrow EE \quad (r_1),\\ M_2 &\leftrightarrow EE \quad (r_2). \end{aligned} \tag{6}$$

Здесь использованы те же обозначения, что и в уравнениях (1)–(5) (для краткости некоторые индексы опущены): C_1 – совокупность особей (клеток) разных возрастов до созревания (митоза), C_m – зрелые (митотические) особи; C_a – нерастущие особи (анабиоз); M_1, M_2 – субстраты, EE – окружающая среда. Действие токсикантов X_i может проявляться на любой стадии роста и описывается квазихимическими уравнениями (4).

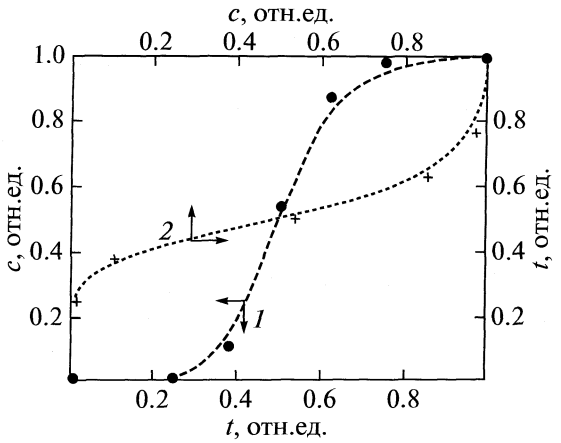


Рис. 6. Графики функций роста (13) и (14) при значениях параметров $a = 1.25 \times 10^{-8}$ мл/ч, $b = 0.8$ ч$^{-1}$, $p = 0.32$ ч$^{-1}$, коэффициент размножения $f = 2$, характерных для пивных дрожжевых клеток Sacharomyces cerevisae в суспензии.

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РОСТА ПОПУЛЯЦИИ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ БЕЗ ИНГИБИТОРОВ

В предположении постоянства количеств субстратов M_1 и M_2 кинетика цепного роста изолированной от притока и клеток ($w_1 = w_2 = 0$) популяции, состоящей из особей C_1 и C_m (рис. 5в), описывается системой двух дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} dc_1/dt &= -p_1c_1 + fbc_m, \\ dc_m/dt &= pc_1 - bc_m - ac_1c_m. \end{aligned} \qquad (7)$$

Здесь c_1 и c_m – плотности (концентрации) растущих и зрелых особей; a, b, g, p – кинетические коэффициенты автоингибирования, рождения (разветвления), гибели и роста популяционной цепи, $p_1 = p + g, f$ – коэффициент размножения.

Предполагается, что концентрация субстратов M_1 и M_2 поддерживается постоянной. Эти постоянные количества субстратов включены в коэффициенты p и b. Для разделившейся митотической клетки значение коэффициента размножения f равно 2. В общем случае значение f может быть как меньше, так и больше 2.

Система уравнений (7) имеет две стационарных точки (0, 0) и (c_1', c_m'), где

$$c_1' = (fp - p_1)b/ap_1, \quad c_m' = (fp - p_1)p/fa.$$

Первая точка (0, 0) отвечает полному вымиранию популяции. Второй точке соответствует предельная плотность популяции

$$c_1' + c_m' = (fp - p_1)(bf + p_1)/afp_1. \qquad (8)$$

При этом доля созревших для размножения (деления) особей равна

$$\alpha = c_m'/(c_1' + c_m') = p_1/(fb + p1). \qquad (9)$$

Второе уравнение (7), как правило, описывает более быстрые изменения по сравнению с первым. Поэтому для динамики плотности созревших особей C_m, составляющих обычно небольшую долю популяции (промежуточный продукт), применимо приближение *квазистационарности* (теорема Тихонова)

$$dc_m/dt = 0.$$

В этом приближении система (7.1) сводится к одному уравнению:

$$dc_1/dt = p_1c_1(K_f - c_1)/(K + c_1). \qquad (10)$$

Здесь

$$K = b/a \qquad (11)$$

предельная плотность особей C_1 или емкость биосистемы с точностью до числа зрелых особей в отсутствие токсического воздействия при $f = 2$ и $g = 0$. Величина

$$K_f = K(fp - p_1)/p_1$$

представляет собой предельную плотность особей C_1 при произвольных f и g (популяции клеточного типа).

Частное решение уравнения (8) при $f = 2, g = 0$ имеет вид:

$$(K - c_1)/c_1 = Q\exp(-tp(f-1)), \qquad (12)$$

где Q – левая часть уравнения (12) при начальном ($t = 0$) значении c_1, равном $c_0 = c_1(0)$.

Решая уравнение (12) по c_1, получают зависимость развития популяции "клеточного типа" от времени в отсутствие ингибитора:

$$c_1(t) = K(1 + H(t) - (H(t)(2 + H(t))), \qquad (13)$$

где $H(t) = 0.5Q_0\exp(-pt)/K$, $Q_0 = (K - c_0)^2/c_0$.

При значениях $f \neq 2$ и $g \neq 0$ зависимость численности популяции от времени $c_1(t)$ нельзя отобразить в виде явной функции времени. Поэтому целесообразно использовать обратную функцию $t(c_1)$, получаемую при $f = 2, g = 0$ логарифмированием уравнения (13):

$$t(c_1) = (\ln(c_1/c_0) - f\ln(((K(f-1) - c_1)/(K + c_1))/p). \qquad (14)$$

В общем случае функцию $t(c_1)$ получают интегрированием уравнения (10) по c_1 в качестве независимой переменной.

На рис. 6 приведены графики функций (13) и (14) при значениях параметров, измеренных экспериментально для пивных дрожжевых клеток Sacharomyces cerevisae: $a = 1.25 \times 10^{-8}$ мл/ч, $b = 0.8$ ч$^{-1}$, $p = 0.32$ ч$^{-1}$, $f = 2$. Графики полностью симметричны и взаимнооднозначно отображают рост клеточной популяции. При больших временах плотность c_1 стремится к предельному значению $c_1' = K$ (стационарная точка для изолированной популяции, рассчитываемая по формуле (11)).

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ (ТОКСИКАНТОВ) НА РОСТ ПОПУЛЯЦИИ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

Замедляющее (ингибирование) и ускоряющее (промотирование) действие различных веществ на скорость радикальноцепных реакций хорошо изучено как в теоретическом, так и в экспериментальном плане [3, 8–13]. Замедляющее и ускоряющее воздействие химических веществ на биологические системы интенсивно изучается с прошлого столетия в связи с фармакологическими и экологическими проблемами. Однако, в отличие от радикальноцепных реакций в теоретическом плане эти вопросы изучены недостаточно. В частности, слабо разработаны теоретические основы количественного прогнозирования ингибирующих (токсических) воздействий химических агентов на биологические системы. Для этих целей используют главным образом регрессии, основанные на подгоночных параметрах, непосредственно не связанных с физиологией и биохимией моделируемых объектов [14–22].

Квазихимическая модель роста популяций позволяет количественно описать токсические эффекты. Для этого двухстадийную модель (6) следует дополнить взаимодействиями типа (4). При одновременном действии веществ X_1 и X_2 (комбинированная токсичность) квазихимическое описание роста имеет вид:

$$\begin{gathered} C_1 + M_1 \to C_m \quad (p), \\ C_m + M_2 \to fC_1 \quad (b), \\ C_1 \to C_d \quad (g), \\ C_1 + C_m \to C_a + C_1 \quad (a), \\ EE \leftrightarrow C_1 \quad (w_1), \\ C_1 + X_1 \to CX_{11} \quad (d_{11}), \\ C_1 + X_2 \to CX_{12} \quad (d_{12}), \\ C_m + X_1 \to CX_{21} \quad (d_{21}), \\ C_m + X_2 \to CX_{22} \quad (d_{22}). \end{gathered} \tag{15}$$

Здесь (X_1, X_2) – двухмерный вектор (список) токсикантов-ингибиторов X_1 и X_2; $a_{1m} = a$, d_{ij} – соответствующая матрица кинетических коэффициентов токсического действия. Здесь использованы те же обозначения, что и в системах (1)–(5). В описательной модели (15) предполагается, что оба токсиканта X_1 и X_2 действуют на растущие C_1 и зрелые C_m особи, останавливая их развитие, и не влияют на кинетический коэффициент a.

В предположении постоянного содержания субстратов M_1, M_2 и токсикантов кинетика цепного роста и ингибирования популяции, состоящей из особей C_1 и C_m, описывается системой из двух дифференциальных уравнений, по форме аналогичных уравнениям (7):

$$\begin{aligned} dc_1/dt &= -p_x c_1 + fbc_m + w_1, \\ dc_m/dt &= pc_1 - b_x c_m - ac_1 c_m. \end{aligned} \tag{16}$$

Здесь c_1 и c_m – плотности растущих и зрелых особей; w_1 – мощность внешнего источника особей C_1; a, b, p, g – те же коэффициенты, что и в уравнениях (7). Коэффициенты b_x и p_x являются функциями от концентрации ингибиторов x_1 и x_2:

$$p_x = p + d_1, \quad b_x = b + d_2, \tag{17}$$

где $d_1 = d_{11}x_1 + d_{12}x_2$, $d_2 = d_{21}x_1 + d_{22}x_2$.

Очевидно, что при $x_1 = x_2 = 0$ (отсутствие ингибиторов) и $w_1 = 0$ (изоляция) система уравнений (16) переходит в систему (7), как к своему частному случаю. При необходимости несложно провести обобщение системы (16) на большее число токсикантов.

Система уравнений (16) для изолированной популяции ($w_1 = 0$) имеет две стационарных точки (0, 0) и (c_1'', c_m''):

$$c_1'' = (fbp - b_x p_x)/ap_x, \quad c_m'' = p_x c_1''/fb. \tag{18}$$

Первая точка (0, 0) отвечает полному вымиранию популяции. Второй точке соответствует предельная плотность популяции $(c_1'' + c_m'')$.

Согласно формулам (18) плотности популяции в целом и особей в разных фазах развития в условиях изоляции являются функциями содержания ингибиторов в среде. Как следует из соотношений (17), с ростом концентрации ингибиторов X_1 и X_2 возрастают величины b_x и p_x. При этом предельная плотность популяции падает и достигает нуля, когда имеет место равенство

$$fbp - b_x p_x = 0. \tag{19}$$

Наборы концентраций (x_1, x_2) ингибиторов, удовлетворяющие уравнению (19), являются критическими и представляют многообразия, отображаемые на плоскости (x_1, x_2) линиями, которые можно назвать *критическими кривыми биоцидного действия* комбинации токсикантов (X_1, X_2) (рис. 7б).

При наличии внешнего притока (оттока) w_1 особей система уравнений (16) имеет стационарную точку $(c_1(w_1), c_m(w_1))$:

$$\begin{aligned} c_1(w_1) &= (fbc_m(w_1) + w_1)/p_x, \\ c_m(w_1) &= (-B + (B^2 - 4CA)^{0.5})/2C, \end{aligned} \tag{20}$$

где $A = -pw_1$, $B = (aw_1 + p_x b_x - fbp)$, $C = fab$. Данная стационарная точка определяет зависимость предельной численности $c_1(w_1) + c_m(w_1)$ от содержания ингибиторов при разных мощностях w_1 внешнего источника.

В квазистационарном приближении по c_m система (16) сводится к одному уравнению:

$$dc_1/dt = p_1 c_1 (K_1 - c_1)/(K_2 + c_1) + w_1. \tag{21}$$

Здесь

$$K_1 = c_1'' = (fbp - p_x b_x)/(ap_x), \quad K_2 = b_x/a, \tag{22}$$

K_1, в соответствии с изложенным выше, – предельная плотность особей C_1 при $w_1 = 0$. Сходство уравнений (21) и (10) очевидно. В пределе $x_1 = x_2 = 0$ из

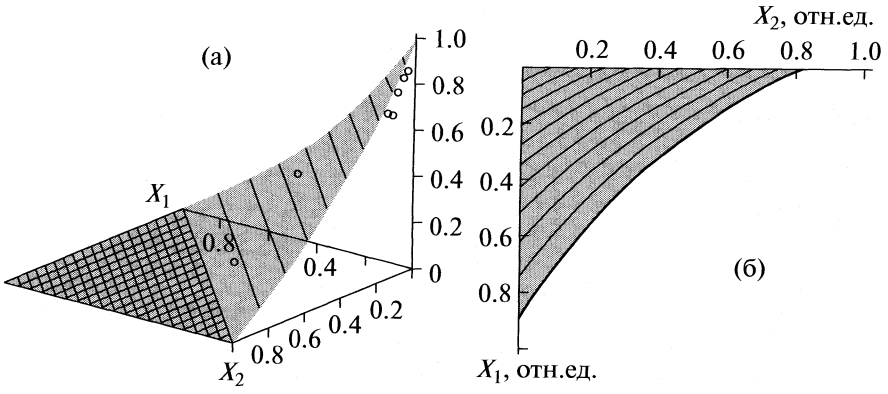


Рис. 7. Поверхность "доза–эффект" при комбинированном действии солей цинка и меди на культуру дрожжей S. c. (а) и критические кривые биоцидного действия комбинации токсикантов (X_1, X_2) (б).

уравнения (21) при $w_1 = 0$ получают уравнение (10). С возрастанием содержания токсикантов величина K_1 уменьшается . При достижении значения $K_1 = c_0$, где c_0 – начальная плотность особей C_1, динамика популяции согласно (21) определяется скоростью миграции w_1.

При $K_1 = c_0$, $w_1 = 0$ скорость $dc_1/dt = 0$, и численность популяции остается на исходном уровне. Соответствующие таким условиям наборы концентраций (x_1, x_2) ингибиторов являются в этом смысле биостатическими. Эти наборы концентраций на плоскости (x_1, x_2) отображаются линиями, которые можно назвать *критическими кривыми биостатического действия* комбинации токсикантов (X_1, X_2).

При $K_1 = c_0$, $w_1 > 0$ скорость $dc_1/dt = w_1$ популяция может расти лишь в результате внешнего поступления. При $K_1 = c_0$, $w_1 < 0$ скорость $dc_1/dt < 0$, и популяция исчезает за время $T_d = c_0/w_1$. Частное решение уравнения (21) имеет вид

$$c_1^{-1}(K_1 - c_1)^{1+n} = Q\exp(-p_x nt), \qquad (23)$$

где $n = K_1/K_2$, Q – левая часть уравнения (23), при условии $c_1 = c_0$, когда $t = 0$. При $x_1 = x_2 = 0$ решение (23) переходит в (12).

В общем случае не удается получить явную зависимость плотности c_1 от времени. Поэтому общее решение получают в виде обратной функции $t(c_1)$:

$$t(c_1) = \ln((c_1/c_0)((K_1 - c_0)/(K_1 - c_1))^{1+n})/np_x. \qquad (24)$$

График функции (24) описывает рост биологических популяций под действием химических агентов в отсутствие внешних источников. Данную зависимость целесообразно называть *экотоксикологической кривой роста популяции*.

Важной особенностью кривых биологического роста является точка перегиба (c_f, t_f), в которой скорость роста, определяемая уравнением (21), достигает максимального значения (равенство нулю второй производной)

$$dc_1/dt = p_x c_f(K_1 - c_f)/(K_2 + c_f) \qquad (25)$$

при численности, равной

$$c_f = K_2((1 + n)^{1/2} - 1). \qquad (26)$$

Эта величина в отсутствие токсикантов равна

$$c_{f0} = K(f^{1/2} - 1). \qquad (27)$$

На рис. 8 приведены экспериментальные точки и графики функции (24), описывающие рост пивных дрожжевых клеток в присутствии солей хрома и никеля [23–25]. При расчете графиков брали те же значения параметров a, b, p, что и для рис. 6. Из приведенных на этих рисунках данных следует, что в пределах точности измерений расчетные кривые согласуются с экспериментальными данными при изменении численности примерно на шесть порядков в широком интервале концентраций токсикантов.

Двухстадийная квазихимическая модель динамики популяций (рис. 7в), описываемая квазихимическими уравнениями (3)–(5), является одним из вариантов модели биологического роста. Для отображения специфики биологического объекта могут применяться и другие варианты квазихимических моделей и кинетических уравнений. В частности в популяции вместо автоингибирования по типу $C_1 + C_m \rightarrow C_a + C_1$ может доминировать ингибирующее взаимодействие между растущими клетками C_1. Соответственно в квазихимической модели (6) в качестве стадии автоингибирования следует рассматривать процесс $C_1 + C_1 \rightarrow C_a$, характеризующийся константой a_1. Соответствующая кинетическая модель в квазистационарном приближении имеет вид:

$$dc_1/dt = p_y c_1 - a_1 c_1 + w_1, \qquad (28)$$

где a_1 – константа автоингибирования, p_y – коэффициент роста, определяемый соотношением $p_y = (bfp - b_x p_x)/b_x$ с теми же коэффициентами, что и в формулах (17).

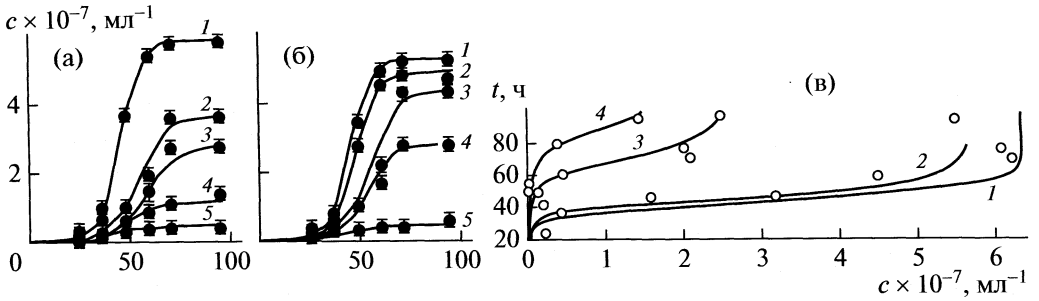


Рис. 8. Экспериментальные точки и графики функции (24), описывающие рост пивных дрожжевых клеток (c – концентрация клеток в суспензии) в присутствии солей хрома (а) и никеля (б) [9]: *1* – 0, *2* – 0.5, *3* – 0.8, *4* – 1.0, *5* – 5.0 ммоль/л; в: *2* – 0.5 (N:), *3* – 0.5 (Cr), *4* – 0.5 (Ni) + 0.5 (Cr) ммоль/л. Значения кинетических коэффициентов a, b, p, f – те же, что и для рис. 6.

Кинетическое уравнение типа (28) хорошо изучено на примере разветвленных цепных реакций [2]. Решение этого уравнения выражается в элементарных функциях и описывается кинетическими кривыми S-образного типа (см. рис. 8), характерными для биологического роста. В частном случае закрытой системы $w_1 = 0$ уравнение (28) представляет собой известное уравнение Ферхюльста. Существенное преимущество уравнения (28) по сравнению с моделью Ферхюльста в том, что коэффициенты p_y и a_1 отображают структуру растущей популяции и токсические эффекты окружающей среды.

Уравнения (21) и (28) с хорошей точностью описывают рост различных популяций в зависимости от химических воздействий, в частности критические явления и так называемые вспышки роста. Это характеризует широкие возможности применения квазихимической модели для описания роста различных популяций. В частности, квазихимическая модель биологического роста может быть применена для количественного описания накопления дифференцированных (специализированных) клеток организма на основе пула стволовых клеток (процесс, осуществляемый для регенерации пораженных тканей).

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РОСТА ПОПУЛЯЦИЙ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ КЛЕТОК НА ОСНОВЕ ПУЛА СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МЕДИЦИНА

Стволовыми клетками (СК) называют клетки, способные инициировать рост клеток различных типов (дифференцироваться) и тем самым обеспечивать жизнедеятельность многообразных биологических тканей организма. Иными словами, такие клетки являются основным "строительным материалом" для формирования и регенерации организма. Полученные из организма человека СК можно использовать для лечения болезней, связанных с тяжелыми повреждениями тканей, в частности сердца и мозга [14, 15]. В настоящее время установлено, что способностью к созданию различных типов ткани (плюрипотентностью) обладают взрослые мезенхемальные СК – они могут регенерировать костную, жировую и мышечную ткани [16].

