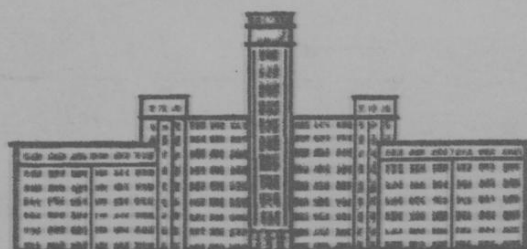


ISSN 0453-8048

ВІСНИК ХАРКІВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

№ 454



Харків 1999

Вісник Харківського Національного Університету

№ 454

ХІМІЯ
Вип.4 (27)

Kharkov University Bulletin. 1999. № 454. Chemical Series. Issue 4 (27).

Заснований 1935 року як

"ТРУДИ ІНСТИТУТУ ХЕМІЇ ПРИ ХАРКІВСЬКОМУ ДЕРЖАВНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ"

УДК 543.70

Вісник містить статті, присвячені різним аспектам теоретичної хімії і спектроскопії, хімії твердого тіла, хімічного аналізу, органічної хімії та фізико-хімії розчинів.

Для науковців і фахівців.

Редакційна колегія:

А.Б.Бланк	д.х.н.	
О.А.Бугаєвський	д.х.н.	
І.М.В'юник	д.х.н.	
В.І.Ларін	д.х.н.	
В.І.Лебідь	д.х.н.	
А.В.Лузанов	д.ф.-м.н.	
М.О.Мchedлов-Петросян	д.х.н.	(відповідальний редактор)
В.Д.Орлов	д.х.н.	
Г.П.Радченкова		(відповідальний секретар)
Ю.В.Холін	к.х.н.	
С.А.Шаповалов	к.х.н.	

Адреса редакційної колегії: Україна, 61077, Харків, пл.Свободи, 4, ХНУ, хімічний факультет; тел. 8-057-2-45-76-60.

E-mail: Yuriy.V.Kholin@univer.kharkov.ua

Затверджено до друку Вченою радою Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, протокол №11 від 24 грудня 1999 р.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

- 9 Физико-химические проблемы технологических применений процессов, инициируемых газовым разрядом в растворах. **А.М.Кутепов, А.Г.Захаров, А.И.Максимов**

ОБЗОР

- 22 Циклоконденсация α -аминоазолов с карбонильными 1,3-бизэлектрофилами как метод синтеза оксо-(гидрокс)производных азолазинов. **В.В.Липсон**

ОБЗОР

- 35 Термодинамическая теория растворимости электролитов. Современное состояние и проблемы. **А.П. Красноперова**

ОБОБЩАЮЩАЯ СТАТЬЯ

- 47 Коэффициенты селективности мембранных электродов и устранение влияния матрицы в ионометрии. **Л.П.Логинова, Е.А.Решетняк, О.Г.Маслий, О.С.Чернышева**

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- 58 MDNAES: Программный комплекс для компьютерного моделирования ион-молекулярных систем методом молекулярной динамики. **О.Н.Калугин, М.Н.Волобуев, Я.В.Колесник**
- 80 Элементарные двусторонние оценки констант ван-дер-ваальсовского взаимодействия. **А.В.Лузанов, А.Д.Бочеваров**
- 85 Simple vs complex in solid state reaction kinetics. **А.Кorobov**
- 92 Эффективные спиновые гамильтонианы для модели Хаббарда с бесконечным отталкиванием. **М.В.Крикунов, В.О.Черановский**
- 96 Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия и фотофизические процессы в молекулах полиаценов. **Ю.Ф.Педаш, С.И.Котелевский, Л.А.Слета**

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

- 103 Образование сквозных ориентированных пор в высокодисперсном порошке продукте термолиза твердого раствора оксалатов железа (II) и меди(II). **В.Н.Колесников**
- 107 Каталитические свойства феррита меди в процессе окисления аммиака. **Н.И.Захарченко, В.В.Середенко**

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

- 111 Фотометрическое определение микрограммовых количеств иодидов в природных и сточных водах. **О.В.Гайдук, Р.П.Панталер, А.Б. Бланк**
- 115 Исследование ацетилацетоната цинка как возможного стандарта для атомно-абсорбционной спектрометрии. **О.И.Юрченко, Л.А.Юрченко, Н.П.Титова, Л.Ю.Легеза, А.В.Гайдукасова**
- 119 Определение посторонних примесей в субстанции ацетилсалициловой кислоты (аспирин). **А.Г.Верушкин, А.Ю.Куликов, Е.В.Козлова**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

- 125 Нуклеофильная сольватация как причина образования ТІСТ-конформации фенилбензопирилиевых катионов в возбужденном состоянии. **А.Д.Рошаль**
- 130 Спектрально-люминесцентные свойства 1,2,5-трифенил- и 1-н-бутил-2,5-дифенил-1,3,4-триазолов и их квантовохимическая интерпретация. **С.И.Котелевский, Ю.Ф.Педаш, А.А.Верезубова, Л.М.Птягина, А.О.Дорошенко**
- 146 Синтез и спектральные свойства производных 3-(N-метилбензимидазолил-2)-кумарина. **А.А.Карасев, Л.Л.Лукацкая, М.И.Рубцов, З.А.Сизова, А.О.Дорошенко**
- 150 Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и химическими свойствами. IV. 3-(N-арилформимидоил)-4-гидрокси-R-кумарины. **А.П.Шкумат**

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- 154 Электрическая проводимость растворов перхлората натрия в диметилсульфоксиде. **П.В.Ефимов, О.Н.Калугин, И.Н.Вьюнник, А.М.Жолновач**
- 159 Диэлектрические свойства пропиленкарбоната в интервале температур 238.15-398.15 К. **Е.Г.Отлейкина, И.Н.Вьюнник, О.Н.Калугин**
- 163 Термодинамические характеристики диссоциации глицина, α - и β -аланина в среде вода-метанол при температурах 278.15- 318.15 К. **Е.Н.Цурко, Т.М.Шихова, Н.В.Бондарев, Н.В.Денисенко**
- 173 Единый подход к проектированию систем обработки экспериментальных данных. **Л.С.Смидович, Е.Н.Цурко**

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- 180 Фазовые переходы в дипольных системах. **Г.Б.Литинский**
- 182 Р-нечетные дисперсионные взаимодействия в хиральных мезофазах. **П.П.Штифанюк**
- 185 Елементарна процедура побудови ван-дер-ваальсвської порожнини молекули в конденсованому середовищі. **В.Бойченко, А.В.Лузанов**
- 188 Орто-гидрокси производные 2,5-дифенил-1,3-оксазола и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола в качестве флуоресцентных зондов для медико-биологических исследований. **Е.А.Посохов, Н.А.Абманова, Т.П.Бойко, А.О.Дорошенко**
- 190 Влияние межчастичных взаимодействий на растворимость перхлората цезия в растворах 1,2-пропиленгликоль — этанол. **А.П.Красноперова, О.Ю.Сытник**
- 193 Определение первичных эффектов среды методом измерения вольтовых разностей потенциалов. **Н.Ф. Шевченко**
- 195 Электроосаждение меди из нитратного электролита на сталь и сплавы меди. **А.А. Правда, А.П.Радченкова, В.И. Ларин**
- 198 Энтальпии растворения и сольватации 18-краун-6 эфира в смесях вода-метанол, вода-пропанол-2, вода-ацетонитрил. **Т.В.Ларина, А.П.Керн, О.В.Ларина, Н.В.Бондарев**

- 201 Рекуперація парів кротонового альдегіду – одоранту природного та зрідженого газів. **М.О.Добріян, В.І.Ларін, В.І.Холодов**

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ

- 203 Behaviour of pK_a - probes in micellar solutions: the influence of the nature and concentrations of the surface-active cation and counterion. **N.O.Mchedlov-Petrosyan, A.V.Timiy, N.A.Vodolazkaya, N.A.Pinchukova**

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ

- 206 Павел ЭЙНБРОДТ. **Н.О.Мchedlov-Петросян**
 207 Василий Иванович ЛАПШИН. **Н.О.Мchedlov-Петросян**
 208 Павел Дмитриевич ХРУЩОВ. **Н.О.Мchedlov-Петросян**
 209 90 лет назад. **Н.О.Мchedlov-Петросян**
 209 Георгий Иванович ПЕТРЕНКО. **В.Н.Колесников, Н.О.Мchedlov-Петросян**
 210 Профессор Юрий Орестович ГАБЕЛЬ. **Б.М.Красовицкий**
 211 К истории возникновения химического факультета. **Н.О.Мchedlov-Петросян**

ХРОНИКА

- 212 Студентська наукова конференція та Всеукраїнська студентська олімпіада з хімії. **Ю.В.Холін**

CONTENTS

CHEMISTRY: RESULTS AND PROSPECTS

- 9 Physico-chemical problems of technological applications of processes initiated by glow discharge in solutions. *A.M.Kutepov, A.G.Zakharov, A.I.Maksimov*

REVIEW

- 22 Cyclocondensation of α -aminoazoles with carbonylic 1,3-bielectrophiles as a method of synthesis of oxo-(hydroxy)derivatives of azoloazines. *V.V.Lipson*

REVIEW

- 35 Thermodynamic theory of electrolytes solubility. Modern state and problems. *A.P.Krasnopyorova*

SUMMARIZING ARTICLE

- 47 The selectivity coefficients of membrane electrodes and the elimination of background interference in potentiometry. *L.P.Loginova, E.A.Reshetnyak, O.G.Maslij, O.S.Chernyshova*

THEORETICAL CHEMISTRY

- 58 MDNAES: the program set for computer modelling of ion-molecular systems by using molecular dynamics method. *O.N.Kalugin, M.N.Volobuev, Ya.V.Kolesnik*
- 80 Elementary upper and lower bounds on dispersion coefficients of the van der Waals interactions. *A.V.Luzanov, A.D.Bochevarov*
- 85 Simple vs complex in solid state reaction kinetics. *A. Korobov*
- 92 Effective spin Hamiltonians for the Hubbard model with infinite electron repulsion. *M.V.Krikunov, V.O.Cheranovskii*
- 96 The spin-orbit coupling matrix elements and photophysical processes in polyacene molecules. *Yu.F.Pedash, S.I.Kotelevskiy, L.A.Sleta*

INORGANIC CHEMISTRY AND SOLID STATE CHEMISTRY

- 103 Formation of through oriented pores in a highly dispersed powder-thermolysis product of copper(II) and iron (II) oxalates solid solution. *V.N.Kolesnikov*
- 107 The catalytic properties of the cupric ferrite in processes of ammonia oxidation. *N.I.Zakharchenko, V.V.Seredenko*

CHEMICAL ANALYSIS

- 111 Photometric determination of microgram quantites of iodides in the river and waste waters. *O.V.Gaiduk, R.P.Pantaler, A.B.Blank*
- 115 Investigation of zinc acetilacetate as possible standard for atomic absorption spectrometry. *O.I.Yurchenko, L.A.Yurchenko, N.P.Titova, L.Yu.Legeza, A.V.Gaydukasova*
- 119 The determination of foreign impurities in acetylsalicylic acid (aspirin). *A.G.Verushkin, A.U.Kulikov, E.V.Kozlova*

ORGANIC CHEMISTRY AND SPECTROSCOPY

- 125 The nucleophilic solvation as the reason of the formation of a benzopyrylium cation TICT-conformation in the excited state. **A.D. Roshal**
- 130 Spectral and luminescent properties of 1,2,5-triphenyl- and 1-n-butyl-2,5-diphenyl-1,3,4-triazoles and their quantum chemical explanation. **S.I.Kotelevskiy, Yu.F.Pedash, A.A.Verezubova, L.M.Ptyagina**
- 146 Synthesis and spectral properties of 3-(N-methylbenzimidazolyl-2)coumarin derivatives. **A.A.Karasyov, L.L.Lukatskya, M.I.Rubtsov, Z.A.Sizova, A.O.Doroshenko**
- 150 The search of new luminophores with predetermined physicochemical and chemical properties. IV. 3-(N-arylformimidoyl)-4-hydroxy-R-coumarins. **A.P.Shkumat**

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- 154 Electrical conductance of sodium perchlorate solutions in dimethylsulfoxide. **P.V.Efimov, O.N.Kalugin, I.N.Vyunnik, A.M.Zholnovach**
- 159 Dielectric properties of propylene carbonate in the temperature range 238.15-398.15 K. **E.G.Otleikina, I.N.Vyunnik, O.N.Kalugin**
- 163 The thermodynamic functions of dissociation glycine, α - and β -alanine in mixtures water-methanol in the region 278.15-318.15 K. **E.N.Tsurko, T.M.Shihova, N.V.Bondarev, N.V.Denisenko**
- 173 The unified approach to the systems of the experimental data treatment projecting. **L.S.Smidovich, E.N.Tsurko**

BRIEF REPORTS

- 180 Phase transitions in dipolar systems. **G.B.Litinskii**
- 182 Space-odd dispersion interactions in chiral mesophases. **P.P.Shtifanyuk**
- 185 Elementary procedure for constructing a van der Waals cavity shape for the solute molecule in the condensed media. **I.V.Boychenko, A.V.Luzanov**
- 188 Ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diphenyl-1,3-oxazole and 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole as fluorescent probes for medical and biological research. **E.A.Posokhov, N.A.Abmanova, T.P.Boyko, A.O.Doroshenko**
- 190 Influence of interpartial interactions on solubility of perchlorate of caesium in solutions 1,2-propyleneglycol - ethanol. **A.P.Krasnopyorova, O.Yu.Sytnik**
- 193 Determination of the primary effects of medium by means of the measurements of the Volta potential differences. **N.F.Shevchenko**
- 195 Copper electrodeposition onto steel and copper alloys from nitrate electrolyte. **A.A. Pravda, A.P. Radchenkova, V.I. Larin**
- 198 Enthalpies of dissolution and solvation of 18-crown-6 ether in water-methanol, water-propanol-2, water-acetonitrile mixtures. **T.V.Larina, A.P.Kern, O.V.Larina, N.V.Bondarev**
- 201 Recuperation of vapor of crotonaldehyde as odorant of natural and liquefied gas. **M.A.Dobriyan, V.I.Larin, V.I.Kholodov**

PRELIMINARY COMMUNICATION

- 203 Behaviour of pK_a - probes in micellar solutions: the influence of the nature and concentrations of the surface-active cation and counterion.
N.O.Mchedlov-Petrosyan, A.V.Timiy, N.A.Vodolazkaya, N.A.Pinchukova

MEMORABLE DATES AND RECOLLECTIONS

- 206 Pavel EINBRODT. *N.O.Mchedlov-Petrosyan*
207 Vasiliy Ivanovich LAPSHIN. *N.O.Mchedlov-Petrosyan*
208 Pavel Dmitrievich KHRUSHCHOV. *N.O.Mchedlov-Petrosyan*
209 90 years ago. *N.O.Mchedlov-Petrosyan*
209 Georgiy Ivanovich PETRENKO. *V.N.Kolesnikov, N.O.Mchedlov-Petrosyan*
210 Professor Yuriy Orestovich GABEL. *B.M.Krasovitskiy*
211 On the history of the foundation of the Chemical Faculty.
N.O.Mchedlov-Petrosyan

NEWS ITEMS

- 212 Students' scientific conferences and Ukrainian students' Olympiad in chemistry.
Yu.V.Kholin

BRIEF REPORTS

- 180 Phase transitions in bipolar systems. *G.B. Litinskii*
182 Space-odd dispersion interaction in chiral mesophases. *P. B. Litinskii*
185 Elementary procedure for constructing a van der Waals cavity shape for the solute molecule in the condensed media. *I.V. Bortnikov, A.V. Luzanov*
188 Ortho hydroxy derivatives of 2,5-dihydroxy-1,3-oxazole and 2,5-dihydroxy-1,3,4-oxadiazole as fluorescent probes for medical and biological research. *E.A. Pozsonov, N.A. Abanov, T.P. Boyko, A.O. Doroshenko*
190 Influence of interpart interactions on solubility of perchlorate of cesium. *V.N. Kolesnikov*
193 Determination of the primary effects of medium by means of the measurement of the Volta potential differences. *V.P. Sazukhina*
195 Copper electrodeposition onto steel and copper alloy from nitrate electrolyte. *A.A. Breda, A.P. Radchenko, V.I. Lavin*
198 Enthalpies of dissolution and solvation of 18-crown-6 ether in water. *A.P. Kozlov, V.O. Kozlov, V.O. Kozlov*
201 Reproduction of vapor of chloraldehyde as a source of natural and labelled gas. *M.A. Dobrynin, V.I. Kozlov, V.P. Titov*
201 The determination of foreign impurities in acetylsalicylic acid (aspirin). *A.G. Verushkin, A.U. Kulikov, E.V. Kozlova*

ХИМИЯ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

УДК 621.382:537.525

ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ ПРОЦЕССОВ, ИНИЦИИРУЕМЫХ ГАЗОВЫМ РАЗРЯДОМ В РАСТВОРАХ

© 1999 А.М.Кутепов*, А.Г.Захаров**, А.И.Максимов***

Исследованы физические свойства тлеющего разряда с жидкостными электролитными электродами и вызываемые им физико-химические эффекты. Показано влияние разрядного воздействия на электропроводность и кислотность растворов. На примере окисления красителя монохлортриазинового синего и иодид-ионов изучены основные закономерности гомогенных окислительных процессов, инициируемых газовым разрядом в растворах. Показана возможность использования плазменной активации для окислительного модифицирования крахмального клейстера и избирательной деструкции лигнина в целлюлозосодержащих материалах.

Неравновесная газоразрядная плазма находит практическое применение для реализации многих физико-химических процессов [1]. Однако очень высокая химическая активность такой плазмы обуславливает малую селективность инициируемых ею химических реакций, что затрудняет ее использование для реализации многих технологических процессов. Представляется важным найти такие условия, при которых высокая химическая активность плазмы сочеталась бы с избирательностью ее действия. Принципиальные возможности решения этой проблемы дает плазменная активация химических процессов в растворах электролитов.

1. Физико-химические свойства системы плазма - раствор

Взаимодействие газового разряда с растворами может быть организовано несколькими существенно различающимися способами [2].

1. Контактирующий с жидкостью разряд между расположенными в газовой фазе электродами.

2. Стационарный или квазистационарный разряд, в котором роль одного или обоих электродов выполняет раствор электролита.

В первом случае ситуация близка к обычной для плазмохимии, когда генерируемые в плазме активные частицы диффундируют к границе раздела фаз и инициируют химические превращения в растворе. Во втором случае ток разряда проходит через электролит, что существенно меняет свойства границы раздела фаз плазма - жидкость. При этом плазма может создаваться в исходном плазмообразующем газе, содержащем пары растворителя или в паровой оболочке, возникающей внутри жидкой фазы вследствие перегретой неустойчивости. Возможные конфигурации системы, различающиеся ролью металлических и электролитных электродов, показаны на рис.1. На этом же рисунке указаны возможные варианты чередования границ раздела фаз между металлом, плазмой и раствором. Признаком, отличающим плазменно-растворную систему от классической электрохимической, является появление одной или двух межфазных границ плазма-раствор. Отметим два фактора, присущие плазменно-растворным системам с такими границами.

1. Рекомбинация инжектированных из плазмы зарядов с противоположно заряженными ионами из раствора или зарядами, поступающими из второй плазменной зоны, ведущая к образованию химически активных частиц или накоплению зарядов в растворе с повышением его проводимости. Соотношение между этими процессами существенно зависит от характеристик сольватации инжектированных из плазмы ионов.

*Академик РАН, директор Института химии растворов РАН

**Доктор химических наук, профессор, заместитель директора Института химии растворов РАН

***Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института химии растворов РАН

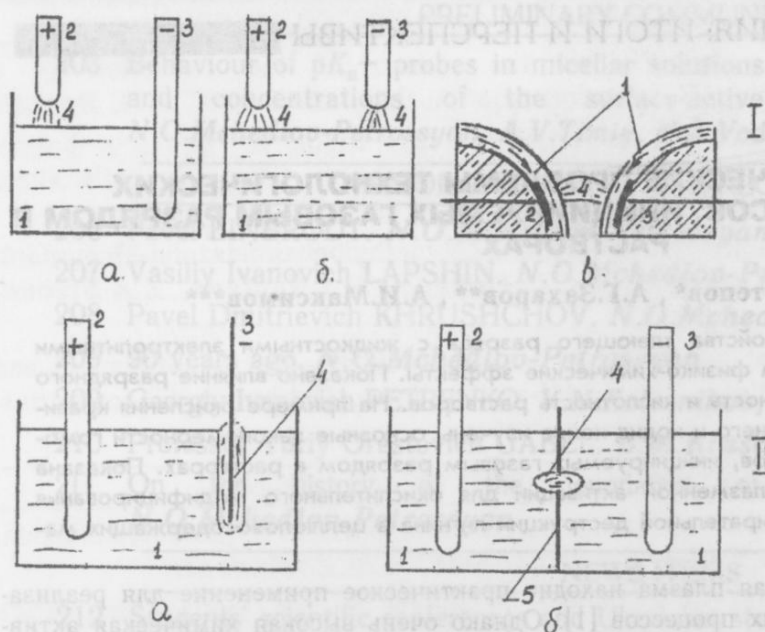


Рис.1. Способы организации системы плазма - раствор.

I Глеющий разряд.

а - один металлический электрод в газовой фазе,

б - оба металлических электрода в газовой фазе,

в - оба металлических электрода в растворе.

II а - контактный тлеющий разряд,

б - диафрагменный разряд

водород. Устойчивым окислителем, генерируемым в такой системе, является пероксид водорода. Следовательно, оба механизма воздействия плазмы на водные растворы ведут к активации химических процессов в них. Кроме того, генерация химически активных частиц происходит и в объеме плазмы.

Исследования стационарного разряда с электролитными электродами показывает наличие свойств этого разряда, роднящих его как с обычными свободно горящими дугами, так и с тлеющим разрядом при пониженном давлении. Проведенные авторами настоящей работы измерения напряжения горения разряда при разных расстояниях между анодом и поверхностью раствора позволили определить распределение потенциала в однородной плазме положительного столба разряда. При длине разрядной зоны меньшей 10 - 15 мм распределение потенциала линейно. При увеличении межэлектродного расстояния наблюдаются отклонения от линейности связанные с неустойчивостью разряда, проявляющейся в перемещениях катодного пятна по поверхности раствора и изгибании дуги. Наклон линейного участка распределения потенциала дает напряженность электрического поля в плазме, экстраполяция его к нулевому межэлектродному расстоянию - катодное падение потенциала. Как видно из данных, приведенных на рис.2, падение напряжения у поверхности электролита несколько превышает нормальное катодное падение потенциала в тлеющем разряде низкого давления с металлическими электродами и много больше соответствующих величин для свободно горящих дуг [3]. Это может свидетельствовать о том, что механизм эмиссии электронов из раствора электролита близок к γ -эмиссии из металлических катодов тлеющего разряда. В то же время напряженности электрического поля в плазме разряда с жидким катодом и в свободно горящих дугах [4] близки.

Свойства неравновесной плазмы определяются величиной приведенной напряженности электрического поля. Определение последней требует знания температуры газа в зоне плазмы. Оценки, сделанные на основе исследований неразрешенной вращательной структуры полос N_2 , показали, что средняя температура газа составляет около 1700 К, что согласуется с данными работы [5]. Это позволило сравнить приведенную напряженность

2. Активационные процессы в поверхностном слое электролита, инициируемые инжектируемыми из плазмы ионами, ускоренными в области межфазного скачка потенциала. По данным авторов настоящей работы величина этого скачка потенциала может превышать 600 - 800 В, причем оценки показывают, что движение ионов в слое объемного заряда происходит почти без соударений. Это значит, что энергия положительных ионов, бомбардирующих поверхность раствора, может достигать значений близких к 1000 эВ. Эффект их действия на электролит имеет черты радиационно-химических процессов. На первичных стадиях процесса образуются сольватированный электрон, радикал гидроксил и атомарный

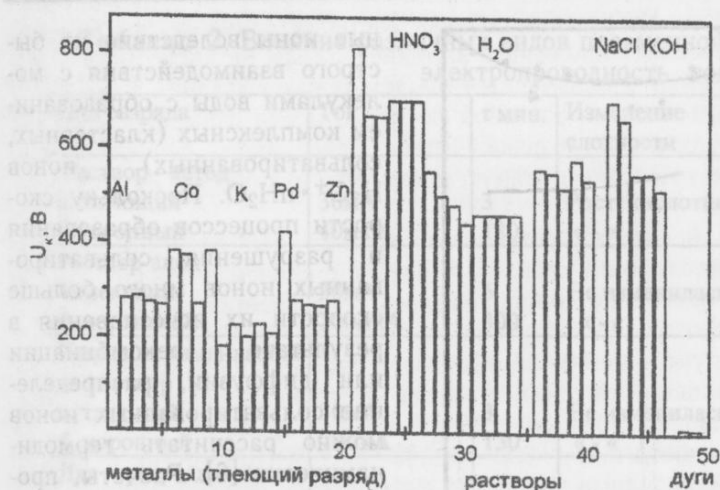


Рис. 2. Катодное падение потенциала в тлеющих разрядах с металлическими и электролитными катодами и в дуговых разрядах

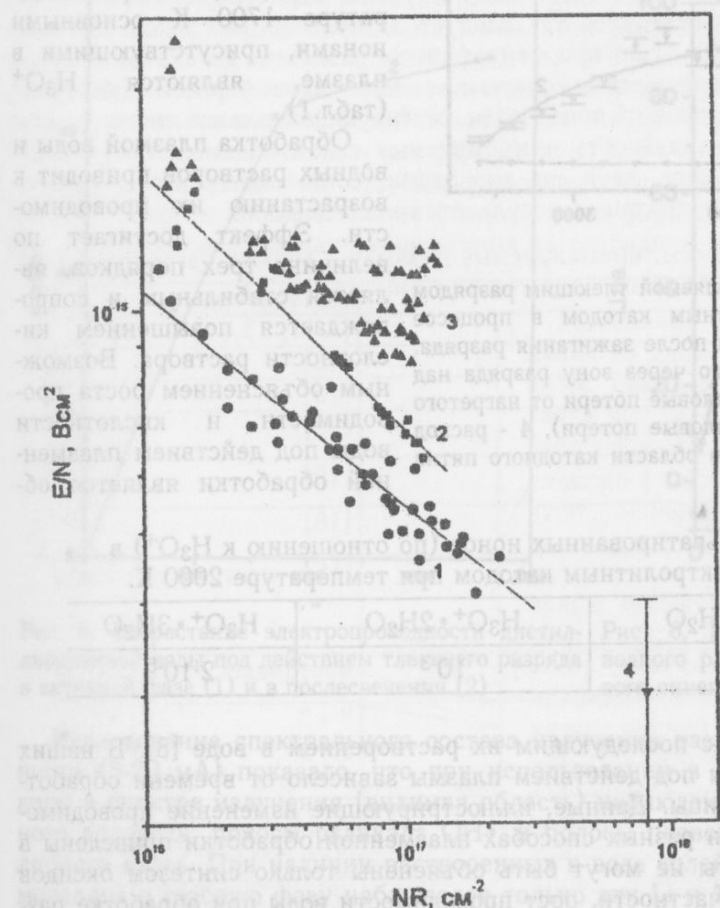


Рис. 3. Приведенная напряженность поля в положительном столбе тлеющего разряда пониженного давления в азоте (1), кислороде (2), и парах воды (3) и в тлеющем разряде атмосферного давления с электролитным катодом (4)

нии плазменного столба, следует ожидать преобладающей ионизации молекул воды. Известно, что в плазме паров воды при низком давлении практически отсутствуют первич-

поля E/N в исследуемом разряде и тлеющих разрядах низкого давления. Соответствующие данные приведены на рис.3 в координатах $E/N - NR$ (N - концентрация нейтральных частиц в зоне плазмы, R - радиус светящейся зоны плазменного столба).