Для описания кинетики роста различных биологических и, в частности, клеточных популяций широко используются математические модели Ферхюльста, Моно и другие. В частности, для описания роста СК используют полуэмпирические регрессионные модели [17]. Однако эти модели, по существу, носят полуэмпирический характер, так как для согласования модельных кривых с экспериментом приходится использовать подгоночные параметры. На основе квазихимической модели может быть выведена кинетическая модель роста популяций СК.

При делении СК (рис. 2) образуются либо две СК (симметричное деление), либо СК и дифференцированная клетка (асимметричное деление) (рис. 2). Процесс дифференцировки СК может нарушаться при наличии мутаций и привести к злокачественному преобразованию. Согласно схеме рис. 2, для пула СК величина $w_1 = 0$, для дифференцированных клеток $w_1 = w = b_s c_s$ (c_s – количество СК в пуле, b_s – константа скорости образования дочерних клеток из СК). В соответствии с квазихимической моделью (6), рост популяции дифференцированных клеток описывается уравнением

$$dc_1/dt = p_x c_1(K_1 - c_1)/(K_2 + c_1) + w, \qquad (29)$$

где $w = b_s c_s$.

Частные решения уравнения (29) при известных из эксперимента параметрах изучаемой клеточной культуры дают теоретическую зависимость роста этой культуры при репарации тканей. Такие теоретические зависимости являются важными прогнозирующими инструментами для определения потенциала роста популяции, позволяющими измерять и контролировать текущие кинетические параметры популяции СК в кле-

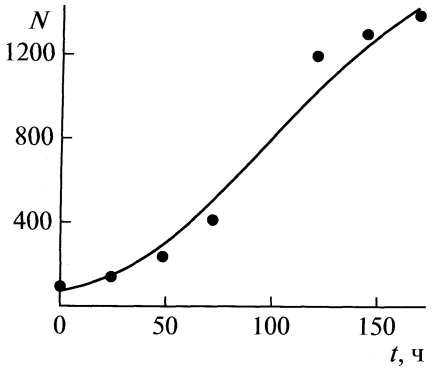


Рис. 9. Экспериментальные точки и рассчитанная по уравнению (31) кривая накопления мезенхимальных СК человека.

точной терапии. Верификация математической модели (29) на обширном, опубликованном в литературе материале, показывает хорошее согласие с экспериментами.

В качестве примера можно рассмотреть рост культуры мезенхимальных СК, изученный в работе [18]. Мезенхимальные СК обладают способностью к длительной пролиферации (делению) в различных тканях. При постоянных внешних условиях уравнение клеточного роста (29) для дифференциации мезенхимальных СК можно представить в виде

$$dt = (K_2 + c_1)dc_1/(wK_2 + (pK_1 + w)c_1 - pc_1^2), \quad (30)$$

где p, K_1, K_2, w – параметры роста клеточной культуры. При $w = \text{const}$, $K_1 = K_2 = K$ частное решение уравнения (18) имеет вид

$$\begin{aligned} t(c_1) = {} & -\ln(wK + pKc_1 + wc_1 - pc_1^2)/2p - \\ & - 3\operatorname{arcth}(((w + pK - 2pc_1)/s_r)K/s_r) - \\ & - \operatorname{arcth}(((w + pK - 2pc_1)/s_r)w/ps_r) - \\ & - (K + c_0)c_1/(Kw + c_0w + c_0pK - pc_0^2), \end{aligned} \quad (31)$$

где $s_r = (6Kwp + w^2 + p^2K^2)^{1/2}$.

Верификация модели (31)может быть проведена на доступном литературном материале. Ниже приведены данные работы [18] по кинетике мезинхимальных СК человека (N – число клеток):

t, ч	0	24	48	72	120	144	168
N	100	140	240	430	1200	1300	1380

На рис. 9 приведены экспериментальные точки и рассчитанная по уравнению (31) кривая роста мезинхимальных СК (данные [18]) и мышечных СК (данные [17]). В пределах погрешности теоретическая кривая согласуется с экспериментом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ РОСТА ПОПУЛЯЦИИ

В общих уравнениях теории (21) и (24) в явном виде содержатся три неизвестных параметра n, p_x и K_1. Однако все они зависят от содержания токсикантов в соответствии с выражениями (17) и (23). Следовательно, для построения экотоксикологической кривой необходимо иметь четыре независимых параметра a, b, p и f, характеризующих рост популяции без токсикантов. Кроме того, для учета влияния токсикантов при независимом их действии необходимо знать еще четыре величины – элементы матрицы d_{ij}. Коэффициент продолжения цепи p легко определяется по начальной логарифмической фазе кривой роста (13) без токсикантов. Предельное значение плотности особей на этой кривой (рис. 6) равно отношению $K = b/a$. Известное значение K дает возможность по формуле (27) рассчитать фактор размножения f. Хотя эта величина обычно хорошо известна из прямых наблюдений. При известных параметрах a, b, p и f можно определить коэффициенты токсического действия d_{ij} по кривым роста, экспериментально измеренным при различных концентрациях (x_1, x_2) ингибиторов.

Таким образом, все параметры экотоксикологических кривых роста популяций могут быть экспериментально определены. Обработка доступных экспериментальных данных по описанной выше методике показывает, что расчетные кривые в пределах точности согласуются с измерениями (см. рис. 8). На основе квазихимической модели, в частности, установлено, что коэффициент автоингибирования a влияет только на предельную концентрацию (уровень насыщения K) дрожжевых клеток. Коэффициент роста цепи p влияет не только на уровень насыщения K, но и на скорость выхода на этот уровень.

Определение кинетических коэффициентов (параметров модели) по кривым роста, с точки зрения прикладной математики, представляет собой решение задачи параметрической идентификации и верификации (проверки правильности) математической модели объекта на основе имеющихся экспериментальных данных. Эти данные представляют собой временные зависимости численности популяций, полученные при различных концентрациях химических агентов. Автоматизированную параметрическую идентификацию и верификацию модели можно проводить на компьютере с помощью разработанного для этой цели программно-алгоритмического комплекса.

Исходные экспериментальные данные могут быть представлены как в табличном, так и в графическом виде. Чтобы использовать графические экспериментальные данные (данные такого рода содержатся, например, в публикациях) необходи-

мо провести их оцифровку. Для решения этой задачи в различных средах программирования, например Delphi, разрабатывается специальная программа. В процессе работы с этой программой пользователю необходимо выбрать графический файл с предварительно отсканированными графиками, затем выбрать их характерные точки. На основе этих точек осуществляется параметрическая идентификация модели с использованием одного из стандартных методов оптимизации, имеющихся в различных математических пакетах.

С помощью разработанного программно-алгоритмического комплекса решаются прямые задачи – по введенным значениям концентраций ингибиторов прогнозируются динамика роста и стационарная численность популяций. Решаются и обратные задачи – по измеренным значениям концентраций тест-объектов определяется содержание токсических веществ, количественно описываются эффекты синергизма, антагонизма и аддитивности действия токсикантов, рассчитываются критические концентрации химических агентов и другие токсикометрические характеристики.

Решение прямой задачи позволяет теоретически прогнозировать эффекты совместного действия загрязняющих веществ (например, солей тяжелых металлов) на рост популяций, что имеет большое значение для решения экологических задач. Решение обратной задачи перспективно в программно-методическом обеспечении процедур биотестирования. Эти методики могут быть использованы также при решении медицинских задач. К медицинским задачам относятся, например, количественное описание и прогнозирование хода воспалительных процессов инфекционной этиологии; разработка рациональных процедур выбора режимов химиотерапии; оптимизация дозировки лекарственных препаратов по критерию "гарантированный терапевтический эффект – минимальные побочные воздействия".

СТОХАСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКОГО РОСТА

Системы кинетических уравнений (7) и (16) описывают детерминированную динамику развития популяций. В детерминированных моделях динамики популяций предполагается, что функции времени, описывающие состояние внешней среды, не содержат случайных составляющих. В частности, уровни субстратов, токсикантов и метаболитов считаются заданными функциями времени. В реальности эти величины подвержены случайным изменениям. В стохастических моделях биологического роста популяция в среде со случайными возмущениями рассматривается как нелинейная динамическая система с флуктуирующими параметрами [19–21].

При анализе стохастической динамики выделяют два типа флуктуаций [21, 24]. Первый тип возмущений – аддитивные шумы. Сюда относятся, например, флуктуации мощности внешнего источника δw. Второй тип возмущений – параметрические шумы, приводящие к случайным изменениям кинетических параметров системы. Такие шумы вызывают появление в уравнениях стохастической динамики мультипликативных членов, зависящих от состояния системы в данный момент времени [21]. Примером этого типа возмущений являются вариации коэффициента скорости рождения δb или коэффициента продолжения цепи δp при случайных изменениях условий среды.

Для быстрых случайных возмущений приемлемой моделью флуктуаций внешней среды является стационарный дельта-коррелированный случайный процесс (белый шум). При этом предполагается, что интервал корреляции случайного процесса существенно меньше, чем характерное время релаксации системы $t_c \ll 1/p$. В диффузионном приближении может быть учтен также конечный, но малый по сравнению с характерным временем релаксации системы, интервал корреляции случайного возмущения t_c.

Динамика клеточного роста с флуктуациями описывается системой стохастических дифференциальных уравнений:

$$\frac{dz_i}{d\tau} = f_i(z_1, z_2, \ldots, z_n, \tau) + \sum_{k=1}^{n} g_{ik}(z_1, z_2, \ldots, z_n, \tau)\xi_k(\tau), \quad i = 1, 2, \ldots, n, \tag{32}$$

где τ – безразмерное время, z_i – населенность i-й группы популяции в относительных единицах $z = c_i/K$; $f_i(z, \tau)$ – функции, определяемые детерминированной динамикой системы (правые части уравнений (7) и (16)); $g_{ik}(z, \tau)$ – элементы матрицы, зависящие от механизма действия возмущений на параметры системы; $\xi_k(\tau)$ – взаимно некоррелированные процессы типа белого шума.

Стохастические дифференциальные уравнения понимаются в смысле Стратоновича [21]. Эволюция плотности вероятности $\rho(z, \tau)$ состояния популяции с численностью z в момент времени τ описывается решением уравнения Фоккера–Планка–Колмогорова (ФПК) (прямого уравнения Колмогорова) при заданных начальных и граничных условиях:

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial}{\partial z_i}[\alpha_i(z_i, \tau)p] + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j}[\beta_{ij}(z_i, \tau)p], \tag{33}$$

где $\alpha_i(z_1, z_2, \ldots, z_n, \tau)$, $\beta_i(z_1, z_2, \ldots, z_n, \tau)$ – коэффициенты сноса и диффузии. Связь этих коэффициентов со статистическими характеристиками случайных возмущений и динамикой невозмущенной системы определяют по известной методике (см., например, [21]).

Условная плотность вероятности перехода $\rho(z, \tau; y, u)$ системы из начального $M_0(y, u)$ в конечное состояние $M(z, \tau)$ описывается решением обратного уравнения Колмогорова при заданных граничных условиях:

$$\frac{\partial p}{\partial u} = -\sum_{i=1}^{n} \alpha_i(u, y_1, y_2, \ldots, y_n)\frac{\partial p}{\partial y_i} - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \beta_{ij}(u, y_1, y_2, \ldots, y_n)\frac{\partial^2 p}{\partial y_i \partial y_j}. \quad (34)$$

Для автономных систем коэффициенты сноса и диффузии не зависят от времени, и фазовое пространство одномерно ($n = 1$). В этом случае вероятность $P(\Omega)$ выхода изображающей точки системы $M(z)$ за пределы ограниченной области Ω определяется из решения краевой задачи при условии, что в начальный момент времени $\tau = 0$ система находилась внутри данной области фазового пространства $M_0(z) \subset \Omega$:

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = \alpha(z)\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{1}{2}\beta(z)\frac{\partial^2 P}{\partial z^2}. \quad (35)$$

при $P(0, z) = 0$, $P(\tau, z_{\min}) = P(\tau, z_{\max}) = 1$.

Вероятность P является функцией распределения случайного времени выхода системы за пределы интервала $(z_{\min}, z_{\max})$. Математическое ожидание времени первого достижения заданных границ $z_{\min}$, $z_{\max}$ определяется выражением

$$T(z) = \int_0^\infty \tau \frac{\partial P(\tau, z)}{\partial \tau} d\tau \quad (36)$$

и отыскивается из решения краевой задачи:

$$\frac{\beta(z)}{2}\frac{d^2T}{dz^2} + \alpha(z)\frac{dT}{dz} + 1 = 0, \quad (37)$$

$$z_{\min} < z < z_{\max}, \quad T(z_{\min}) = 0, \quad T(z_{\max}) = 0,$$

где $\alpha(z)$ и $\beta(z)$ – коэффициенты сноса и диффузии в ФПК-уравнении. Выбор нижней границы $z_{\min} = 0$ (или $z_{\min} = z_в$, где $z_в$ – нижний порог численности, по достижении которого популяция вырождается) соответствует условию гибели популяции [24]. Верхняя граница $z_{\max}$ в рамках рассматриваемой модели определяется феноменологически из ограничений ресурсов среды. На этапе статистического моделирования двухстадийного роста ингибированной клеточной популяции в систему наряду с аддитивными случайными возмущениями следует ввести параметрические возмущения, определяемые вариациями концентрации токсиканта (или коэффициента скорости роста клеток). Таким образом учитывается совместное действие аддитивного и параметрического шума.

Случайные возмущения $\xi_i(\tau)$ можно моделировать в среде Mathcad посредством программных датчиков случайных чисел, реализованных в трех вариантах. Входными параметрами датчиков являются среднее значение и дисперсия. Генерируются случайные процессы трех типов: бинарный случайный процесс и случайные процессы с равномерным и гауссовским распределениями плотности вероятности на заданном интервале. Уравнения динамики решаются методом Рунге–Кутта с фиксированным шагом. На рис. 10а показана реализация случайного процесса блуждания изображающей точки на фазовой плоскости (z_1, z_2) под действием флуктуаций токсичности. Результаты моделирования совместного действия аддитивного и параметрического шума для двух значений потока биомассы $v = 1$ и $v = 2$ представлены на рис. 10б. Здесь наглядно демонстрируется необратимое размывание фазовой плотности под влиянием случайных возмущений.

Случайные вариации внешней среды – одна из причин необратимой деградации клеточных популяций. Этот процесс моделируется размыванием функции распределения и случайным блужданием изображающих точек в фазовом пространстве системы. Роль флуктуаций катастрофически возрастает при приближении параметров системы "популяция – среда" к фазовым границам, определяющим пределы жизнеспособности.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭФФЕКТОВ ДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ АГЕНТОВ НА РОСТ ПОПУЛЯЦИЙ

Теоретический расчет эффектов действия химических агентов на рост популяций дает возможность прогнозировать действующую дозу химических агентов для изучаемой популяции. На рис. 11 в качестве примера приведены экспериментальные и расчетные данные, полученные при исследовании влияния неорганического токсиканта на суспензионную культуру дрожжей Sach. cer [25] . Имеет место хорошее согласие теории и эксперимента. В качестве критерия эффекта действия ингибитора или промотора можно использовать изменение предельной численности (уровень насыщения K) популяции или отношение

$$E_t(x_1, x_2) = (T_x - T_0)/T_0,$$

где T_x и T_0 – периоды индукции (инкубации) при концентрациях химических агентов x_1, x_2 и в их отсутствие. Эти величины рассчитывают непосредственно по уравнению (24). Верификация расчетной формулы (39) для кривых доза – эффект $E_t(x_1, x_2)$ удовлетворительно согласуется с экспериментом для дрожжей.

Существенно, что квазихимическая модель позволяет описывать не только ингибирование, но и стимуляцию (промотирование) биологического роста. Промотирующее действие добавок на биоло-

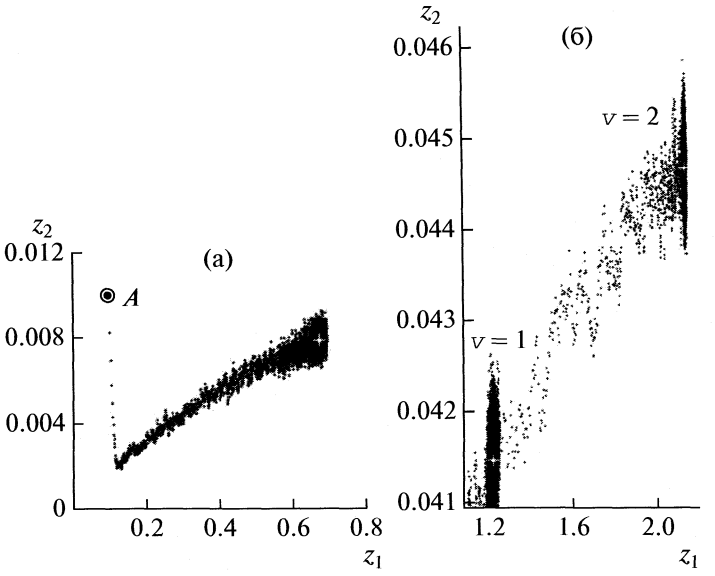


Рис. 10. Случайное блуждание на фазовой плоскости (z_1, z_2): а – под действием флуктуаций токсичности, б – при совместном действии флуктуаций токсичности и внешнего источника для двух значений ($v = 1$; $v = 2$) средней величины потока клеточной массы, A – начальное состояние.

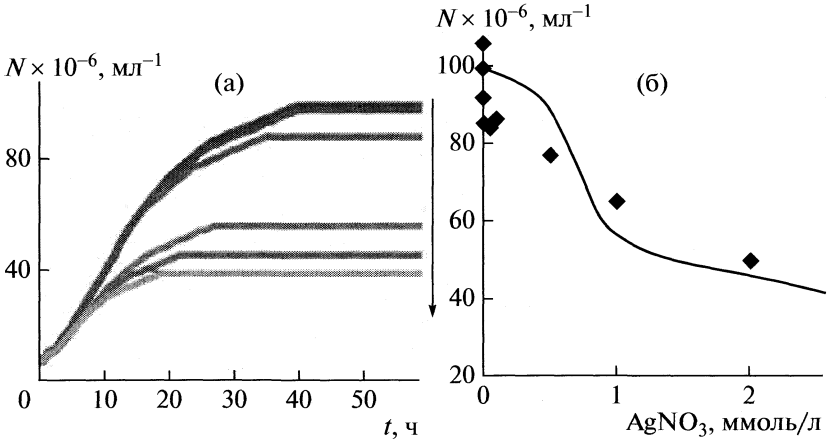


Рис. 11. Влияние ингибитора $AgNO_3$ на рост клеточной популяции дрожжей; а – убыль предельного числа клеток в культуре с увеличением концентрации $AgNO_3$ от 0 до 2 ммоль/л; б – сопоставление модели (кривая) и эксперимента (точки).

гический рост в рассматриваемой кинетической теории учитывается введением в уравнения (7) и (16) в явном виде зависимости коэффициентов рождения b и продолжения цепи p от концентрации промотора. Эта зависимость может быть аппроксимирована уравнением типа Моно. При этом уравнение (13) качественно правильно (рис. 12) отображают ускорение роста клеток мыши *Balb/c* 3T3 [5] с увеличением концентрации сыворотки, содержащей стимуляторы роста. Аналогично описывается действие канцерогенов на рост опухоли.

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОПУХОЛЕВЫХ ПРОЦЕССОВ И СТРАТЕГИИ ХИМИОТЕРАПИИ

Кинетическое моделирование развития раковых опухолей имеет давнюю историю [26]. Однако все эти модели являются регрессиями и основаны на подгоночных параметрах. Одну из первых кинетических моделей опухолевого роста предложил Скиппер с соавторами (Skipper–Schabel–Wilcox) на основе данных наблюдения за мышами с лейкемией L1210. Они установили, что рост этой опухоли со временем t можно описать экспоненциальным за-

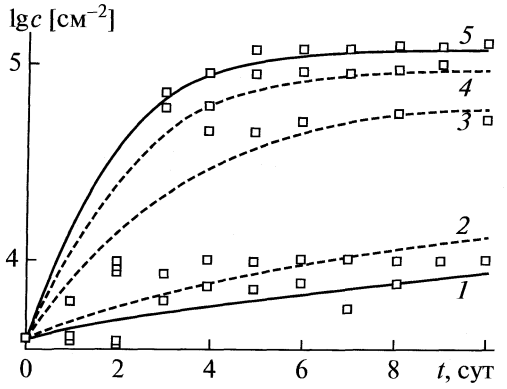


Рис. 12. Кинетика роста (пролиферации) культуры клеток *Balb*/с 3Т3 при различных концентрациях сыворотки (промотора) в питательной среде *1* – 1, *2* – 2, *3* – 5, *4* – 10, *5* – 20 (мас. %).

коном $F = F_0\exp(rt)$, где F – текущий размер опухоли, F_0 – начальное значение F, r – параметр Мальтуса. Величина r характеризует данный вид опухоли до того момента, когда она достигнет летального объема 1 см^3 (~10^9 клеток).

В общем случае кривые роста различных опухолей, как и различных клеточных популяций имеют *S*-образный характер и следовательно, не могут быть описаны экспоненциальным законом. Поэтому для кинетического моделирования развития раковых опухолей были использованы другие зависимости, в частности логистическое уравнение Ферхюльста (уравнение автокатализа) и уравнение Гомпертца (для карциносаркомы Уокера по росту объема V опухоли). Расчеты по уравнению Ферхюльста, как правило, могут быть согласованы с экспериментальными данными лишь на отдельных участках кривых роста опухолей. Кинетика Гомпертца отличается от экспоненциального роста тем, что при наличии у больного большой опухолевой массы доля растущих клеток небольшая. Поэтому число уничтожаемых клеток также ограничено. Кроме того, эффективность химиотерапии будет зависеть от того, какой части кривой Гомпертца соответствует опухоль.

Квазихимическая теория позволяет установить общие закономерности опухолевого роста, выявить его механизмы и разработать объективные критерии оценки активности канцерогенных и противоопухолевых веществ. Общее математическое описание роста различных опухолей позволяет подойти с общих позиций к задачам обработки и интерпретации базы клинико-лабораторных и экспериментальных данных. На основе квазихимической модели в работах [27–29] исследованы зависимости кинетических коэффициентов роста раковой опухоли для изученных форм раковых заболеваний. Коэффициенты роста рассчитывали по экспериментальным данным кинетики опухолевого роста, обобщенных в виде графических зависимостей, описанных в монографии [26] тремя видами кривых: экспоненциальной, логарифмической и s-образной (рис. 13). С помощью специально разработанного программно-алгоритмического комплекса графические данные переводили в численный вид. Затем, на основе этих числовых данных, проводили параметрическую идентификацию – рассчитывали коэффициенты роста p, автоингибирования a и разветвления b раковых опухолей различных форм.

После определения коэффициентов роста для всех форм раковых заболеваний получены следующие результаты. Опухоли, рост которых описывается экспоненциальной кривой (рис. 13а) (саркома ССК, ретикулосаркоматоз, эритромиелоз Швеца) характеризуются следующими кинетическими коэффициентами: роста $0.2 < p < 0.5$ 1/ч, автоингибирования $3.2 \times 10^{-6} < a < 5.5 \times 10^{-6}$ мл/ч, разветвления цепи $0.1 < b < 0.18$ 1/ч. Для опухолей, рост которых описывается логарифмической кривой (рис. 13б), (саркома 37, саркома 180, карцинома Герена, асцитный рак) получены кинети-

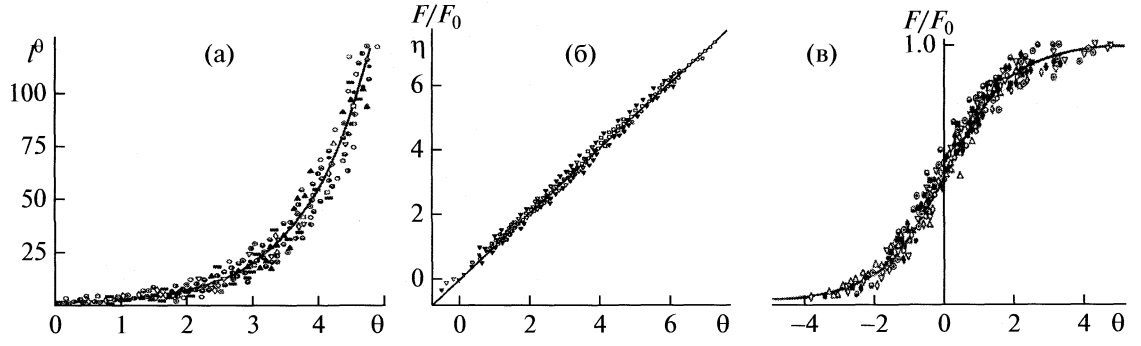


Рис. 13. Обобщенные кинетические данные по росту экспериментальных раковых опухолей различных форм [26]: а – кривая экспоненциально растущих опухолей, б – логарифмическая анаморфоза кривых роста, аппроксимируемых степенной функцией; в – S-образные кривые роста солидных (твердообразных) опухолей; безразмерное время $\theta = \varphi t$, φ – эмпирическая константа, F_0 – начальный размер опухоли.

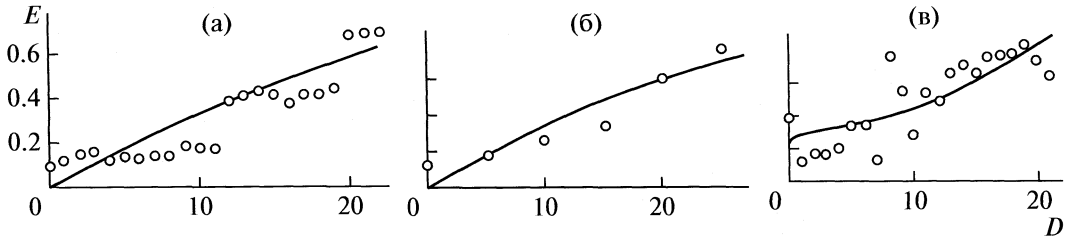


Рис. 14. Зависимость "доза–эффект" при введении различных цитостатиков. Точки – экспериментальные значения, кривые – расчет; а – ДДП, б –АФ, в – комбинированное воздействие ДДП и АФ.

ческие коэффициенты: роста $0.45 < p < 0.5$ 1/ч, автоингибирования $9.0 \times 10^{-6} < a < 9.4 \times 10^{-6}$ мл/ч, разветвления цепи $0.41 < b < 0.43$ 1/ч. Опухоли, рост которых описывается S-образной кривой (рис. 13в) (саркома Т241, остеогенная саркома Риджуэя, лейкоз L1210), получены кинетические коэффициенты: роста $2.12 < p < 2.15$ 1/ч, автоингибирования $1.9 \times 10^{-6} < a < 2.2 \times 10^{-6}$ мл/ч, разветвления цепи $0.53 < b < 0.62$ 1/ч.

Наряду с выявлением форм раковых заболеваний проведено определение коэффициентов токсичности, на основании которых может быть рассчитана доза цитостатических препаратов. Использовались данные [30] по следующим цитостатическим препаратам: 5-фторурацил (ФУ) ("Эбеве", Австрия), доксорубицин (ДР) ("Эбеве", Австрия), платидиам (ДДП) ("Тева", Израиль), циклофосфан (ЦФ) (ОАО "Биохимик", Россия).

Модель 1: токсичная доза. Цитостатики вводили однократно вербально в дозе, вызывающей 50% гибель животных: ФУ в разовой дозе 250 мг/кг, ДР – 13 мг/кг, ДДП – 12 мг/кг, ЦФ – 450 мг/кг; АФ вводили мышам на следующие сутки после введения цитостатика в разовой дозе 0.5 г/кг в течение 14 сут. Влияние АФ на токсическое действие противоопухолевых препаратов оценивали по изменению числа экспериментальных животных, погибших от острой токсичности цитостатиков, и по биохимическим показателям плазмы крови животных.

Модель 2: терапевтическая доза. Цитостатики вводили животным однократно вербально: ФУ в разовой дозе 80 мг/кг, ДР – 8 мг/кг, ДДП – 8 мг/кг, ЦФ – 80 мг/кг через 24 ч после перевивки опухолевого материала Р-388; АФ начинали вводить мышам на следующие сутки после введения противоопухолевых препаратов в разовой дозе 0.5 г/кг. Изучение влияния АФ на терапевтический эффект проводили у животных с перевивной опухолью – лимфолейкозом Р-388. Эффект E оценивали по торможению роста опухоли, увеличению продолжительности жизни животных и терапевтическому выигрышу. На рис. 14 изображены кривые "доза–эффект" при отдельном введении ДДП и АФ, а также при их комбинированном воздействии. Влияние АФ на рост экспериментальных опухолей изучали на мышах с различными по гистогенезу перевивными опухолями. Сочетанное применение АФ и ЦФ способствовало снижению нефро- и гепатотоксичности цитостатика. Сочетанное использование АФ и ЦФ способствовало снижению токсического действия в меньшей степени.

ОБОБЩЕНИЕ КВАЗИХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РОСТА НА ПОПУЛЯЦИИ РАЗЛИЧНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ВИДОВ

Цепь последовательных стадий (1) или более детальные схемы (3)–(5) могут описывать при соответствующей трактовке не только развитие клеточных популяций, но и других биологических систем более высокого уровня: растений, животных, биоценозов. Более того, они могут быть использованы также для решения некоторых экономических задач. Соответственно математическая формализация и полученные на ее основе аналитические описания динамики развития популяции одного вида могут быть использованы и для других видов. В частности, результаты, полученные в данной работе для клеточных популяций, могут быть обобщены на более сложные биосистемы.

В работе [31] исследована скорость роста популяции рачков-дафний в зависимости от их числа

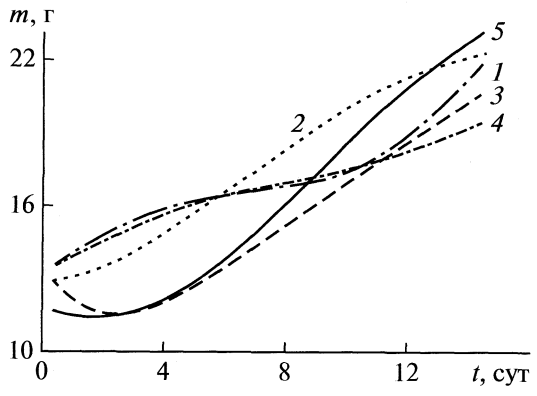


Рис. 15. Кривые роста массы мышей при разных дозах (подкожно) натрия дихромата. *1* – 0.7, *2* – 0.9, *3* – 1.5, *4* – 20, *5* – 700 мкг/кг.

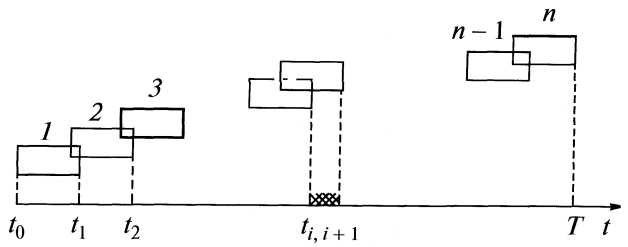


Рис. 16. Цепь последовательных поколений популяции с однократным перекрытием; T – длительность жизни популяции (цепи поколений), i – номер поколения, t_i – время жизни поколения i, $t_{i,i+1}$ – среднее время перекрытия последовательных поколений i и $i+1$.

в единице объема аквариума. На основе регрессионного анализа экспериментальных данных получено эмпирическое соотношение по форме сходное с уравнением (10). Предлагаемая кинетическая модель позволяет прояснить особенности роста дафний. Развитие этих организмов отображается цепью последовательных стадий (1), если принять обозначения: C_1 – яйцо (икринка), C_2 и C_3 – фазы развития личинки, C_m – взрослая особь. С точки зрения кинетики, существенно, что длительность цикла развития и фактор размножения дафний примерно на порядок больше, чем у дрожжевых клеток. Эти особенности автоматически учитываются соотношением (10), и соответствующая интегральная кривая (12) хорошо согласуется с данными работы [31].

В работе [26] кинетика роста мышей в зависимости от дозы дихромата натрия описана интерполяционными кривыми с набором числовых параметров. Квазихимическая модель дает аналогичную точность в описании экспериментальных данных (рис. 15), но основана на кинетических констант a, b, p, имеющих наглядный биологический смысл (см. рис. 1). При этом животное рассматривается как совокупность одинаковых усредненных клеток. Условие квазистационарности может не выполняться. В таких случаях для правильного отображения роста приходится использовать численные решения системы уравнений (16).

Таким образом, предложенная кинетическая теория количественно отображает биологический рост на разных уровнях на основе естественных характеристик развития биологических объектов.

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ВРЕМЯ. ВРЕМЯ ЖИЗНИ ПОПУЛЯЦИИ КАК ИНТЕГРАЛЬНЫЙ ПАРАМЕТР

Время – общая характеристика движения (в смысле развития, изменения) объектов неживой и живой природы – специфическая характеристика особи, популяции, вида, рода, типа, ..., живого в целом. Собственное время – последовательность событий в данном явлении (движении). Событиями биологического роста являются переходы системы из одной стадии в другую (рис. 4), и поэтому проблема биологического времени может быть проанализирована с позиций квазихимической модели [32]. В частности, длительность жизни популяций различных уровней может быть рассчитана как сумма средних длительностей жизни последовательных поколений особей, составляющих эти популяции (аксиома).

В работе [24] проанализированы ограничения на время жизни популяции, обусловленные флуктуациями параметров окружающей среды. В указанных работах оценка времени жизни популяции основана на двухстадийной модели (рис. 2в), т.е. рассмотрена двухвозрастная популяция (клетки в стадии роста и митоза). Однако после редукции системы кинетических уравнений (7) по теореме Тихонова фактически определялось среднее время жизни внутри одного поколения. Эффекты "перекрытия" жизненных циклов последовательных поколений и взаимное влияние поколений не рассматривались.

Интегральную оценку среднего времени жизни цепи последовательных поколений популяции с однократным перекрытием (рис. 16) можно провести следующим образом. Среднее время жизни i-го поколения определяется из соотношения

$$\tau_i = \int_0^\infty \phi_i(t) t dt \tau,$$

где $\varphi_i(t)$ – функция распределения по временам жизни особей внутри i-го поколения, причем $\varphi_i(t)$ должна удовлетворять условию нормировки $\int_0^\infty \phi_i(t)dt = 1$.

С учетом взаимного влияния перекрывающихся поколений время жизни популяции рассчитывается по формуле

$$T = \sum_{i=1}^{n} \tau_i - \sum_{i=1}^{n-1} t_{i,i+1} + \sum_{i=1}^{n-1} \psi_{i,i+1},$$

где τ_i – среднее время жизни i-го поколения; $t_{i,i+1}$ – среднее время перекрытия i-го и $(i+1)$-го поколений; $\psi_{i,i+1}$ – фактор взаимного влияния перекрывающихся поколений, причём $\psi_{i,i+1} < 0$ соответствует ингибированию роста последовательных поколений. Среднее время перекрытия (*time cross-factor*) i-го и $(i+1)$-го поколений вычисляется как свертка соседних распределений

$$t_{i,i+1} = \iint t \varphi_i(t) \varphi_{i+1}(t') dt dt'.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ершов Ю.А.* // Докл. РАН. 1997. Т. 352. № 5. С. 627.
2. *Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 553.
3. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 685 с.
4. *Гудвин Б.* Аналитическая физиология клеток и развивающихся организмов. М.: Мир, 1979. 288 с.
5. *Никольский Н.Н., Вахтин Ю.Б., Игнатова Т.Н. и др.* Биология клетки в культуре. Л.: Наука, 1984. 280 с.
6. *Ершов Ю.А., Машкомборов М.М.* Кинетика и термодинамика биохимических и физиологических процессов. М.: Медицина, 1990. 155 с.
7. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983, 255 с.
8. Математические проблемы химической кинетики / Под ред. К.И. Замараева, Г.С. Яблонского. Новосибирск: Наука, 1989. 335 с.
9. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 368 с.
10. *Денисов Е.Т.* // Усп. химии. 1996. Т. 65. № 6. С. 547.
11. *Ершов Ю.А.* Кинетика и механизмы радикальных реакций в модифицированных полимерах: Дис. ...докт. хим. наук. М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1978. 250 с.
12. *Гладышв Г.П., Ершов Ю.А., Шуства О.А.* Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979. 272 с.
13. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.* // Усп. химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 3.
14. *Зуева Е.Е, Куртова А.В., Комарова Л.С.* // Гематология. 2005. Т. 3. С. 705.
15. *Beachy P.A., Karhadkar S.S., Berman D.M.* // Nature. 2004. V. 432. P. 325.
16. *Naughton G.K.* // Ann. NY Acad. Sci. 2002. V. 961. P. 372.
17. *Deasy B.M., Jankowski R.J., Payne T.R. et al.* // Stem Cells. 2003. V. 21. P. 536.
18. *Romanov Yu.A., Darevskaya A.N., Merzlikina N.V., Buravkova L.B.* // Cell Technology in Biology and Medicine. 2005. № 3. P. 138.
19. *Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С.* Математическое моделирование в биофизике. М.: Наука, 1975. 343 с.
20. *Свирежев Ю.М.* Нелинейные волны, диссипативные структуры и катастрофы в экологии. М.: Наука, 1987. 368 с.
21. *Дименберг М.Ф.* Случайные процессы в динамических системах с переменными параметрами. М.: Наука, 1989. 656 с.
22. *Плис А.И., Сливина Н.А.* Mathcad 2000. Математический практикум. М.: Финансы и статистика, 2003. 656 с.
23. *Дьяконов В. П.* Maple 9.5/10 в математике, физике и образовании. Библиотека профессионала. М.: Солон-Пресс, 2006, 720 с.
24. *Ершов Ю.А., Котин В.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1682.
25. *Ершов Ю.А., Плетенева Т.В., Слонская Т.К.* //Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 1997. Т. 123. № 5. С. 594.
26. *Эмануэль Н.М.* Кинетика экспериментальных опухолевых процессов. М.: Наука, 1977. 419 с.
27. *Аркушина Е.М., Котин В.В.* // Биомедицинская радиоэлектроника. № 10, 2007.
28. *Ershov Yu.A., Kotin V.V.* Chemical and Biochemical Kinetics. New Horizons, Vol. 1. Chemical Kinetics // Ed. by E.B. Burlakova, S.D. Varfolomeev, G.E. Zaikov. Leiden-Boston: Brill Academic Publishers, 2006. P. 302.
29. *Ershov Yu. A., Kotin V.V.* // Chemical and Biochemical Physics / Ed. by G.E. Zaikov. N. Y.: Nova Science Publishers, 2006. P. 87.
30. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ / Под ред. В.П. Фисенко. М., 2000.
31. *Smith F.E.* // Ecology. 1963. V. 44. № 4. P. 651.
32. *Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1303.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2010, том 84, № 10, с. 1980–2000

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 006.9; 531.7

ПРИНЦИПЫ ФЛУКТУАЦИОННОЙ МЕТРОЛОГИИ

© 2010 г. С. Ф. Тимашев*, **, Ю. С. Поляков***, С. Г. Лакеев**, П. И. Мисуркин***, А. И. Данилов*****

*Российская академия наук, Институт проблем лазерных и информационных технологий, Москва
**ГНЦ РФ "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва
***USPolyResearch, Ashland, PA 17921, USA
****Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва
*****Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва
E-mail: serget@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2010 г.

Показана принципиальная возможность расширения метрологических представлений на характеристики сложных объектов, первичная информация о состоянии или структуре которых представляется в виде сложных хаотических зависимостей и не может быть выражена в стандартных метрологических образах в виде непосредственно измеряемых фиксированных значениях времени, длины, других размерных величин. Показано, что для адекватной характеристики динамического состояния таких сложных объектов, в том числе, при их нестационарной эволюции, или особенностей структур, формируемых в условиях сторонних воздействий разной интенсивности, необходимо вначале на основе измеряемых динамических переменных вводить автокорреляционные зависимости, усредненные по временным или пространственным интервалам, а затем на основе этих зависимостей находить совокупности информационных параметров, которые могут быть представлены как метрологические характеристики исследуемого динамического состояния или анализируемого пространственного изображения. Отмечено, что феноменологическую основу соответствующего анализа составляет фликкер-шумовая спектроскопия с ее возможностями разработки процедур и алгоритмов, пригодных для получения метрологических характеристик в различных диапазонах частот (временных и пространственных) анализируемых сигналов. Именно на такой основе может быть реализовано единство измерений метрологических характеристик с устанавливаемой неопределенностью (ошибкой) в измерениях, могут быть созданы эталоны и стандартные образцы формируемой *флуктуационной метрологии*, разработаны методы передачи стандартных параметров от эталонов к стандартным образцам и далее к рабочим средствам измерений. Тем самым открываются возможности для решения многих практических задач микроэлектроники, энергетики, наноиндустрии, химической технологии, состоящих в стандартизации состояния сложных систем и изделий разного функционального назначения, качества создаваемой продукции.