Значительное падение потенциала у поверхности жидкого катода при малых размерах катодного пятна приводит к высокой плотности энерговыделения в нем. Следствием этого является формирование узкой струи пара, существенным образом определяющей свойства плазмы. Оценки показывают, что если все энерговыделение в катодной области расходуется на испарение, а размеры струи соответствуют диаметру катодного пятна, ее скорость может достигать около 1 м/с . Наличие такого неравновесного испарения подтверждается визуальными наблюдениями конвективных потоков в растворе в области катодного пятна. Калориметрические измерения позволили оценить основные механизмы рассеяния энергии, необходимой для поддержания разряда. Полученные результаты (рис.4) показывают, что расход энергии на нагревание раствора, на тепловые потери и нагревание воздуха составляет меньше половины рассеиваемой разрядом мощности. По-видимому, основным механизмом рассеяния энергии является формирование струи пара под действием ионной бомбардировки раствора в области катодного пятна.

Эффекты ионной бомбардировки поверхности раствора зависят не только от энергии, приобретаемой ионами в области катодного падения потенциала, но и от их природы. Принимая во внимание существенную роль струи пара в формировании

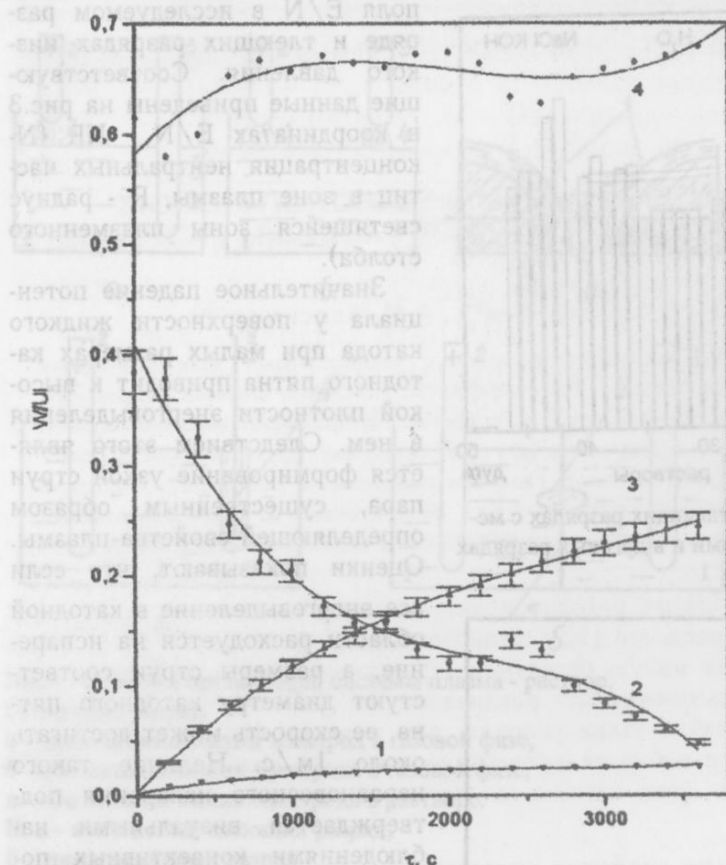


Рис. 4. Распределение энергии, потребляемой тлеющим разрядом атмосферного давления с электролитным катодом в процессе установления стационарного состояния после зажигания разряда. 1 - нагрев потока воздуха, проходящего через зону разряда над раствором, 2 - нагрев раствора, 3 - тепловые потери от нагретого раствора и ячейки («равновесные» тепловые потери), 4 - расход энергии на формирование струи пара в области катодного пятна («неравновесные» тепловые потери)

ные ионы вследствие их быстрого взаимодействия с молекулами воды с образованием комплексных (кластерных, сольватированных) ионов $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Поскольку скорости процессов образования и разрушения сольватированных ионов много больше скорости их исчезновения в результате рекомбинации или диффузии, распределение сольватированных ионов можно рассчитать термодинамически [6]. Расчеты, проведенные с использованием термодинамических характеристик, приведенных в [6] и [7], показали, что при температуре 1700 К основными ионами, присутствующими в плазме, являются H_3O^+ (табл.1).

Обработка плазмой воды и водных растворов приводит к возрастанию их проводимости. Эффект достигает по величине трех порядков, является стабильным и сопровождается повышением кислотности раствора. Возможным объяснением роста проводимости и кислотности воды под действием плазменной обработки является об-

Таблица 1. Содержание сольватированных ионов (по отношению к H_3O^+) в стационарном разряде с электролитным катодом при температуре 2000 К.

H_3O^+	$\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
1	0.3	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-5}$

разование оксидов азота в плазме с последующим их растворением в воде [8]. В наших экспериментах изменение pH среды под действием плазмы зависело от времени обработки раствора и составляло 2-3 единицы. Данные, иллюстрирующие изменение проводимости раствора и его кислотности при разных способах плазменной обработки приведены в табл. 2. Представленные результаты не могут быть объяснены только синтезом оксидов азота. Об этом свидетельствует, в частности, рост проводимости воды при обработке разрядом в кислороде после барботирования кислорода в течение часа. Следует отметить также, что изменение проводимости продолжается после выключения разряда (рис.5).

Таблица 2. Влияние различных видов плазменной обработки на кислотность и электропроводность воды

Вид разряда	Ток	τ мин.	Изменение кислотности	Нач. и конеч. электропроводность, мСименс/м
Раствор - катод				
а. тлеющий	30мА	3	Рост. кислотности	0.1, 11.3
б. коронный	40мкА	180	« - »	0.12, 0.35
Раствор-анод				
а. тлеющий	30мА	6	Не изменилась	0.09, 8
б. коронный	100мкА	300	« - »	0.11, 1
Разряд не замыкается на раствор				
а. тлеющий	30мА	3	Не изменилась	0.1, 0.14
б. коронный	70мкА	130	« - »	0.1, 0.38
Два разряда, замкнуты на раствор				
а. тлеющий	30мА	3	Рост. кислотности	0.26, 8.6
б. коронный	70мкА	120	Не изменилась	0.26, 1.71

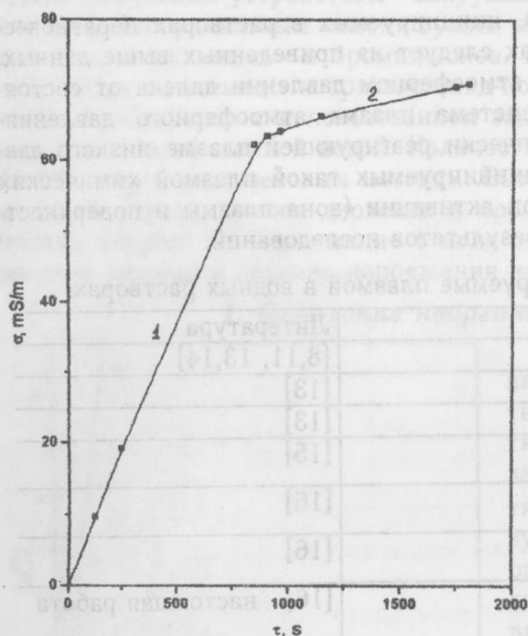


Рис. 5. Возрастание электропроводности дистиллированной воды под действием тлеющего разряда в активной фазе (1) и в послесвечении (2)

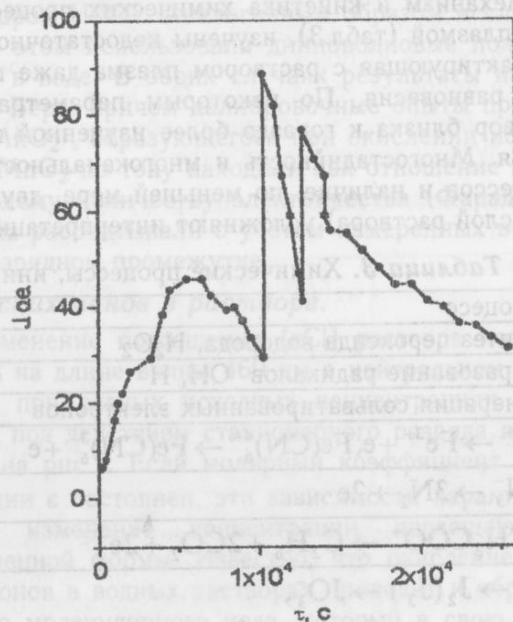


Рис. 6. Изменение оптического пропускания водного раствора красителя монохлортриазинового синего под действием тлеющего разряда

Исследование спектрального состава излучения разряда постоянного тока малой мощности (5-20 мА) показало, что при использовании в качестве катода дистиллированной воды в спектре излучения (видимая область) наблюдаются линии серии Бальмера атомарного водорода, полосы радикала $OH\cdot$ и полосы первой положительной системы молекулярного азота. При наличии растворенных в воде солей щелочных металлов перенос этих металлов в газовую фазу наблюдался только для Li и Na лишь при расположении в газовой фазе анода. При этом существует пороговое значение тока разряда, ниже которого перенос отсутствует. Вероятно, процесс переноса связан с описанным выше возникновением струи пара в катодной области. Естественно допустить, что такая струя переносит в газовую фазу прежде всего ионы, наиболее прочно связанные с водой в результате сольватации, а именно - ионы легких щелочных металлов.

Исследование влияния плазменной обработки на физико-химические свойства растворов и окислительные процессы в них показало наличие неустойчивостей, процессов самоорга-

низации и синергетических эффектов. Небольшая добавка раствора универсального индикатора к дистиллированной воде позволяет наблюдать влияние плазмы на кислотность раствора. Для случая вертикальной ячейки с плазменным анодом образовывались зоны чередующейся кислотности. Такое разделение зон раствора по кислотности формируется в течение нескольких минут после включения разряда. Время устойчивого существования слоистой структуры также составляет несколько минут, после чего начинается ее диффузионное размытие.

Неустойчивости наблюдали при некоторых режимах окисления монохлортриазинового красителя в водном растворе. При проведении процесса в ячейке с анодом в газовой фазе и алюминиевым катодом в растворе, окисление сопровождалось образованием положительно заряженной коллоидной фазы в качестве промежуточного продукта. Накопление коллоидной фазы, естественно, приводило к уменьшению прозрачности раствора из-за интенсивного релеевского рассеяния света. Достижение высоких степеней деструкции красителя приводило к периодичности процесса. Наблюдалось скачкообразное (за время не более 0.1 с) возрастание прозрачности раствора, достигавшее 200 - 300% (рис.6). При других режимах образование заметного количества коллоидных частиц не наблюдалось и пропускание света раствором монотонно возрастало на протяжении всего времени плазменной обработки.

2. Химические процессы, инициируемые газовым разрядом в растворах.

Механизм и кинетика химических процессов, инициируемых в растворах неравновесной плазмой (табл.3), изучены недостаточно. Как следует из приведенных выше данных, контактирующая с раствором плазма даже при атмосферном давлении далека от состояния равновесия. По некоторым параметрам система плазма атмосферного давления-раствор близка к гораздо более изученной химически реагирующей плазме низкого давления. Многостадийность и многоканальность инициируемых такой плазмой химических процессов и наличие, по меньшей мере, двух зон активации (зона плазмы и поверхностный слой раствора) усложняют интерпретацию результатов исследований.

Таблица 3. Химические процессы, инициируемые плазмой в водных растворах.

Процесс	Литература
Синтез пероксида водорода, H_2O_2	[8,11, 13,14]
Образование радикалов OH , H	[13]
Генерация сольватированных электронов	[13]
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e, Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e$	[15]
$2N_3^- \rightarrow 3N_2 + 2e$	[16]
$2CH_3COO^- \rightarrow C_2H_6 + 2CO_2 + 2e$	[16]
$I^- \rightarrow I_2(I_3^-) \rightarrow IO_3^-$,	[16], настоящая работа
$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e, 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$	
$S^{2-} \rightarrow S \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	настоящая работа
$Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$	" - "
$Cr^{2+} \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow CrO_4^{2-}$	" - "
Синтез оксамида из формамида	[12]
Окисление ароматических соединений	[13], настоящая работа
Окислительная деструкция красителей	настоящая работа
Модифицирование целлюлозы	[17]
Окисление хромоформных примесей в целлюлозо-содержащих материалах	настоящая работа

В настоящей работе для инициирования химических процессов в растворах использовался стационарный газовый разряд атмосферного давления между электродом-острием в газовой фазе и поверхностью водного раствора электролита. Экспериментальная установка и газоразрядная ячейка были подобны представленным на рис.1. Химическое действие

разряда в сильной степени зависит от полярности электрода, расположенного в газовой фазе. Основные данные получены при положительной полярности электрода. Ток разряда изменяли в пределах 2-10 мА при напряжении на электродах 1-10 кВ. Расстояние между электродом и поверхностью раствора вариировали в пределах $(2 - 7) \cdot 10^{-3}$ м. Разряд зажигали в воздухе 1 атм, причем эксперименты проводили как в замкнутой системе, так и при наличии потока газа над поверхностью раствора. Объем раствора в ячейках составлял от 100 до 400 мл. В разных экспериментах использовали электроды в виде проволоки или стержней диаметром $(1 - 1.5) \cdot 10^{-3}$ м из Fe, Cu, Al, Nb. В указанном диапазоне условий проведения экспериментов нам не удалось надежно установить влияния материала электродов на ход процесса.

В качестве основных объектов исследования использовали водный раствор красителя монохлортриазинового синего, а также водные растворы иодидов, бромидов, сульфидов и солей Mn (II) и Cr (II). Контроль за процессом окисления красителя осуществляли, отбирая пробы раствора и измеряя их спектры поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой области, а также путем непрерывного измерения поглощения раствором излучения с длиной волны 600 нм (максимум спектра поглощения исходного раствора). В качестве источника излучения при этих измерениях использовали лампу накаливания. Диспергирующим устройством служил зеркальный монохроматор с дифракционной решеткой, а регистрирующим устройством - вакуумный фотоэлемент Ф-25 с усилителем постоянного тока и двухкоординатным самопишущим прибором Н-307. Аналогичным образом исследовали окисление иодид- и бромид-ионов. При этом использовали длинноволновые полосы поглощения галогенид- и тригалогенид-ионов в воде. В обоих случаях результаты измерений обрабатывали с использованием закона Бера, причем калибровочные опыты проводили с дистиллированной водой. Количество MnO_2 , образующегося при окислении ионов Mn (II), определяли весовым методом. Выход MnO_2 по току находили как отношение числа молей образующегося диоксида к прошедшему количеству электричества (Фарадей). Затраты энергии на образование 1 моля оксида рассчитывали с учетом измеренных величин тока разряда и падения напряжения на разрядном промежутке.

1. Окисление неорганических ионов в растворе.

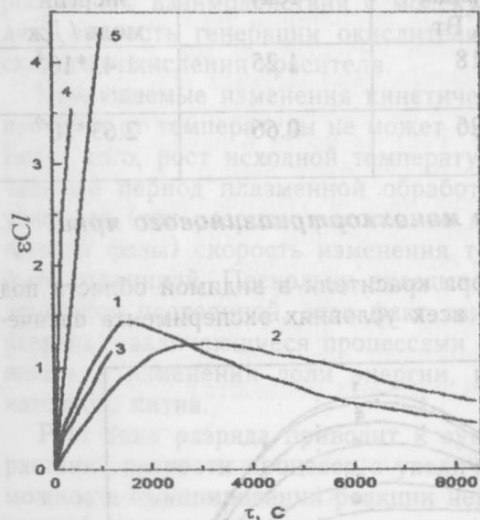


Рис. 7. Изменение оптической плотности водного раствора иодида калия под действием тлеющего разряда при разных начальных концентрациях (%).

1 — 0.01, 2 — 0.03, 3 — 0.05, 4 — 0.12, 5 — 0.25

волны 460 нм примерно в 20 раз меньше максимального. Учитывая, что константа равновесия реакции образования трииодид-ионов равна $710 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ [9], отношение вкладов ионной и молекулярной форм в поглощение света на длине волны 460 нм будет равно $1.3 \cdot 10^3$ С, где С — концентрация иодид-ионов. Исходную концентрацию иодида калия изменяли в ин-

Изменение поглощения (ϵCl) раствора иодида калия на длине волны 460 нм в нейтральном растворе при разных исходных концентрациях раствора под действием стационарного разряда показано на рис. 7. Если молярный коэффициент экстинкции ϵ постоянен, эти зависимости характеризуют изменение концентрации поглощающей окисленной формы. Известно, что окисление иодид-ионов в водных растворах приводит к образованию молекулярного иода, который в свою очередь быстро превращается в трииодид-ион. Скорость этой реакции очень велика [9], так что в процессе окисления иодид-ионов соотношение между ионной и молекулярной окисленными формами является равновесным. Максимум поглощения молекулярного иода в водном растворе соответствует длине волны 460 нм [9]. Это отвечает длинноволновому плечу поглощения трииодид-иона. Максимальные значения коэффициентов поглощения ионной и молекулярной форм составляют соответственно 26400 и $728 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [9]. Коэффициент поглощения ионной формы на длине волны 460 нм примерно в 20 раз меньше максимального. Учитывая, что константа равновесия реакции образования трииодид-ионов равна $710 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ [9], отношение вкладов ионной и молекулярной форм в поглощение света на длине волны 460 нм будет равно $1.3 \cdot 10^3$ С, где С — концентрация иодид-ионов. Исходную концентрацию иодида калия изменяли в ин-

тервале $0.015 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Это значит, что в начальный период процесса окисления указанное выше отношение составляло от 20 до 1.5 и только при концентрации иодид-ионов $\geq 10^{-2}$ моль/л данные, представленные на рис.7, показывают накопление трииодид-ионов. Проведение экспериментов при малых начальных концентрациях иодид-ионов показывает, что оптическая плотность раствора в области поглощения иода и полииодидов при больших временах обработки падает, т.е. образование полииодид-ионов является только первой стадией окисления. Качественный химический анализ раствора свидетельствует об образовании иодатов. Суммарный процесс включает не только стадии окисления, но и генерацию окислителя под действием плазмы (предположительно основным окислителем является пероксид водорода). Предполагая, что накопление окислителя не лимитируется исследуемым процессом, можно по начальному участку кинетической кривой оценить произведение константы скорости первой стадии окисления на концентрацию окислителя, а по участку спада оптической плотности раствора сделать соответствующую оценку для второй стадии. Такие оценки привели к значениям $\sim 6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Скорости окисления бромид ионов, инициируемые плазмой с указанными выше параметрами по данным измерений примерно на порядок ниже соответствующих значений для иодид-ионов.

Аналогичным образом инициируемое плазмой окисление сульфид-ионов идет через образование элементарной серы и полисульфид-ионов с последующим протеканием процесса до образования сульфитов и сульфатов.

Подобные результаты получены и в случаях окисления ионов Cr^{2+} , Mn^{2+} . Характеристики процесса образования MnO_2 из водного раствора Mn^{2+} (концентрация 0.11 моль/л, объем раствора 50 мл, время обработки 10 мин) под действием стационарной и скользящей дуги приведены в таблице 4.

Таблица 4. Выходы по току и по энергии при окислении $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$ в активируемом плазмой водном растворе.

	$J_{\text{разр.}}, \text{ мА}$	$U_{\text{разр.}}, \text{ кВ}$	Мощность разряда, W, Вт	Выход по току	Выход по энергии моль / Дж
Стационар. разряд	2	0.9	18	1.25	$1.43 \cdot 10^{-8}$
Скользящий разряд	20	2.6	26	0.66	$2.63 \cdot 10^{-9}$

2. Окисление водного раствора красителя монохлортриазинового ярко голубого

Характер изменения спектров поглощения раствора красителя в видимой области под действием газового разряда показан на рис. 8. При всех условиях эксперимента оптиче-

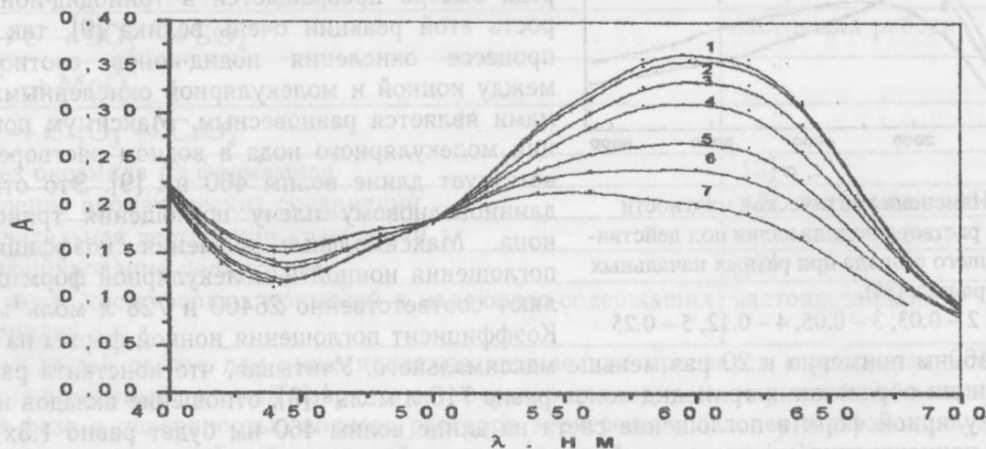


Рис. 8. Изменение спектра поглощения водного раствора красителя монохлортриазинового синего под действием тлеющего разряда. Цифры у кривых указывают время обработки

ская плотность раствора в видимой области постепенно уменьшается, происходит его обесцвечивание. Однако ход процесса в начальный период при разных токах и видах разряда может быть различным. Так, при временах обработки не превышающих 2-3 минуты может наблюдаться почти одинаковое уменьшение поглощения во всей видимой области спектра, но возможен ход процесса, показанный на рис.8, когда уменьшение поглощения в области максимума ($\cong 600$ нм) сопровождается одновременным его ростом в области минимума ($\cong 450$ нм). При больших временах плазменной обработки наблюдается прохождение через максимум поглощения вблизи 450 нм и его рост в ближней ультрафиолетовой области. Отметим, что изменения спектра поглощения раствора красителя могут наблюдаться до нескольких часов после прекращения действия плазмы ("пост-эффект").

На основе результатов измерения интенсивности проходящего через раствор излучения и их обработки с использованием закона Бера были получены кинетические кривые изменения концентрации красителя. При этом предполагали, что в длинноволновой области спектра продукты окислительной деструкции красителя не поглощают.

Экспериментальные кинетические кривые были интерпретированы в рамках простой модели, предполагающей образование окислителя под действием плазмы и его одностадийное взаимодействие с красителем в реакции первого порядка по концентрации окислителя. Скорость образования окислителя ω_0 зависит от свойств плазмы и в рамках данной модели постоянна. Накопление окислителя после включения разряда определяется величиной ω_0 и временем жизни окислителя (τ_0). Эффективная константа скорости окисления равна k . Для временной зависимости относительной концентрации молекул красителя (C/C_0) модель дает выражение

$$\ln \frac{C}{C_0} = - \left[\frac{k\omega_0\tau_0}{2} \right] t - (k\omega_0\tau^2) \left[e^{-t/\tau_0} - 1 \right].$$

Оценки, сделанные на основе экспериментальных кинетических кривых, показывают, что время установления стационарной концентрации и характерное время экспоненциального участка кинетической кривой близки между собой и составляют около 1000 с. Следовательно, в условиях экспериментов время жизни окислителя определяется в основном скоростью его взаимодействия с молекулами красителя. Это позволяет независимо определить скорость генерации окислителя под действием плазмы и эффективную константу скорости окисления красителя.

Наблюдаемые изменения кинетических кривых показывают, что зависимость скорости процесса от температуры не может быть описана простым аррениусовским соотношением. Более того, рост исходной температуры раствора приводит к замедлению процесса в начальный период плазменной обработки. Отметим также, что при одинаковых внешних условиях (ток разряда, расстояние между анодом и поверхностью раствора, параметры газовой фазы) скорость изменения температуры раствора под действием разряда может быть различной. Поскольку вкладываемая в разряд мощность при этом практически сохраняется постоянной, этот факт свидетельствует о том, что возможны разные режимы разряда, различающиеся процессами диссипации энергии. Повидимому, различия следует искать в изменении доли энергии, расходуемой на образование струи пара в области катодного пятна.

Рост тока разряда приводит к существенному ускорению деструкции красителя. Возрастание скорости процесса с увеличением длины плазменного столба указывает на возможность инициирования реакции нейтральными активными частицами, генерируемыми в газовой фазе.

Действие разряда на водные растворы сопровождается образованием в растворе пероксида водорода. В то же время в активной зоне коронного разряда образуется озон. Известно, что механизмы окисления органических соединений пероксидом водорода и озоном различны, а их совместное действие не аддитивно. В работе исследовалось влияние предварительной обработки раствора красителя коронным разрядом на скорость его окисления под действием стационарного тлеющего разряда. При временах обработки не более 30 мин обесцвечивание раствора прямым действием коронного разряда (ток коронного

разряда 50 - 100 мкА) едва заметно. В то же время кинетика последующего его окисления тлеющим разрядом резко изменяется.

Как было отмечено выше активирующее действие разряда с жидкостными электродами может включать в себя два механизма: связанный с эффектами ионной бомбардировки поверхности электролита, а также - с генерацией активных частиц в зоне плазмы. Отсюда следует возможность достижения выхода по току, превышающего единицу. Такой вывод подтверждается данными, приведенными в табл. 4 для случая образования MnO_2 . В то же время аналогичные оценки сделанные для процесса окисления красителя дали для выходов по току существенно меньшие значения.