1. СТАНДАРТИЗАЦИЯ ДИНАМИКИ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ КАК НОВАЯ ПРОБЛЕМА В МЕТРОЛОГИИ

Метрология (metron – мера и logos – понятие, учение) – наука об измерениях, методах достижения единства измерений метрологических характеристик (времени, длины, любых других размерных показателей в разных областях науки и техники) с устанавливаемой неопределенностью (ошибкой) в измерениях. Основные проблемы метрологии – общая теория измерений и принципы обеспечения единства измерений. Для осуществления последней цели создаются эталоны и стандартные образцы, разрабатываются методы передачи стандартных параметров от эталонов к стандартным образцам и далее рабочим средствам измерений, методы определения точности измерений [1]. При этом остаются вопросы, насколько использование поверенных приборов достаточно для решения многих практических задач, которые состоят в стандартизации состояния сложных систем с установлением совокупности функциональных параметров обмеряемых объектов, в сопоставлении этих характеристик разной размерности с соответствующими функционально ориентированными "стандартами", что необходимо для сертификации, подтверждения качества создаваемой продукции, стандартизации изделий разного функционального назначения.

Такого типа проблемы возникают, в частности, при стандартизации продукции микро- и наноэлектроники, поскольку функциональные показатели создаваемых приборов, когда на одной базовой пластине монокристаллического кремния сосредоточены функциональные элементы с плотностью до 10^8–10^9 см$^{-2}$, оказываются зависящими от особенностей формируемых структур на пространственных масштабах порядка десятка нанометров [2, 3]. В этих случаях выявление уровня качества и надежности изделий, их *стандартизацию по функциональным характеристикам* уже *невозможно осуществлять* традиционным

метрологическим тестированием, ориентированным на поверку отдельных элементов системы и контроль функционального состояния всей системы в целом по стандартизованным интегральным показателям. Действительно, тестировать индивидуальные наноструктурированные элементы изделия бессмысленно не только из-за практической невозможности осуществления таких процедур, но и из-за того, что эти элементы вместе со связывающими их "пассивными" элементами (контактами, токовыми каналами – проволоками, гетерогенными "переходами") формируют единую макроскопическую систему, определяющую функциональные особенности изделия.

В этих условиях единственная возможность реализации адекватного тестирования таких систем, введения сертификации качества и стандартизации функциональных свойств создаваемых систем состоит в анализе их откликов на сторонние воздействия, фиксируемых в разных диапазонах частот, поскольку именно в таких откликах будут проявляться динамические особенности формируемых структур, выявляться их качество и надежность. При этом различия во временном отклике наноструктурированных элементов исследуемых электронных систем на сторонние воздействия, прежде всего, будут проявляться в диапазонах высоких частот, в виде флуктуирующих, "шумовых" сигналов. Именно на основе анализа и соответствующей параметризации флуктуирующих сигналов-откликов может осуществляться сертификация качества создаваемых систем микро- и наноэлектроники, стандартизация соответствующих режимов функционирования.

Такого типа "шумовая диагностика", переход на шумовой характер метрологического нормативно-технического и стандартизационного обеспечения контроля надежности объектов уже демонстрирует свою эффективность в микроэлектронике при решении задач повышения надежности больших и сверхбольших интегральных схем (БИС и СБИС), входящих в состав электронных устройств с длительными сроками активного функционирования. В частности, использование неразрушающего контроля качества металлических пленок, пленочных и омических контактов в интегральных микросхемах (ИМС) при анализе спектра мощности флуктуирующих значений напряжения при фиксированных плотностях электрического тока в высокочастотной части спектра позволило связать наибольшее число отказов в ИМС с дефектами в "пассивных" элементах ("наноконтактах") [2]. Показатели низкочастотного шума оказались информационно значимыми при выявлении деградационных изменений в полевых транзисторах при сторонних плазменных и радиационных воздействиях [3]. Шумовая диагностика демонстрирует свою эффективность и при контроле стабильности функциональных свойств других электрических систем – литиевых источников тока [4].

Близкие проблемы возникают при организации химико-технологических процессов (каталитических, мембранных, ректификационных), которые, как правило, являются многостадийными и многофакторными процессами с распределенными параметрами. Часто для получения информации о таких процессах при их экспериментальном исследовании используют статистические методы обработки фиксируемых динамических переменных, направленные на получение среднего значения, дисперсии, центральных моментов высших порядков [5, 6]. Иногда строятся эмпирические регрессионные модели с использованием классических критериальных факторов (Рейнольдса, Шервуда, Пекле, Релея и др.) и информации, содержащейся в спектральных плотностях (периодограммах), получаемых на основе временных рядов измеряемых динамических переменных. Однако при этом обычно используются лишь проявляемые в периодограммах характерные частоты и "не обращается внимания" на информацию, которая содержится в непрерывной части спектра мощности, характеризующей стохастические составляющие измеряемых сигналов [7].

Опыт показывает, что чисто статистические представления, моделирование на основе критериальных факторов и учет лишь резонансных частот при анализе динамики сложных многофакторных процессов далеко не всегда могут рассматриваться как адекватные. В ряде случаев заведомо "не работают" критериальные соотношения [8], особенно если речь идет о решении проблем масштабирования аппаратов и реакторов, функционирующих при интенсивных режимах массо- и электромассопереноса. В условиях интенсивных режимов кинетика фиксируемых химических превращений может определяться не столько средними значениями изменяющихся во времени динамических переменных (плотности, компонентов локальной скорости), сколько динамическими флуктуациями локальных значений этих величин, обусловливаемыми реализующимися корреляциями в движении соседних частиц или фрагментов системы. На это, в частности, указывают исследования динамики химических превращений в аппаратах с "кипящим слоем", включая анализ пульсаций плотности слоя зерен и скоростей поддерживающего потока с использованием разнообразных методик (радиохимических, рентгеновских) [6], а также работы [9–12], в которых выбор оптимальных режимов химических реакторов с кипящим слоем основывался на анализе временных рядов, характеризующих хаотические перемещения в реакторах различных "меченых" радиоактивных или флуоресцирующих "трассеров". Естественно, проблемы стандартизации режимов разнообразных

химико-технологических процессов на основе изучения флуктуационной динамики измеряемых переменных также крайне актуальны. Но насколько в этих случаях реален поиск стандартов для режимов флуктуирующей динамики в условиях интенсификации химико-технологических процессов?

Можно привести много других примеров систем, для исследования состояния которых потребность в стандартизации фиксируемых хаотических сигналов весьма актуальна. Это разнообразные природные объекты и системы, в том числе геофизические и астрофизические, это и сам человек с широким разнообразием продуцируемых им типов биомедицинских сигналов.

Но на какие стандарты, какие стандартные образцы, продуцирующие стандартные флуктуирующие сигналы надо ориентироваться при постановке проблемы стандартизации различных динамических процессов? Более того, можно ли вообще говорить о стандартах для реальных природных процессов, нестационарных по своей природе? Можно ли вводить стандарты для распределенных систем, в частности, для оценки состояния организма человека, когда заведомо требуется знание о динамике разных показателей, фиксируемых одновременно, или одного показателя, измеряемого одновременно в пространственно разнесенных точках (ЭЭГ, МЭГ)?

Пока же укажем еще на один круг практических проблем, связанных с решением задач стандартизации хаотических сигналов – *стандартизации рельефа хаотических поверхностей* разнообразных материалов (трущихся и адгезионных контактов, антикоррозионных покрытий, нанесенных катализаторов), функциональные свойства которых определяющим образом зависят от особенностей структуры поверхности в нанометровом диапазоне. Особенности рельефа твердофазной поверхности определяются флуктуационной динамикой ее формирования, зависящей от внешних воздействий и природы вещества объекта, при неизбежном проявлении эффектов самоорганизации структуры поверхности с элементами самоподобия в видимом хаосе системы структурных нерегулярностей на различных пространственных масштабах. Современные методы сканирующей зондовой микроскопии, в том числе, атомно-силовой микроскопии (АСМ) [13–16], позволяют предоставлять топографию флуктуирующих рельефов поверхности в виде "трехмерных" массивов оцифрованных профилей $h(x; y)$ поверхности, измеряемых при перемещении чувствительного элемента (зонда) приборов вдоль координаты x каждого из N сканов (обычно $N = 512$ или 1024) на интервале $0 \le x \le L$ (L – характерный размер "окна" цифруемого изображения) с шагом $\Delta l = L/N$ для всей совокупности сканов, каждому из которых соответствует фиксированное значение координаты по оси y, нормальной к оси x.

Однако огромный объем первичной информации, содержащейся в изображении рельефа поверхности с его особенностями на нанометровых масштабах, не может быть использован для проведения сравнительного анализа особенностей рельефа разных поверхностей, чтобы можно было ставить вопрос о каких-то стандартах и о стандартизации рельефа поверхностей на таких масштабах. Более того, возникают вопросы: каким образом можно сопоставлять анализируемые поверхности, насколько можно вводить количественные характеристики как некоторую совокупность усредненных по поверхности параметров, которые отражали бы особенности нанорельефа поверхности и оказывались бы функционально значимыми? Но для этого должны существовать эталоны, носители неких стандартных параметров рельефа поверхности в нанометровом диапазоне, должны быть разработаны методы передачи стандартных параметров, задаваемых с определенной точностью, от эталонов к стандартным образцам и далее рабочим средствам измерений. Только при таких условиях можно обеспечить единство измерений и ставить вопрос о стандартизации рельефа хаотических поверхностей. Однако существующие сегодня метрологические стандарты – эталоны сравнения, в качестве которых обычно используются специальные рельефные структуры нанометрового диапазона, обладающие заданным профилем элементов рельефа, а также специально изготавливаемые наногетероструктуры, позволяют осуществлять контроль лишь за правильностью измерений на используемой АСМ-аппаратуре латеральных и нормальных к поверхности расстояний вплоть до нанометровых масштабов. При этом заведомо речь не идет о передаче особенностей сложной топографии реальной поверхности с неизбежно проявляющимися элементами самоподобия структурных фрагментов на разных пространственных масштабах, о параметризации структуры поверхности в наиболее важном с точки зрения функциональной активности диапазоне 1–100 нм. Поэтому возникает вопрос: на какие стандартные эталоны поверхности следует ориентироваться в этом случае, чтобы стандартизация структуры поверхности в нанометровом диапазоне, исследуемой на сертифицированном оборудовании, стала действительно проблемой метрологической?

Ниже будут даны ответы на все поставленные выше вопросы и будет показано, что решение проблем стандартизации динамического состояния сложных систем, хаотических поверхностей возможно на метрологическом уровне с использованием вполне определенных, "базовых" для каждой из рассматриваемых систем стандартов. Но при этом требуется выход за традиционные каноны метрологии, переход к метрологии флуктуационной, так что *науку об измерениях и мето-*

дах достижения единства измерений метрологических характеристик следует дополнить введением новых представлений.

Прежде всего, вместо введения в качестве параметров состояния системы непосредственно измеряемых величин, как это предусматривается в традиционной метрологии, в метрологии флуктуационной вводятся параметры, усредненные по времени или пространственной координате. Это с необходимостью требует использования метода введения таких параметров и их определения на основе временных или пространственных рядов, измерение которых должно проводиться на *сертифицированном* оборудовании. При этом соответствующие процедуры обработки сигналов с введением совокупностей параметров (или "паттернов"), которые адекватно характеризуют рассматриваемые хаотическую динамику или сложный рельеф поверхности с заданной точностью и могут рассматриваться как соответствующие метрологические характеристики, должны основываться на единых алгоритмах анализа. Для сертификации процедур, выполняемых при таких обработках сигналов разной сущности, необходимо иметь единые *стандарты флуктуирующих сигналов*. Только при условии, что анализ хаотических сигналов проводится с использованием таким образом сертифицированных процедур, можно говорить о "*флуктуационной метрологии*", об обеспечении единства измерений разнообразных флуктуационных метрологических характеристик с устанавливаемой неопределенностью (ошибкой) измерения параметров исследуемых сигналов.

В соответствии с развиваемой логикой, все указанные процедуры, в том числе, введение параметров для характеристики динамики сложных систем и структуры хаотических поверхностей, разработка алгоритмов извлечения информации из временных и пространственных рядов в достаточном для решения практических задач количестве, составление соответствующих таким целям компьютерных программ, должны основываться на единой, "стандартной методологии" анализа сложных сигналов. В качестве такой основы в данной работе выбрана фликкер-шумовая спектроскопия (ФШС) [17–20]. Основные принципы ФШС методологии и базовые соотношения, используемые при анализе сигналов и получении набора информационных параметров, представлены в разделе 2 при рассмотрении динамики сложных систем, представляемой временными рядами. Важной особенностью динамики реальных систем как термодинамически открытых является их нестационарность, которая связывается с различного типа структурными перестройками, инициируемыми сторонними воздействиями. Такая нестационарность проявляется в изменениях ФШС параметров, определяемых на разных интервалах эволюционной динамики исследуемых систем. ФШС методология позволяет выявлять моменты наиболее существенных перестроек структуры, связывая эти моменты с максимумами вводимых факторов нестационарности [17–19]. Поскольку такая информация может быть крайне востребована (выявляемые моменты времени могут рассматриваться в ряде случаев как прекурсоры катастрофических изменений в системе [17, 21–24]), временные зависимости факторов нестационарности следует рассматривать как важный метрологический показатель эволюции рассматриваемой открытой системы. Соответствующие выражения для фактора нестационарности представлены в разделе 3. При рассмотрении динамики систем с распределенными параметрами, когда для получения информации о динамике необходимо иметь временные ряды динамической переменной, фиксируемой в пространственно разнесенных точках, или временные ряды для нескольких динамических переменных, измеряемые в одной точке, в ФШС методологии вводятся кросс-корреляционные двухпараметрические зависимости (см. раздел 4). На этой основе выявляется еще другие метрологические показатели сложных систем – параметры "переплетенной" (*perplexity*) динамики таких взаимосвязей [17, 19, 25, 26].

Примеры ФШС параметризации, вводимой для характеристики динамики сложных систем, показывающие, в том числе, методологию получения стандартных параметров, представлены в разделах 5 и 6. В качестве примера такой динамики в разделе 5 приведены результаты анализа хорошо известного сигнала – цюрихского временного ряда чисел Вольфа, отражающего динамику солнечной активности в период с 1849 по 2009 год включительно, и показано, что этот ряд мог бы стать стандартом-образцом для отработки получения основных информационных параметров, характерных для динамики сложных систем. В разделе 6 рассматривается другая возможность – использование ФШС методологии для анализа изображений флуктуирующих профилей рельефа поверхностей, получаемых методом АСМ, и введения параметров, отражающих основные, функционально значащие особенности структурной организации поверхностей разнообразных твердофазных систем. В этом же разделе показано, что создание образцов с различными типами рельефов поверхности, при АСМ исследованиях поверхности которых отрабатывалась бы методика извлечения ФШС параметров поверхности, может стать основой для решения проблем *стандартизации рельефа поверхности* в нанометровом диапазоне, столь актуальных для современных нанотехнологий и всей формирующейся наноиндустрии. В 7-ом, заключительном разделе, обсуждаются общие проблемы, возникающие при введении *стандартных ориентиров и стандартов* как

атрибутов *флуктуационной метрологии* динамических систем.

2. ФЛИККЕР-ШУМОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК ФЕНОМЕНОЛОГИЯ СЛОЖНОГО. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ФШС

Сущность ФШС как общего феноменологического подхода к анализу хаотических сигналов состоит в придании информационной значимости нерегулярностям анализируемых сигналов – всплескам, скачкам, изломам производных различных порядков на каждом пространственно-временном уровне иерархической организации исследуемых систем и в установлении корреляционных взаимосвязей в последовательности фиксируемых значений исследуемых динамических переменных. Основное отличие ФШС от иных методов анализа хаотических сигналов состоит в введении информационных параметров, характеризующих составляющие исследуемых сигналов в разных диапазонах временных или пространственных частот, и реализации необходимых процедур для выделения таких параметров. Согласно ФШС методологии, индивидуальные особенности эволюции сложных систем или особенности хаотических рельефов изучаемых поверхностей проявляются, прежде всего, в низкочастотных составляющих продуцируемых сигналов, отражающих специфический для каждой системы набор собственных и инициируемых сторонними воздействиями частот, интерференционные вклады таких резонансов. На фоне такого типа низкочастотных "огибающих" неизбежно присутствуют более высокочастотные хаотические ("шумовые") составляющие, в последовательности которых практически всегда выявляются высоко индивидуальные для каждой системы, информационно значимые корреляционные взаимосвязи. Поэтому лишь при последовательном выделении вкладов составляющих сложных сигналов в разных диапазонах временных или пространственных частот и введении соответствующей параметризации возможно наиболее адекватно оценивать состояние исследуемой системы, динамику изменения состояния ее подсистем, в том числе, в условиях сторонних воздействий. Получение такой информации с очевидностью подразумевает необходимость реализации определенных процедур с составлением и использованием соответствующих компьютерных программ обработки этих данных.

Все вводимые параметры "привязываются" к базовому в статистической физике образу автокорреляционной функции:

$$\psi(\tau) = \langle V(t)V(t+\tau)\rangle, \quad \langle(\ldots)\rangle = \frac{1}{T}\int_{-T/2}^{T/2}(\ldots)dt \qquad (1)$$

(τ – параметр временной задержки, полагаем $0 \le \le \tau_{max} \le T/2$), которая характеризует взаимосвязь значений динамической переменной $V(t)$ при бóльших и меньших значениях аргумента. Угловые скобки в (1) означают простое статистическое усреднение по временному интервалу T. Процедура усреднения означает, что все характеристики, которые можно будет извлечь при анализе зависимостей $\psi(\tau)$, следует рассматривать как средние по указанному интервалу. Если интервал T представляет часть бóльшего интервала T_{tot} ($T < T_{tot}$), то значение функции $\psi(\tau)$ может зависеть от расположения интервала T внутри бóльшего интервала T_{tot}. Если же такой зависимости нет и $\psi(\tau)$ определяется лишь разностью аргументов динамических переменных, входящих в (1), тогда анализируемый эволюционный процесс определяется как "стационарный". При этом $\psi(\tau) = \psi(-\tau)$. Необходимо заметить, что введение конкретной процедуры усреднения при ориентации на получение усредненных характеристик анализируемой динамики подразумевает определенную конкретизацию в терминологии и использование понятия "стохастического" процесса [27] вместо более общего – "хаотического".

Для выявления информации, заключенной в $\psi(\tau)$ (полагаем $\langle V(t)\rangle = 0$), удобнее анализировать некоторые преобразования ("проекции") этой функции, а именно, косинус-преобразование $S(f)$ (f – частота):

$$S(f) = \int_{-T/2}^{T/2}\langle V(t)V(t+t_1)\rangle\cos(2\pi f t_1)dt_1 \qquad (2)$$

и разностные моменты $\Phi^{(2)}(\tau)$ второго порядка ("переходные структурные функции" Колмогорова):

$$\Phi^{(2)}(\tau) = \left\langle\left[V(t) - V(t+\tau)\right]^2\right\rangle. \qquad (3)$$

Уравнения (1)–(3) записаны в дискретной форме в Приложении А.

В ФШС методологии рассматриваются зависимости $S(f)$, формируемые нестационарными сигналами, задаваемыми на ограниченных временных интервалах. Такие зависимости лишь условно определяются как "спектры мощности", поскольку для них возможно появление частотных участков, на которых $S(f) < 0$. Как известно, именно в $S(f)$-зависимостях проявляются наиболее выражено специфические для исследуемого сигнала частоты, которые можно связывать с присущими источникам сигналов резонансами и с интерференционными вкладами таких резонансов. Хаотические, более высокочастотные нерегулярные составляющие сигнала, дают монотонно изменяющиеся вклады в $S(f)$ зависимости [7]. При выделении таких вкладов хаотических $S_c(f)$

составляющих в $S(f)$ учитывается "перемежаемость" (*intermittency*) [28], свойственная сигналам, продуцируемым в открытых сложных системах вследствие проявления в них эффектов нелинейности, диссипативности и инерции [17], и проявляющаяся на каждом пространственно-временном уровне эволюционной динамики реальных процессов. При этом перемежаются – менее высокочастотные ("ламинарные" фазы) и более высокочастотные (резкие "всплески") фрагменты сигнала, сопровождающиеся изменением характерных значений сигнала $V(t)$ в последующей во времени области ламинарной фазы.

Необходимость введения в рассмотрение $\Phi^{(2)}(\tau)$, помимо $S(f)$, обусловлена именно указанной особенностью "перемежаемой" эволюционной динамики. Рассчитываемые для такого процесса хаотические составляющие $\Phi_c^{(2)}(\tau)$ зависимости $\Phi^{(2)}(\tau)$ определяются алгебраической суммой разностей произошедших смещений ("скачков"). В то же время зависимости $S_c(f)$, характеризующие общую "энергетику" хаотического процесса, будут определяться обоими факторами ("скачками" и "всплесками"). Следует указать, что такое разделение информации, содержащейся в последовательностях различных нерегулярностей – скачках и всплесках, свойственно именно "перемежаемому" характеру эволюционной динамики, когда участки относительно небольших изменений динамической переменной перемежаются кратковременными резкими и значительными изменениями переменной. Последнее обстоятельство при анализе сигналов учитывается лишь в ФШС. Последовательное обоснование сделанного заключения представлено в [17, 18].

Если полагать, что параметры, характеризующие эволюционную динамику на каждом ее пространственно-временном уровне, одинаковы, то есть рассматриваемый процесс *стационарный*, то на основе изложенных представлений о нерегулярностях-скачках и нерегулярностях-всплесках как носителях информации о хаотической составляющей сигнала могут быть получены (с использованием аппарата обобщенных функций) общие интерполяционные выражения для $\Phi_c^{(2)}(\tau)$ и $S_c(f)$. В частности, в простейшем случае, когда вводится лишь один характерный масштаб для каждой из последовательности "нерегулярностей-скачков" и "нерегулярностей-всплесков", имеем [17]:

$$\Phi_c^{(2)}(\tau) \approx 2\sigma^2\left[1-\Gamma^{-1}(H_1)\Gamma(H_1,\tau/T_1)\right]^2,$$
$$\Gamma(s,x)=\int_x^\infty \exp(-t)t^{s-1}dt,\quad \Gamma(s)=\Gamma(s,0), \tag{4}$$

где $\Gamma(s)$ и $\Gamma(s,x)$ – соответственно гамма-функция и неполная гамма-функция ($x \geq 0$ и $s > 0$); σ – среднеквадратичное отклонение измеряемой динамической переменной как мера "нерегулярностей-скачков" хаотической составляющей сигнала; H_1 – константа Херста, характеризующая скорость, с которой динамическая переменная теряет "память" о своей величине на временных интервалах, меньших времени T_1 полной потери "памяти" о значении динамической переменной, полученной при измерении в некоторый момент времени.

Интерполяционная функция для составляющей спектра мощности $S_{cS}(f)$, формируемой нерегулярностями всплесками, записывается как:

$$S_{cS}(f) \approx \frac{S_{cS}(0)}{1+(2\pi f T_0)^{n_0}}. \tag{5}$$

Здесь $S_{cS}(0)$ – параметр, описывающий низкочастотный предел $S_{cS}(f)$; n_0 характеризует скорость потери корреляционных связей в последовательности нерегулярностей-всплесков на временных интервалах T_0. При этом меру "нерегулярностей-всплесков" хаотической составляющей сигнала в области их проявления, определяемой частотами T_0^{-1}, характеризует параметр $S_{cS}(T_0^{-1})$.

Интерполяционная зависимость для составляющей спектра мощности $S_{cJ}(f)$, формируемой нерегулярностями-скачками, записывается как:

$$S_{cJ}(f) \approx \frac{S_{cJ}(0)}{1+(2\pi f T_1)^{2H_1+1}}, \tag{6}$$

где $S_{cJ}(0)$ – параметр, характеризующий низкочастотный предел $S_{cJ}(f)$:

$$S_{cJ}(0) = 4\sigma^2 T_1 H_1\left\{1-\frac{1}{2H_1\Gamma^2(H_1)}\int_0^\infty \Gamma^2(H_1,\xi)d\xi\right\}. \tag{7}$$

Хотя интерполяционные соотношения (5) и (6), определяющие вклад в спектр мощности нерегулярностей-всплесков и нерегулярностей-скачков соответственно, имеют одинаковый функциональный вид, параметры в этих соотношениях в общем случае различаются, так что $S_{cS}(0) \neq S_{cJ}(0)$, $T_1 \neq T_0$ и $2H_1 + 1 \neq n_0$. Это соответствует ранее сделанному заключению о том, что параметры, определяемые из спектров мощности и структурных функций второго порядка при анализе экспериментальных временных серий $V(t)$, несут различную информацию. Более регулярный характер "нерегулярностей-скачков" по сравнению с изменением нерегулярностей-всплесков обусловливает проявление вклада нерегулярностей-скачков в более низкочастотной области по сравнению с вкладом "нерегулярностей-всплесков". Поэтому высокочастотная часть анализируемых спектров мощности с характерной степенной "фликкер-шумовой" зависимостью $S_c(f) \sim 1/f^n$ будет обусловливаться преимущественно вкладом "нерегулярностей-всплесков".

Для оценки суммарного хаотического вклада в спектр мощности удобно использовать интерполяцию [19]:

$$S_c(f) \approx \frac{S_c(0)}{1+(2\pi f T_{01})^n}, \quad (8)$$

где $S_c(0)$, T_{01} и n – феноменологические параметры, которые вводятся для описания спектров мощности при обработке экспериментально получаемых временных рядов.

Как отмечалось выше, в хаотической динамике открытых сложных систем наряду с "неспецифической" корреляционной динамикой в последовательностях информационно значащих нерегулярностей обычно проявляются относительно низкочастотные резонансные частоты. В дальнейшем будем представлять сигнал $V(t)$ в виде линейной суперпозиции "высокочастотной" хаотической компоненты $V_c(t)$ и медленно изменяющейся "резонансной" компоненты $V_r(t)$:

$$V(t) = V_c(t) + V_r(t). \quad (9)$$

В этом случае функции автокоррелятора и спектра мощности можно представить в виде:

$$\psi(\tau) = \psi_r(\tau) + \psi_c(\tau), \quad S(f) = S_c(f) + S_r(f). \quad (10)$$

При анализе резонансных составляющих $V(t)$ сигнала надо иметь в виду следующее. Согласно теореме Уиттекера–Найквиста–Котельникова–Шеннона [29], выражение (1) при $T \longrightarrow \infty$ выявляет все гармонические составляющие зависимости $\psi(\tau)$ с частотами $f \le f_d/2$, где f_d – частота дискретизация сигнала $V(t)$. Это означает, что для выявления гармонической составляющей из сигнала достаточно, чтобы на период данной гармоники "приходилось" не менее двух точек анализируемого сигнала. Очевидно, что наличие высокочастотной хаотической составляющей в сигнале, спектр которой непрерывен, затрудняет выделение присутствующих в сигнале гармонических составляющих в области высоких частот. Однако наличие указанного высокочастотного "шума" не должно оказывать заметного влияния на выявление низкочастотных гармоник ($f < (0.1–0.2)f_d$), поскольку на соответствующие периоды "приходится" в несколько раз большее число точек оцифрованного анализируемого сигнала. Поэтому естественно полагать, что "резонансные" составляющие $V_r(t)$, соответствующие указанному диапазону частот, можно рассматривать как совокупность гармоник, формирующую стационарный сигнал. Конечно, при смещении интервала усреднения T вдоль общего интервала T_{tot} низкочастотные резонансы, фиксируемые для каждого из таких смещаемых интервалов T, могут перестраиваться из-за общей нестационарности сигнала $V(t)$.

С учетом сказанного, определяем "резонансную" составляющую рассматриваемого автокоррелятора $\psi_r(\tau)$ с использованием "неполного" обратного косинус-преобразования от "резонансного" вклада $S_r(f)$:

$$\psi_r(\tau) \approx 2\int_{1/T}^{f_{LF}} S_r(f)\cos(2\pi f\tau)df, \quad (11)$$

где интервал интегрирования $[1/T, f_{LF}]$ определяет область "резонансных" частот. Основной вклад в (11) формирует указанная выше область частот, $f_{LF} < (0.1–0.2)f_d$, и формальное увеличение верхнего предела в (11) до значения $f_{max} = 0.5f_d$ практически не изменяет зависимости $\psi_r(\tau)$. На основе (11) находим "резонансную" составляющую $\Phi_r^{(2)}(\tau)$, учитывая стационарный характер $V_r(t)$ сигнала:

$$\Phi_r^{(2)}(\tau) = 2[\psi_r(0) - \psi_r(\tau)]. \quad (12)$$

Тогда хаотическую составляющую $\Phi_r^{(2)}(\tau)$ разностного момента второго порядка, для которой справедливо интерполяционное выражение (4), можно представить в виде:

$$\Phi_c^{(2)}(\tau) = \Phi^{(2)}(\tau) - \Phi_r^{(2)}(\tau). \quad (13)$$

На основе (4)–(12) удается последовательно разрешить проблему разделения вкладов резонансных и хаотических составляющих с полной параметризацией исследуемых сигналов. Соответствующий алгоритм параметризации представлен в Приложении Б. Как показывает опыт, такое представление оказывается вполне оправданным при решении конкретных проблем параметризации сложных сигналов разной сущности.

Следует указать, что выражения (4)–(7) были выведены (см. [17, 18]) для стационарных сигналов, в которых, согласно ФШС представлениям, должно реализоваться самоподобие, означающее, что вводимые феноменологические параметры одинаковы для каждого уровня пространственно-временной иерархии рассматриваемой динамики. Тем не менее, анализ эволюционной динамики множества процессов (см. примеры в [17–19, 30]) с определением ФШС параметров на основе экспериментально измеряемых сигналов показывает, что самые разнообразные нестационарные сигналы на разных временных масштабах (при выборе разных интервалов усреднения T) могут проявлять псевдо-стационарную динамику, если ограничиваться относительно небольшими интервалами анализируемых временных задержек ($\tau_{max} \le T/4$) и частотных интервалов ($f_{max} \le (1/4)f_d$). В этих случаях представленные феноменологические выражения (4)–(7) достаточно убедительно проявляют себя как простейшие (трехпараметрические) интерполяционные выражения для хаотических составляющих разностного момента второго порядка и косинус-преобразования автокоррелятора соответственно. При этом нестационарность сигнала проявляется, как указывалось выше, в изменении низкочастотных "резонансных" составля-

ющих, а также в вариациях вводимых ФШС параметров, рассчитываемых на различных временных интервалах исследуемого нестационарного процесса, при неизменности функционального вида (4)–(7) зависимостей $\Phi_c^{(2)}(\tau)$, $S_{cS}(f)$ и $S_{cf}(f)$. В тех случаях, когда последние зависимости оказываются неадекватными, вводятся более сложные феноменологические соотношения [31].

Необходимо указать также, что из-за нестационарности абсолютно всех сигналов, продуцируемых в реальных системах как принципиально открытых с термодинамических позиций, наборы вводимых феноменологических ФШС параметров могут зависеть как от длительностей временного T интервала усреднения, выбираемых значений τ_{max} и f_{max}, так и от частоты дискретизации f_d фиксируемого сигнала. Это означает, что при определении совокупностей ФШС параметров, в том числе, и для стандартных образцов-объектов флуктуационной метрологии, необходимо указывать длительность интервалов усреднения и значения используемых частот дискретизации, при которых эти параметры найдены.

В качестве критерия оптимизации при определении ФШС параметров используется минимум относительной ошибки в согласовании зависимости разностного момента для исходного ряда и его суммарной расчетной ФШС аппроксимации. Минимальная относительная ошибка ε_Φ выбирается из серии расчетов при различных числах точек согласования интерполяционных выражений с экспериментальными кривыми (при использовании нелинейного метода наименьших квадратов). Число точек согласования, соответствующее минимальному значению ε_Φ, обозначено как N_{opt}. Более детальное описание представлено в Приложении Б.

3. ФШС – ФАКТОРЫ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ

Для выявления эффектов нестационарности в анализируемых процессах изучается динамика изменений функций $\Phi^{(2)}(\tau)$ при последовательном смещении пробного интервала $[t_k, t_k + T]$, где $k = 0, 1, 2, 3, \ldots$ и $t_k = k\Delta T$, по всей длине T_{tot} имеющегося экспериментального ряда данных ($t_k + T < T_{tot}$). Временные интервалы T и ΔT должны выбираться, исходя из физического смысла рассматриваемой задачи, с учетом предполагаемого характерного времени процесса, наиболее важного для эволюции исследуемой системы, когда происходит перестройка ее структурной организации. Если в системе происходят какие-то второстепенные процессы с характерными временами τ_i, слабо влияющие на основной нестационарный процесс перестройки структуры, то при выборе интервала T должно соблюдаться условие: $\tau_i \ll T$.

Феномен появления "предвестника" перестройки структуры системы естественно связать с наиболее резкими изменениями зависимостей $\Phi^{(2)}(\tau)$ при приближении верхней границы временно́го интервала усреднения t_k к моменту t_c перестройки структуры системы на различных пространственных масштабах. Понятно, что говорить о "предвестнике" таких перестроек можно только в том случае, если время проявления "предвестника" t_k отстоит от момента t_c не менее, чем на интервал ΔT, т.е. $\Delta T_{sn} = t_c - t_k \geq \Delta T$, при выполнении неравенства $\Delta T_{sn} \ll T_{tot}$.

В качестве "предвестников" перестройки структуры системы в ФШС рассматриваются всплески значений индикаторов нестационарности, рассчитываемые на основе разностных моментов $\Phi^{(2)}(\tau)$:

$$C(t_k) = 2\frac{Q_k - P_k}{Q_k + P_k}\Big/\frac{\Delta T}{T},$$

$$Q_k = \frac{1}{\alpha T^2}\int_0^{\alpha T}\int_{t_k}^{t_k+T}[V(t) - V(t+\tau)]^2\,dt\,d\tau, \qquad (14)$$

$$P_k = \frac{1}{\alpha T^2}\int_0^{\alpha T}\int_{t_k}^{t_k+T-\Delta T}[V(t) - V(t+\tau)]^2\,dt\,d\tau.$$

Здесь было учтено, что зависимости $\Phi^{(2)}(\tau)$ надежно рассчитываются лишь для области $[0, \alpha T]$, где $\alpha < 0.5$, изменения аргумента τ, составляющей менее половины интервала усреднения T. Выражение (14) записано в дискретной форме в Приложении В.

Введенные соотношения характеризуют "меру нестационарности" анализируемого процесса при перемещении интервала усреднения T по оси времени на величину ΔT, в частности, при приближении верхней границы временно́го интервала усреднения t_k к моменту t_c, характеризующему изменение состояния системы, которое можно связывать с перестройкой структуры. Информативность такого подхода к выявлению прекурсоров катастрофических изменений состояния систем разной природы ранее была продемонстрирована при исследовании динамики электрического пробоя в пористом кремнии и при анализе геодинамических явлений, предшествующих крупным землетрясениям [17, 18, 21–24].

4. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ВЗАИМОСВЯЗИ В ДИНАМИКЕ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ

Новые возможности открываются при использовании ФШС для анализа потоков (массовых, электрических, магнитных) в сложных системах, эволюция фрагментов (подсистем) которых в сильной мере оказывается "переплетенной" из-за реализующихся сложных нелинейных взаимо-

связей между фрагментами. Информация о динамике реализующихся корреляционных взаимосвязей между динамическими переменными $V_i(t)$ одной природы, измеряемыми в разных точках i, или переменных разной сущности может быть извлечена из анализа временных зависимостей соответствующих корреляторов.

Из всего многообразия вводимых корреляционных соотношений [17] здесь представим лишь простейший тип "двухточечных" корреляторов или кросс-корреляторов, характеризующих взаимосвязи между динамическими переменными $V_i(t)$ и $V_j(t)$:

$$q_{ij}(\tau;\theta_{ij}) = \left\langle \left[\frac{V_i(t) - V_i(t+\tau)}{\sigma_i}\right] \times \right.$$
$$\left. \times \left[\frac{V_j(t+\theta_{ij}) - V_j(t+\theta_{ij}+\tau)}{\sigma_j}\right]\right\rangle, \qquad (15)$$
$$\sigma_i(\tau) = \left\{\left\langle \left[V_i(t) - V_i(t+\tau)\right]^2\right\rangle\right\}^{1/2},$$

где τ – время задержки; θ_{ij} – параметр смещения во времени. Знак и величина этого параметра при максимальных величинах $q_{ij}(\tau;\theta_{ij})$ характеризуют не только причинно-следственную связь ("направленность потока") сигналов $V_i(t)$ и $V_j(t)$, но и характерное время передачи информации между точками (или событиями) i и j. При $\theta_{ij} > 0$ можно судить о распространении потока в исследуемой системе от точки i к точке j или задержке события j относительно события i, а при $\theta_{ij} < 0$ – о распространении потока от точки j к точке i или задержке события i относительно события j. Выражение (15) записано в дискретной форме в Приложении Г.

5. ФШС В СТАНДАРТИЗАЦИИ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ

Параметризация временных сигналов

В качестве примера ФШС параметризации сложных сигналов, представляемых временными рядами, рассмотрим известный ряд ежедневных ($f_d = 1$ сут$^{-1}$) чисел Вольфа с 1849 по 2009 год включительно, публикуемый цюрихской обсерваторией [32]. Длительность рассматриваемого ряда, не содержащего пропусков, составляет $T = 58804$ сут (рис. 1а). Цюрихские числа Вольфа определяются как $W = n_s + 10n_g$, где n_s – количество наблюдаемых на Солнце пятен, n_g – количество наблюдаемых групп (начиная с двух пятен). Как известно, имеется полный ряд ежедневных данных с 1818 года, но он содержит пропуски [32]. В силу своей известности и доступности анализируемый временной $V(t)$ ряд может рассматриваться как образец "стандартного сигнала" и использоваться для отработки расчетных процедур и заложенных в них алгоритмов, реализуемых в компьютерных программах, для извлечения содержащейся в нем информации. Ниже для определения совокупности информационных параметров цюрихского ряда использованы разработанные в рамках ФШС методологии процедуры и алгоритм, представленные в разделе 2 и приложении Б. Как отмечалось выше, все расчетные процедуры ориентированы на временные ряды, для которых $\langle V(t)\rangle = 0$ (ШАГ 1 в приложении Б). Укажем, что для исходного цюрихского ряда среднее арифметическое число Вольфа составляло 55.29.

Исходные для такого анализа зависимости $S(f)$ и $\Phi^{(2)}(\tau)$, построенные на основе рассматриваемого временного ряда, а также рассчитываемые при $\tau_{max} = T/4$ и $f_{max} = (1/4)f_d$ "резонансные" и "хаотические" составляющие $S_r(f)$, $S_{cS}(f)$, $S_{cJ}(f)$, $\Phi_r^{(2)}(\tau)$ и $\Phi_r^{(2)}(\tau)$ таких зависимостей, представлены на рис. 1б–д. Совокупность полученных параметров (в данном случае оптимальное число точек согласования $N_{opt} = 1000$) представлена в табл. 1. Относительные ошибки по разностному моменту и "спектру мощности" составляют ~1% в обоих случаях.

В табл. 1 приведены значения параметров цюрихского ряда при трех различных значениях τ_{max} и f_{max}. Очевидно, что относительная ошибка в оценке разностных моментов убывает с уменьшением интервалов τ_{max} и f_{max}, на каждом из которых реализуются согласования зависимостей $\Phi^{(2)}(\tau)$ и $S(f)$, построенных на основе измеренного сигнала, и расчетных, полученных при варьировании трех параметров для каждой зависимости.