3. Плазменное активирование технологических процессов в растворах

3.1. Плазменное модифицирование крахмального клейстера

Модифицирование крахмалов под действием различных окислительных агентов является одним из практических методов получения крахмала и крахмалопродуктов с требуемыми свойствами. Одним из распространенных методов модифицирования крахмала является обработка гипохлоритом натрия или кальция, используются также пероксид водорода, щелочной перманганат, натрий *p*-толуолсульфохламин (хлорамин-Т) и некоторые другие реагенты. Многочисленность задач модифицирования крахмала, значительное время, требуемое при использовании традиционных методов и наличие экологических проблем использования таких реактивов, как гипохлориты, заставляют искать альтернативные методы модифицирования крахмала. В настоящей работе сделана первая попытка

проверить влияние на свойства крахмального клейстера обработки его плазмой тлеющего разряда, зажигаемого между поверхностью жидкой фазы и размещенным над ней металлическим анодом. В качестве критерия степени модифицирования клейстера рассматривалась его вязкость.

Зависимость относительной вязкости крахмального клейстера от времени плазменной обработки при постоянном токе разряда показана на рис.9. Качественно ход этой зависимости близок к наблюдаемым при традиционных методах модифицирования крахмального клейстера. Рост вязкости в начальный период обработки может быть вызван димеризацией молекул крахмала и увеличением концентрации кислородсодержащих групп. Падение вязкости при больших временах обработки свидетельствует о преобладании процессов деструкции. Отметим, что время достижения максимальной вязкости невелико даже при весьма умеренных удельных мощностях разряда.

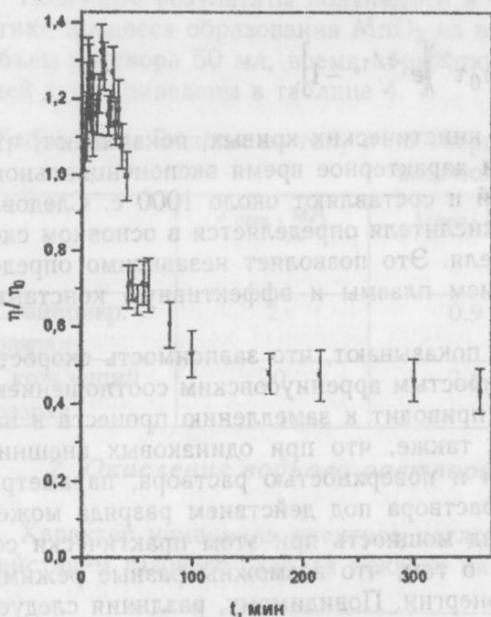


Рис. 9. Зависимость вязкости крахмального клейстера от времени плазменной обработки

3.2. Плазменная обработка целлюлозосодержащих материалов в водных растворах. Облагораживание текстильных материалов

Существующие процессы обработки целлюлозосодержащих материалов, такие как делигнификация древесины или облагораживания текстильных материалов используют технологические растворы, содержащие те или иные окислительные агенты. При этом состав раствора включает компоненты, обеспечивающие максимальную эффективность процесса. Обеспечивается требуемое значение pH, добавляются катализаторы и вещества, активирующие окислитель. Воздействие плазмы на раствор генерирует активные радикалы $OH^\bullet$, в качестве вторичного продукта появляется стабильный пероксид водорода. В связи с этим возникает вопрос о возможности применения разрядного воздействия на раствор для

обработки целлюлозосодержащих материалов без использования отдельных окислителей или для ускорения существующих процессов. Мы провели предварительные исследования таких процессов на примере волокнистых материалов и древесины. В качестве объектов исследований использовались льняные ткани и ровница, а также древесина в виде опилок. Процесс проводился в водном растворе NaOH при непрерывном перемешивании, без потока газа или с барботированием кислорода через раствор.

Опыты показали, что плазменно-растворная обработка позволяет увеличить капиллярность ткани, причем эффект в сильной степени зависит от pH раствора и может не коррелировать с разрушением лигнина. Этот же эффект проявляется в уменьшении времени растекания капли воды, помещаемой на поверхность ткани. Образцы ткани прямоугольной формы обрабатывались в плоской мелкой ячейке. Глубина погружения образца составляла 3 - 4 мм. Расположенный в газовой фазе анод, размещался на расстоянии 2 - 3 мм от поверхности раствора в центре ячейки. Эффект обработки контролировался по величине времени растекания капли воды по поверхности ткани. Измерения показали наличие корреляции между временем растекания капли и расстоянием от точки измерений до места расположения катодного пятна, до центра активации. Причиной этого может быть участие в процессе не только пероксида водорода, но и короткоживущих первичных радикалов OH.

Для проверки избирательности действия активируемого раствора на целлюлозосодержащие материалы был отдельно проконтролирован переход в раствор продуктов обработки делигнифицированной целлюлозы и выделенного из древесины лигнина. Контроль эффекта производился по спектрам поглощения раствора после обработки соответствующих образцов. Из этих данных следует, что водный раствор, активируемый плазмой и не содержащий специально вводимых реагентов, действует на целлюлозо-содержащие материалы, причем это действие обладает избирательностью. Наличие такой избирательности позволяет говорить о возможности отбеливания тканей указанным методом. Чтобы проверить наличие такого эффекта, мы проводили обработку образцов льняных тканей в активируемом плазмой растворе без специально добавляемого окислителя с контролем спектров поглощения раствора и спектров рассеяния ткани. Полученные результаты проиллюстрированы на рис.10,11. Интегралы под кривыми спектров рассеяния дают величину, пропорциональную полному световому потоку, рассеянному образцом. Эту величину можно рассматривать как аналог белизны. Зависимость этой величины от времени обработки образцов тлеющим и контактным разрядом показывает существенное влияние на ход процесса продуктов, накапливаемых в растворе. Чтобы проверить это предположение, мы произвели обработку образца ткани в растворе, активируемом тлеющим разрядом, но раствор меняли на свежий через два часа обработки. Анализировались спектры рассеяния ткани и спектры поглощения "отработанных" растворов. Результаты исследований обрабатываемой ткани показали, что при обновлении раствора эффекты заметно больше, хотя в начальный период обработки может наблюдаться даже понижение отражающей способности ткани. Исследования спектров поглощения "отработанных" технологических растворов (рис.12) позволили

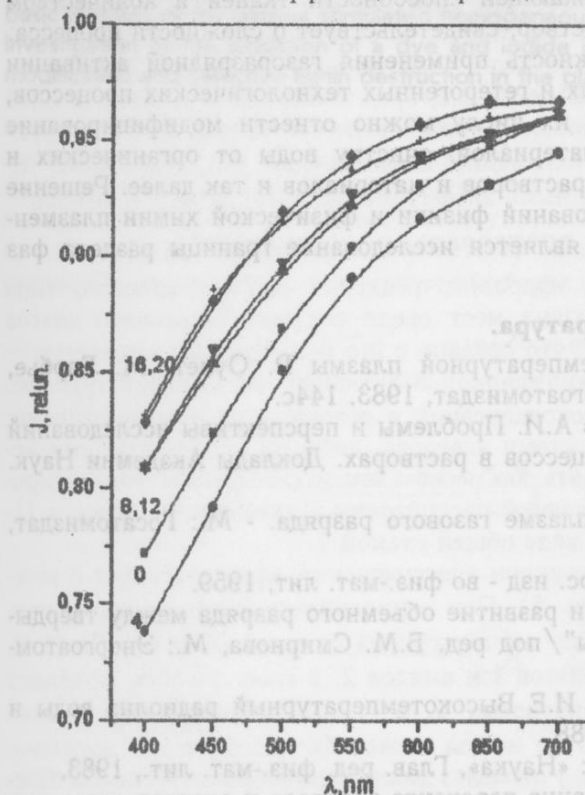


Рис. 10. Спектры рассеяния льняной ткани. Цифры у кривых указывают время плазменной обработки (час). Ток разряда 30 мА

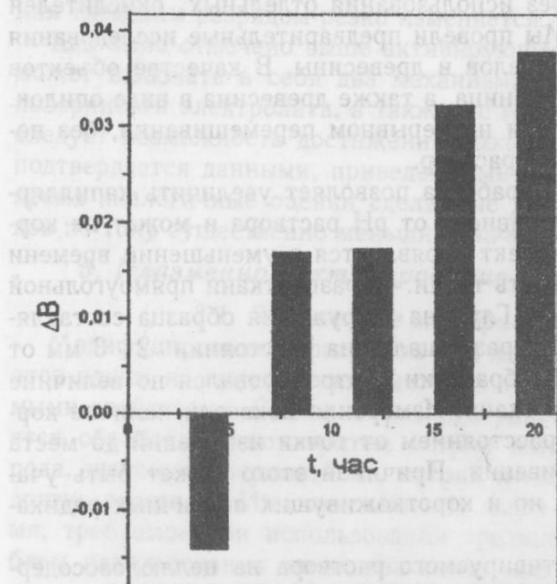


Рис. 11. Зависимость изменения эффективной белизны льняной ткани от времени плазменно-растворной обработки при периодическом обновлении раствора

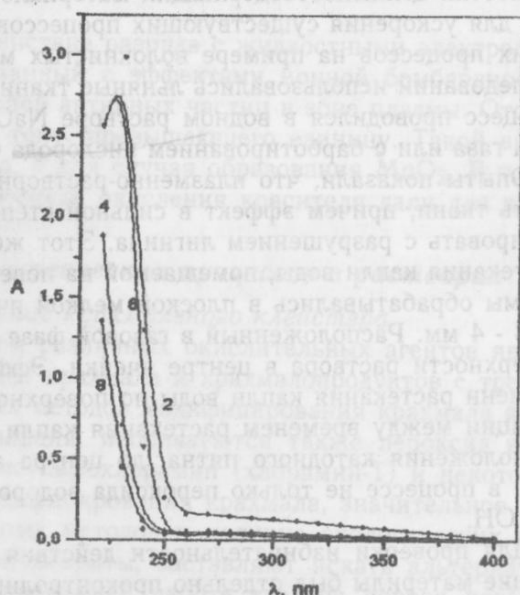


Рис. 12. Спектры поглощения щелочного раствора после плазменно - растворной обработки льняной ткани при периодическом обновлении раствора. Цифры у кривых указывают суммарное время обработки ткани в часах

оценить эффективность накопления продуктов обработки тканей. Наблюдающаяся неоднозначная связь между изменениями отражающей способности тканей и количеством продуктов их обработки, переходящими в раствор, свидетельствует о сложности процесса.

Из приведенных данных следует возможность применения газоразрядной активации растворов для реализации многих гомогенных и гетерогенных технологических процессов, требующих окислительного воздействия. К их числу можно отнести модифицирование природных и синтетических полимерных материалов, очистку воды от органических и неорганических загрязнений, стерилизацию растворов и материалов и так далее. Решение этих задач требует систематических исследований физики и физической химии плазменно-растворных систем, причем важнейшим является исследование границы раздела фаз плазма - раствор.

Литература.

1. Технологические применения низкотемпературной плазмы Р. Оулет, М. Барбье, П. Черемисинов и др. Пер. с англ. - М.: Энергоатомиздат, 1983. 144с.
2. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах. Доклады Академии Наук. 1997. Т. 357. №6. С. 782-786.
3. Браун С., Элементарные процессы в плазме газового разряда. - М.: Госатомиздат, 1961.
4. Энгель А. Ионизованные газы. - М.: Гос. изд - во физ.-мат. лит, 1959.
5. Гайсин Ф.М., Сон Е.Е. Возникновение и развитие объемного разряда между твердыми и жидкими электродами, "Химия плазмы"/под ред. Б.М. Смирнова, М.: Энергоатомиздат, 1990. Вып.16.
6. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. Высокотемпературный радиоллиз воды и водных растворов. - М.: Энергоатомиздат, 1988.
7. Смирнов Б.М. Комплексные ионы. - М.: «Наука», Глав. ред. физ.-мат. лит., 1983.
8. Маргулис А.А., Гаврилов В.А. Образование пероксида водорода и оксидов азота при электрическом разряде и ультразвуковой кавитации в дистиллированной воде. Журн. физ. химии, 1992. Т.66. № 3. С. 771.

9. Ксензенко В.И., Стасиевич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений, М.: 1979.
10. Максимов А.И. Теория технологических процессов производства электронных приборов, Иваново, Ивановский химико-технологический институт, 1984.
11. Hickling A., Ingram M.D. Glow-discharge electrolysis (review). Journ. Electroanalytical Chemistry. 1964. V.8. P.65-81.
12. Пархоменко В.Д., Пивоваров Л.А., Кравченко Л.В. Синтез оксамида из водного раствора формамида в тлеющем разряде. Химия высоких энергий. 1990. Т.25. N5. С. 466.
13. Joshi A.A., Locke B.R., Arge P., Finney W.C., Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution, Journal of hazardous materials. 1995. V.41. P. 3-30
14. Davies R.A., Hickling A. Glow-discharge electrolysis. Part 1. The anode formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes. J.Chem. Soc. 1952. P. 3595.
15. Hickling A., Linacre J.K., Glow discharge electrolysis. Part 2. The anodic oxidation of ferrous sulphate. J.Chem. Soc. 1954. N2. P. 711.
16. Dinaro A.R., Hickling A. Glow discharge electrolysis in aqueous solutions. Electrochem.Soc.1958. V.105. N5. P. 265-270.
17. Иванова Л.А., Киселев О.И., Ладвищенко Ю.М., Погорелый П.А., Тарасенко Л.В. Способ модификации целлюлозы, Авторское свидетельство, SU 1541216 A1, 07.02.90.

Поступила в редакцию 10 мая 1999 г

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). A.M.Kutepov, A.G.Zakharov, A.I.Maksimov. Physico-chemical problems of technological applications of processes initiated by glow discharge in solutions.

The physical properties of the glow discharge with liquid electrolyte cathode were investigated. The influence of the discharge action on the conductivity and acidity of aqueous solutions was shown. The basic features of the plasma stimulated homogeneous oxidative processes were found by means of the investigation of the oxidation of a dye and iodide ions in aqueous solutions. The possibility of starch modification and selective lignin destruction in the plasma-solution systems was shown.

УДК 547.779

ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ α -АМИНОАЗОЛОВ С КАРБОНИЛЬНЫМИ 1,3-БИЭЛЕКТРОФИЛАМИ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ОКСО-(ГИДРОКСИ)ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛОАЗИНОВ

© 1999 В.В. Липсон*

В обзоре рассмотрены разнообразные синтетические подходы к формированию азолопиридиновых, пиримидиновых и триазиновых систем, содержащих оксо-(гидрокси)группы в азиновом кольце, основанные на реакциях карбонильных 1,3-биэлектрофилов с α -аминоазолами.

Реакции циклоконденсации с участием амидинового фрагмента аминоазолов и соединений, содержащих две электрофильные группы в 1,2-, 1,3- и 1,4-положении, получили широкое распространение в синтезе разнообразных азотсодержащих гетероциклических систем.

Целью настоящего обзора является рассмотрение методов получения оксо-(гидрокси)производных конденсированных моно- и диазинов на основе реакций α -аминоазолов с карбонильными 1,3-биэлектрофилами. Следует отметить, что сведения по данной проблеме достаточно широко представлены в литературе по химии азотистых гетероциклов. Так, в двух обзорах [1,2] проанализированы публикации, вышедшие до 1980 г. Результаты более поздних исследований обобщены в аналогичных работах 90-х годов [3,4].

Анализ литературных источников позволяет заключить, что основным при рассмотрении реакций гетариламинов с биэлектрофильными агентами является вопрос о региоориентации циклоконденсации, возникающий как при несимметричности электрофильной компоненты, так и при наличии в молекуле аминоазола неэквивалентных эндоциклических реакционных центров. Четкая дифференциация свойств электрофильных групп приводит к реализации только одного из возможных путей реакции. В целом же, предпочтительность той или иной направленности процесса определяется и условиями его проведения, и природой реагирующих веществ. Ниже приведен анализ публикаций, посвященных взаимодействию α -аминоазолов с β -биэлектрофильными производными альдегидов, кетонов, кислот и эфиров.

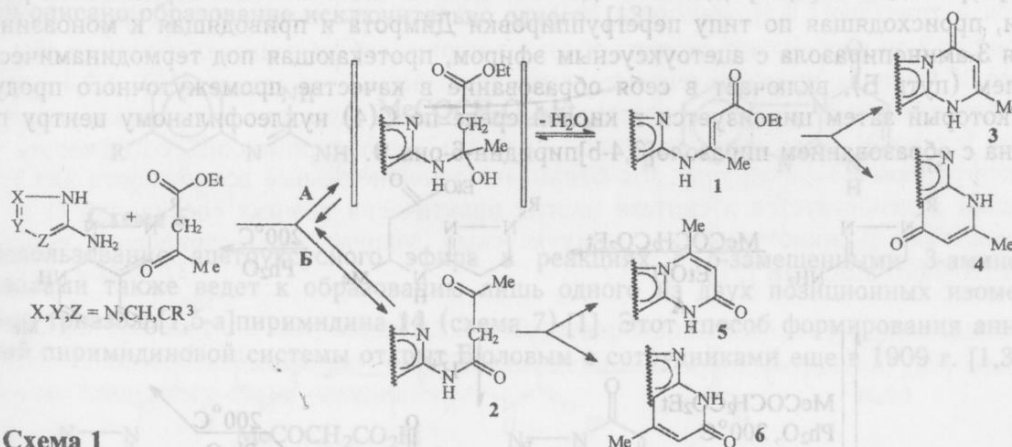
1. Реакции аминоазолов с производными кетокислот

β -Кетокислоты (обычно в виде этиловых эфиров) в реакциях рассматриваемого типа изучены достаточно подробно. Одно из ведущих мест среди соединений данного класса принадлежит ацетоуксусному эфиру [1,3,4], что связано с его полифункциональностью – способностью реагировать по кетонной, сложноэфирной и активной метиленовой группам. Кроме того, различная направленность циклоконденсаций в реакциях с α -аминоазолами, обусловленная возможностью атаки либо по атому углерода, либо по эндогетероатому исходного гетариламина, позволяет синтезировать как моно-, так и диазиновые конденсированные системы. Варианты такого типа циклизаций рассмотрены в упомянутых обзорах [1-4] и могут быть представлены в формальном виде общей схемой 1.

В условиях кинетически контролируемой реакции ацетоуксусный эфир реагирует с гетариламинами с образованием енаминов **1** (путь А). При термодинамическом контроле процесса, как правило, образуются гетариламиды ацетоуксусной кислоты **2** (путь Б) [2,4]. Внутримолекулярная циклизация аминокротонатов **1** и амидов **2**, в свою очередь, приводит к образованию пиримидиновых **3**, **5** и пиридоновых **4**, **6** систем. Однако образование промежуточных енамина **1** и амида **2** далеко не всегда может быть достоверно доказано. При рассмотрении подобных реакций следует учитывать также возможность взаимного перехода между соединениями **1** и **2** через интермедиат за счет представленных на схеме равновесий [2]. Процессы такого типа не всегда протекают однозначно, что вносит опреде-

* Украинский НИИ фармакотерапии эндокринных заболеваний, г.Харьков

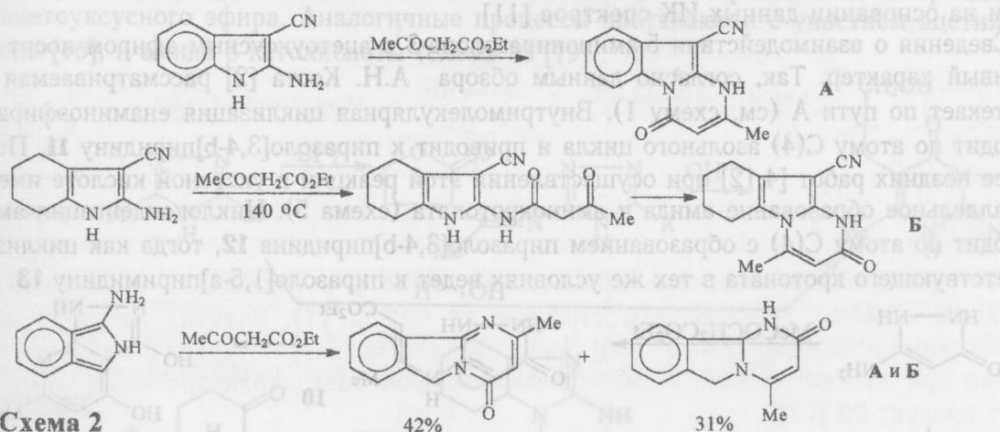
ленные трудности в оценку экспериментальных результатов, многие из которых весьма противоречивы [2,4].



В условиях кинетически контролируемой реакции ацетоуксусный эфир реагирует с гетарилами с образованием енаминов **1** (путь А). При термодинамическом контроле процесса, как правило, образуются гетариламида ацетоуксусной кислоты **2** (путь Б) [2,4]. Внутримолекулярная циклизация аминокротонатов **1** и амидов **2**, в свою очередь, приводит к образованию пиримидиновых **3**, **5** и пиридиновых **4**, **6** систем. Однако образование промежуточных енамина **1** и амида **2** далеко не всегда может быть достоверно доказано. При рассмотрении подобных реакций следует учитывать также возможность взаимного перехода между соединениями **1** и **2** через интермедиат за счет представленных на схеме равновесий [2]. Процессы такого типа не всегда протекают однозначно, что вносит определенные трудности в оценку экспериментальных результатов, многие из которых весьма противоречивы [2,4].

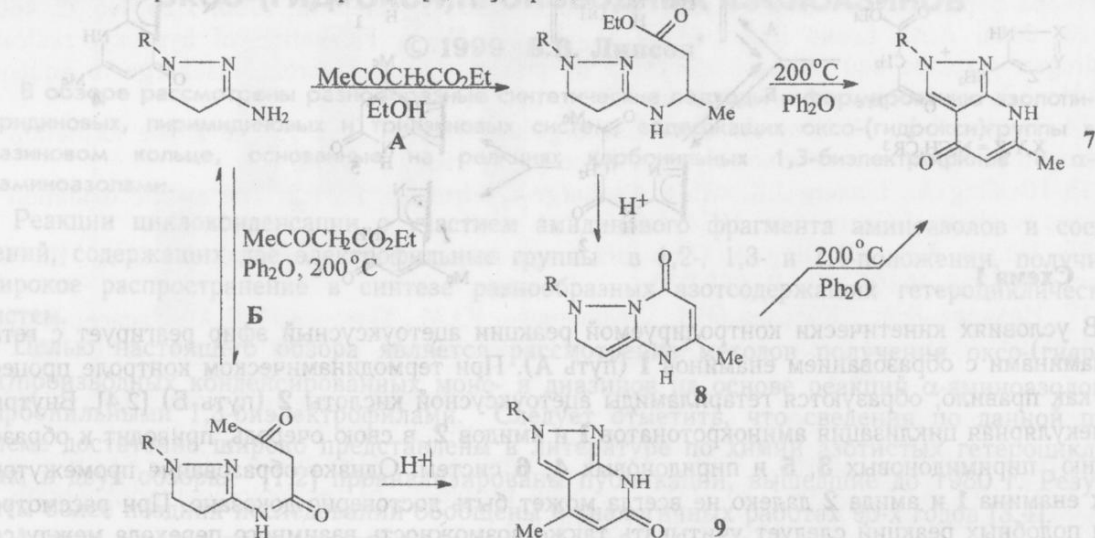
Обратимся к анализу имеющихся на сегодняшний день данных по этому вопросу.

Сведения о взаимодействии 2-аминопиррола и 2-аминоиндола с эфирами β -кетокислот в литературе отсутствуют. Реакции ацетоуксусного эфира с 3-замещенным 2-аминоиндолом и его 4,5,6,7-тетрагидропроизводным, а также 2-аминоизоиндолом (схема 2) протекают с образованием исключительно аннелированных пиримидиновых систем, независимо от того, есть ли среди промежуточных продуктов аминокротонаты или амиды, так как возможность циклизации с участием эндогетероатома гетариламина является единственной для любого из этих промежуточных веществ [6-8].

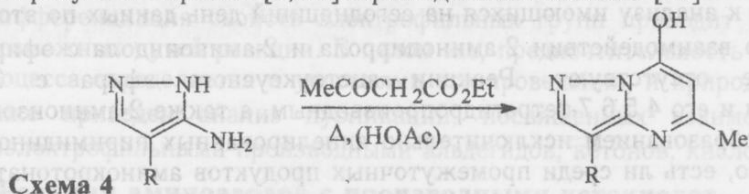


В случае 3-аминопиразолов (схема 3) возникает альтернативный эндоциклическому атому азота нуклеофильный центр атаки - атом углерода C(4). При реализации пути А (кинетической контроль) термическая циклизация аминокротоната завершается замыканием в пиразоло[3,4-*b*]пиридиновый бицикл **7**. При кислотно катализируемом процессе

внутримолекулярной конденсации основным становится изомерный продукт 7 пиразоло[1,5-а]пиримидин 8 [9,10]. Для последнего отмечена способность к термической рециклизации, происходящая по типу перегруппировки Димрота и приводящая к моноазину 7. Реакция 3-аминопиразола с ацетоуксусным эфиром, протекающая под термодинамическим контролем (путь Б), включает в себя образование в качестве промежуточного продукта амида, который затем циклизуется в кислой среде по С(4) нуклеофильному центру гетероамина с образованием пиразоло[3,4-б]пиридин-6-она 9.

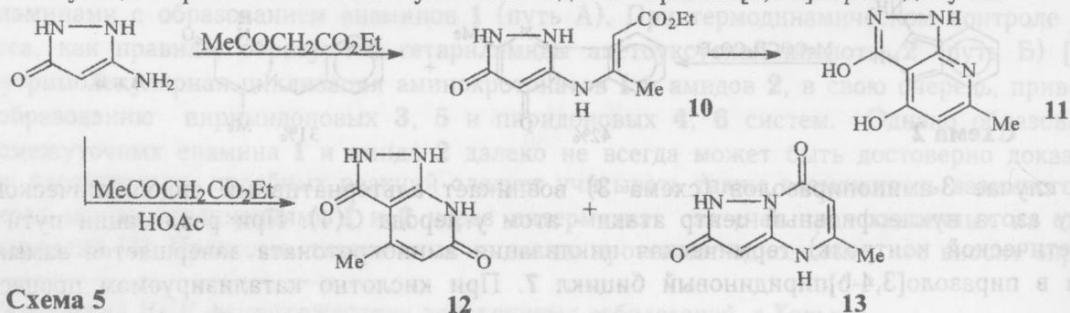


Если положение 4 в 3-аминопиразоле замещено, то независимо от условий проведения циклоконденсации образуется пиразоло[1,5-а]пиримидиновая система [11].



Преимущественное существование этих соединений в 7-гидроксиформе доказано авторами на основании данных ИК спектров [11].

Сведения о взаимодействии 5-аминопиразолона-3 с ацетоуксусным эфиром носят противоречивый характер. Так, согласно данным обзора А.Н. Коста [2] рассматриваемая реакция протекает по пути А (см. схему 1). Внутримолекулярная циклизация енаминоэфира 10 происходит по атому С(4) азольного цикла и приводит к пиразоло[3,4-б]пиридину 11. По данным более поздних работ [4,12] при осуществлении этой реакции в уксусной кислоте имеет место параллельное образование амида и аминокротоната (схема 5). Циклоконденсация амида происходит по атому С(4) с образованием пиразоло[3,4-б]пиридина 12, тогда как циклизация соответствующего кротоната в тех же условиях ведет к пиразоло[1,5-а]пиримидину 13.