В табл. 2 приведено сопоставление значений параметров рассматриваемого цюрихского ряда, а также двух рядов, полученных на основе этого же ряда с учетом лишь каждого второго и каждого четвертого значений. Фактически при этом сопоставляется один и тот же сигнал, но измеренный при трех значениях частоты дискретизации f_d. Как следует из табл. 2, параметры σ, H_1, T_1, характеризующие динамику нерегулярностей-скачков, меняются относительно слабо при уменьшении частоты дискретизации в 4 раза. Не изменяется практически и соответствующая относительная ошибка. В то же время, параметры $S_{cS}(T_0^{-1})$, n_0, T_0, характеризующие динамику нерегулярностей-всплесков, претерпевают более значительные изменения. Представленные вариации ФШС параметров связаны с тем, что при уменьшении частоты дискретизации в большей мере из расчета исключаются высокочастотные составляющие, соответствующие нерегулярностям-всплескам (см. также [17, 20]). Фактически, приводимые вариации параметров также иллюстрируют сделанное в разделе 2 заключение о различии информации, содержащейся в структурной функции и "спектре мощности". Именно в силу данных причин при представлении параметров анализируемых сигналов с

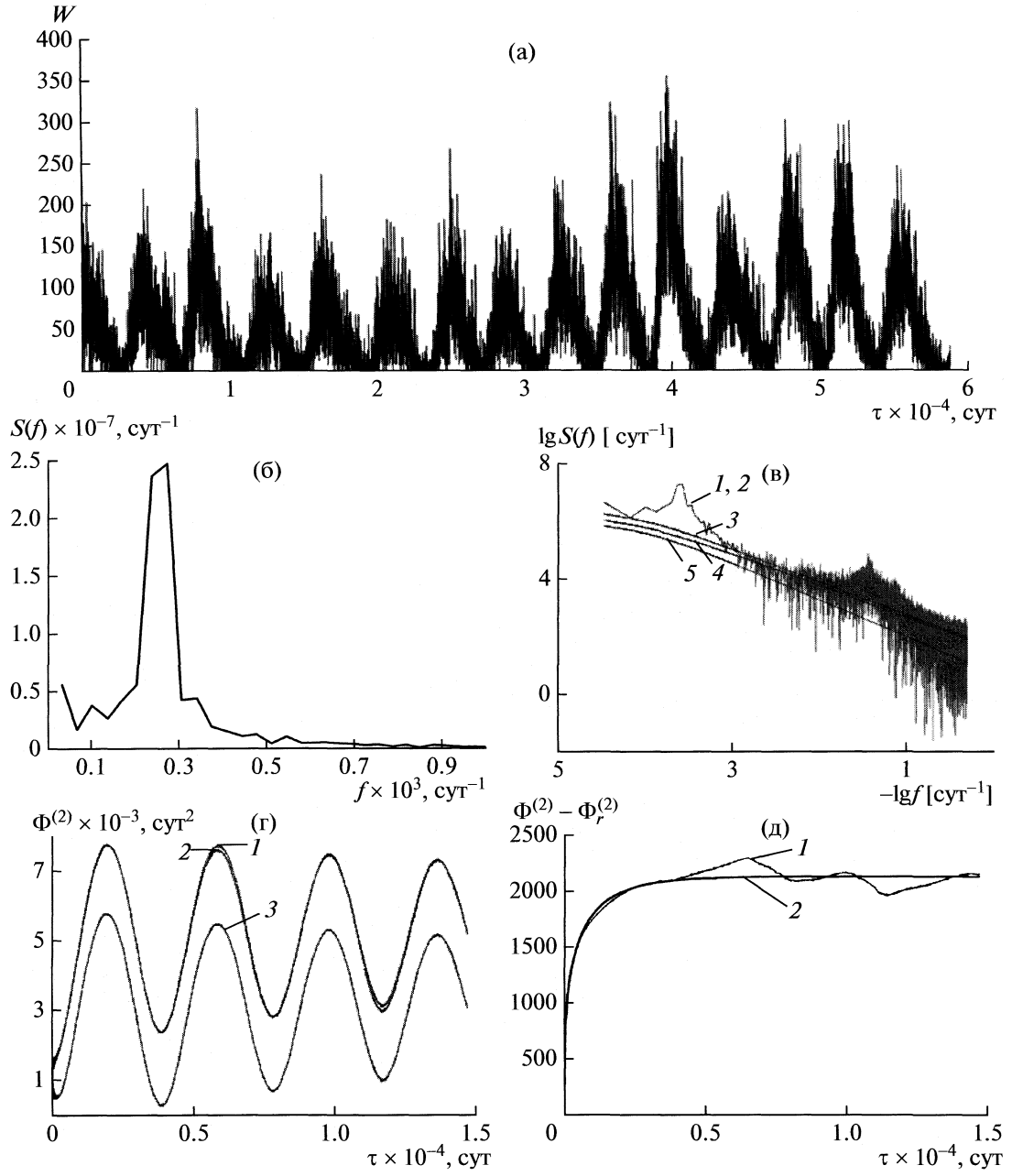


Рис. 1. ФШС-параметризация ряда ежедневных чисел Вольфа (W) с 1849 по 2009 год при $\tau_{max} = T/4$ и $f_{max} = 1/4f_d$: а – исходный ряд (по оси абсцисс – количество суток, начиная с 1 января 1849 года) [29]; б – низкочастотный "спектр мощности"; в – *1* – экспериментальный "спектр мощности", определенный для исходного ряда с помощью выражения (А.2), *2* – суммарная ФШС интерполяция "спектра мощности", *3* – общая хаотическая интерполяция "спектра мощности", *4* – всплесковая интерполяция (5), *5* – скачковая интерполяция (6); г – *1* – экспериментальный разностный момент (А.3), *2* – суммарная ФШС интерполяция разностного момента, *3* – "резонансная" составляющая; д – *1* – экспериментальный разностный момент за вычетом "резонансной" составляющей, *2* – стохастическая (скачковая) интерполяция (4). Значения ФШС параметров и относительных ошибок приведены в табл. 1.

необходимостью должна указываться соответствующая частота дискретизации f_d.

Приводимые во втором ряде табл. 1 параметры можно было бы рассматривать как метрологические характеристики выделенного фрагмента цюрихского временного ряда длительностью $T = 58804$ сут при $\tau_{max} = T/4$ и $f_{max} = (1/4)f_d$, если используемые процедуры и соответствующие алгоритмы будут приняты в качестве "стандартных". В этом случае цюрихский временной ряд мог бы рассматриваться как эталон хаотического временного ряда с характеризующей его совокупностью стандартных стохастических ФШС парамет-

Таблица 1. Зависимость значений ФШС-параметров от выбора τ_{max}

τ_{max}	σ	$S_{cS}(T_0^{-1})$	H_1	n_0	T_1, сут	T_0, сут	$\varepsilon_Ф$, %	ε_S, %
$T/8$	32.1	1.22×10^5	0.10	1.09	4414	1441	0.38	1.35
$T/4$	32.6	2.28×10^5	0.14	1.11	1917	2513	1.01	1.11
$T/2$	22.5	2.02×10^4	0.14	1.05	287	415	2.26	0.23

Таблица 2. Зависимость значений ФШС-параметров от частоты дискретизации f_d

f_d, сут$^{-1}$	σ	$S_{cS}(T_0^{-1}) \times 10^{-5}$	H_1	n_0	T_1, сут	T_0, сут	$\varepsilon_Ф$, %	ε_S, %
1	32.6	2.28	0.14	1.11	1917	2513	1.01	1.11
0.5	31.6	2.56	0.13	1.04	1963	3284	1.01	1.39
0.25	33.4	2.88	0.12	1.01	1991	3173	1.01	1.07

ров, найденных с указанной точностью. Принятие такого единого эталона означало бы, что все разнообразные процедуры и алгоритмы с разработанными на их основе компьютерными программами анализа временных рядов должны проходить процедуру стандартизации при анализе цюрихского ряда. Именно таким образом могло бы быть достигнуто требуемое в метрологии единство измерений – получение гарантии того, что любой временной сигнал, измеренный на сертифицированном оборудовании при одной и той же частоте дискретизации, при выборе одинаковых значений τ_{max} и f_{max} будет описываться одной и той же совокупностью параметров. Именно введение такого типа стандартов может стать основанием для сертифицирования продукции при извлечении информации из временных рядов разной природы – в микро- и наноэлектронике, в производстве источников тока и химико-технологической аппаратуры.

Факторы нестационарности

Характер нестационарной динамики также может стать объектом стандартизации состояния сложных термодинамически-открытых систем в условиях их функционирования. Определяемые величины фактора нестационарности, характеризующие динамические изменения состояния таких систем в выявляемые при расчете таких факторов моменты времени, могут стать прекурсорами нежелательных изменений в эволюционной динамике рассматриваемой системы, если они превысят некоторый "допустимый предел" (см. [17, 21]), или показателями устойчивого функционирования системы, если такой предел не достигается. Такие стандарты могут быть введены для характеристики состояния и природных систем, в частности, геодинамического состояния региона в сейсмически-опасной зоне [17, 22–24].

В качестве примера рассмотрим изменение во времени фактора нестационарности, введенного в разделе 3 и приложении В, для цюрихского ежедневного ряда чисел Вольфа (рис. 2). Зависимость фактора нестационарности от времени была построена при двух значениях интервала осреднения T: 365 и 1000 сут. Видно, что при $T = 365$ сут (рис. 2б) имеет место достаточно большое количество пиков, характеризующих сильные изменения в исходном ряде. Фактически при данном интервале осреднения выявляются эффекты как главного периода (примерно 10 лет) в исходном ряде (рис. 1б), так и второстепенных процессов внутри каждого цикла. Для более четкого выделения пиков, соответствующих самим циклам, необходимо взять значительно большее значение интервала осреднения, что и сделано на рис. 2в при выборе $T = 1000$ сут. Из представленной на рис. 2в временной зависимости $C(t_k)$ (формула (14)) следует, что пиковые значения факторов нестационарности, приходящиеся на максимальные перестроения в исследуемой системе – Солнце, происходят за некоторое время до того, как числа Вольфа достигают своего максимального значения. Другими словами, пики в факторе нестационарности на рис. 2в являются прекурсорами моментов, когда активность Солнца, связанная с количеством появляющихся пятен, максимальна.

Кросс-корреляторы. Цюрихский ряд чисел Вольфа и данные по короне Солнца

Устанавливаемые уровни кросс-корреляционных взаимосвязей в термодинамически-открытых распределенных системах также могут стать объектом стандартизации. Здесь можно иметь в виду установление контроля за состоянием взаимосвязанных подсистем в устройствах микро- и наноэлектроники, в химико-технологических аппаратах (установки кипящего слоя, турбулентный реактор) при интенсификации режимов тепломассопереноса.

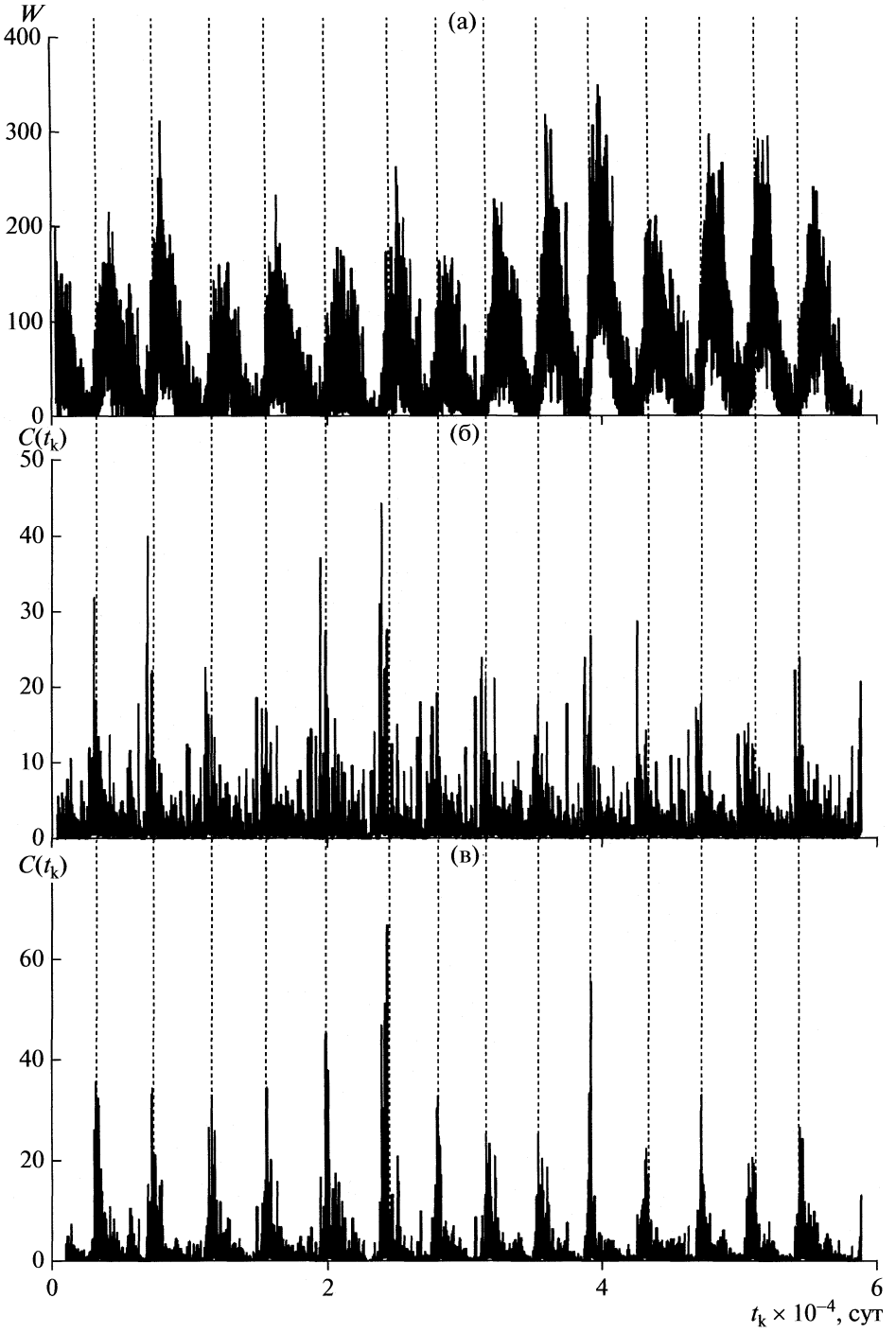


Рис. 2. Факторы нестационарности для ряда ежедневных чисел Вольфа (а) при $T = 365$ (б) и 1000 (в) сут ($\Delta T = 1$ сут).

В качестве примера таких взаимосвязей, реализующихся в сложных системах, рассмотрим кросс-корреляционную зависимость (15), представленную в разделе 4 и приложении Г, между солнечной активностью, представляемой цюрихским ежедневным рядом чисел Вольфа, и ежедневным рядом для величин суммарной энергии, излучаемой короной Солнца на длине волны 330.3 нм (данные, регистрируемые на пике Ломники в Словакии с 1939 по 2007 годы включительно, представлены в [33]). Соответствующие кросс-коррелляторы, характеризующие возможные взаимосвязи между указанными зависимостями, были построены (рис. 3) для одного и того же интервала усреднения, $T = 365$ сут, но при "привязке" этого интервала к разному времени – к последнему году

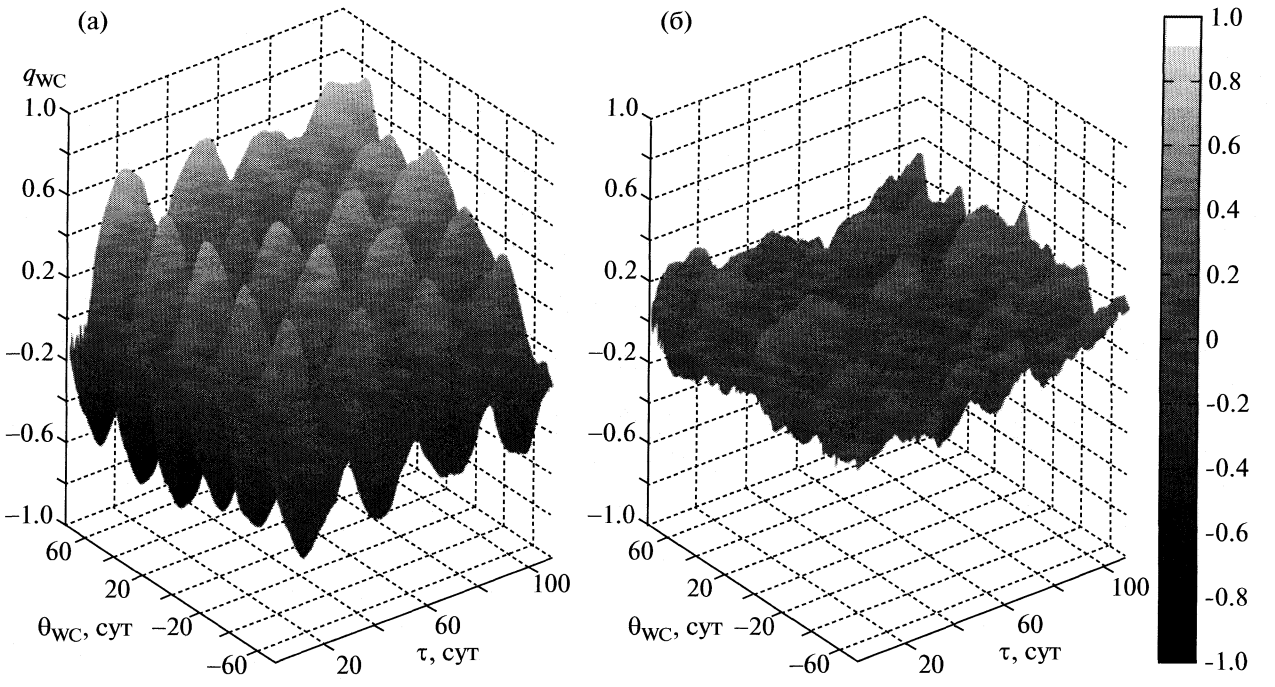


Рис. 3. Кросс-корреляторяционные зависимости для интервала усреднения $T = 365$ сут между солнечной активностью, представляемой цюрихским ежедневным рядом чисел Вольфа, и ежедневным рядом для величин суммарной энергии, излучаемой короной Солнца [33], при $0 \le \tau \le 0.3T$ и $0 \le \theta \le 0.2T$ для временного интервала (40822–41186) сут (а) и временного интервала (41972–42336) сут (б). Все числовые значения параметров приведены в табл. 3.

11-го цикла рассматриваемого цюрихского ряда, начиная с 40822-го значения, и к области минимума между 11-м и 12-м циклами, начиная с 41972-го значения. На первом из рассматриваемых интервалов (рис. 3а) проявляются ярко выраженные корреляции и антикорреляции, обусловленные тривиальной причиной – 27-дневным периодом вращения Солнца. На втором интервале (рис. 3б) корреляции и антикорреляции заметно подавляются.

Представляемые на рис. 3 кросс-корреляционные взаимосвязи могут быть количественно охарактеризованы с помощью восьми параметров: q_{av}^{--} – среднее значение отрицательных q_{ij} при $\theta < 0$, q_{av}^{-+} – среднее значение положительных q_{ij} при $\theta < 0$, q_{av}^{+-} – среднее значение отрицательных q_{ij} при $\theta > 0$, q_{av}^{++} – среднее значение положительных q_{ij} при $\theta > 0$, $q_{\min}^{--}$ – минимальное значение q_{ij} при $\theta < 0$, $q_{\max}^{-+}$ – максимальное значение q_{ij} при $\theta < 0$, $q_{\min}^{+-}$ – минимальное значение q_{ij} при $\theta > 0$, $q_{\max}^{++}$ – максимальное значение q_{ij} при $\theta > 0$. Здесь средние значения рассчитываются путем нормировки на количество точек во всей отрицательной (положительной) плоскости q_{ij}. Соответствующие параметры для кросс-корреляторов, представленных на рис. 3, приведены в табл. 3. Видно, что для случая с сильной визуальной коррелированностью (рис. 3а) значения всех восьми параметров значительно превышают по модулю соответствующие значения параметров для некоррелированного случая (рис. 3б).