При взаимодействии 2-аминобензимидазолов с ацетоуксусным эфиром возможно аннелирование только пиримидинового цикла, причем из двух возможных позиционных изомеров описано образование исключительно одного [13].

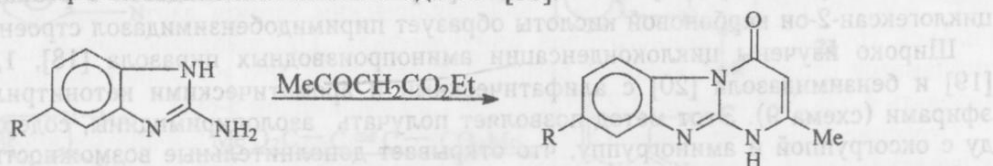


Схема 6

Использование ацетоуксусного эфира в реакциях с 5-замещенными 3-амино-1,2,4-триазолами также ведет к образованию лишь одного из двух позиционных изомеров, а именно триазоло[1,5-а]пиримидина **14** (схема 7) [1]. Этот способ формирования аннелированной пиримидиновой системы открыт Бюловым с сотрудниками еще в 1909 г. [1,3].

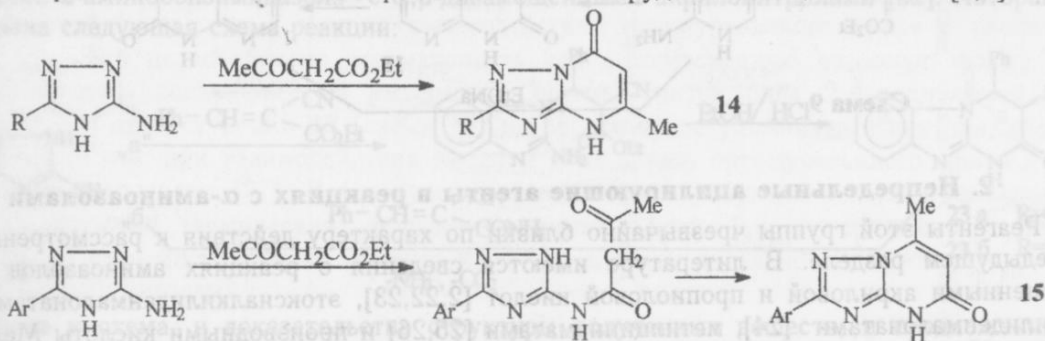


Схема 7 R = CMe₂OH, CH₂OH

Процесс может быть осуществлен без участия катализирующих агентов, чаще всего путем термической циклизации с избытком кетоэфира или в спиртовой среде, НОАс или нитробензоле. Образование в качестве промежуточного продукта амида ацетоуксусной кислоты отмечено только в случае 5-арилзамещенного 3-амино-1,2,4-триазола. При циклизации такого амида с высоким выходом образуется лактам **15** [14]. Наибольший практический интерес представляют триазолопиримидины **14**, являющиеся исходными веществами в синтезе многих биологически активных соединений и фармпрепаратов [3,15].

Реакции производных β -кето кислот с α -аминоазолами не исчерпываются гетероциклизациями ацетоуксусного эфира. Аналогичные процессы протекают и с участием ацетилбутиролактона [16], и амида β -кето кислоты (схема 8) [19].

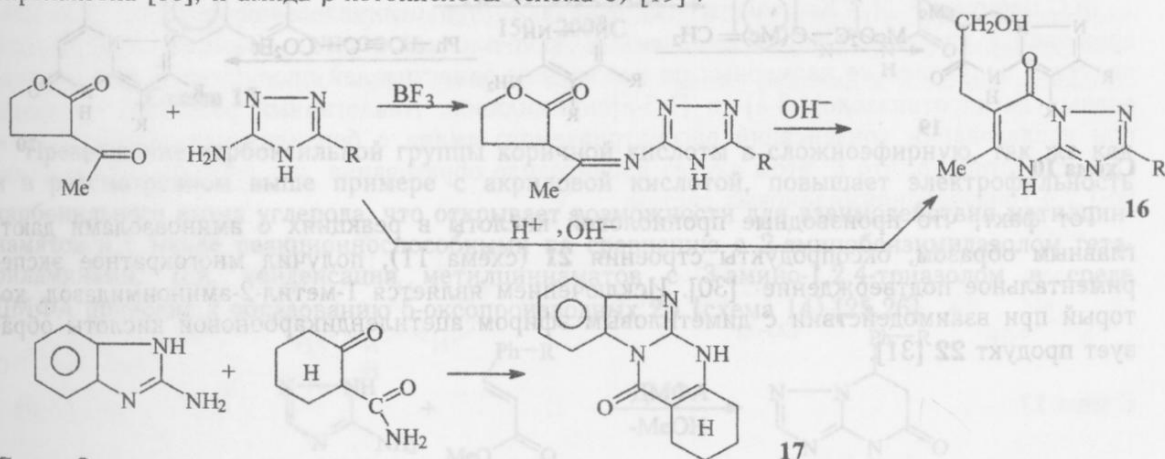


Схема 8

В первом случае при проведении конденсации с 3-амино-1,2,4-триазолом в присутствии BF_3 удается выделить промежуточный азометин, который в основной среде циклизуется в триазоло[1,5-а]пиримидин **16** [16]. 2-Аминобензимидазол в реакции с амидом циклогексан-2-он карбоновой кислоты образует пиримидобензимидазол строения **17**.

Широко изучены циклоконденсации аминопроизводных пиразола [18], 1,2,4-триазола [19] и бензимидазола [20] с алифатическими и ароматическими кетонитрилами, цианоэфирами (схема 9). Этот метод позволяет получать азолопиримидины, содержащие наряду с оксогруппой и аминогруппу, что открывает дополнительные возможности для их модификации и используется в синтезе многих практически важных соединений [1,3]. При взаимодействии 3-аминотриазола с циануксусным эфиром зарегистрировано выделение промежуточного амида **18** [21].

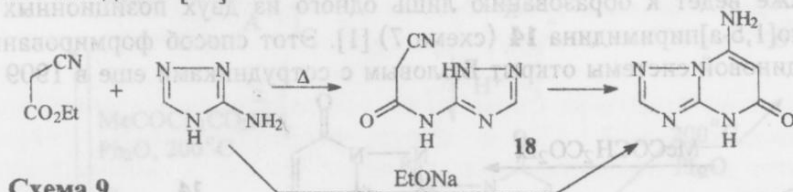


Схема 9

2. Непредельные ацилирующие агенты в реакциях с α -аминоазолами

Реагенты этой группы чрезвычайно близки по характеру действия к рассмотренным в предыдущем разделе. В литературе имеются сведения о реакциях аминоазолов с замещенными акриловой и пропиоловой кислот [2,22,23], этоксиалкилиденмалонатами [3], арилиденмалонатами [24], метилциннаматами [25,26] и производными кислоты Мельдрума [26-28].

Формирование циклических систем в реакциях аминоазолов с акриловой кислотой не отмечено. Активация карбоксильного атома углерода этой кислоты превращением ее в эфир или введением электроноакцепторного заместителя в α -положение делает этот атом углерода достаточно электрофильным для реакции с аминогруппой гетероцикла [2]. Так, метилметакрилат с 3,4-дизамещенными производными 5-аминопиразола реагирует в спиртовой среде в присутствии NaOEt с образованием тетрагидропиразоло[1,5-а]пиримидин-5-онов **19** [29]. Аналогичный результат был получен с акрилонитрилом. В последнем случае отмечалось образование в качестве промежуточного продукта 1- β -цианэтильного производного соответствующего 5-аминопиразола. Продуктам конденсации этих же аминов с этиловым эфиром 3-фенилпропиоловой кислоты авторы [29] обоснованно приписали строение **20** (схема 10).

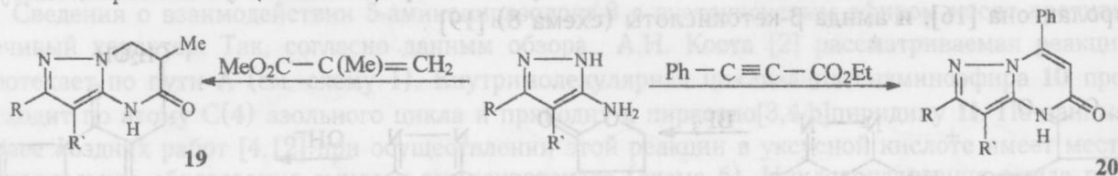
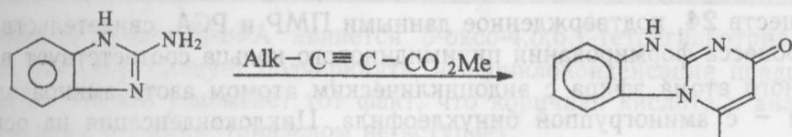
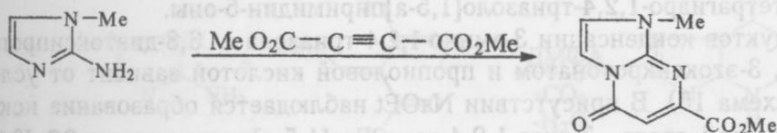


Схема 10

Тот факт, что производные пропиоловой кислоты в реакциях с аминоазолами дают, главным образом, оксопродукты строения **21** (схема 11), получил многократное экспериментальное подтверждение [30]. Исключением является 1-метил-2-аминоимидазол, который при взаимодействии с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты образует продукт **22** [31].



21



22

Схема 11

В литературе описано получение 1,2,3,4-тетрагидропиримидо[1,2-а]бензимидазол-2-онов в реакции 2-аминобензимидазола с α,β -дизамещенными акрилонитрилами [32]. Авторами приведена следующая схема реакции:

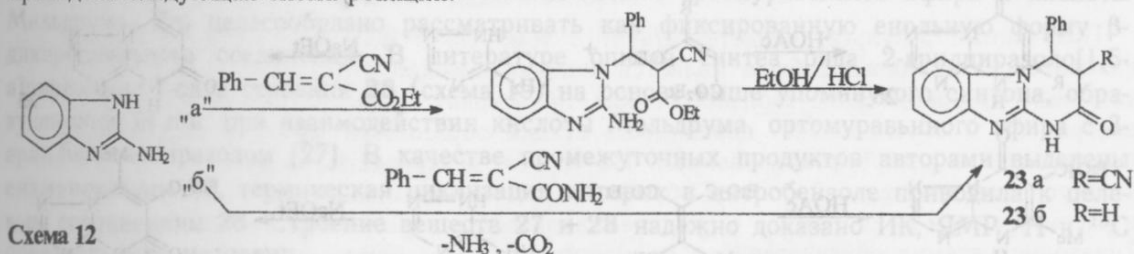


Схема 12

Однако и схема, и доказательства структуры полученных веществ, и предложенный механизм их образования вызывают серьезные сомнения. Во-первых, не ясно, как произошло образование продукта **236** ($R = H$). Во-вторых, в спектре ПМР этого вещества химический сдвиг метиленовых протонов составляет 5.9 м.д. [32], что нетипично для CH_2 группы. Такой сдвиг в слабое поле может наблюдаться только при наличии двух соседних с положением 3 бицикла электроноакцепторных групп. Сопоставление этих данных с представленными в работе [33], в которой описано образование 1,2,3,4-тетрагидропиримидо[1,2-а]бензимидазол-2-она при термической циклизации 2-карбоксиаминобензимидазола с коричной кислотой, лишь подтверждает обоснованность этих сомнений. Представленные авторами [33] значения δ протонов CH_2-CH фрагмента и мультиплетность их сигналов - 3.1-3.4 м.д. (м) и 5.7 м.д. (д.д.) соответствуют АВХ системе.

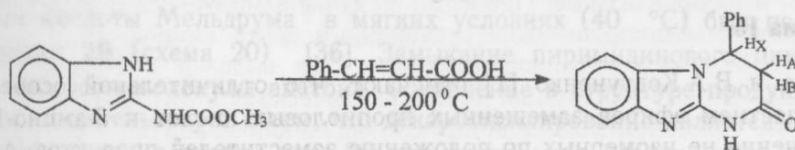


Схема 13

Превращение карбоксильной группы коричной кислоты в сложноэфирную, так же как и в рассмотренном выше примере с акриловой кислотой, повышает электрофильность карбонильного атома углерода, что открывает возможности для взаимодействия метилциннаматов и с менее реакционноспособными по сравнению с 2-аминобензимидазолом гетероаминами. Так, конденсация метилциннаматов с 3-амино-1,2,4-триазолом в среде ДМФА приводит к образованию 5-оксопроизводных **24** (схема 14) [25,26].

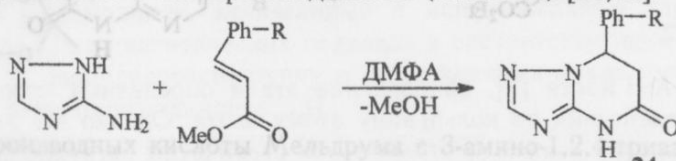


Схема 14

Строение веществ **24**, подтвержденное данными ПМР и РСА, свидетельствует, что направление процесса формирования пиримидинового кольца соответствует взаимодействию β -углеродного атома эфира с эндоциклическим атомом азота аминоклаза, а карбонильной группы – с аминогруппой бинуклеофила. Циклоконденсация на основе алкилцианаматов отличается высокой региоселективностью, что позволяет направленно синтезировать 4,5,6,7-тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-5-оны.

Строение продуктов конденсации 3-амино-1,2,4-триазола с 3,3-диэтоксипропионатом, 3-этоксиякрилатом, 3-этоксикротоном и пропиоловой кислотой зависит от условий проведения реакции (схема 15). В присутствии NaOEt наблюдается образование исключительно 5-оксо- **25**, а в кислой среде 7-оксо-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинов **26** [34]. Свойства β -дикарбонильных соединений с фиксированной енольной формой проявляет и этоксиэтилендиэтилмалонат. В присутствии алкоголятов щелочных металлов в спирте образуется 5-оксо-, а в уксусной кислоте - 7-оксоизомер [3].

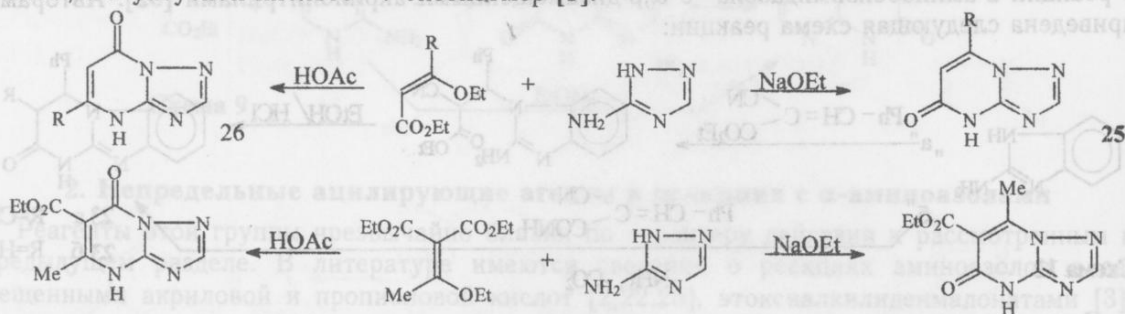


Схема 15

α -Ацил- β -алкоксиакриловые эфиры реагируют с рассматриваемым амином не по карбоксильной группе, а по ацильной, образуя 6-карбэтокси-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидины [35], что подтверждает вывод о предпочтительности взаимодействия экзациклической аминогруппы 3-аминотриазола с кето-, а не с эфирной группой.

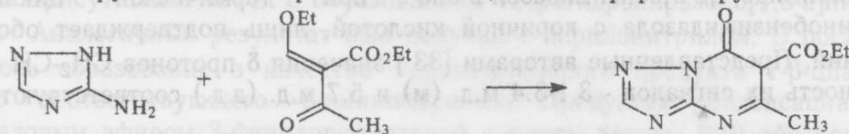


Схема 16

Ф.С.Бабичев и В.А.Ковтуненко [1] отмечают, что отличительной особенностью превращений с участием эфиров замещенных пропиоловых кислот и 3-амино-1,2,4-триазола является получение не изомерных по положению заместителей продуктов, а смеси производных дигидротриазоло[4,3-а]- и [1,5-а]пиримидинов. Аналогичный результат получен при исследовании конденсаций рассматриваемого амина с бензилидендиэтилмалонатами [24]. Естественно, что в этом случае происходило образование не дигидро-, а тетрагидро-1,2,4-триазолопиримидиновых систем.

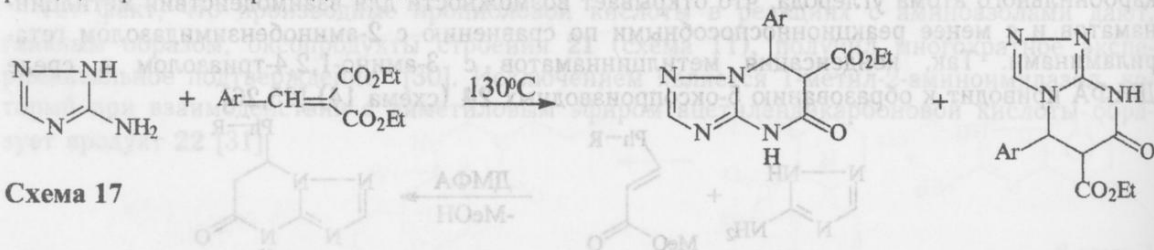


Схема 17

Рассматривая гетероциклизации с участием арилиденмалонатов, целесообразно отметить, что единственным продуктом реакции самой бензилиденмалоновой кислоты с 3-

аминотриазолом в среде ДМФА является 5-оксо-4,5,6,7-тетрагидротриазоло[1,5-а]пиримидин (схема 18) [26]. Следует подчеркнуть, что циклоконденсация предшествует декарбоксилированию. На это указывает тот факт, что коричная кислота в аналогичных условиях в конденсацию с 3-аминотриазолом не вступает.

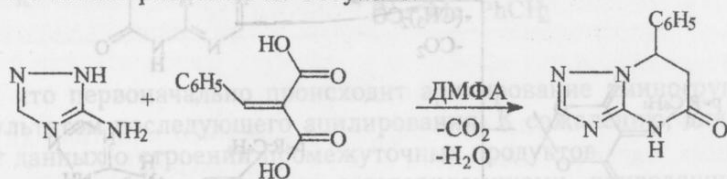


Схема 18

1,3-Бизэлектрофильным агентом ацилирующего типа может выступать метокси-метиленизопропилиденмалонат - продукт взаимодействия ортомуравьиного эфира и кислоты Мельдрума. Его целесообразно рассматривать как фиксированную енольную форму β -дикарбонильного соединения. В литературе описан синтез ряда 2-арилпиразоло[1,5-а]пиримидин-7-онов строения **28** (схема 19) на основе выше упомянутого синтона, образующегося *in situ* при взаимодействии кислоты Мельдрума, ортомуравьиного эфира с 3-арил-5-аминопиразолом [27]. В качестве промежуточных продуктов авторами выделены енаминокетоны **27**, термическая циклизация которых в нитробензоле приводила к целевым соединениям **28**. Строение веществ **27** и **28** надежно доказано ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектральными методами.

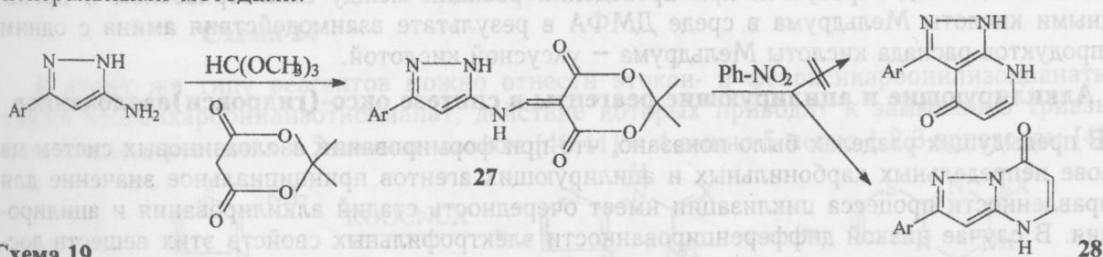


Схема 19

Аналогичная направленность циклизации пиразолиламинотметиленовых производных кислоты Мельдрума отмечена и в работе [28].

В результате реакции между 3-амино-5-метилтио-1,2,4-триазолом и 1-этоксипропилиденпроизводным кислоты Мельдрума в мягких условиях (40°C) был получен триазоло[1,5-а]пиримидин **29** (схема 20) [36]. Замыкание пиримидинового цикла сопровождалось лишь выбросом молекулы ацетона. Сохранение в структуре продукта **29** карбоксильной группы свидетельствует о том, что декарбоксилирование является последней стадией процесса образования систем типа **28** при проведении реакции в жестких условиях (210°C).

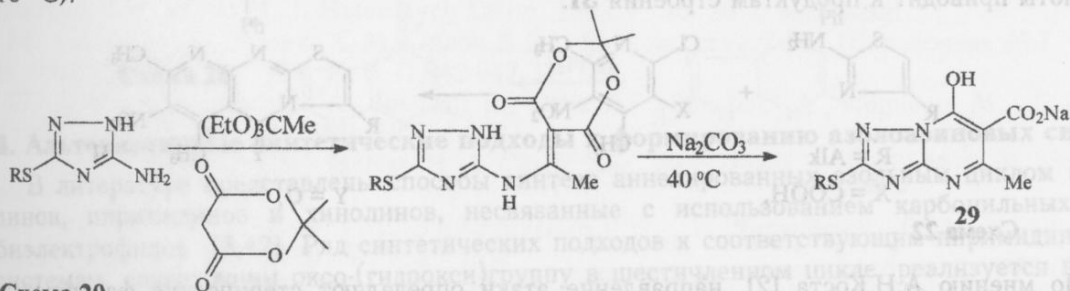
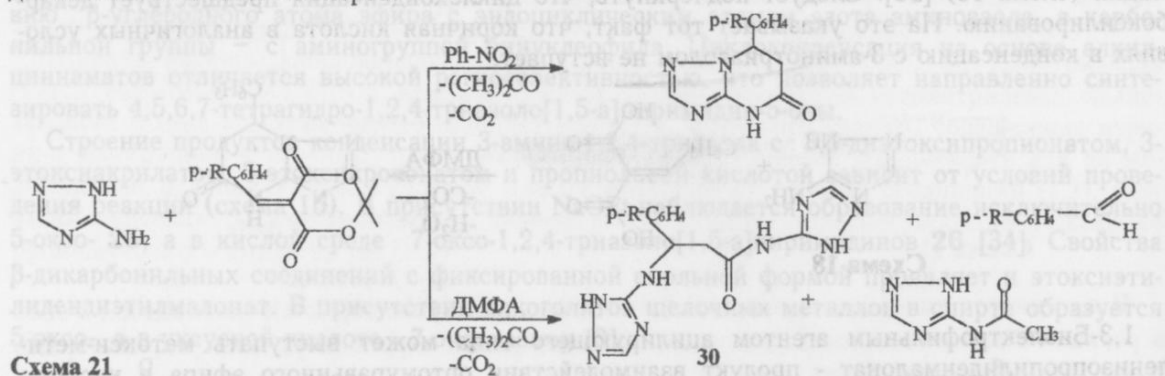


Схема 20

Реакции арилиденпроизводных кислоты Мельдрума с 3-амино-1,2,4-триазолом рассмотрены в работе [26]. В зависимости от условий проведения (схема 21) процесс взаимодействия между указанными реагентами завершается образованием тетрагидро-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-5-оновой системы или 3-арилпропионамида строения **30** в сме-

си с триазилацетамидом и бензальдегидом. Строение веществ доказано на основании данных масс- и ПМР-спектров.



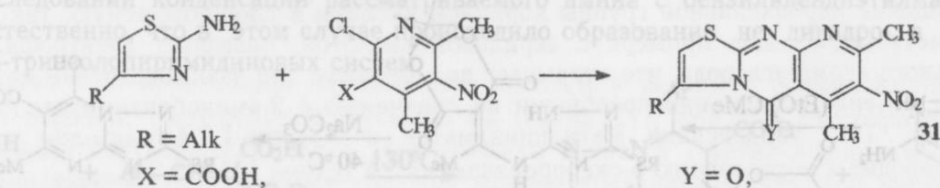
Полученный результат свидетельствует о том, что в молекуле 3-амино-1,2,4-триазола наиболее реакционноспособным является эндоциклический атом азота. В условиях, когда возможно протонирование азольного цикла, происходит дезактивация этого реакционного центра, что и обуславливает первичность стадии образования амида с последующей его циклизацией и декарбоксилированием. На то, что декарбоксилирование и в этом случае является заключительной стадией образования азолопиридиноновой системы, указывает и рассмотренный выше пример с арилиденмалоновой и коричной кислотами (см. схему 18). Триазилацетамид образуется при проведении реакции между аминотриазолом и производными кислоты Мельдрума в среде ДМФА в результате взаимодействия амина с одним из продуктов распада кислоты Мельдрума – уксусной кислотой.

3. Алкилирующие и ацилирующие реагенты в синтезе оксо-(гидрокси)азолоазинов

В предыдущих разделах было показано, что при формировании азолоазиновых систем на основе неопределенных карбонильных и ацилирующих агентов принципиальное значение для направленности процесса циклизации имеет очередность стадий алкилирования и ацилирования. В случае низкой дифференцированности электрофильных свойств этих веществ достоверно установить первичность той или иной стадии, как правило, невозможно. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть взаимодействие гетариламинов с реакционноспособными карбонилсодержащими алкил- и гетарилгалогенидами.

Реагентами, способными и к алкилированию, и к ацилированию, являются галогензамещенные кислоты и их производные. При этом, в случае алифатических галогенкислот, ацилированию подвергается экзоциклический реакционный центр аминоксолола. Так, в реакции 2-аминобензимидазола с 3-хлорпропионилхлоридом был выделен 2-(3-хлорпропиониламино)-бензимидазол. Дальнейшей циклизации по эндоциклическому атому азота не отмечено [37].

Ароматические галогенкислоты ацилируют эндоциклический атом азота, арилируется же аминогруппа. Например, взаимодействие 2-аминотиазола с производными никотиновой кислоты приводит к продуктам строения 31.



По мнению А.Н.Коста [2], направление атаки определяют стерические факторы, затрудняющие воздействия по кольцевому атому азота. Однако это заключение сомнительно, так как в случае взаимодействия менее стерически нагруженной 2-хлорникотиновой кислоты с 2-аминобензимидазолом отмечается та же направленность [38].