Здесь мы не ставим цели выявления причин изменения рассматриваемых кросс-корреляционных взаимосвязей на разных временных интервалах фиксируемых показателей солнечной активности, а обращаем лишь внимание на метрологический аспект проблемы – возможность введения количественных характеристик для вводимых кросс-корреляторов, что необходимо для разработки методов стандартизации сложной многофакторной динамики в открытых распределенных системах.

6. ФШС В ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ХАОТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

ФШС-методология может быть применима для извлечения информации, содержащейся не только в получаемых при экспериментальных измерениях временных, но и пространственных хаотических сериях. В случае АСМ "пространственных" рядов, когда в качестве динамических переменных рассматриваются высоты $h(x; y_0) \equiv h(x)$ профиля рельефа поверхности (измеряются для N сканов, каждому из которых отвечает фиксированное значение y_0), хаотически изменяющиеся

Таблица 3. Параметры кросс-корреляционных связей между числами Вольфа и данными по короне Солнца

Интервал, сут*	q_{av}^{--}	q_{av}^{-+}	q_{av}^{+-}	q_{av}^{++}	$q_{\min}^{--}$	$q_{\max}^{-+}$	$q_{\min}^{+-}$	q_{av}^{++}
40822–41186	–0.076	0.159	–0.076	0.221	–0.582	0.684	–0.705	0.794
41972–42336	–0.023	0.072	–0.022	0.106	–0.287	0.335	–0.349	0.456

* – Количество суток, начиная с 1 января 1849 года.

вдоль конфигурационной координаты x, в представленных выше уравнениях (1)–(15) необходимо сделать следующие подстановки: $t \to x$; $\tau \to \Delta$ (пространственное смещение); $f \to f_x$, где "пространственная частота" f_x, имеющая размерность $[x]^{-1}$. Поэтому мы не будем выписывать здесь соответствующие интерполяционные выражения для хаотических составляющих $S_c(f_x)$ и $\Phi_c^{(2)}(\Delta)$ (выражения (4)–(8)), которые используются вместе с регулярными составляющими $S_r(f_x)$ и $\Phi_r^{(2)}(\Delta)$ (зависимости (9)–(12)) при выполнении процедур согласования зависимостей $S(f_x)$ и $\Phi^{(2)}(\Delta)$, рассчитанных на основе измеряемых профилей рельефа и расчетных зависимостей. Укажем, что именно при таком согласовании и определяются параметры хаотичности рельефа поверхности.

Специфические особенности каждого из фиксируемых рельефов проявляются в низкочастотных (~0.1–1 мкм$^{-1}$) пространственных составляющих, отражающих специфический для каждой из исследуемых поверхностей набор собственных ("резонансных") пространственных частот. Более высокочастотные хаотические составляющие профилей рельефа поверхности обычно воспринимаются как "шумы" на фоне низкочастотных составляющих. Но именно в таких шумовых компонентах содержится искомая информация об особенностях наноструктуры поверхностей. Очевидно, что получение такой информации с введением параметров поверхности в нанометровом диапазоне возможно осуществлять лишь при последовательном выделении вкладов указанных составляющих сложных сигналов в разных диапазонах пространственных частот f_x.

Такая "отстройка" от низкочастотных составляющих обычно осуществляется путем использования процедуры фильтрации по пространственным частотам с выбором параметров фильтрации [34, 35]. Но процедуры такого типа содержат элемент произвола, тем более, что в разных сканах, может содержаться разный набор низких частот, характеризующих профиль рельефа. Поэтому при использовании фиксированных параметров фильтрации по-разному и неконтролируемым образом искажаются получающиеся при фильтрации профили рельефа, которые далее используются при расчете параметров поверхности. В рамках указанных представлений даже такая стандартная характеристика профиля рельефа поверхности как среднеквадратичное отклонение $\delta = \left\langle (h - \langle h \rangle)^2 \right\rangle^{1/2}$ от среднего значения $\langle h \rangle$ высот профиля рельефа, определяемая при АСМ исследованиях, не может рассматриваться как адекватный параметр на наномасштабах.

Ранее перспективность использования ФШС методологии для параметризации хаотических поверхностей на основе их АСМ изображений была продемонстрирована для материалов разного функционального назначения – антикоррозионных покрытий, композиционных фотосенсибилизирующих систем [17, 36–38]. При этом, как и при анализе временной динамики реальных систем, определяемые ФШС параметры исследуемых поверхностей оказывались зависящими от линейных размеров L "окон" анализируемых изображений и от используемой частоты дискретизации $\Delta l^{-1} = N/L$. Последнее означает, что использование для параметризации рельефа реальных поверхностей представлений о масштабном самоподобии с введением фрактальных или мультифрактальных характеристик [39, 40], в общем случае, не оправдано.

В работах [36–38] показано, что в качестве одного из ключевых ФШС параметров стохастичности рельефа поверхности следует рассматривать *фактор (меру) ступенчатости нанорельефа* σ_x – среднеквадратичное отклонение значения измеряемой динамической переменной от медленно изменяющегося "базового" профиля рельефа. Поскольку многие функциональные свойства твердофазных поверхностей определяются "высокочастотными", наиболее резко изменяющимися на масштабах 1–100 нм, особенностями рельефа, то именно со значениями $S_{cS}(f_x)$, определяющими "интенсивность" проявления нерегулярностей-всплесков в пространственно-частотном интервале $f_x \sim 0.01$–1 нм$^{-1}$, можно связывать второй ключевой параметр твердофазных поверхностей. Для определенности в качестве такого параметра удобно выбрать значение $S_{cS}(f_x)$ при $f_x \sim L_0^{-1}$, где L_0 – длина корреляции для нерегулярностей-всплесков, соответствующая указанному диапазону масштабов. Параметр $S_{cS}(L_0^{-1})$, характеризующий меру нерегулярностей-всплесков исследуемой поверхности, будем называть *фактором "острийности" структуры поверхности*. Помимо указанных, также вводятся параметры: H_1 – константа Херста,

характеризующая скорость, с которой динамическая переменная теряет "память" о своей величине на пространственных интервалах, меньших длины корреляции L_1 (в этом случае, L_1 может интерпретироваться как характерное расстояние, на котором формируется дисперсия измеряемых высот профиля рельефа), а также фликкер-шумовой параметр n_0, характеризующий скорость потери корреляционных связей в последовательности нерегулярностей-всплесков на пространственных интервалах L_0. Наряду с σ_x и $S_{cS}(L_0^{-1})$ иногда удобно использовать их безразмерные представления: $\eta \equiv \sigma_x/\langle h \rangle$ и $\chi \equiv S_{cS}(L_0^{-1})/\sigma^2 L_0$.

В данной работе в качестве примера ФШС-параметризации хаотического рельефа поверхности в нанометровом диапазоне представлены результаты анализа двух образцов поверхности Pt дисков диаметром 3 мм. Для их приготовления использовалась платиновая проволока диаметром 0.5 мм (содержание основного металла 99.98%). Конец проволоки, вертикально закрепленной в держателе, оплавляли в пламени кислородной горелки, затем сферическую каплю охлаждали, расплющивали и таким образом получали дисковый электрод. Одну сторону диска механически полировали синтетическим алмазным порошком АСМ 5/3 (дисперсность от 3 до 5 мк), затем электрод отжигали в пламени горелки в течение 1 мин для снятия напряжений. Далее проводилась электрохимическая обработка платины в области окисления поверхности и последующего восстановления с наложением прямоугольных импульсов (частота от 0.5 до 10 кГц), что приводило к формированию глобулярной структуры поверхности.

Для получения адекватной параметризации сформированных описанным образом поверхностей образцов платины, 2D- и 3D-изображения которых приведены на рис. 4а, б (площадь изображения 2×2 мкм^2) и 5а, б (3×3 мкм^2), возникает проблема усреднения ФШС-параметров, определяемых на основе отдельных сканов – хаотических профилей рельефа вдоль координаты x при каждом фиксированном значении y_0. Воспользуемся результатами работы [37], в которой при вычислении ФШС параметров был предложен "смешанный" вариант усреднения. Каждую совокупность из N сканов, формирующих изображение, разбивали на P групп ("полос") по M сканов в каждой, $N = PM$. Для каждой полосы рассчитывали "усредненные" высоты $h_i(x)$ ($i = 1, 2, 3, ..., P$) профиля рельефа, и для таких профилей рассчитывались ФШС-параметры. В рассматриваемых случаях каждую совокупность из 512 строк, формирующих изображение, разбивали на восемь групп ("полос") по 64 строк в каждой: с 1-ой по 64-ю, с 65-ой по 128-ю и т.д. Для каждой группы рассчитывали "усредненную" зависимость высот $h_i(x)$ профиля рельефа ($i = 1, 2, 3, ..., 8$), где индекс i указывает на группу сканов, отсчитываемых с нижней части каждого из представленных на рис. 4а и 5а изображений. Примеры усредненных профилей, задаваемых на интервале $0 \le x \le L$, приведены на рис. 4в и 5в.

Вначале ФШС-параметры находились именно для всей совокупности таких "усредненных" профилей рельефа поверхности. Для определения соответствующих ФШС параметров на основе зависимостей $S(f_x)$ и $\Phi^{(2)}(\Delta)$ необходимо было выбрать максимальную величину Δ_{max} пространственного сдвига, $0 \le \Delta \le \Delta_{max} \le 1/2L$, а также максимальное значение пространственной частоты $(f_x)_{max}$, $1/L \le f_x \le (f_x)_{max} \le f_d = \Delta l^{-1}$. Сделанный выбор: $\Delta_{max} = 1/4L$, $(f_x)_{max} = 1/4f_d$ позволил достичь статистической обоснованности определяемых параметров при удовлетворительном описании зависимостей $\Phi_c^{(2)}(\Delta)$, $S_{cS}(f_s)$ и $S_{cJ}(f_x)$ трехпараметрическими интерполяционными соотношениями (4)–(7). Последнее следует из сопоставления (см. рис. 4г, д, е – 5г, д, е) зависимостей $S(f_x)$ и $\Phi^{(2)}(\Delta)$, построенных на основе усредненных профилей, приведенных на рис. 4в и 5в, и рассчитанных в соответствии с описанными в разделе 2 процедурами. При этом для всех рассмотренных усредненных профилей рельефа диапазон низкочастотных составляющих спектра мощности (рис. 4г и 5*г*) ограничивался сверху значениями ~10–15 мкм$^{-1}$, и именно на основе этих частотных зависимостей строились "резонансные" $\Phi_r^{(2)}(\Delta)$ вклады в зависимости $\Phi^{(2)}(\Delta)$ (кривые *3* на рис. 4д и 5д). В связи с этим демонстрируемое на рис. 4д, е и 5д, е согласие построенных на основе экспериментальных данных (кривые *1*) и расчетных зависимостей (кривые *2*) означает, что на пространственных масштабах ~100 нм и менее все особенности профиля поверхности проявляются как нерегулярности – скачки и более "высокочастотные" всплески, в последовательности которых реализуются корреляционные взаимосвязи, характеризуемые соответственно параметрами σ_x, L_1, H_1 и $S_{cS}(L_0^{-1})$, L_0, n_0. Значения найденных параметров приводятся в подписях к рис. 4 и 5.

Представленные экспериментальные результаты и их анализ можно рассматривать как пример для решения более общих проблем. Именно на основе ФШС-параметризации хаотических "функциональных рельефов" поверхности можно было бы решать обсуждаемую выше проблему стандартизации состояния разнообразных поверхностей по геометрическому фактору – особенностям рельефа в нанометровом диапазоне, связывая эти особенности с разными функциональными показателями. Возможное решение формулируемой проблемы состояло бы в изго-

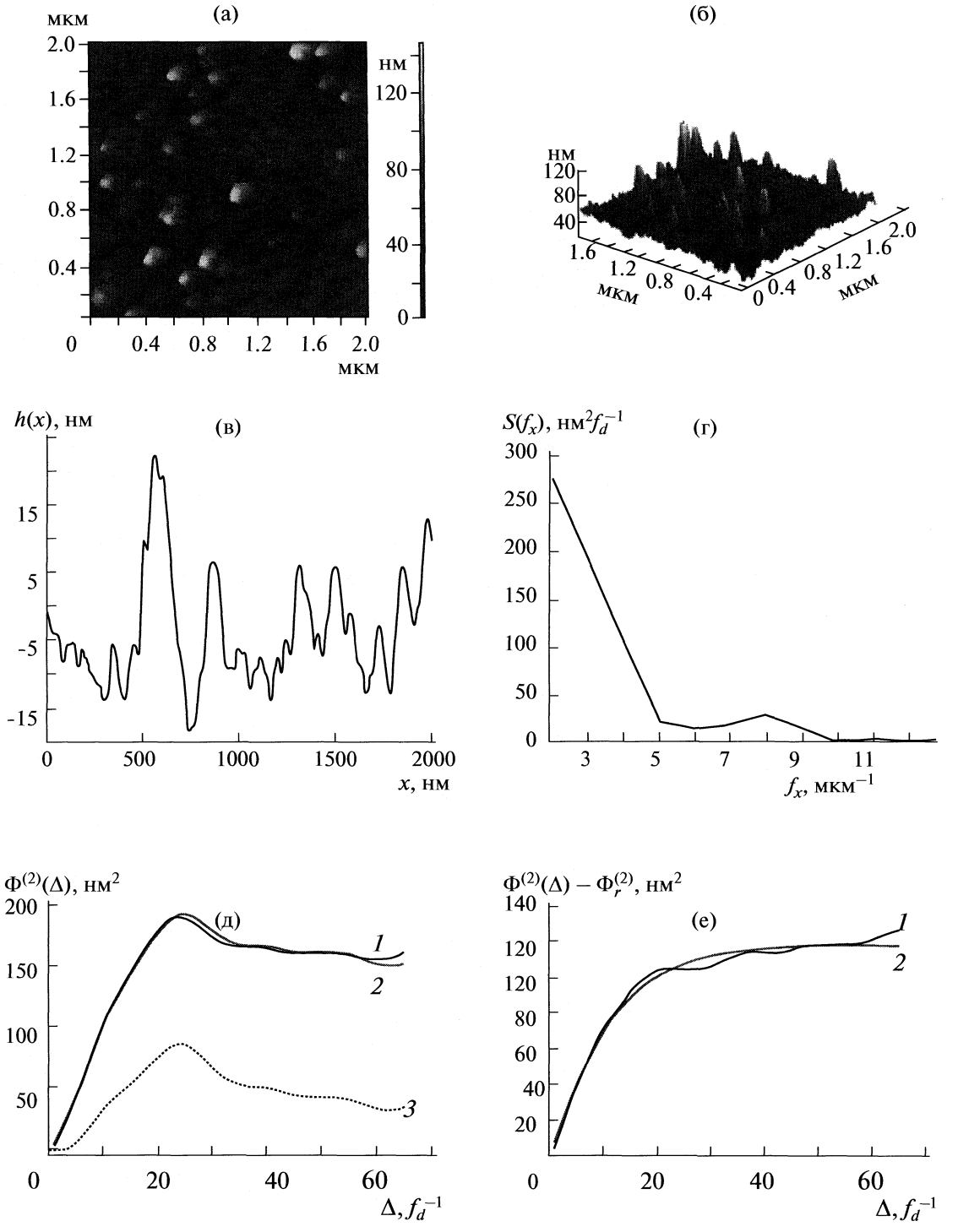


Рис. 4. АСМ-изображения 2D (а) и 3D (б) фрагмента поверхности Pt-образца, 2 × 2 (мкм)^2 (образец 020609AFM_Pt(hkl-poly)_2_03); усредненный профиль $h_3(x)$ высот рельефа (в); спектр $S(f)$ в области низких пространственных частот для высот $h_3(x)$ профиля рельефа (г); структурные функции $\Phi^{(2)}(\Delta)$, рассчитанные для усредненных высот $h_3(x)$ профиля рельефа (д), где *1* – экспериментальная зависимость; *2* – расчетная зависимость при $\sigma = 7.7$ нм; $H_1 = 0.64$, $L_1 = 0.09$ мкм, *3* – вклад "резонансных" частот; хаотическая составляющая $\Phi_c^{(2)}(\Delta)$ (е), где *1* – разность экспериментальной зависимости $\Phi^{(2)}(\Delta)$ и резонансной составляющей $\Phi_r^{(2)}(\Delta)$, *2* – интерполяционная зависимость для $\Phi_c^{(2)}(\Delta)$; другие ФШС-параметры: $S_{cS}(L_0^{-1}) = 0.57$ нм^2 мкм, $L_0 = 0.06$ мкм, $n_0 = 2.81$, $N_{opt} = 20$, $\varepsilon_\Phi = 1.6\%$, $\varepsilon_S = 1.3\%$.

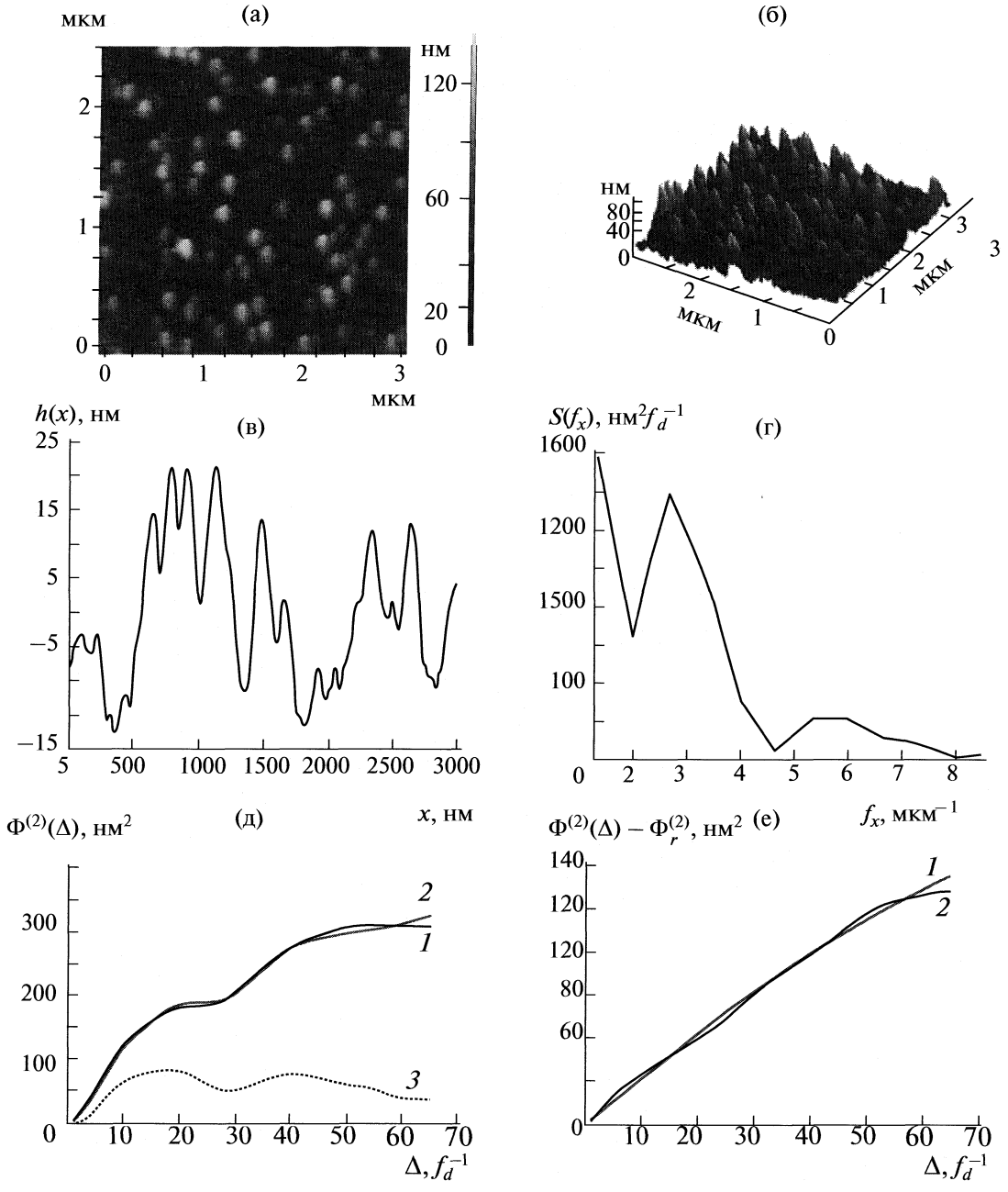


Рис. 5. АСМ-изображения 2D (а) и 3D (б) фрагмента поверхности Pt-образца, 3 × 3 (мкм)^2 (образец 090604_Pt_02); усредненный профиль $h_8(x)$ высот рельефа (в); спектр $S(f)$ в области низких пространственных частот для высот $h_8(x)$ профиля рельефа (г); структурные функции $\Phi^{(2)}(\Delta)$, рассчитанные для усредненных высот $h_8(x)$ профиля рельефа (д), где *1* – экспериментальная зависимость; *2* – расчетная зависимость при $\sigma = 17.0$ нм; $H_1 = 0.54$; $L_1 = 1.26$ мкм; *3* – вклад "резонансных" частот; хаотическая составляющая $\Phi_c^{(2)}(\Delta)$ (е), где *1* – разность "экспериментальной" зависимости $\Phi^{(2)}(\Delta)$ и резонансной составляющей $\Phi_r^{(2)}(\Delta)$, *2* – интерполяционная зависимость для $\Phi_c^{(2)}(\Delta)$; другие ФШС параметры: $S_{cS}(L_0^{-1}) = 0.28$ нм^2·мкм, $L_0 = 0.1$ мкм, $n_0 = 2.86$; $N_{opt} = 10$, $\varepsilon_\Phi = 1.9\%$, $\varepsilon_S = 9.1\%$.

товлении образцов, хаотический характер рельефа поверхности которых с проявлением элементов самоподобия в особенностях структуры формировался бы в условиях термодинамической открытости, в частности, при электрохимических обработках, когда путем вариации токовых режимов можно добиваться формирования поверхности электрода с разным характером изрезанности рельефа поверхности. Особенности структуры поверхности таким образом формируемых образцов

могли бы быть выявлены и охарактеризованы совокупностью соответствующих ФШС параметров.

Такие образцы с указанными для каждого из них совокупностями ФШС параметров могли бы стать стандартными образцами, наряду с существующими "стандартными линейками", для аттестации приборов АСМ, используемых для параметризации хаотической структуры поверхности. Именно так видится решение проблем стандартизации хаотических поверхностей на метрологическом уровне, с использованием вполне определенных *стандартных образцов*. Далее подразумеваются принятые процедуры сертификации таких образцов: получение в ходе межлабораторных исследований изображения сформированной поверхности на сертифицированном оборудовании – сканирующих зондовых микроскопах, а также получение аттестованных информационных параметров поверхности в нанометровом диапазоне с использованием сертифицированных компьютерных программ.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основная задача настоящей статьи – показать принципиальную возможность расширения метрологических представлений на характеристики сложных объектов, первичная информация о состоянии или структуре которых представляется в виде сложных хаотических зависимостей и не может быть выражена в стандартных метрологических образах в виде непосредственно измеряемых фиксированных значений времени, длины, других размерных величин. Показано, что для адекватной характеристики динамического состояния таких сложных объектов, в том числе, при их нестационарной эволюции, или особенностей структур, формируемых в условиях сторонних воздействий разной интенсивности, необходимо вначале на основе измеряемых динамических переменных вводить автокорреляционные зависимости, усредненные по временным или пространственным интервалам, а затем на основе этих зависимостей находить совокупности информационных параметров, которые могут быть представлены как метрологические характеристики исследуемого динамического состояния или анализируемого пространственного изображения. Использование для этих целей общего феноменологического подхода к извлечению информации из сложных сигналов – фликкер-шумовой спектроскопии позволило разработать процедуры и алгоритмы, пригодные для получения метрологических характеристик для различных диапазонов частот (временных и пространственных) анализируемых сигналов.

Именно на такой основе, с выявлением информации, относящейся как к низкочастотным резонансным составляющим сигналов, так и к более высокочастотным хаотическим составляющим, формируемым нерегулярностями-скачками и нерегулярностями-всплесками, может быть реализовано единство измерений метрологических характеристик с устанавливаемой неопределенностью (ошибкой) в измерениях, могут быть созданы эталоны и стандартные образцы формируемой *флуктуационной метрологии*, разработаны методы передачи стандартных параметров от эталонов к стандартным образцам и далее к рабочим средствам измерений. Тем самым, открываются возможности для решения многих практических задач, в том, числе, указанных в Вводной части статьи, состоящих в стандартизации состояния сложных систем, качества создаваемой продукции, стандартизации изделий разного функционального назначения.

При этом у читателя не должно складываться впечатления, что все проблемы флуктуационной метрологии решены. В частности, надежды на повышение точности определяемых метрологических параметров H_1 и T_1, а следовательно, и всей процедуры параметризации, могут связываться с введением высших "переходных кумулянтов", начиная с третьего, при согласовании экспериментальных и расчетных зависимостей, в которые также, как и в зависимость (4) для "переходных структурных функции" $\Phi^{(2)}(\tau)$, входят указанные параметры [17]. Возможно, как альтернатива ФШС будет предложена новая методология. Но должно остаться главное – введение представлений о стандартном образце, о процедурах и алгоритмах извлечения информации из хаотических сигналов на основе придаваемых компьютерных программ, о методологии введения усредненных параметров, совокупность которых достаточна для процедур сертификации состояния динамических систем, структуры исследуемых объектов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 10-02-01346) и Роснаукой (Государственный контракт № 01.648.12.3020).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

В дискретном случае процедура осреднения осуществляется путем деления интервала T на N малых интервалов Δt, при этом $N = \lfloor T/\Delta t \rfloor$. Введем $m = \lfloor \tau/\Delta t \rfloor$, тогда уравнение (1) принимает следующий вид в дискретной форме:

$$\psi(m) = \frac{1}{N-m}\sum_{k=1}^{N-m} V(k)V(k+m). \qquad \text{(A.1)}$$

Отсюда следует, что величина $\psi(m)$ при каждом значении аргумента m является средним арифметическим от произведения $V(k)V(k+m)$ для всех значений k в интервале $[0, N-m]$.

Уравнение (2) в дискретной форме:

$$S(q) = \psi(0) + \psi(M)(-1)^q + 2\sum_{P=1}^{M-1} \psi(P)\cos\left(\frac{\pi qP}{M}\right), \quad (A.2)$$

где f – частота, $q = fM$, $\tau_{max} \le \frac{T}{2}$, $M = \left\lfloor \frac{\tau_{max}}{T} N \right\rfloor$ – количество точек на оси частот и $S(q) = \Delta t S(f)$. Так как автокоррелятор симметричен относительно времени, то $\psi(m) = \psi(M - m)$.

Уравнение (3) в дискретной форме:

$$\Phi^{(2)}(m) = \frac{1}{N-m}\sum_{k=1}^{N-m}[V(k) - V(k+m)]^2. \quad (A.3)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Полный алгоритм параметризации

Расчеты проводятся для разных чисел точек согласования интерполяционных функций с экспериментальными кривыми (при использовании нелинейного метода наименьших квадратов). При этом в каждом расчете используется одинаковое число точек согласования на всех соответствующих шагах: на четвертом шаге (см. ниже) при определении параметров суммарной хаотической интерполяции для "спектра мощности", на десятом шаге при определении параметров скачковой стохастической интерполяции для разностного момента и на 13-м шаге при определении параметров всплесковой стохастической интерполяции для "спектра мощности". Оптимальным количеством точек согласования N_{opt} принимается значение, соответствующее минимальной относительной ошибке расчетной структурной функции от экспериментальной. Ошибка вычисляется как отношение разницы площадей между экспериментальной структурной функцией и общей интерполяцией к площади экспериментальной структурной функции. Соответствующая формула для ошибки:

$$\varepsilon_\Phi = \left(\sum_{n=1}^{\tau_{max}} \left|\Phi^{(2)}(n) - \Phi_r^{(2)}(n) - \Phi_c^{(2)}(n)\right| \Big/ \sum_{n=1}^{\tau_{max}} \Phi^{(2)}(n)\right) \times 100\%. \quad (Б.1)$$

Здесь численное интегрирование (вычисление площадей) проводится методом прямоугольников, так как количество точек в исходных рядах велико.

Обозначения: n_{min} – число точек на оси частот, которое не учитывается при расчете $S_c(0)$ [шаг 3] и оценке "резонансного" вклада в "спектр мощности" [шаг 5]; n_{max} – порядковый номер точки, которая соответствует наивысшей частоте, используемой при расчете $S_s(0)$ [шаг 3] .

Значения по умолчанию:

$$n_{min} = 0, \quad n_{max} = n_{min} + 1.$$

Шаг 1. Вычислить среднее арифметическое из исходного сигнала.

Шаг 2. Рассчитать дискретное косинус-преобразование от автокорреляционной функции используя выражение (А.2). Для $q = 1, \ldots, M$-1 домножить $S(q)$ на 2 (стандартная для фурье-преобразования процедура, позволяющая учитывать спектральные значения во второй половине частотного интервала).

Шаг 3. Оценить $S_c(0)$ как минимальное значение "спектра мощности" на интервале частот $[n_{min}, n_{max}]$:

$$S_c(0) = \min_{q \in [n_{min}, n_{max}]} S(q). \quad (Б.2)$$

Шаг 4. Интерполировать $S(q)$ $[q > 0]$ с помощью выражения

$$S(q) \approx S_c(0) \Big/ 1 + \left(\pi \frac{q}{M} T_0\right)^n, \quad (Б.3)$$

чтобы определить значения параметров n и T_0. При этом использовать нелинейный метод наименьших квадратов.

Шаг 5. Рассчитать

$$S_r(q) = S(q) - S_c(q) \quad \text{для} \quad q = 0 \ldots M.$$
$$S_r(q) = 0 \quad \text{для} \quad q = 0 \ldots n_{min} - 1. \quad (Б.4)$$

Шаг 6. Для $q = 1, \ldots, M$-1 поделить $S_r(q)$ на 2 (стандартная для дискретных фурье-преобразований процедура, позволяющая учитывать спектральные значения во второй половине частотного диапазона). Рассчитать автокорреляционную функцию для резонансной составляющей как обратное дискретное косинус-преобразование от $S(q)$:

$$\psi_r(p) = \frac{1}{2M}\left(S_r(0) + S_r(M)(-1)^p + 2\sum_{q=1}^{M-1} S_r(q)\cos\left(\frac{\pi pq}{M}\right)\right). \quad (Б.5)$$

Шаг 7. Рассчитать разностный момент для резонансной составляющей:

$$\Phi_r^{(2)}(m) = 2[\psi_r(0) - \psi_r(m)] \quad \text{для} \quad m = 0 \ldots M.$$

Шаг 8. Рассчитать разностный момент для ряда, полученного на шаге 1, с помощью выражения (А.3).

Шаг 9. Рассчитать разностный момент для хаотической составляющей:

$$\Phi_c^{(2)}(m) = \Phi^{(2)}(m) - \Phi_r^{(2)}(m) \quad \text{для} \quad m = 0 \ldots M. \quad (Б.7)$$

Шаг 10. Интерполировать $\Phi_c^{(2)}(m)$ с помощью функции

$$\Phi_c^{(2)}(m) \approx 2\sigma^2\left[1-\Gamma^{-1}(H_1)\Gamma(H_1, m\Delta t/T_1)\right]^2,$$
$$\Gamma(s,x) = \int_x^\infty \exp(-t)t^{s-1}dt, \quad \Gamma(s) = \Gamma(s,0). \qquad (Б.8)$$

Таким образом найти значения параметров σ, H_1, T_1. При этом использовать нелинейный метод наименьших квадратов.

Шаг 11. Рассчитать скачковую составляющую косинус-преобразования автокорреляционной функции исходного сигнала:

$$S_{cJ}(q) \approx S_{cJ}(0)\Big/\left(1+\left(\pi\frac{q}{T_M}T_1\right)^{2H_1+1}\right), \qquad (Б.9)$$

где

$$S_{cJ}(0) = 4\sigma^2 T_1 H_1\left\{1-\frac{1}{2H_1\Gamma^2(H_1)}\int_0^\infty \Gamma^2(H_1,\xi)d\xi\right\}.$$

Шаг 12. Оценить всплесковый вклад в "спектр мощности":

$$S_{cS}(q) = S_c(q) - S_{cJ}(q) \quad \text{для} \quad q = 0\ldots M.$$

Шаг 13. Определить всплесковые параметры $S_{cS}(0)$, n_0 и T_0 с помощью интерполяции

$$S_{cS}(f) \approx \frac{S_{cS}(0)}{1+(2\pi f T_0)^{n_0}}. \qquad (Б.10)$$

При этом использовать нелинейный метод наименьших квадратов.

Шаг 14. Вычислить $S_{cS}(T_0^{-1})$.

Шаг 15. Вычислить ошибку ε_Φ при интерполяции разностного момента $\Phi^{(2)}(m)$ с помощью выражения (Б.1). Аналогичным образом рассчитать ошибку ε_S при интерполяции "спектра мощности" $S(q)$, аппроксимируя его в виде суммы $S_r(q) + S_{cS}(f) + S_{cJ}(q)$.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Фактор нестационарности в дискретной форме записывается следующим образом ($b = \lfloor \Delta T/\Delta t \rfloor$, $N_1 = \lfloor \alpha N \rfloor$):

$$C(t_k) = 2\frac{Q_k - P_k}{Q_k + P_k}\Big/\frac{\Delta T}{T},$$
$$Q_k = \frac{1}{N_1}\sum_{n_\tau=1}^{N_1}\frac{1}{N-n_\tau}\sum_{m=1+kb}^{N-n_\tau+kb}\left[V(m)-V(m+n_\tau)\right]^p,$$
$$P_k = \frac{1}{N_1}\sum_{n_\tau=1}^{N_1}\frac{1}{N-n_\tau}\sum_{m=1+kb}^{N-n_\tau+(k-1)b}\left[V(m)-V(m+n_\tau)\right]^p.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Кросс-коррелятор (15) в дискретной форме принимает вид:

$$q_{ij}(n_\tau; n_\theta) = \frac{\sum_{k=U[-n_\theta]|n_\theta|+1}^{N-n_\tau-U[n_\theta]|n_\theta|}\left[V_i(k)-V_i(k+n_\tau)\right]\left[V_j(k+n_\theta)-V_j(k+n_\theta+n_\tau)\right]}{\left(\sum_{k=U[-n_\theta]|n_\theta|+1}^{N-n_\tau-U[n_\theta]|n_\theta|}\left[V_i(k)-V_i(k+n_\tau)\right]^2\right)^{1/2}\left(\sum_{k=U[-n_\theta]|n_\theta|+1+n_\theta}^{N-n_\tau-U[n_\theta]|n_\theta|+n_\theta}\left[V_j(k)-V_j(k+n_\tau)\right]^2\right)^{1/2}}.$$

Здесь $n_\tau = \lfloor \tau/\Delta t \rfloor$, $n_\theta = \lfloor \theta_{ij}/\Delta t \rfloor$, $U[x] = \begin{cases}1, & x \ge 0;\\ 0, & x < 0.\end{cases}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Широков К.П.* Физическая энциклопедия. Т. 3. М.: Большая Рос. энциклопедия, 1992. С. 126.
2. *Жигальский Г.П.* // Радиотехника и электроника. 2005. Т. 50. № 5. С. 517.
3. *Simoen E., Claeys C.* // Semicond. Sci. Technol. 1999. V. 14. P. R61.
4. *Каневский Л.С., Графов Б.М., Астафьев М.Г.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1226.
5. *Химмельблау Д.* Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973. 960 с.
6. *Аэров М.Э., Тодес О.М.* Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л.: Химия, 1968. 512 с.
7. *Берже П., Помо И., Видаль К.* Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности. М.: Мир, 1991. 368 с.
8. *Тимашев С.Ф.* // Теоретические основы химической технологии. 2000. Т. 34. № 4. С. 339.
9. *Cassanallo M., Larachi F., Legros R., Chaouki J.* // Chem. Engin. Sci. 1999. V. 54. P.2545.
10. *Chen J., Kemoun A., Al-Dahhan M.H. et al.* // Ibid. 1999. V. 54. P. 2199.
11. *Mudde R.F., Harteveld W.K., van den Akker H.E.A. et al.* // Ibid. 1999. V. 54. P. 2047.
12. *Tayebi D., Svendsen H.F., Grislingas A. et al.* // Ibid. 1999. V. 54. P. 2113.
13. *Binning G., Quate C.F., Gerber Ch.* Atomic force microscope // Phys. Rev. Let. 1986. V. 56. P. 930.

14. *Magonov S.N., Whangbo M.-H.*, Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis. WeinHeim, N.Y.; Basel, Cambridge, Tokyo: VHC, 1996. 318 p.
15. *Быков В.А.* Приборы и методы сканирующей зондовой микроскопии для исследования и модификации поверхностей: Дис. ... докт. техн. наук. М.: Гос. научн. центр НИИ физ. проблем им. Ф.В. Лукина, 2000. 393 с.
16. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2005. 143 с.
17. *Тимашев С.Ф.* Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: Физматлит, 2007. 248 с.
18. *Тимашев С.Ф.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 5. С. 480.
19. *Timashev S.F., Polyakov Yu.S.* // Fluct. and Noise Let. 2007. V. 7. № 2. P. R15. (http://arxiv.org/abs/0812.0030).
20. *Timashev S.F., Polyakov Yu.S.* // Intern. J. Bifurcation and Chaos. 2008. V. 18. № 9. P. 2793. http://arxiv.org/abs/0812.2141.
21. *Parkhutik V., Rayon E., Ferrer C. et al.* // Phys. Stat. Sol (a). 2003. V. 197. № 2. P. 471.
22. *Telesca L., Lapenna V., Timashev S. et al.* // Phys. and Chem. of the Earth. 2004. V. 29. P. 389.
23. *Встовский Г.В., Дещеревский А.В., Лукк А.А. и др.* // Физика Земли. 2005. № 7. С. 3.
24. *Hayakawa M., Timashev S.F.* // Nonlinear Processes in Geophysics. 2006. V. 13. P. 255.
25. *Timashev S.F., Polyakov Yu.S., Yulmetyev R.M. et al.* // Laser Physics. 2009. V. 19. № 4. P. 836. http://arxiv.org/abs/0811.2509.
26. *Timashev S.F., Polyakov Yu.S., Yulmetyev R.M. et al.* // Laser Physics. 2010. V. 20. № 3. P. 604. http://arxiv.org/abs/0910.5030.
27. *Чандрасекар С.* Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Изд-во иностр. лит., 1947. 168 с.
28. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. Введение / Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 240 с.
29. *Басараб М.А., Зелкин Е.Г., Кравченко В.Ф., Яковлев В.П.* Цифровая обработка сигналов на основе теоремы Уиттекера–Котельникова–Шеннона. М.: Радиотехника, 2004.
30. http://arxiv.org/find/physics/1/au:+Timashev_S/0/1/0/all/0/1.
31. *Пархутик В.П., Тимашев С.Ф.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. №. 11. С. 1378.
32. http://sidc.oma.be/sunspot-data/dailyssn.php.
33. http://www.ngdc.noaa.gov/stp/SOLAR/ftpsunspotnumber.html.
34. *Leach R.* Fundamental Principles of Engineering Nanometrology. Burlington, MA: Elsevier, 2010. 321 p.
35. *Muralikrishnan B., Raja J.* Computational Surface and Roundness Metrology. London: Springer-Verlag London Ltd., 2009, 263 p.
36. *Тимашев С.Ф., Беляев В.Е., Тимашев П.С., Соловьева А.Б.* // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 4. С. 525.
37. *Мисуркин П.И., Тимофеева В.А., Вершок Д.Б. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 11. С. 57.
38. *Мисуркин П.И., Аксенова Н.А., Тимашев П.С. и др.* // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. 2009. Т. 53. № 6.
39. *Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 9. С. 27.
40. *Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж.* Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. 116 с.

Сдано в набор 16.04.2010 г. Подписано к печати 29.07.2010 г. Формат бумаги $60 \times 88^{1}/_{8}$
Цифровая печать Усл. печ. л. 25.0 Усл. кр.-отт. 5.1 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.5
Тираж 198 экз. Зак. 662

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Российская академия наук. Издательство "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099 Москва, Шубинский пер., 6