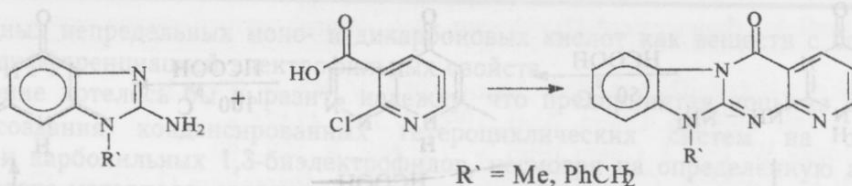


Схема 23

Можно полагать, что первоначально происходит арилирование аминогруппы, а циклизация является результатом последующего ацилирования. К сожалению, для большинства таких процессов нет данных о строении промежуточных продуктов.

Реакции свободных дикарбоновых кислот с гетариламинами, приводящие к созданию новой циклической системы, неизвестны. Однако производные кислот (эфиры и хлорангидриды) как диацилирующие агенты в синтезе аннелированных шестичленных циклов используются довольно широко [3,39]. Так, бис-(2,4-дихлорфенил)- и бис-(2,4,6-трихлорфенил)малоновые эфиры и малонилхлорид в реакциях с 3-амино-1,2,4-триазолом приводят к образованию 5,7-диоксо(окси)производных 32.

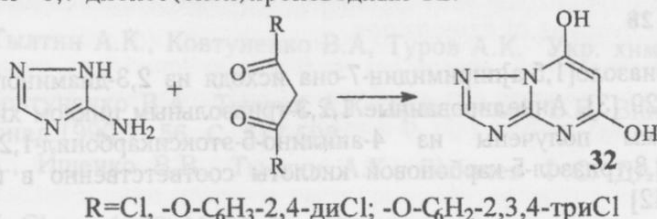


Схема 24

К этому же типу реагентов можно отнести этокси- и феноксикарбонилизоцианаты, а также этоксикарбонилизотиоцианат, действие которых приводит к замыканию триазинового цикла в реакциях с 2-аминотиазолом [40,41] и 4-амино-5-метил-1,2,3-триазолом [42].

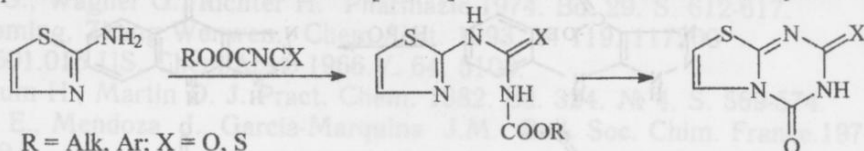


Схема 25

Формирование бициклической тетразин-4-оновой системы отмечено при взаимодействии 5-фенил-1,2,3-триазол-4-дiazонийхлорида с фенилизотиоцианатом в дихлорметане [42].

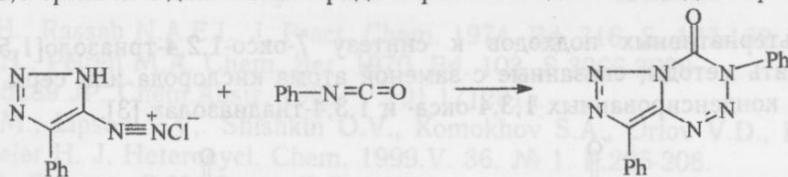


Схема 26

4. Альтернативные синтетические подходы к формированию азолоазиновых систем

В литературе представлены способы синтеза аннелированных азольным циклом пиридинов, пиримидинов и хинолинов, несвязанные с использованием карбонильных 1,3-бизлектрофилов [3,42]. Ряд синтетических подходов к соответствующим пиримидиновым системам, содержащим оксо-(гидрокси)группу в шестичленном цикле, реализуется на основе гидразино- и диаминопиримидинов [3].

В основе формирования термодинамически наиболее стабильной триазоло[1,5-a]-пиримидиновой системы, исходя из 2-гидразино-6-метилпиримидин-4-она и производных кислот, лежит перегруппировка Димрота (схема 27).

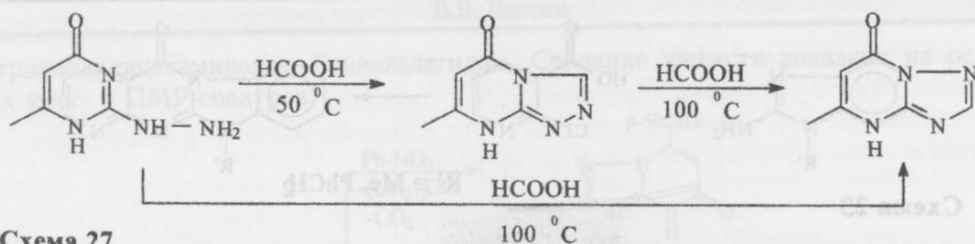


Схема 27

Замена кислоты на ортоэфир приводит к образованию кинетически предпочтительных [4,3-а]производных, однако в виде смеси 5- и 7-оксоизомеров[3].

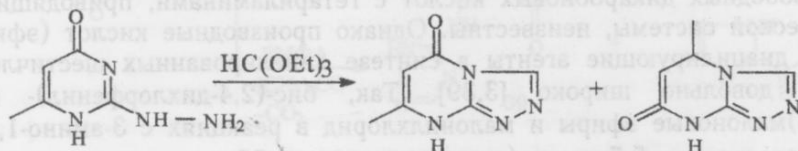


Схема 28

Синтез 1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин-7-она исходя из 2,3-диаминопиримидин-4-она представлен на схеме 29 [3]. Аннелированные 1,2,3-триазольным циклом хинолоновые и пиримидиновые системы получены из 4-анилино-5-этоксикарбонил-1,2,3-триазола и 4-(2-пиридиламино)-1,2,3-триазол-5-карбоновой кислоты соответственно в присутствии полифосфорной кислоты [42]

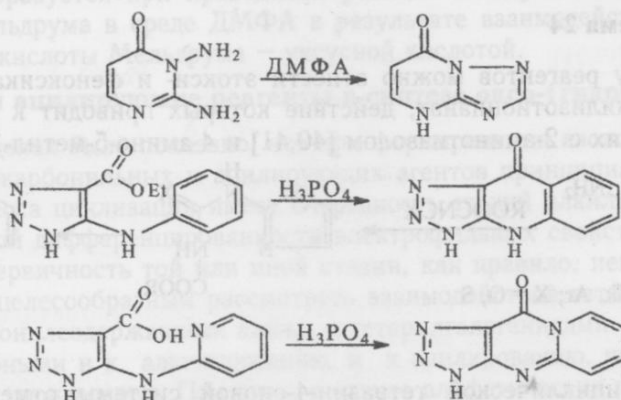


Схема 29

Среди альтернативных подходов к синтезу 7-оксо-1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинов можно отметить методы, связанные с заменой атома кислорода или серы на азот в соответствующих конденсированных 1,3,4-окса- и 1,3,4-тиадиазолах [3].

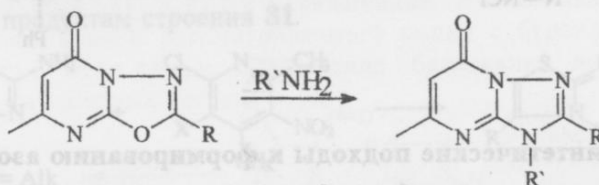


Схема 30

Подводя итог рассмотрению различных синтетических подходов к оксо-(гидрокси)производным азолазинов, можно констатировать, что наиболее широкие возможности в смысле разнообразия получаемых продуктов в реакциях с гетариламинами демонстрируют ацетоуксусный эфир и алкилиден (арилиден)замещенные кислоты Мельдрума. В то же время для направленного формирования гетероциклических систем со строго определенным расположением оксо-(гидрокси)группы предпочтительным является использова-

ние производных непредельных моно- и дикарбоновых кислот как веществ с более четко выраженной дифференциацией электрофильных свойств.

В заключение хотелось бы выразить надежду, что предпринятая попытка обобщения принципов создания конденсированных гетероциклических систем на основе α -аминоазолов и карбонильных 1,3-бизлектрофилов, несмотря на определенную акцентированность в подаче материала, связанную с поставленной в обзоре целью, может оказаться полезной при выборе синтетических подходов к подобным гетероциклическим системам или послужит толчком в поиске новых реагентов и методов.

Литература

1. Бабичев Ф.С., Ковтуненко В.А. Химия гетероцикл. соед. 1977. №2. С. 147-164.
2. Кост А.Н. Химия гетероцикл. соед. 1980. №9. С. 1200-1216.
3. Fisher G. *Advanc. Heterocycl. Chem.* 1993.V.57. P.81-138
4. Ямашкин С.А., Кучеренко Н.Я., Юровская М.А. Химия гетероцикл. соед., 1997. №5. С. 579-597.
5. Бабичев Ф.С., Тылтин А.К., Ковтуненко В.А. Химия гетероцикл. соед.. 1980. №12. С. 1693.
6. Бабичев Ф.С., Тылтин А.К., Ковтуненко В.А., Туров А.К. *Укр. хим. журнал.* 1982. Т. 48. С. 641-645.
7. Ищенко В.И., Ковтуненко В.А., Тылтин А.К. Тращевский В.В., Винтечка В., Бабичев Ф.С. *Укр. хим. журнал.* 1990. Т. 56. С. 517-522.
8. Ковтуненко В.А., Ищенко В.В., Тылтин А.К., Бабичев Ф.С. *ДАН СССР.* 1987. Т. 294. С. 375-379.
9. Balicki R. *Pol. J. Chem.* 1982. V. 56. P. 1273-1278.
10. Pat. 920150 BG. *Chem. Abst.* 1986.V. 104. 68882.
11. Гавриленко В.В. *Журнал общей химии.* 1982. Т. 18. С. 1079-1085.
12. Balicki R. *Pol. J. Chem.* 1982. V. 56. P. 711-717.
13. Liu K.C., Lee L.C., Chern J.W. *Chem. Abst.* 1981. V. 94. 192254.
14. Leister S., Wagner G., Richter H. *Pharmazie.* 1974. Bd. 29. S. 612-617.
15. Qu Vaoming, Zhang Wenwen. *Chem. Abst.* 1993. V. 119. 117200
16. Pat. 6.501.015 US. *Chem. Abst.* 1966.V. 64. 5108.
17. Graubbaum H., Martin D. J. *Pract. Chem.* 1982. Bd. 324. № 4. S. 569-574.
18. Alcalde E., Mendoza J., Garcia-Marquina J.M. *Bull. Soc. Chim. France.* 1974. V. 11. №6. P. 423-429.
19. Левин Я.А., Кухтин В.А. *Журн. общей химии.* 1963. Т. 33, № 8. С. 2678 - 2682.
20. Elnagdi M.H., Womhoff H. *J. Heterocycl. Chem.* 1981. V. 18, №7. P. 1287 - 1292.
21. Левин Я.А., Платонова Р.Н. Кухтин В.А. *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1964. С. 1475-1479.
22. Elnagdi M.H., Rassab N.A.E.L. *J. Pract. Chem.* 1974. Bd. 316. S. 177-182.
23. Reimlinger H., Peiren M.A. *Chem. Ber.* 1970. Bd. 103. S.3266-3269
24. Заявк. 59-95289 JP. *Chem. Abstr.* 1985. V.101.171281a.
25. Desenko S.M., Lipson V.V., Shishkin O.V., Komokhov S.A., Orlov V.D., Lakin E.E., Kuznetsov V.P., Meier H. *J. Heterocycl. Chem.* 1999.V. 36. № 1. P.205-208.
26. Липсон В.В. Десенко С.М. Орлов В.Д., Карножицкая Т.М., Широкова М.Г. *Химия гетероцикл. соед.* 1999. № 5. С.642-647.
27. Quiroga J., Hormaza A., Insuasti B., Ortiz A.I., Sanchez A., Nogueras M. *J. Heterocycl. Chem.* 1998.V. 35. № 1. P. 231-233.
28. Clarke D., Mares R., McNab H. *J. Chem. Soc. Perc. Trans. I.* 1997. №12. P. 1799 - 1804.
29. Elnagdi M.H., Fahmy S.M., Elmoghayar M.R.H. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* 1975. 30B (9-10). P. 778 - 783.
30. Dunwell D. W., Evans D. J. *Chem. Soc., Trans. I.* 1973. №15. P.1508-1512.
31. Ogura H., Kawano M., Iton T. *Chem. Pharm Bull.* 1973. V. 21. P. 2019-2026
32. Abdou O.A., Bahia Y.R. Suzan G.A. *Arch. Pharm* 1987. V. 320, P. 642-646.
33. Шаженов А.А., Кадыров Ч.Ш. *Химия гетероцикл. соед.* 1977. № 10. С. 1389 - 1393.

34. Левин Я.А., Федотова А.П., Кухтин В.А. Журн. общей химии 1964. Т.34. С. 499-504.
35. Shirakawa K.J. J. Pharm. Soc. Japan. 1960, V. 80, P. 956-959.
36. Пат. Б 061 799 US. Chem. Abst. 1992. V.116. 41475 г.
37. Nawrocka W. Pol. J. Chem. 1996. V. 70. №2. P. 193-196.
38. Caroti P., Ceccotti C., Da Settimo A., Palla F., Primofiore G. Gazz. Chim. Ital. 1987. V. 117. №5. P. 263-266.
39. Pat. 5. 006, 656 US. Chem. Abst. 1991. V.115. 49716.
40. Robe J., Robins R. R., O'Brein D.E. J. Heterocycl. Chem. 1974. V.11. P.199-202.
41. Elnagdi M.H., Fahmy S.M., Elmoghayar M.R.H., Kandeel E.M. J. Heterocycl. Chem. 1979. V. 16. P. 61-64.
42. Albert A. Adv.Heterocycl.Chem.1986. V.40. P.129-197.

Поступила в редакцию 17 ноября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). V.V.Lipson. Cyclocondensation of α -aminoazoles with carbonylic 1,3-bielectrophiles as a method of synthesis of oxo-(hydroxy)derivatives of azoloazines.

In this review different synthetic approaches resulting in azolopyridines, pyrimidines and triazines with oxo-(hydroxy)groups in the azinic ring are discussed and compared. These approaches are based on reactions of the 1,3-bielectrophiles with α -aminoazoles.

УДК 544.351.3.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРИМОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ**

© 1999 А.П.Красноперова

Рассмотрены некоторые аспекты современного состояния термодинамической теории растворимости. Проанализированы методы расчета растворимости электролитов из данных о термодинамических свойствах участвующих в процессе растворения веществ.

Проблема растворимости, как и растворов вообще, настолько широка и многогранна, что попытка объективно отразить ее в одном обзоре безнадежна.

К этой проблеме, опираясь на твердо установленные экспериментальные факты и эмпирические зависимости и стремясь подробно изложить успехи количественных теорий, можно подойти с различных сторон, при этом жертвуя либо чисто физическим, либо чисто химическим подходом.

Электростатика и квантостатические трактовки (физический подход) ограничиваются областью разбавленных растворов и поэтому обычно не могут успешно применяться для описания растворимости хорошо растворимых электролитов.

Чисто химическое рассмотрение явления растворимости приводит к появлению эмпирических правил, которым не достает теоретической базы.

Только совместное использование этих двух подходов может продвинуть нас по пути создания количественной теории растворимости.

В обзоре рассматриваются некоторые аспекты современного состояния термодинамической теории и прогнозирования растворимости солей в растворителях различной природы.

Термодинамическая теория растворимости основана на хорошо известном принципе равновесия Гиббса [1], исходя из которого произведение растворимости соли K_s связано со стандартной свободной энергией растворения $\Delta G^\circ_{\text{раств.}}$ соотношением:

$$\Delta G^\circ_{\text{раств.}} = -RT \ln K_s \quad (1)$$

K_s для электролита МА, диссоциирующего на ν_+ , ν_- , можно выразить через активности:

$$K_s = a_M^{\nu_+} \cdot a_M^{\nu_-} = (\alpha_{\text{нас.}} \cdot \gamma_{\pm})^{\nu}, \quad (2)$$

где $a_M^{\nu_+}$ и $a_M^{\nu_-}$ – активности ионов в насыщенном растворе, α – степень диссоциации электролита, $c_{\text{нас.}}$ – концентрация насыщенного раствора, $\nu = \nu_+ + \nu_-$ – суммарное число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита, $\gamma_{\pm}$ – среднеионный коэффициент активности.

Введение среднеионного коэффициента активности связано с невозможностью определения без дополнительных предположений коэффициента активности отдельного иона [2].

Из уравнения (2) следует, что для описания растворимости необходима количественная теория коэффициентов активности.

В основе большинства методов расчета коэффициентов активности лежат классические первое и второе приближения теории Дебая-Хюккеля [3]. К сожалению, эти уравнения применимы для воды только в области концентрации до $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а для неводных растворителей эта граница смещается в сторону еще более разбавленных растворов. Все последующие модификации этой модели включают подгоночные параметры. Как правило, эти параметры не могут быть измерены непосредственно экспериментально или рассчитаны по каким-либо приближениям, а только лишь с помощью многопараметрического регрессионного анализа [2]. Поэтому наиболее приемлемой будет модель либо с очень малым числом подгоночных параметров, либо с параметрами, которые могут быть получены на

основе групповых вкладов и связанными характеристическими свойствами растворителя и ионов. Из эмпирических моделей этим требованиям применительно к водным растворам наиболее удовлетворяют уравнения Питцера [4]. Система уравнений, предложенных Питцером, включает небольшое число варьируемых параметров, каждый из которых имеет определенный физический смысл. Особенно плодотворным оказалось использование параметров Питцера для расчета изотерм растворимости в тройных водно-солевых системах [5]. Дальнейшее развитие эта модель получила в работах Филиппова [6, 7].

Сходные эмпирические модели, содержащие другой тип добавочных членов к расширенному уравнению Дебая-Хюккеля, были предложены в работах Ренона [5, 8] и Чена [9]. Уравнение для расчета избыточной энергии Гиббса раствора в дополнение к расширенной формуле Дебая-Хюккеля, учитывающей вклады от дальнедействующих ион-ионных взаимодействий, включает члены, содержащие вклады от короткодействующих взаимодействий всех видов. В модели локального состава Чена для уменьшения числа подгоночных параметров вводится гипотеза об отсутствии ион-ионных взаимодействий для ионов одинакового заряда и локальной электронейтральности вокруг молекул растворителя. В случае неводных и смешанных растворителей модели NRTL [10] представляются наиболее перспективными для решения проблемы прогнозирования фазовых равновесий.

Уравнение (1) при полной диссоциации электролита можно использовать для расчета K_s . Возможные методы оценки K_s и их критический анализ достаточно подробно представлены в [11, 12]. Следует отметить, что логарифмическая зависимость в уравнении (1), означает, что изменению свободной энергии всего на 5.7 кДж/моль соответствует изменение произведения растворимости в 10 раз. И как следствие любое суждение о растворимости, основанное на теоретической интерпретации величины $\Delta G^{\circ}_{\text{раств}}$, может оказаться ошибочным [13].

Исходя из уравнения (1) для теоретического расчета K_s , необходимо знание $\Delta G^{\circ}_{\text{раств}}$, которое в свою очередь можно рассчитать по циклу Борна-Габер

$$\Delta G^{\circ}_{\text{раств}} = \Delta G^{\circ}_{\text{реш.}} + \Delta G^{\circ}_{\text{сольв.}}, \quad (3)$$

где $\Delta G^{\circ}_{\text{реш.}}$ — изменение энергии Гиббса при разрушении кристаллической решетки, $\Delta G^{\circ}_{\text{сольв.}}$ — изменение энергии Гиббса при сольватации ионов.

Слагаемые в правой части уравнения (3) являются величинами одного порядка, но с противоположными знаками, и на порядок превышают $\Delta G^{\circ}_{\text{раств}}$. Вследствие этого погрешность в расчете $\Delta G^{\circ}_{\text{раств}}$ принимает значительную величину, сводя на нет все усилия в определении термодинамических констант растворения.

До настоящего времени не существует безукоризненного метода расчета $\Delta G^{\circ}_{\text{реш.}}$. Достаточно сопоставить между собой $\Delta G^{\circ}_{\text{реш.}}$, вычисленные различными авторами из термохимических циклов или полученные путем теоретических расчетов, чтобы убедиться в том, что возможные погрешности могут достигать $\pm 2\%$ и более [14].

Для теоретического расчета $\Delta G^{\circ}_{\text{сольв.}}$ чаще всего используется уравнение Борна [15], базирующееся на электростатической теории сольватации

$$\Delta G^{\circ}_{\text{сольв.}} = -\frac{NaZ^2e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (4)$$

согласно которому $\Delta G^{\circ}_{\text{сольв.}}$ солей является функцией ионных радиусов и диэлектрической проницаемости растворителя.

Так как эффекты взаимодействия ион - растворитель не всегда можно рассматривать как чисто электростатические, проблема вычисления энергии сольватации больше относится к области квантовой химии. Особенно это касается неводных растворов, свойства которых коренным образом отличаются от водных растворов. Однако квантовохимические расчеты, произведенные для водных растворов [16], показали, что взаимодействие M^+H_2O с некоторыми поправками можно описать с помощью электростатики.

В то же время, электростатический подход Борна к расчетам $\Delta G^{\circ}_{\text{сольв.}}$ многократно подвергался критике прежде всего из-за неопределенности в величине диэлектрической проницаемости среды и радиуса ионов. Кристаллографически определенные величины

ионных радиусов не равны радиусам ионов в растворе, а макроскопическое значение диэлектрической проницаемости нельзя применять в сильных электрических полях, возникающих вблизи иона на расстоянии порядка его радиуса.

В дальнейшем усовершенствование теории Борна шло по пути уточнения радиусов ионов в водных растворах и введения их в уравнение (4) [17, 18]; учета изменения диэлектрической постоянной воды вблизи иона [19]; введения дополнительных членов [20]; комбинированного устранения указанных недостатков [18]. Из наиболее удачных работ в области континуальных моделей следует отметить работы Уэбба [21], Стокса [18] и Латимера [20], Мищенко и Сухотина [22], Маркина и Волкова [23]. Более подробно обзор этих работ и их оценку можно найти в монографии Крестова [24]. Несмотря на то, что уравнение Борна имеет серьезные недостатки [25], оно предоставляет возможность определить порядок величины $\Delta G^{\circ}_{\text{сольв.}}$ и оценить функциональную связь растворимости с ионными радиусами и диэлектрической проницаемостью среды.

Так, Капустинский и Яцимирский [26] показали, что в случае типичных ионных соединений можно непосредственно установить связь между растворимостью соли в воде, зарядом и радиусом ионов, составляющих данную соль.

Используя эмпирические зависимости для $\Delta H_{\text{раств.}} = f(1/r)$ и $\Delta S_{\text{раств.}} = f(1/r)$, Яцимирский [27] построил диаграммы: растворимость - ионный радиус для солей типа M_kX_a , на основании анализа которых был сделан ряд выводов о зависимости растворимости от свойств частиц, составляющих соль:

В ряду солей с данным ионом растворимость обуславливается в первую очередь отношением радиусов аниона и катиона. Для солей типа MX минимальное значение растворимости достигается при $r_k/r_a = 0.7$, а для солей типа MX_2 - при $r_k/r_a = 1.1$.

Растворимость зависит от абсолютных размеров ионов. Для солей с отношением радиусов равным 0.7 и 1.1 растворимость тем ниже, чем меньше абсолютные размеры обоих ионов.

Зависимость растворимости от заряда катиона в ряду солей MX_n определяется в основном изменением теплоты растворения. При увеличении заряда катиона растворимость уменьшается, так как энтропия растворения с увеличением зарядов ионов убывает.

Растворимость солей, образованных небольшими катионами и крупными анионами, возрастает при увеличении заряда катиона.

Закономерности, выявленные Капустинским и Яцимирским, как указывали сами авторы, представляют общую картину растворимости типичных ионных соединений, образованных сферическими ионами. При наличии значительной доли ковалентной связи в кристаллической решетке соли энергия решетки сильно увеличивается, в связи с чем выводы, сделанные на основании учета только электростатических сил, становятся непригодными.

Яцимирским [28, 29] сделана попытка распространить выводы, сделанные относительно простейших ионов, и на соли более сложного строения - многоатомные, комплексные, соли органических кислот жирного и ароматического ряда. Проанализировав ряд экспериментальных данных, автор приходит к выводу, что на растворимость солей оказывает большое влияние форма ионов: при равенстве термодинамических радиусов, соли, содержащие ионы, резко отклоняющиеся от сферической формы, труднее растворимы. Кроме того, Яцимирским [29] показано, что растворимость солей, склонных к образованию водородной связи с растворителем, выше, чем у аналогичных соединений, не способных к химическому взаимодействию с молекулами растворителя. Наличие полярности внутри иона при прочих равных условиях приводит к уменьшению растворимости солей, содержащих сложные ионы, что подтверждается нашими данными [30].

Джонсоном [13] из комбинации уравнений Борна [15], Капустинского [26] для энергии кристаллической решетки и Закура-Тетроде [31] для энтропии газообразных многоатомных ионов выведено соотношение для изменения свободной энергии растворения ряда солей типа (M_cX_a) с одним и тем же ионом в зависимости от радиуса противоположного иона, согласно которому $\Delta G^{\circ}_{\text{раств.}}$ как при увеличении, так и при уменьшении радиуса катиона стремится к большей отрицательной величине.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{раств}} = \frac{w(a+c)z_+z_-}{r_+ + r_-} - \frac{Bcz_+^2}{r_+ + k} + a\Delta_{\text{гидр}} G^0(X_{(r)}^{z_-}) - (31.1a + 23.2c) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (5)$$

где z_+ , z_- – заряды ионов; r_+ , r_- – радиусы ионов; $w=1.079 \cdot 10^5$ кДж·пм·моль⁻¹; $k=80$ пм; $B=6.8583 \cdot 10^4$ кДж·пм·моль⁻¹.

Из уравнения (5) видно, что как при увеличении, так и при уменьшении радиуса катиона, $\Delta G^{\circ}_{\text{раств}}$ стремится к большей отрицательной величине. Максимум свободной энергии растворения достигается при

$$r_- = r_+ \left[1.25 \sqrt{1 + \frac{z_-}{z_+}} - 1 \right] + 1.25k \sqrt{1 + \frac{z_-}{z_+}} \quad (6)$$

Джонсоном [13] впервые были показаны причины экстремального изменения растворимости для однитипных солей. Так, растворимость солей, образованных катионами одной и той же группы периодической системы, сначала уменьшается с увеличением кристаллографического радиуса катиона, а затем несколько возрастает. Минимум растворимости обычно приходится на соли калия. В этих случаях проявляется конкуренция двух действующих в противоположном направлении факторов: уменьшение энергии кристаллической решетки и энергии сольватации с ростом кристаллографического радиуса ионов.

На рис.1 показаны зависимости свободной энергии растворения некоторых соединений щелочных металлов от радиуса катиона. Приведенные кривые являются убедительным подтверждением сделанных Джонсоном выводов.

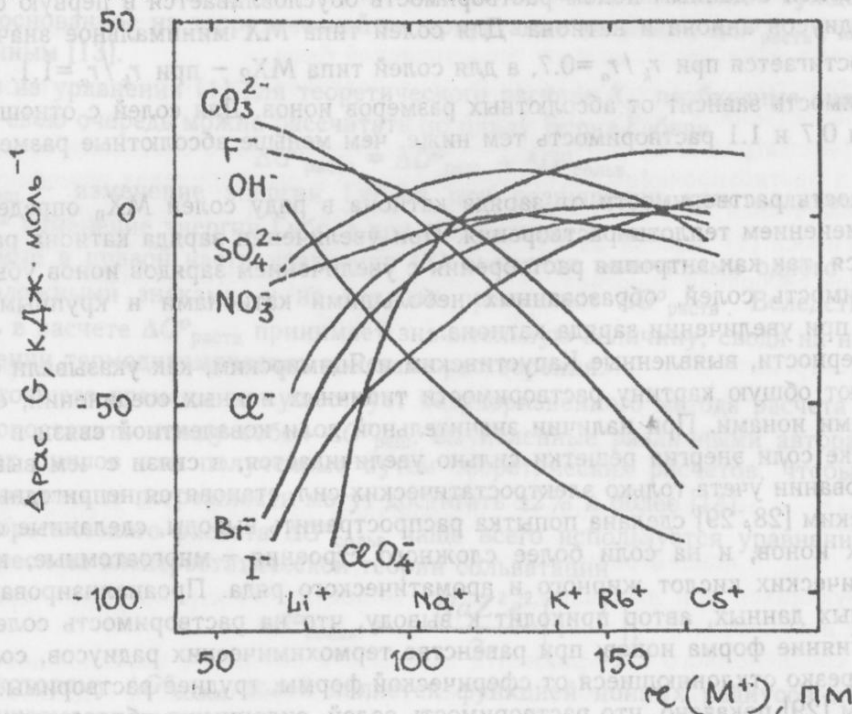


Рис.1. Изменение стандартной свободной энергии растворения некоторых солей щелочных металлов в зависимости от кристаллографического радиуса катиона [13]

Прогнозирование по Джонсону не выполняется в двух случаях: для бромидов и нитратов щелочных металлов растворимость при переходе от калия к цезию изменяется в следующем порядке $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$. Кроме того, предложенная зависимость не выполняется в ряду тетраалкиламмониевых солей, что может быть связано со склонностью этих ионов к

структурообразованию в водном растворе за счет увеличения энергии водородных связей между молекулами воды, которые их окружают [32].

Существенную роль в процессе растворения, кроме размеров ионов, играет эффект межионного взаимодействия и плотность структурной упаковки [33]. Увеличение растворимости галогенидов в ряду щелочноземельных и переходных металлов автор объясняет понижением энергии взаимодействия катион - анион.

При всех своих ограничениях, электростатическая модель Борна, объясняющая растворение и сольватацию как следствие ион-дипольного взаимодействия, позволила получить целый ряд полуэмпирических закономерностей, связывающих растворимость с диэлектрической проницаемостью растворителя, широко используемых для прогнозирования растворимости в различных растворителях.

Вальден [34, 35], рассматривая процесс растворения как диссоциативно-ассоциативный процесс, и, обработав большой фактический материал по растворимости хлоридов, бромидов, йодидов, хлоратов, перхлоратов, нитратов, карбонатов и сульфатов в воде и неводных растворителях, пришел к выводу, что зависимость растворимости от диэлектрической проницаемости подчиняется следующему уравнению:

$$\lg S = A - (1/3) \lg \epsilon \quad (7),$$

где S – растворимость соли, ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя, A – постоянная величина.

В то же время Вальденом [34] было отмечено, что во многих случаях это простое эмпирическое правило не выполняется, и растворимость электролитов зависит не только от диэлектрической проницаемости растворителя, но и от многих других факторов, которые сопровождают процесс растворения. Изменение способности к диссоциации солей в среде разных растворителей позволило Вальдену ввести понятие «дифференцирующие растворители».

Измайлов и сотрудники [36, 37], с использованием электростатических представлений Борна показали, что растворимость труднорастворимых неассоциированных электролитов в растворителях одной химической природы (спирты, кетоны) подчиняется уравнению:

$$\lg S = A + (\beta' \mu - \beta) \cdot 1/\epsilon \quad (8),$$

где β' и β – эмпирические константы; μ – дипольный момент растворителя; ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя.

Из уравнения (6) следует, что растворимость электролитов является линейной функцией $1/\epsilon$ и увеличивается с ростом диэлектрической проницаемости. Полученная зависимость подтвердилась рядом экспериментальных работ как в чистых [36-39], так и в смешанных растворителях [37, 40, 41]. Однако, эта зависимость даже в ряду растворителей одной химической природы, выполняется не всегда [30, 42-44]. С рассматриваемой точки зрения нельзя объяснить рост растворимости хлоридов, перхлоратов, нитратов, тетрафенилборатов щелочных металлов в оксиэтилированных гликолях [42-44]. Нелинейная корреляция $\lg S = f(1/\epsilon)$ наблюдается также для многих смешанных растворителей [44-52]. Измайлов [37] объясняет аномалии в поведении электролитов явлением ассоциации ионов в средах с низкими диэлектрическими проницаемостями, а в смешанных растворителях – явлением пересольватации ионов.

Учет степени диссоциации для сильноассоциированных электролитов позволил [53], а затем [54, 55] получить уравнение, во многом схожее с (8):

$$\ln \frac{S}{K_a} = a + \frac{b}{\epsilon} \quad (9),$$

где a и b – эмпирические константы; K_a – константа ассоциации электролита.

Отклонение этой зависимости от линейной авторы объясняют образованием кристаллосольватов в осадке, находящемся в равновесии с насыщенным раствором.

В работе Голубева Абакшина и Крестова [56] предпринята попытка описания растворимости в смешанных водно-органических системах, основанная на комбинации модельного подхода локального состава Чена [10] и континуального приближения Измайлова [37], путем введения добавочных членов, учитывающих короткодействующее и дальное взаимодействие:

$$\ln S = A + B/\varepsilon - (\ln f_{\pm}^{\text{дал}} + \ln f_{\pm}^{\text{бл}}) \quad (10),$$

где $\ln f_{\pm}^{\text{дал}}$, $\ln f_{\pm}^{\text{бл}}$ — величины, описывающие дальноедействующее и короткодействующее взаимодействие соответственно. В рамках гипотезы о преимущественной сольватации электролита молекулами одного из растворителей, в данном случае воды, все отличия смешанного растворителя будут сведены к величине дальноедействующего взаимодействия $\ln f_{\pm}^{\text{дал}}$. Предложенная авторами модель хорошо описывает лишь водно-спиртовые смеси.

Более универсальным уравнением, связывающим растворимость с диэлектрической проницаемостью является уравнение Дэвиса - Ричи [57, 58], выведенное авторами из первого приближения теории Дебая-Хюккеля:

$$\ln C_{\text{нас.}} = a + b \cdot \ln \varepsilon \quad (11).$$

В отличие от эмпирических корреляций Измайлова модель Дэвиса и Ричи учитывает и эффекты межмолекулярных взаимодействий.

На рисунке 2 представлены зависимости $\ln C_{\text{нас.}} = f(\ln \varepsilon)$ для ряда труднорастворимых солей в растворителях различной природы, построенные [59] по литературным данным [57, 58, 40].

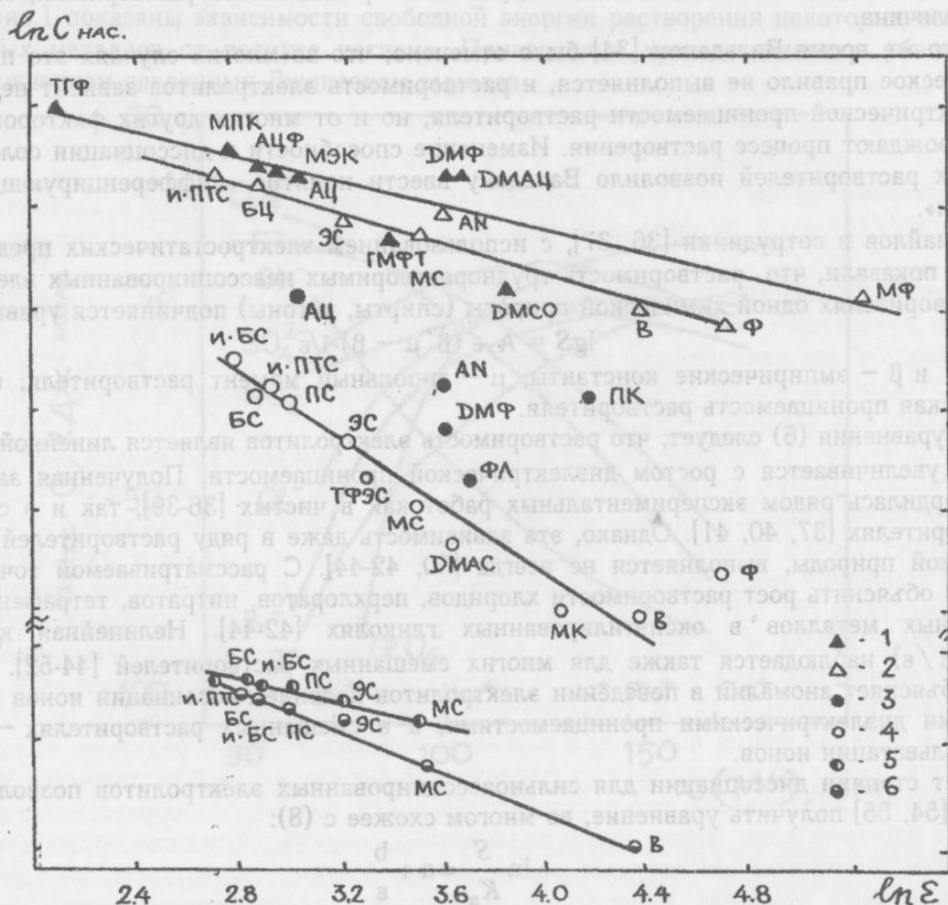


Рис. 2. Зависимость $(\ln c)$ от $\ln \varepsilon$ для солей: 1,2 — AgCl , 3,4 — KCl , 5 — CsClO_4 , 6 — KClO_4 в растворителях: тетрагидрофуране (ТГФ), метилпропилкетоне (МПК), метилэтилкетоне (МЭК), ацетофеноне (АСФ), ацетоне (АЦ), ацетонитриле (АЦН), диметилформамиде (ДМФ), диметилацетамиде (ДМАЦМ), н-метилформамиде (МФ), гексаметилфосфотриамиде (ГМФТ), диметилсульфоксиде (ДМСО), формамиде (Ф), изопентаноле (и-ПТС), бутаноле (БС), этаноле (ЭС), метаноле (МС), воде (В), изобутаноле (и-БС), пропаноле (ПС), изопропаноле (и-ПС), трифторэтаноле (ТФЭ), фурфуроле (ФЛ), муравьиной кислоте (МК), пропилен-карбонате (ПК) [59].

Для исследованных солей в основном соблюдается линейные корреляции $\ln C_{\text{нас.}} = a + b \cdot \ln \epsilon$. Появление двух прямых для AgCl авторы [59] объясняют различным механизмом стабилизации ионных форм электролитов в растворителях различной природы, а отклонения от линейности — процессами комплексообразования в растворах.

Линейная корреляция $\ln C_{\text{нас.}} = f(\ln \epsilon)$ выполняется также для смешанных растворителей, относящихся к одной группе [60, 61]. В то же время, для ряда электролитов в среде апротонных и смешанных растворителей различной природы не наблюдается никакой корреляции между растворимостью и диэлектрической проницаемостью, что находится в противоречии с электростатической теорией [59, 62-64].

Отклонения от линейной корреляции $\ln C_{\text{нас.}} = f(\ln \epsilon)$ в смешанных растворителях [60, 61] объясняют ионной пересольватацией при переходе от одного растворителя к другому.

В то же время в работе Абакшина и Елисеевой [55] предполагается, что в данном случае большое влияние оказывает структурный фактор, под которым понимается образование молекулярных комплексов с Н-связями.

Многочисленные экспериментальные данные [33, 42, 43, 55, 65] свидетельствуют о том, что диэлектрическая проницаемость не является основной характеристикой, определяющей растворимость и сольватирующую способность растворителей.

Таким образом, использование равновесной термодинамики в процессах фазовых равновесий жидкость - твердое вещество позволяет установить возможности современной теории в области теоретических расчетов растворимости. Однако строгий термодинамический подход к теоретическому расчету растворимости страдает рядом ограничений, которые не позволяют рассчитывать растворимость на основе лишь знания молекулярных свойств кристаллов электролита и растворителя.

Одной из основных причин несоответствия между электростатической моделью и экспериментом является то, что в ней не учитывается возможность специфической сольватации за счет донорно-акцепторных взаимодействий и образования водородных связей.

Впервые особая роль водородных связей в процессе перехода кристалл — раствор была выявлена Паркером [66] при изучении растворимости солей серебра, цезия и калия в протонных и апротонных растворителях. Для каждого класса растворителей [67] найдены линейные соотношения типа:

$$\log K_{\text{S}}(\text{H}_2\text{O}) = \log K_{\text{S}}(\text{CH}_3\text{OH}) + 2.6 \pm 0.6 \quad (12)$$

$$\log K_{\text{S}}(\text{ДМФА}) = \log K_{\text{S}}(\text{ДМСО}) - 4.3 \pm 0.2 \quad (13)$$

Отклонение от линейных корреляций в ряду одного класса растворителей авторы объясняют различием в энергии водородных связей и ионной поляризуемости. Так, например, соли серебра с большими анионами SCN^- и BPh_4^- являются слабыми акцепторами водородной связи, что приводит к их большей растворимости в метаноле, чем это можно предположить из уравнения (11). И, наоборот, соли с галогенид-ионами (сильные акцепторы водородной связи), проявляют меньшую растворимость по сравнению с уравнением (11). В рамках концепций жестких и мягких кислот и оснований [68] сильно поляризуемые анионы SCN^- и BPh_4^- образуют более стабильные комплексы со слабыми кислотами, к которым, по классификации Пирсона, причислены ROH . Сильные кислоты (вода) имеют тенденцию к прочной координации с анионами малого размера. Сольватация анионов протонными растворителями с увеличением радиуса уменьшается в ряду: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{N}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{Pi}^- > \text{BPh}_4^-$. Обратный порядок наблюдается для сольватации анионов диполярными апротонными растворителями [69]. В первом случае рост растворимости объясняется повышенной способностью растворителя образовывать водородные связи с малыми анионами, а во втором — поляризационным воздействием апротонных диполей на большие анионы. Примером влияния анионной сольватации на процесс растворения солей цезия в зависимости от способности растворителя к образованию водородных связей могут служить данные табл. 1.

Изменение растворимости в протонных и диполярных апротонных растворителях, в зависимости от анионной сольватации по типу солей цезия, сохраняется для большинства солей d-элементов и щелочноземельных металлов [72].

Таблица 1. Растворимость солей цезия в метаноле и диметилформамиде

Соль	ДМФА, моль/кг	CH ₃ OH, моль/кг	Γ_a , пМ
CsCl	$3.06 \cdot 10^{-4}$ [70]	$1.85 \cdot 10^{-2}$ [70]	180
CsBr	$2.38 \cdot 10^{-3}$ [70]	$1.06 \cdot 10^{-2}$ [70]	196
CsI	$1.55 \cdot 10^{-2}$ [70]	$1.46 \cdot 10^{-2}$ [70]	218
CsNO ₃	-	$1.21 \cdot 10^{-3}$ [70]	189
CsClO ₄	-	$4.06 \cdot 10^{-4}$ [70]	236
CsPi	$7.54 \cdot 10^{-2}$ [70]	$3.14 \cdot 10^{-3}$ [70]	361
CsBPh ₄	0.479 [71]	$1.02 \cdot 10^{-4}$ [70]	420

Однако, как указывает Голуб [33], эффект сольватации больше зависит от природы катиона, а не аниона, о чем свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные.

Подтверждением роли специфических взаимодействий в процессе растворения электролитов служат факты повышенной растворимости неорганических солей в различных органических растворителях [33, 42, 43, 73]. Так, растворимость нитрата серебра в ацетонитриле гораздо выше, чем в нитрометане и воде. В то же время физические постоянные для ацетонитрила и нитрометана близки, а диэлектрическая проницаемость воды гораздо выше, чем ацетонитрила. Интерпретировать этот факт можно, если принять, что молекулы ацетонитрила обладают большим химическим сродством к ионам исследуемых электролитов.

Таким образом, на основании анализа массива экспериментальных данных по растворимости солей в различных растворителях, можно сделать вывод, что процесс растворения определяется не столько физическими свойствами, сколько химической природой растворителя.

Так, Крестов [24] отмечает, что сольватация и комплексообразование относятся к химическим реакциям одного типа. Они представляют собой реакции переноса электронных пар с образованием донорно-акцепторных связей.

Квантовохимические расчеты сольватации в водных растворах показали [74, 75], что процесс сольватации сопровождается перераспределением электронов, свойственным химическому взаимодействию, то есть взаимодействию растворенных частиц с молекулами растворителя можно рассматривать как обычное комплексообразование.

Многие неводные растворители, в отличие от воды, кроме σ -связи могут образовывать также π -связи, в результате чего такие растворители должны обладать повышенной растворяющей способностью. Подтверждением этих предположений является повышенная растворяющая способность ДМСО по отношению к целому ряду электролитов [33].

В связи с изложенным, весьма важным является поиск объективной характеристики растворителя, пользуясь которой, можно было бы более полно предсказывать его растворяющую способность по отношению к различным веществам.

Для этой цели выбирают такие модельные системы с некоторым хорошо измеряемым свойством (например, поглощение света в УФ-видимой или ИК-областях, теплота образования, параметр ЯМР-, ЭПР- или мессбауэровского спектра, редокс-потенциал, скорость реакции и так далее), которое под действием растворителя существенно изменяется. Тогда получаемые экспериментальные данные могут служить характеристиками сольватирующей способности растворителей, поскольку они отражают характер взаимодействия между растворителем и растворенным соединением.

Наиболее удачное обобщение и критический анализ имеющихся на сегодняшний день шкал сольватирующей способности растворителей осуществил Бургер [76].

Гутманом [77], а позднее Гутманом и Майером [78] были предложены количественные характеристики способности растворителей к отдаче (DN) и присоединению электронов.

Гритцнером [79] показано, что энергия переноса Гиббса для катионов хорошо коррелирует с DN по Гутману, а энергия Гиббса переноса анионов хорошо коррелирует с акцепторными числами AN Гутмана-Майера.

Абакшин и Крестов [80], проанализировав зависимости:

$$\ln C_{\text{нас}} = a + bDN \quad (14)$$

$$\ln C_{\text{нас}} = a + bAN \quad (15)$$

для KCl в диполярных апротонных растворителях, обнаружили, что кривые имеют ярко выраженный экстремальный характер, и корректное описание растворимости слабоассоциированных электролитов в апротонных растворителях возможно лишь в двухпараметрическом приближении, то есть при одновременном учете донорных и акцепторных свойств растворителей. В качестве обобщенной характеристики сольватирующей способности растворителя была выбрана полусумма энергетических параметров, характеризующих донорную и акцепторную способности нейтральных молекул растворителя, выраженные в ккал/моль $(DN+AN)/2$. Автором было обнаружено, что зависимость $\ln C_{\text{нас}} = a + b(DN+AN)/2$ близка к линейной, и растворимость KCl увеличивается с ростом как донорной, так и акцепторной способности растворителя.

Недостатком этой шкалы является тот факт, что она не учитывает электростатические взаимодействия в растворах электролитов. Кроме того, если растворимость электролита в значительной степени зависит от специфической сольватации катиона и аниона по донорно-акцепторному механизму, то высокая значимость донорных и акцепторных свойств растворителя должна сохраняться даже при значительном уменьшении одного из них, так как в последнем случае расчет полусуммы приводит к тому, что функция перестает быть двухпараметрической и определяется величиной наибольшего вклада.

В дальнейшем [81, 82] предпринята попытка создания более универсальной шкалы сольватирующей способности растворителей с использованием принципа линейных соотношений энергий (ЛСЭ), по растворимости реперного электролита NaCl.

Из уравнения (1) и (2) следует, что величина $\ln C_{\text{нас}}$ может служить характеристикой сольватирующей способности растворителя без выделения эффектов специфической и неспецифической сольватации. Выбор в качестве реперного электролита NaCl обоснован наличием большого числа надежных данных по растворимости NaCl в различных растворителях. Количественная оценка сольватирующей способности растворителей (DAN_{NaCl}) выполнена относительно ДМСО, для которого принято значение 25, близкое к $\sqrt{DN \cdot AN}$. Полученные константы сольватирующей способности растворителей апробированы [81, 82] на корреляциях

$$\Delta G^{\circ}_{\text{пер}} = a + bDAN_{\text{NaCl}}, \quad (16),$$

где $\Delta G^{\circ}_{\text{пер}}$ — изменение энергии Гиббса электролита при переносе его из воды в неводный растворитель. На рис. 3 представлены корреляционные прямые, построенные по данным [83, 84].

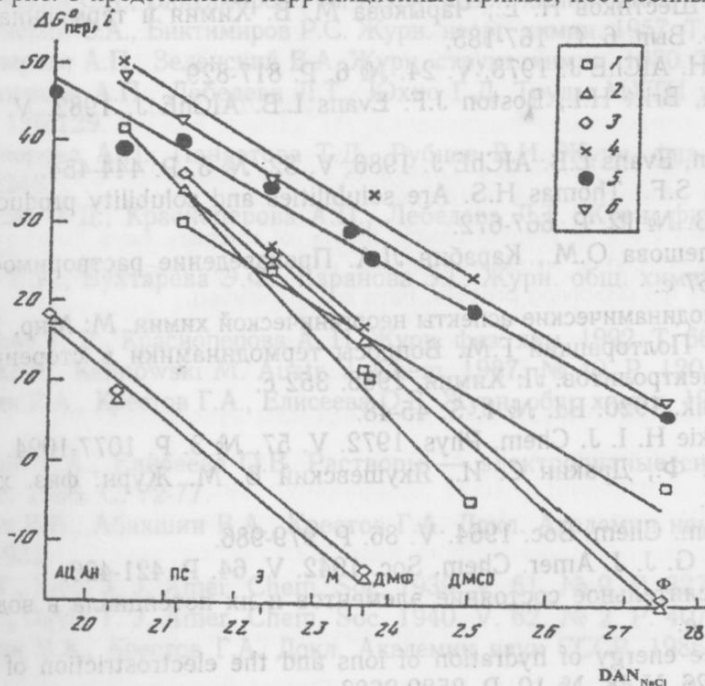


Рис. 3. Линейные корреляции $\Delta G^{\circ}_{\text{пер}} = a + bDAN_{\text{NaCl}}$ для различного типа 1-1 электролитов: 1 — LiI, 2 — CsClO₄, 3 — RbClO₄, 4 — TiClO₄, 5 — KBr, 6 — CsCl [82].

Для галогенидов щелочных металлов $\Delta G_{\text{пер}}^{\circ}$ ложатся на одну прямую. С ростом радиуса аниона (KClO_4 , RbClO_4) вследствие значительного вклада энергии образования полости появляются две прямые — одна для апротонных растворителей, другая — протонодонорных. Этому же правилу подчиняются соли лития, таллия и d-металлов. Предложенная шкала сольватирующей способности позволяет прогнозировать растворимость неассоциированных электролитов и изменения энергии Гиббса переноса стехиометрической смеси ионов из стандартного растворителя. Следует отметить, что предложенная шкала мало пригодна для прогнозирования растворимости ассоциированных электролитов, а также солей, содержащих крупные катионы и анионы, такие как R_4N^+ , Ph_4As^+ , Ph_4B^- , что по мнению авторов [81, 82], связано с наличием более тонких эффектов ион-молекулярных взаимодействий, которые не учитывает предложенная модель.

В заключение обзора, в котором, к сожалению, удалось рассмотреть и проанализировать только часть наиболее значимых работ, посвященных термодинамической теории растворимости, можно отметить, что ни строгие физические теории, ни всевозможные эмпирические соотношения пока не привели к удовлетворительным результатам. Мы полагаем, что будущее в данной области принадлежит молекулярной статистике в сочетании с квантово-химическим расчетом энергии взаимодействия между частицами в растворе. На данном же этапе из-за неразвитости в должной мере приложений квантовой химии и молекулярной статистики к растворам, общетермодинамический подход часто приводит не к худшим, а к гораздо лучшим результатам.

Литература

1. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статистическая механика. М: Наука. 1982. 584 с.
2. Абакшин В.А., Красноперова А.П. Методы измерения растворимости твердых веществ в жидкостях. В кн.: Экспериментальные методы химии растворов. Сер.: Проблемы химии растворов. М: Наука, 1997. 256-307.
3. Дебай П. Избранные труды. Л: Наука, 1987. 559 с.
4. Pitzer K. S. J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 2. P. 268-277.
5. Fürst W., Renon H. Industr. Eng. Chem. Proc. 1982. V. 2. P. 396-400.
6. Филипов В. К., Яковлева С. И. Химия и термодинамика растворов. Л: изд. ЛГУ, 1982. Вып. 5, С. 3-30.
7. Филиппов В. К., Шестиков Н. Е., Чарыкова М. В. Химия и термодинамика растворов. Л: изд. ЛГУ, 1986. Вып. 6. С. 167-185.
8. Crus J. I., Renon H. AIChE J. 1978. V. 24. № 6. P. 817-829.
9. Chau-Chyun Chen, Britt H.I., Boston J.F. Evans L.B. AIChE J. 1982. V. 28. № 4. P. 588-596.
10. Chau-Chyun Chen, Evans L.B. AIChE J. 1986. V. 32. № 3. P. 444-454.
11. Meites L., Podes S.F., Thomas H.S. Are solubilities and solubility products related. J. chem. Educ. 1966. V. 43. № 12. P. 667-672.
12. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Производство растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
13. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. М: Мир, 1985. 326 с.
14. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л: Химия, 1968. 352 с.
15. M. Born. Z. Physik. 1920. Bd. № 1. S. 45-48.
16. Clementi E., Popkie H. I. J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 3. P. 1077-1094.
17. Капустинский А. Ф., Дракин С. И., Якушевский Б. М. Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 3. С. 433-442.
18. Stokes R. H. J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 979-986.
19. Ricci J. E., Nesse G. J. J. Amer. Chem. Soc. 1942. V. 64. P. 421-426.
20. Латимер В. Окислительное состояние элементов и их потенциала в водном растворе. М: И. Л. 1954. 284 с.
21. Web T.S. The free energy of hydration of ions and the electrostriction of the solvent. J. Amer. Chem. Soc. 1926. V 48. № 10. P. 2589-2683.
22. Мищенко К.П., Сухотин А.М. Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 8. С. 26-30.

- 23.Маркин В.С., Волков А.Г. Стандартная свободная энергия пересольватации ионов и нелинейные диэлектрические эффекты. Электрохимия. 1987. Т. 23. № 8. С. 1105-1107.
- 24.Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л: Химия, 1984. 272 с.
- 25.Добротин Р.Б. Эмпирические соотношения современной химии. М: Знание, 1974. 64 с.
- 26.Капустинский А.Ф., Яцимирский К.Б. Журн. общ. химии. 1956. Т. 26. С. 941-956.
- 27.Яцимирский К.Б. Журн. общ. химии. 1956. Т. 26. С. 2376-2385.
- 28.Яцимирский К.Б. Ж. неорг. химии. 1966. Т. 11. № 4. С. 693-698.
- 29.Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. М: Из-во АН СССР, 1951. 251 с.
- 30.Красноперова А.П., Соколова Л. М. Журн. физ. хим. 1975. Т. 49. № 10. С. 2650-2652.
- 31.Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М: ГИТЛ, 1956. 420 с.
- 32.Blandamer M. J. Quart. Rev. 1970. V. 24. P. 178-186.
- 33.Голуб А.М. Успехи химии. 1963. Т. 32. С. 1270-1293.
- 34.Walden P. Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. Herausgegeben von G.Bredig. Leipzig. 1924. S. 326.
- 35.Walden P., Birr E. Z. phys. Chem. 1929. Bd. 144. S. 269-275.
- 36.Измайлов Н.А., Черный В.С. Тр. комисс. по аналит. химии АН СССР. 1958. Т. 9 (12). С. 44-58.
- 37.Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М: Химия, 1976. 488 с.
- 38.Лебедева М.И., Исаева Б.И., Демченко М.С. Журн. неорг. химии. 1976. Т. 21. Вып. 5. 1332-1334.
- 39.Измайлов Н.А., Черный В.С. Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 2. С. 319-326.
- 40.Измайлов Н.А., Черный В.С. Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 1. С. 127-134.
- 41.Janz G. S., Tomkins P. T. Nonaqueous Electrolytes Hand-book. N. Y.: Acad. Press, 1973. V. 11. 933 p.
- 42.Красноперова А.П., Юхно Г.Д., Барабаш Н.А., Казаров А.Э. Журн. структ. химии. 1987. Т. 28. № 1. С. 68-72.
- 43.Красноперова А.П., Иванова Е.Ф., Кийко С.М., Юхно Г.Д. Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1997. Т. 40. Вып. 2. С. 47-51.
- 44.Adamcowa Z. Collect. Czech. Chem. Com. 1969. V. 34. № 10. P. 3149-3154.
- 45.Вознесенский С.А., Биктимиров Р.С. Журн. неорг. химии. 1959. Т. 4. Вып. 3. С. 623-625.
- 46.Вознесенский С.А., Биктимиров Р.С. Журн. неорг. химии. 1957. Т. 2. Вып. 4. С. 942-945.
- 47.Красноперова А.П., Зеленский В.А. Журн. структ. химии. 1980. Т. 21. № 6. С. 156-158.
- 48.Красноперова А.П., Лебедева Л.Т., Юхно Г.Д. Труды МХТИ им. Менделеева. 1990. Вып. 158. С. 126-129.
- 49.Красноперова А.П., Панаева Т.Д., Рубцов В.И. Журн. физ. хим. 1994. Т. 68. № 12. С. 2246-2248.
- 50.Панаева Т.Д., Красноперова А.П., Лебедева Л.Т. Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 1653-1656.
- 51.Турьян Е.И., Бухтарева Э.Ф., Баранова З.Г. Журн. общ. химии. 1975, Т. 45, Вып. 7. 1421-1427.
- 52.Панаева Т. Д., Красноперова А. П. Журн. физ. хим. 1992. Т. 66. Вып. 3. С. 593-597.
- 53.Mizerski N., Kalinowski M. Austr. J. Chem. 1987. № 40. P. 1201-1208
- 54.Абакшин В.А., Крестов Г.А., Елисеева О.В. Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. №7. С. 1606-1609.
- 55.Абакшин В.А., Елисеева О.В. Растворы — электролитные системы. Межвуз. сборник. Иваново. 1988. С. 72-77.
- 56.Голубев В.В., Абакшин В.А., Крестов Г.А. Докл. Академии наук СССР. 1991. Т. 316. № 4. С. 928-931.
- 57.Davis T., Ricci J. J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. № 9. P. 3274-3284.
- 58.Ricci J., Davis T. J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 2. P. 407-413.
- 59.Абакшин В.А., Крестов Г.А. Докл. Академии наук СССР. 1986. Т. 291. №5. С. 1135-1137.
- 60.Subramanian S., Kalidas C. Electrochimica Acta. 1984.V. 29. № 6. P. 753-756.
- 61.Rajendran G., Kalidas C. J. Chem. Eng. Data. 1986. V. 31. № 3. P. 226-229.

- 62.Красноперова А.П., Кисер Х., Коваленко Л.С. Журн. структ. хим. 1975. Т. 15. № 6. С. 1072-1074.
- 63.Коваленко Л.С., Иванова Е.Ф. Красноперова А.П. Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1790-1792
- 64.Красноперова А.П., Коваленко Л.С., Грачева Е.Н. Журн. структ. химии. 1978. Т. 19. № 1. С. 82-85.
- 65.Абакшин В. А. Дис. ...докт. хим. наук. Иваново. 1993. 330 с.
- 66.Parker A. J. Quart. Reus. London. Chem. Soc. 1962. V. 16. № 28. P. 163-187.
- 67.Miller J., Parker A. J. J. Amer. Chem. Soc., 1961, V. 83, P. 117-126.
- 68.Пирсон Р. Дж. Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 1272-1298.
- 69.Alexander R., Parker A. J. J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 29. № 15. P. 3703-3712.
- 70.Карапетян Ю.А., Эйчис В. Н., Смирнова Л. Л. Растворимость электролитов различной природы в неводных растворителях. Киев. 1988. Деп. в УкрНИИТИ. № 2519. 38 с.
- 71.Gomaa E.A. Termochim. acta. 1987.V. 120. P. 183-200.
- 72.Harner R.E., Sydnor J.B., Gilzeath E.S. J. Chem. Engn. Data. 1963. V. 8. P. 411-412.
- 73.Addison C.C., Hathaway B.J., Logan N., Walker A. J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 11. P. 4308-4314.
- 74.Измайлов Н.А., Кругляк Ю.А. Докл. Академии наук. 1960. Т. 134. С. 1390-1395.
- 75.Измайлов Н.А., Кругляк Ю.А., Гашпар Р, Томашин-Лентен. Acta phys. Acad. scient. Hung. 1961. V. 13, P. 203-210.
- 76.Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
- 77.Gutmann V. Electrochim. Acta. 1976. V. 21. № 9. P. 661-669.
- 78.Mayer V., Gutmann V., Gerger W. Monats Chem. 1975. Bd. 103. № 6. S. 1235-1257.
- 79.Gritzner G.J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. № 6. P. 1955-1963.
- 80.Абакшин В.А., Крестов Г.А. Докл. Академии наук СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1135-1137.
- 81.Абакшин В.А., Елисеева О.В., Красноперова А.П., Лебедева Л.Т., Крестов Г.А. Докл. Академии наук СССР. 1988. Т. 302. № 1. С. 112-114.
- 82.Абакшин В.А., Елисеева О.В., Красноперова А.П., Лебедева Л.Т., Крестов Г.А. Докл. Академии наук СССР. 1991 Т. 317. № 5. С. 1140-1143.
- 83.Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справ. Под ред. Полторацкого Г. М. Л: Химия. 1984. 304 с.
- 84.Marcus Y. Pure Appl. Chem. Soc. 1983. V. 55. № 6. P. 977-1021.

Поступила в редакцию 7 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). A.P.Krasnopyorova. Thermodynamic theory of electrolytes solubility. Modern state and problems.

Some aspects of modern state of thermodynamic theory of solubility have been considered. The methods of calculating electrolytes solubility from the data on thermodynamic properties of substances, which take part in the dissolving process, have been analysed.

ОБОБЩАЮЩАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.554.6

КОЭФФИЦИЕНТЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТРИЦЫ В ИОНОМЕТРИИ

© 1999 Л.П.Логинова, Е.А.Решетняк, О.Г.Маслий, О.С.Чернышева

Обобщены результаты исследований селективности ионоселективных электродов серийного выпуска, в основном с жидкостными пленочными мембранами. Проанализированы возможности расчетного метода для устранения мешающего влияния конкурирующих ионов и расширения диапазонов измерений с ионоселективными электродами. Приведены в общем виде характеристики одновременного ионометрического определения двух компонентов.

Развитие потенциометрии в последние три десятилетия обусловлено созданием и применением химических сенсоров — ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе жидкостных и твердофазных мембран, отклик которых зависит от активной или равновесной концентрации конкретной ионной формы.

При использовании ИСЭ в сложных многокомпонентных системах возникают определенные ограничения, связанные с тем, что на отклик ИСЭ могут влиять другие компоненты анализируемого объекта — так называемые матричные. Влияние матричных компонентов на результаты анализа можно уменьшить или устранить, модифицируя химический состав пробы (химический способ), совершенствуя измерительные средства (инструментальный способ) или вводя расчетные поправки (расчетный способ) [1].

Начиная с 1966 года, преобладающее большинство исследований в области химических сенсоров было связано с разработкой новых и усовершенствованием известных типов сенсоров. Как свидетельствует современный обзор состояния проблемы [2], возникло некоторое отставание в развитии методического обеспечения измерений с уже известными сенсорами. Актуальным для расширения прикладных возможностей сенсоров является развитие методик измерений, базирующихся на химическом или расчетном способах устранения матричных эффектов.

Согласно классификации Гуляницкого [3], аналитическому применению ИСЭ могут препятствовать четыре типа мешающих влияний: (1) ионообменная конкуренция или ограничения в селективности ИСЭ; (2) специфические химические помехи (обусловленные разными типами химических взаимодействий компонентов матрицы с материалом мембраны); (3) неспецифические помехи (обусловленные химическими или физическими явлениями на границе электрод-раствор или отличием физических свойств пробы и градуировочных растворов); (4) изменение химической формы иона, к которому чувствителен сенсор, вследствие взаимодействия иона с другими компонентами раствора. Помехи первого типа особенно существенны для ИСЭ на основе жидкостных мембран.

В данной статье обобщены результаты исследования селективности ИСЭ серийного выпуска с жидкостными пленочными мембранами и некоторых ИСЭ с твердофазными мембранами. Цель работы — установить возможности расчетного устранения матричных эффектов, обусловленных ионообменной конкуренцией.

Селективность мембранных ИСЭ серийного выпуска

Использованная при изучении селективности ИСЭ аппаратура и экспериментальные условия указаны в предыдущих публикациях [4-6]. Стандартное отклонение измерений э.д.с. (s_E), найденное из 30 параллельных измерений, составляло ± 0.2 мВ для анионселективных электродов и электродов с твердыми мембранами, ± 0.5 мВ для катионселективных электродов с пленочными мембранами. Относительное стандартное отклонение углового коэффициента градуировочной характеристики ($\frac{s_k}{k}$) составляло в среднем ± 0.01 .

Наиболее распространенной моделью отклика ИСЭ в условиях ионообменной конкуренции является уравнение Никольского [7]:

$$E = E^{\circ} + k \lg(a_I + K_{I,J}^{\text{Pot}} a_J^{z_I/z_J}), \quad (1)$$

где I — ион, для определения которого предназначен ИСЭ (целевой или основной ион); J — конкурирующий ион; E — э.д.с.; E° — постоянная составляющая э.д.с.; k — угловой коэффициент градуировочной характеристики; $K_{I,J}^{\text{Pot}}$ — потенциометрический коэффициент селективности для иона I в присутствии иона J ; z_I и z_J — заряды, a_I и a_J — активности целевого и конкурирующего ионов соответственно.

По уравнению (1) можно учитывать влияние конкурирующего иона на результаты определения основного иона, если коэффициент селективности является постоянной характеристикой ИСЭ и не зависит от концентрации основного и конкурирующего ионов. Однако литературные данные по селективности ИСЭ не подтверждали такой возможности: значения коэффициентов селективности одних и тех же ИСЭ, полученные разными авторами, существенно различались и зависели от метода и условий определения [8]. Проанализировав возможные источники погрешностей при экспериментальном определении $K_{I,J}^{\text{Pot}}$ по известным методикам, мы установили:

- экспериментальные значения $K_{I,J}^{\text{Pot}}$ являются концентрационными величинами, включают отношение коэффициентов активности ионов I и J и могут изменяться в серии исследований, если ионная сила растворов не стабилизирована;
- отсутствуют рекомендации по выбору условий, уменьшающих влияние случайных погрешностей измерения э.д.с. и определения коэффициента k на результат определения $K_{I,J}^{\text{Pot}}$.

Для повышения надежности определения $K_{I,J}^{\text{Pot}}$ известная методика смешанных растворов была пополнена двумя условиями:

- концентрации солей, содержащих I и J , в серии измерений должны изменяться так, чтобы их сумма оставалась постоянной, что обеспечивает постоянную ионную силу на всем диапазоне концентраций основного иона;
- конкурирующие ионы должны вызывать значимые отклонения э.д.с. (ΔE) от функции, соответствующей основному иону. Как показал анализ распространения погрешностей (рис.1), влияние случайных погрешностей возрастает при значениях $\Delta E < 20$ мВ (при s_E 0.2-0.5 мВ). Значения $\Delta E = 20$ мВ соответствует примерно одинаковым вкладам конкурирующих ионов в отклик, когда $c(I) \approx K_{I,J}^{\text{Pot}} c(J)$. Наиболее резко относительная погрешность определения $K_{I,J}^{\text{Pot}}$ возрастает при $\Delta E < 10$ мВ. Критерием выбора экспериментальных точек для расчета $K_{I,J}^{\text{Pot}}$ может быть условие $\Delta E < 10$ мВ. Следует отметить, что это граничное значения ΔE намного больше погрешности измерения э.д.с. s_E — величины, которую иногда считают нижней границей диапазона допустимых значений ΔE [9].

С учетом этих требований были определены значения $K_{I,J}^{\text{Pot}}$ практически всех типов серийно выпускаемых ИСЭ с пленочными мембранами и некоторых ИСЭ с твердофазными мембранами (табл. 1).

Систематические исследования селективности, проводимые с выборками из 6-10 однотипных ИСЭ, показали, что в случае однозарядных ионов I и J поведение ИСЭ соответствует уравнению (1), а величина $K_{I,J}^{\text{Pot}}$ имеет постоянное значение для конкретного экземпляра ИСЭ при постоянной ионной силе и не зависит от концентрации целевых или конкурирующих ионов. Коэффициенты селективности разных экземпляров электродов одного и того же типа в общем отличались, хотя выявлялись выборки электродов с практически одинаковыми $K_{I,J}^{\text{Pot}}$. Зависимость $K_{I,J}^{\text{Pot}}$ от ионной силы и природы ионов противоположно-го знака заряда соответствовала концентрационному характеру экспериментально определяемых величин.

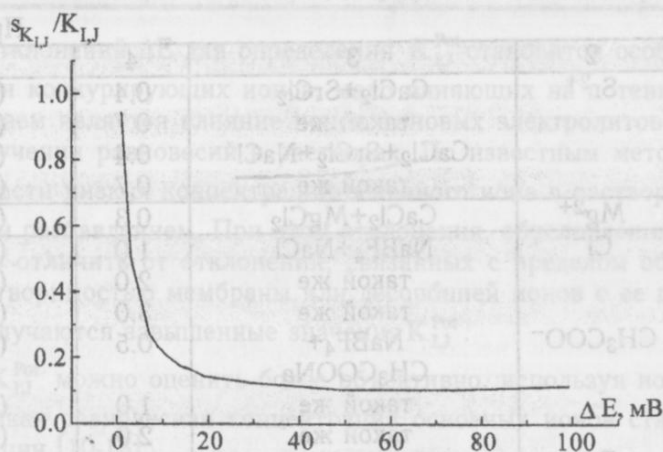


Рис.1. Зависимость относительного стандартного отклонения коэффициента селективности от значения ΔE

Таблица 1. Коэффициенты селективности мембранных электродов серийного выпуска

Электрод	Конкурирующий ион (J)	Условия определения		$K_{IJ}^{Pot} \pm \varepsilon$ (доверит. вероятность 0.95)
		Состав раствора	Ионная сила, моль/л	
1	2	3	4	5
ЭМ-NH ₄ -01	Li ⁺	NH ₄ Cl+LiCl	0.5	$(7.4 \pm 1.3) \cdot 10^{-5}$
		такой же	1.0	$(5.0 \pm 1.6) \cdot 10^{-5}$
	Na ⁺	NH ₄ Cl+NaCl	0.2	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
		такой же	0.3	$(1.58 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$
		такой же	0.5	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
		такой же	1.0	$(1.72 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$
	K ⁺	NH ₄ Cl+KCl	0.2	0.18 ± 0.02
		такой же	0.3	0.16 ± 0.03
		такой же	0.5	0.127 ± 0.008
		такой же	1.0	$(9.1 \pm 1.2) \cdot 10^{-2}$
		NH ₄ Cl+KCl+LiCl	0.5	0.132 ± 0.017
		такой же	0.5	$*0.203 \pm 0.006$
		NH ₄ NO ₃ +KNO ₃ +LiNO ₃	0.5	$*0.14 \pm 0.02$
		NH ₄ Cl+KCl+LiCl	1.0	$*0.198 \pm 0.006$
		NH ₄ NO ₃ +KNO ₃ +LiNO ₃	1.0	$*0.100 \pm 0.009$
		такой же	1.0	$*0.100 \pm 0.009$
ЭМ-K-01	Li ⁺	KCl+LiCl	0.5	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
		такой же	1.0	$(1.30 \pm 0.11) \cdot 10^{-4}$
	Na ⁺	KCl+NaCl	0.3	$(4.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$
		такой же	0.5	$(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$
	NH ₄ ⁺	KCl+NH ₄ Cl	0.3	$(1.58 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$
		такой же	0.5	$(1.65 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$
		такой же	1.0	$(1.48 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$
		KCl+NH ₄ Cl+LiCl	0.5	$(1.71 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}$
		такой же	0.5	$*(1.50 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$
		KNO ₃ +NH ₄ NO ₃ +LiNO ₃	0.5	$*(2.12 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$
		KCl+NH ₄ Cl+LiCl	1.0	$*(1.51 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$
		KNO ₃ +NH ₄ NO ₃ +LiNO ₃	1.0	$*(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
Ca ²⁺ -СЭ (фирма "Экодат")	Sr ²⁺	CaCl ₂ +SrCl ₂	0.3	$(6.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Ca^{2+} -СЭ	Sr^{2+}	$\text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2$	0.4	$(6.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$
		такой же	0.7	$(5.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
		$\text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{NaCl}$	0.4	$(6.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
		такой же	0.7	$(5.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
ЭМ-Са-01	Mg^{2+}	$\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$	0.3	$(2.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$
ЭМ- BF_4 -01	Cl^-	$\text{NaBF}_4 + \text{NaCl}$	1.0	$(6.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
		такой же	2.0	$(7.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$
		такой же	3.0	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
		$\text{NaBF}_4 +$ CH_3COONa	0.5	$(3.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
	CH_3COO^-	такой же	1.0	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
		такой же	2.0	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
		$\text{NaBF}_4 + \text{NaBr}$	0.5	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
		такой же	1.0	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
	Br^-	такой же	2.0	$(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
		такой же	3.0	$(3.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$
		$\text{NaBF}_4 + \text{NaNO}_3$	0.5	$(3.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$
		такой же	1.0	$(3.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$
	NO_3^-	$\text{NaBF}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	0.5	$(8.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
		такой же	1.0	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
	SO_4^{2-}	$\text{NaBF}_4 + \text{NaF}$	0.4	$(3.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
	F^-	$\text{NaBF}_4 + \text{NaI}$	0.1	0.19 ± 0.01
	I^-	$\text{NaBF}_4 + \text{NaClO}_4$	0.1	7.5 ± 0.1
	ClO_4^-			
ЭМ- NO_3 -01	Cl^-	$\text{KNO}_3 + \text{KCl}$	0.5	$(4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$
		такой же	1.0	$(4.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
	BF_4^-	$\text{NaNO}_3 + \text{NaBF}_4 + \text{NaCl}$	0.3	150 ± 14
		такой же	0.3	$*201 \pm 11$
	ClO_4^-	$\text{NaNO}_3 + \text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$	0.5	190 ± 11
		такой же	0.5	$*830 \pm 30$
		такой же	0.5	$*70 \pm 11$
	H_2PO_4^-	$\text{KNO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$	1.0	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$
	HPO_4^{2-}	$\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	0.1	$< 1 \cdot 10^{-6}$
	NO_2^-	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$	0.1	$(2.40 \pm 0.10) \cdot 10^{-2}$
		такой же	0.1	$*(3.64 \pm 0.15) \cdot 10^{-2}$
модифицированный ЭМ- ClO_4 -01 (отклик на NO_3^-)	NO_2^-	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$	0.1	$(5.84 \pm 0.15) \cdot 10^{-2}$
		такой же	0.1	$*(7.09 \pm 0.15) \cdot 10^{-2}$
	Cl^-	$\text{KNO}_3 + \text{KCl}$	0.1	$(6.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
		такой же	0.1	$*(1.00 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$
модифицированный ЭМ- NO_3 -01 (отклик на DS^-) ЭМ- ClO_4 -01	Cl^-	$\text{NaDS} + \text{NaCl}$	1.0	$(1.4) \cdot 10^{-6}$
		$\text{NaDS} + \text{NaNO}_3$	1.0	$25 \cdot 10^{-5}$
	NO_3^-	$\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$	3.5	$(2.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$
		такой же	3.5	$*(6.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$
	NO_3^-	$\text{NaClO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$	0.5	$(1.42 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$
		такой же	0.5	$*(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
		такой же	0.5	$*(8.1 \pm 1.0) \cdot 10^{-4}$
		$\text{NaClO}_4 + \text{NaNO}_3$	1.0	$(9.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
		такой же	1.0	$*(2.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
		такой же	1.0	$*(5.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$

Примечание: значком * отмечены значения коэффициентов селективности для других экземпляров электродов того же типа.

Выбор значимых отклонений ΔE для определения K_{IJ}^{Pot} становится особенно существенным при исследовании конкурирующих ионов, мало влияющих на потенциал ИСЭ. Практически важным случаем является влияние ионов фоновых электролитов на отклик ИСЭ, используемых для изучения равновесий в растворах. По известным методикам определение K_{IJ}^{Pot} ведут в области низких концентраций основного иона в растворах, приготовленных последовательным разбавлением. При этом отклонения, обусловленные ионообменной конкуренцией, трудно отличить от отклонений, связанных с пределом обнаружения ИСЭ и обусловленных растворимостью мембраны или десорбцией ионов с ее поверхности. Как правило, при этом получаются завышенные значения K_{IJ}^{Pot} .

Малые значения K_{IJ}^{Pot} можно оценить более объективно, используя ионобufferные растворы, в которых низкая равновесная концентрация основных ионов стабилизируется за счет химической реакции [10-13].

Сопоставляя рассчитанные и измеренные значения pM или pI в ионобufferах [11-13], мы получили верхнюю оценку коэффициентов селективности I^- , Pb^{2+} - и Cd^{2+} -селективных электродов относительно катионов фонового электролита и вспомогательных ионов металла (табл. 2). Найденные значения ниже, чем литературные данные, и лучше согласуются с представлениями о механизме селективности твердофазных мембран. Так, для иодидселективного электрода в литературе [8] приведены в качестве рекомендованных значения K_{I,NO_3}^{Pot} от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$. Они вызывают сомнения, поскольку выше, чем значения

$K_{I,Cl}^{Pot}$ для хлорид-иона, влияние которого на потенциал иодидселективного электрода объясняется образованием смешанной электродноактивной фазы [3]. Полученные нами (табл.2) оценки K_{I,NO_3}^{Pot} и $K_{I,Cl}^{Pot}$ лучше согласуются между собой: нитрат-ион, не образующий малорастворимой соли с ионами Ag^+ , вряд ли может влиять на иодидселективную мембрану в большей степени, чем хлорид-ион.

Таблица 2. Оценки коэффициентов селективности I^- -, Pb^{2+} - и Cd^{2+} -селективных электродов

Основной ион	Конкурирующ. ион	Литературные данные [8]	Наши данные, ионобufferные растворы
Pb^{2+}	Na^+	—	от $2 \cdot 10^{-11}$ до $5 \cdot 10^{-8}$
	Mg^{2+}	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$< 1.2 \cdot 10^{-8}$
	Ca^{2+}	$1 \cdot 10^{-2}$	$< 7 \cdot 10^{-6}$
Cd^{2+}	Ca^{2+}	$2.24 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
	Mg^{2+}	$1.63 \cdot 10^{-4}$	$< 9 \cdot 10^{-7}$
I^-	NO_3^-	$1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-8}$
I^-	Cl^-	10^{-6}	$\sim 10^{-7}$

Возможности потенциометрических определений в присутствии конкурирующих ионов и применение ИСЭ в мультиэлектродных системах

Определенные таким образом K_{IJ}^{Pot} являются постоянными параметрами градуировочной характеристики ИСЭ при постоянной ионной силе, что позволяет вводить расчетные поправки на влияние конкурирующего иона. Концентрация иона-конкурента может быть определена независимым способом или с помощью соответствующего электрода, на отклик которого не влияет основной ион (типичный пример — учет влияния Cl^- на результаты ионометрического определения NO_3^- : концентрацию Cl^- находят с помощью Cl^- -селективного электрода, на отклик которого не влияют ионы NO_3^-).

ИСЭ на основе поливинилхлоридных и других жидкостных мембран имеют невысокую селективность. Если такие ИСЭ используются для определения как основного, так и конкурирующего ионов, отклик каждого ИСЭ зависит от концентраций по крайней мере этих двух ионов. Эту ситуацию можно рассматривать как перекрывание аналитических сигналов ИСЭ или перекрестное мешающее влияние [14,15]. Два иона определяют одновременно, используя систему уравнений:

$$E_1 = E_1^0 + k_1 \lg(c_1 + K_{IJ}^{\text{Pot}} \cdot c_J), \quad (2)$$

$$E_2 = E_2^0 + k_2 \lg(c_J + K_{JI}^{\text{Pot}} \cdot c_I), \quad (3)$$

где индексы 1 и 2 относятся к электродам, селективным по отношению к ионам I и J соответственно; значения K_{IJ}^{Pot} и K_{JI}^{Pot} определены экспериментально для конкретных экземпляров ИСЭ.

Количество используемых ИСЭ равно количеству взаимодействующих ионов или превышает его. В последнем случае получают переопределенную систему уравнений, что способствует повышению точности измерений [16-18].

Одновременному определению нескольких компонентов с использованием систем ИСЭ (так называемых мультиэлектродных систем) посвящен ряд работ [16-25]. Для построения математических моделей отклика ИСЭ в присутствии конкурирующих ионов, кроме уравнения Никольского, используют методы факторного эксперимента [17,20,24] и другие методы хеометрики [25]. Приведенные в литературе примеры одновременного ионометрического определения относятся в основном к биологическим объектам, в частности, крови и плазме. Специфика этих объектов анализа состоит в том, что концентрации определяемых ионов изменяются лишь в узких диапазонах, что упрощает поиск адекватных математических моделей отклика ИСЭ. Одновременное определение нескольких компонентов в объектах сложного состава требует разработки таких математических моделей и методик измерений, которые бы охватывали широкие пределы возможных изменений химического состава.

Разработка конкретных методик связана с вопросом: насколько можно расширить границы применения ИСЭ, вводя расчетные поправки на влияние конкурирующих ионов? Рассмотрим эти возможности для случаев одновременного определения двух катионов и двух анионов.

Селективность катионселективных электродов с жидкостными мембранами такова, что коэффициенты селективности для конкурирующих ионов, как правило, меньше 1. Возможности одновременного определения с такими ИСЭ изучены на примере, наиболее интересном для практики — определении ионов калия и аммония с соответствующими электродами (ЭМ- NH_4 -01 и ЭМ-К-01) [19]. Согласно формулам распространения погрешностей, относительные стандартные отклонения результатов двухкомпонентного определения зависят от величин K_{IJ}^{Pot} и K_{JI}^{Pot} , от выбора концентраций градуировочных растворов для основного и конкурирующего ионов и от соотношения концентраций этих ионов в анализируемом растворе. На рис.2 приведены зависимости, полученные для условий: $K_{\text{NH}_4, \text{K}}^{\text{Pot}} = 0.20$, $K_{\text{K}, \text{NH}_4}^{\text{Pot}} = 0.015$, относительные погрешности углового коэффициента и коэффициента селективности равны соответственно 0.01 и 0.02; концентрация градуировочного раствора на порядок отличается от определяемой концентрации.

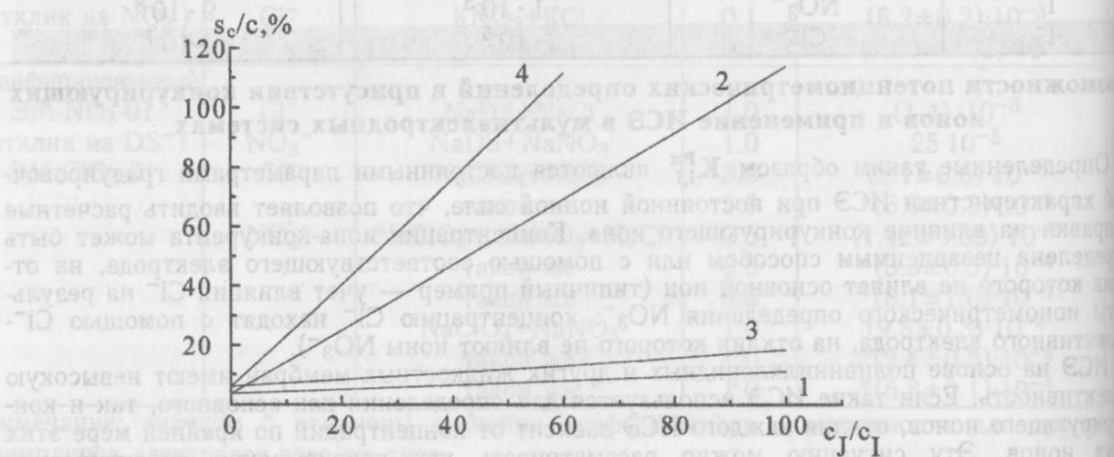
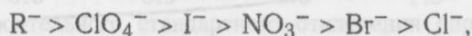


Рис.2. Зависимость относительных погрешностей результатов потенциометрического определения ионов K^+ (1,3) и NH_4^+ (2,4) от соотношения их концентраций; 1,2 — $s_E = 0.5$ мВ; 3,4 — $s_E = 1$ мВ

Зависимости такого типа позволяют предвидеть, в каком диапазоне концентраций ионов обеспечивается заданная точность результатов определения. Так, обычные измерения с NH_4^+ -селективным электродом позволяют определять NH_4^+ в присутствии такого же количества ионов калия с относительной погрешностью не выше 0.2. Применение системы двух ИСЭ (ЭМ- NH_4 -01 и ЭМ-К-01) позволяет вести определения NH_4^+ с такой же погрешностью в присутствии 15-кратного избытка K^+ . В присутствии 100-кратного избытка K^+ определение аммония невозможно уже и в условиях двухэлектродной системы: относительная погрешность превышает 100 % (кривая 2 на рис.2). Результаты экспериментального определения соответствуют ожидаемому уровню погрешностей [19].

Таким образом, одновременное определение двух ионов с применением двухэлектродной системы позволяет расширить диапазон определяемых концентраций основного иона не более чем на полтора порядка. Большого расширения диапазона ожидать невозможно, если относительные погрешности коэффициентов селективности достигают нескольких процентов.

Жидкостномембранные анионселективные электроды, предназначенные для определения ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- и т.д., фактически являются однотипными, поскольку, независимо от номенклатурного названия электрода, их селективность соответствует одному и тому же липофильному ряду:



где R^- — высоколипофильный органический анион.

Так, нитратселективный электрод является, в сущности, перхлоратселективным: в присутствии ионов NO_3^- и ClO_4^- его отклик обусловлен в первую очередь ионами ClO_4^- , поскольку $K_{\text{NO}_3, \text{ClO}_4}^{\text{Pot}} \gg 1$.

Тогда систему уравнений для одновременного определения двух анионов можно представить в виде:

$$E_1 = E_1^0 - k_1 \lg(c_1 + K_1^{\text{Pot}} \cdot c_J), \quad (4)$$

$$E_2 = E_2^0 - k_2 \lg(c_1 + K_2^{\text{Pot}} \cdot c_J), \quad (5)$$

где I — ион, к которому ИСЭ более селективны, K_1^{Pot} , K_2^{Pot} — значения K_{IJ}^{Pot} для каждого из двух экземпляров ИСЭ.

В связи с этим возникает вопрос: насколько должны различаться значения K_{IJ}^{Pot} двух электродов, чтобы из них можно было образовать мультиэлектродную систему? Это создает дополнительную (по сравнению с катионселективными электродами) неопределенность в анализе распространения погрешностей. Формулы распространения погрешностей удалось упростить, введя две переменные: отношение коэффициентов селективности

$$x = K_2^{\text{Pot}} / K_1^{\text{Pot}},$$

где K_1 — меньшее из двух значений коэффициентов селективности; и

$$y = K_1 c_J / c_1.$$

Величина y равна кажущемуся относительному увеличению концентрации иона I за счет влияния конкурирующего иона J при использовании более селективного электрода из двух однотипных. В условиях обычной методики однокомпонентного определения эта величина равняется систематической погрешности определения компонента I.

С введением этих переменных выражения для относительных погрешностей результатов двухкомпонентного определения приобрели вид:

$$\left(\frac{s_c}{c_1}\right)^2 = \frac{y^2 x^2}{(1-x)^2} \left(\frac{s_{K_2}}{K_2}\right)^2 + \frac{y^2}{(1-x^{-1})^2} \left(\frac{s_{K_1}}{K_1}\right)^2 + 6.5 \cdot 10^{-4} \frac{(1+y)^2}{(1-x^{-1})^2} + 6.5 \cdot 10^{-4} \frac{(1+xy)^2}{(1-x)^2};$$

$$\left(\frac{s_c}{c_J}\right)^2 = \frac{1}{(x-1)^2} \left(\frac{s_{K_1}}{K_1}\right)^2 + \frac{1}{(1-x^{-1})^2} \left(\frac{s_{K_2}}{K_2}\right)^2 + 6.5 \cdot 10^{-4} \frac{(1+y^{-1})^2}{(x-1)^2} + 6.5 \cdot 10^{-4} \frac{(y^{-1}+x)^2}{(x-1)^2},$$

где $6.5 \cdot 10^{-4} = (s_c/c)^2$ - квадрат относительной погрешности определения при $s_E = 0.2$ мВ и отсутствии мешающего влияния.

Зависимость относительных случайных погрешностей двухкомпонентных определений от соотношения коэффициентов селективности при фиксированных значениях y приведены на рис.3.

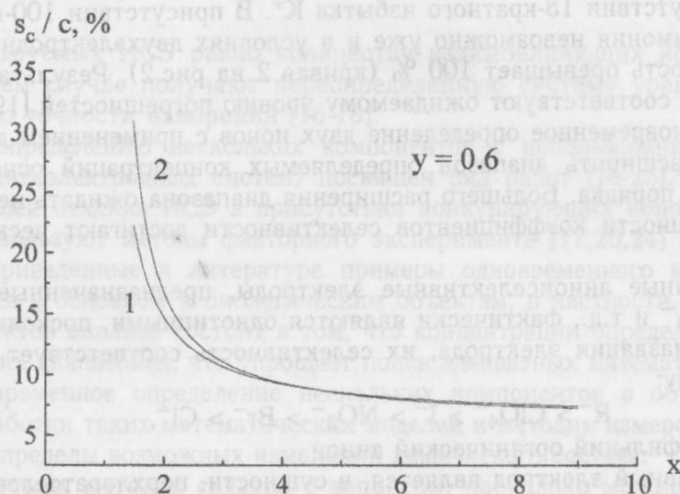


Рис.3. Зависимость относительных погрешностей одновременного определения первичного аниона I (1) и конкурирующего J (2) на основе системы (4)-(5) от отношения $x = K_2^{\text{Pot}} / K_1^{\text{Pot}}$; ($s_K / K_{I,J}^{\text{Pot}} = 0.05$)

Относительная погрешность определений заметно увеличивается, когда отношение $K_2^{\text{Pot}} / K_1^{\text{Pot}}$ становится меньше 4. Как показали исследования электродов серийного выпуска, для разных экземпляров ИСЭ с одним и тем же номенклатурным названием коэффициенты селективности могут различаться даже более чем в 4 раза. Более заметно различаются значения $K_{I,J}^{\text{Pot}}$ у электродов, выпускаемых под разными номенклатурными названиями. Так, например, у нитратселективных электродов ЭМ- NO_3 -01 значения $K_{\text{NO}_3, \text{ClO}_4}^{\text{Pot}}$ составляют от 70 до 830 (табл. 1). Обратные величины должны соответствовать значениям коэффициентов селективности для перхлоратной функции этих ИСЭ: $K_{\text{ClO}_4, \text{NO}_3}^{\text{Pot}}$ от $1.2 \cdot 10^{-3}$ до $1.4 \cdot 10^{-2}$. Для электродов ЭМ- ClO_4 -01 значения $K_{\text{ClO}_4, \text{NO}_3}^{\text{Pot}}$ несколько ниже — от $2.4 \cdot 10^{-4}$ до $1.4 \cdot 10^{-3}$ (табл. 1). Таким образом, существуют возможности составления мультиэлектродной системы для определения двух анионов.

Значение $y = K_{I,J} / c_I$ определяется спецификой анализируемого состава и селективностью применяемых ИСЭ. Зависимости относительных случайных погрешностей двухкомпонентных определений от величины y приведены на рис.4.

Мешающее влияние можно считать заметным, когда $y > s_c/c$, в условиях нашей работы — при $y > 0.025$. Относительная погрешность около 10% наблюдается почти до значений $y = 1.0$ (кривая 1 на рис. 4). Следовательно, применение двухэлектродной системы расширяет диапазон определения иона I в присутствии конкурирующего иона J приблизительно на полтора порядка. С относительной погрешностью не выше 30% можно одновременно определять два иона при y от 0.05 до 2.7.

Диапазон двухкомпонентного определения сокращается, если э.д.с. измеряют с большей погрешностью (сравн. зависимости 1-2 и 3-4 на рис. 4). При $s_E = 1$ мВ компоненты I и J можно определять с относительной погрешностью меньше 30% только при значениях y от 0.2 до 1. Это ставит под сомнение возможность применения в мультиэлектродных определениях приборов, где минимальный отсчет по шкале 5 мВ, а основная допустимая погрешность измерений э.д.с. составляет ± 2 мВ. К таким приборам относятся серийные ионметры и рН-метры типа ЭВ-74, рН-121, -120 и так далее.

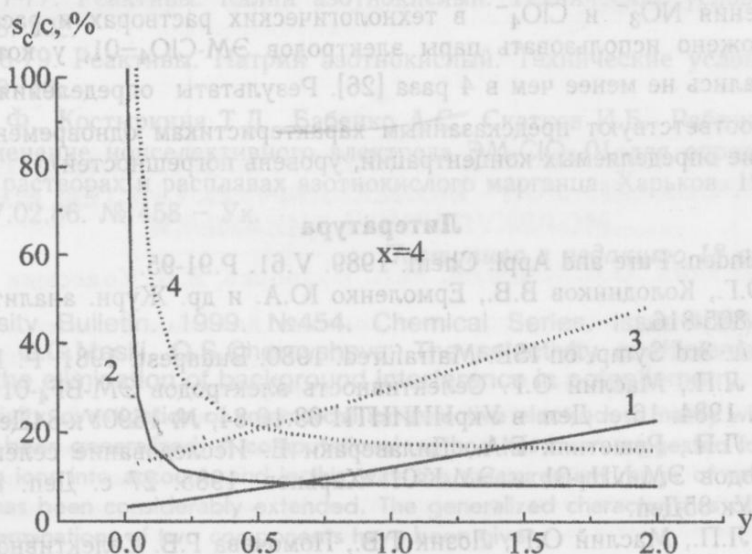


Рис.4. Зависимости относительного стандартного отклонения определения концентраций анионов I (1,3) и J (2,4) от y ($s_K/K_{IJ}^{Pot} = 0.05$); 1,2 — $s_E = 0.2$ мВ; $s_K/k = 0.01$; 3,4 — $s_E = 1$ мВ; $s_K/k = 0.03$

На основе результатов исследования селективности серийных ИСЭ были определены соотношения концентраций, при которых возможно определять один компонент (первичный или конкурирующий анион) и два компонента одновременно (табл. 3). Оценки границ определения получены для электродов, которые при однокомпонентном определении являются "лучшими" для первичного иона, и одновременно "худшими" — для конкурирующего. В связи с этим возможности однокомпонентного определения конкурирующего иона охарактеризованы для наименее благоприятной ситуации. Диапазоны одновременного определения приведены для случаев, когда относительные погрешности определения каждого из двух компонентов не превышают 30 % (y от 0.05 до 2.7).

Экспериментальная проверка возможностей одновременного определения двух анионов с однотипными электродами проведена на примере нитрат- и перхлорат-ионов. [26].

Результаты табл. 3 свидетельствуют о том, что нитрат-ион в присутствии перхлората можно определять только по методике двухкомпонентного определения. Соотношение $ClO_4^- : NO_3^-$ 1:200000, при котором можно было бы определять NO_3^- без поправок на влияние ClO_4^- , на практике не реализуется: достаточно вспомнить, что нижняя граница рабочего диапазона анионселективных электродов составляет около $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

В соответствии с этим анионселективные электроды могут применяться для определения NO_3^- и ClO_4^- в объектах, где содержание нитрата превышает содержание перхлората. Примерами таких объектов анализа являются взрывчатые вещества [27], природные залежи нитратов [27], химические реактивы [28-29], технологические растворы и расплавы для производства радиодеталей [30].

Таблица 3. Условия определения первичного и конкурирующего анионов с применением мультиэлектродных систем

Первичный ион (I)	Конкур. ион (J)	K_I^{Pot}	$c(J):c(I)$			
			Верхняя граница определения I (влияние J отсутствует)	Одновременное определение I и J		Нижняя граница определения J (влияние I отсутствует)
				$y = 0.05$	$y = 2.7$	
ClO_4^-	NO_3^-	$2.0 \cdot 10^{-4}$	120	250	13500	200000
NO_3^-	NO_2^-	$2.4 \cdot 10^{-2}$	1	2	110	1700
NO_3^-	Cl^-	$4.4 \cdot 10^{-3}$	6	11	610	9000
BF_4^-	NO_3^-	$3.3 \cdot 10^{-3}$	7.5	15	820	12000
ClO_4^-	BF_4^-	0.13	0.2	0.4	20	300

Для определения NO_3^- и ClO_4^- в технологических растворах и расплавах нитрата марганца предложено использовать пары электродов ЭМ- ClO_4 -01, у которых значения $K_{\text{ClO}_4, \text{NO}_3}^{\text{Pot}}$ различались не менее чем в 4 раза [26]. Результаты определения по предложенной методике соответствуют предсказанным характеристикам одновременного определения (соотношение определяемых концентраций, уровень погрешностей).

Литература

1. Van der Linden. Pure and Appl. Chem. 1989. V.61. P.91-95.
2. Власов Ю.Г., Колодников В.В., Ермоленко Ю.А. и др. Журн. аналит. химии. 1996. Т.51. №8. С. 805-816.
3. Hulanicki A. 3rd Symp. on ISE. Matrafüred. 1980. Budapest. 1981. P. 103-118.
4. Логинова Л.П., Маслий О.Г. Селективность электродов ЭМ- BF_4 -01 в водных растворах. Харьков. 1984. 16 с. Деп. в УкрНИИТИ 03.10.84, № 1590Ук-84Деп.
5. Логинова Л.П., Решетняк Е.А., Дилавераки Е. Исследование селективности мембранных электродов ЭМ- NH_4 -01 и ЭМ-К-01. Харьков. 1985. 27 с. Деп. в УкрНИИТИ 12.05.85, № 992Ук-85Деп.
6. Логинова Л.П., Маслий О.Г., Лозик Т.В., Помочева Г.В. Селективность электродов ЭМ- NO_3 -01 и ЭМ- ClO_4 -01 в водных растворах. Харьков. 1986. 25 с. Деп. в УкрНИИТИ 13.01.87, № 354Ук-87Деп.
7. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 240 с.
8. Pungor E., Toth K., Hrabeczy-Pall A. Pure and Appl. Chem. 1979. V.51. № 9. P.1913-1980.
9. Macca C., Šakrt M. Determination of selectivity coefficients of ion-selective electrodes by means of linearized multiple standard addition techniques. Anal. chim. acta. 1983. V.154, № 1. P.51-60.
10. Бугаевский А.А., Преждо В.В., Хименко Н.Л., Логинова Л.П. Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 8. С. 1381-1386.
11. Бугаевский А.А., Логинова Л.П., Каневская С.А., Кравченко В.А. Комплексоны и комплексонаты. Межвуз. тем. сб. Калинин. 1988. С. 17.
12. Loginova L., Bazilyanskaya V. Anal. Chim. Acta. 1995. V. 313. P. 55-61.
13. Bugaevsky A.A., Loginova L.P., Maslij O.G. Proc. International Conf. on Coord. Chem. Gera (DDR). 1990. P. 2-67.
14. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 8. С. 837-843.
15. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М., Д'Амиго А., Ди Натале К. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 11. С. 1199-1205.
16. Otto M., Thomas J.D.R. Anal. Chem. 1985. V.57. № 13. P. 2647-2651.
17. Virtanen R. Ion-select. electro. Conf. Budapest. 1977. Budapest. 1978. P. 589-595.
18. Glazier S.A., Arnold M.A. Talanta. 1988. V.35. № 3. P. 215-219.
19. Логинова Л.П., Решетняк Е.А. Журн. аналит. химии. 1985. Т.40. № 10. С. 1818-1822.
20. Parczewski A., Madej A. Chem. anal. (PRL). 1982. V. 27. № 1-2. P. 133-137.
21. Цингарелли Р.Д., Слоним В.З., Сенявин М.М., Крунчак В.Г., Калугин А.В., Броннов Л.В., Крунчак М.М. Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах. М.: Наука, 1987. С. 101-116.
22. Beebe K.R., Kowalski B.R. Anal. Chem. 1988. V. 60. № 20. P. 2273-2278.
23. Sandifer I.R., Beebe K.R., Uerz D.S. Bull. Electrochem. 1988. V. 4. № 12. P. 1061-1069.
24. Simeonov V., Malissa H. Zh. analyt. Chem. 1977. V. 287. P. 37-42.
25. Otto M., Thomas J.D.R. Ion-Selec. Electrode Rev. 1986. V. 8. № 1. P. 55-84.
26. А.с. 1343337 СССР, МКИ G 01 N 27/52. Способ потенциометрического определения нитрат- и перхлорат-ионов в растворе. Л.П.Логинова, О.Г.Маслий (СССР). 3820338/24-25; Заявлено 05.12.84; Опубл. 07.10.87. Бюл. № 37. 4 с.
27. Шумахер И. Перхлораты. Свойства, производство и применение. М.: Гос. научн.-тех. изд-во хим. лит. 1963. 275 с.

28.ГОСТ 4217-77. Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия. М.: Изд-во стандартов. 1978. 10с.

29.ГОСТ 4168-79. Реактивы. Натрий азотнокислый. Технические условия. М.: Изд-во стандартов. 1979. 10с.

30.Клещев Н.Ф., Костыркина Т.Д., Бабенко А.С., Скатков И.Б., Рабинович Н.И., Зайцева Н.Н. Применение ионселективного электрода ЭМ- $\text{ClO}_4\text{-01}$ для определения перхлората аммония в растворах и расплавах азотнокислого марганца. Харьков. 1986. 7 с. Деп. в УкрНИИНТИ 07.02.86. № 458 – Ук.

Поступила в редакцию 18 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). L.P.Loginova, E.A.Reshetnyak, O.G.Maslij, O.S.Chernyshova. The selectivity coefficients of membrane electrodes and the elimination of background interference in potentiometry.

Results of selectivity investigation of commercial ion selective electrodes, mainly with liquid plastified membranes, have been generalized. A computational method has been suggested for taking the influence of interfering ions into account, and in this way the measurement range of selective electrodes under discussion has been considerably extended. The generalized characteristics of simultaneous potentiometrical determinations of two components have been given.

УДК 541.8

MDNAES: ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ИОН - МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 1999 О.Н. Калугин, М.Н. Волобуев, Я.В. Колесник

Впервые разработан и описан программный комплекс для компьютерного моделирования ион-молекулярных систем и исследования структурных и динамических аспектов ионной сольватации на микроскопическом уровне, реализованный в рамках объектно-ориентированного программирования с использованием языка C++. Дан краткий анализ теоретических основ и базовых алгоритмов метода молекулярной динамики (МД), лежащего в основе важнейших объектов моделируемых систем. Применение комплекса иллюстрировано примерами, полученными по результатам МД моделирования жидкого диметилсульфоксида и ион-молекулярных систем на его основе.

Введение

За последние десятилетия накоплен огромный экспериментальный материал по свойствам электролитных растворов в неводных растворителях благодаря их широкому практическому применению в электротехнике, химии и биологии. В то же время, жидкие ион-молекулярные системы (ИМС) остаются чрезвычайно сложными объектами для теоретической интерпретации и прогнозирования их свойств. Именно это обстоятельство обусловило широкое внедрение методов компьютерного моделирования, особенно метода молекулярной динамики (МД), для детального исследования этих систем на микроскопическом (молекулярном) уровне. К числу важнейших достоинств методов компьютерного моделирования следует отнести, во-первых, возможность их использования для получения уникальной информации для тех пространственно-временных масштабов, которые недоступны прямому экспериментальному изучению. Во-вторых, методы компьютерного моделирования являются в настоящее время одним из наиболее мощных факторов, предопределяющих прогресс в описании ИМС (рис. 1).

Несмотря на то, что в мире насчитывается несколько серьезных молекулярно динамических программных комплексов, практически все они являются весьма специфическими в выборе моделируемых объектов и их свойств, к тому же они малодоступны для украинского научного сообщества. Все это побудило нас к созданию собственного программного комплекса, предназначенного для детального исследования, в первую очередь, структурных и динамических аспектов явления ионной сольватации в неводных электролитных растворах.

Как показывает анализ литературы, дальнейший прогресс в области теоретического описания и прогнозирования свойств растворов электролитов в значительной мере определяется наличием информации о такой существенно анизотропной области электролитного раствора, как ионный сольват (сольватная оболочка иона). Даже такие современные и мощные методы исследования, как ЯМР и КР-спектроскопия, нейтроно- и рентгенография позволяют получить лишь пространственно усредненные (по всему объему раствора) микрохарактеристики раствора.

Представленный в настоящей работе программный комплекс MDNAES, реализующий основные преимущества метода МД, как раз и позволяет решить проблему получения количественной информации о структуре и динамике молекул растворителя в зависимости от их расстояния до сольватируемого иона.

С учетом вышесказанного, а так же принимая во внимание то, что практически любой программный комплекс для МД моделирования по материальным и интеллектуальным затратам на его создание, по своим многофункциональным и уникальным возможностям сравним с суперсовременными исследовательскими приборами, авторы сочли необходимым опубликовать основные идеи и программную реализацию комплекса MDNAES.



Рис. 1. Взаимосвязь между экспериментом, теорией и компьютерным моделированием в моделировании ион-молекулярных систем (ИМС)

Статья организована следующим образом. В первом разделе дана краткая характеристика предназначения и возможностей комплекса. Во втором разделе в сжатом виде изложены теоретические основы метода МД и вычисляемых свойств. Этот раздел иллюстрирован примерами, полученными по результатам моделирования жидкого диметилсульфоксида (ДМСО) и ион-молекулярных систем на его основе. Более подробное описание метода МД можно найти в литературе [1-5]. Третий раздел дает представление об архитектуре и функционировании MDNAES в терминах языка C++. Насколько нам известно, это первое в мировой литературе описание МД программы с использованием объектно-ориентированного подхода, не считая готовящейся к печати книги [6]. В четвертом разделе дано описание вводимой и выводимой информации, а также способа управления комплексом.

1. Назначение и возможности комплекса MDNAES

Комплекс MDNAES (Molecular Dynamics of Non Aqueous Electrolyte Solutions), созданный на кафедре неорганической химии Харьковского национального университета, предназначен для молекулярно-динамического моделирования неводных растворителей и электролитных растворов на их основе.

Главной особенностью комплекса является объектно-ориентированная идеология, реализованная с помощью языка C++, позволившая максимально приблизить архитектуру и функционирование комплекса к методологии теоретического представления молекулярных и ион-молекулярных систем. Комплекс реализован в соответствии с требованиями стандарта ANSI C++, что создает возможность использования MDNAES в среде большинства операционных систем (OS/2, UNIX, Windows 95(98), Windows NT).

Комплекс позволяет моделировать следующие системы:

1. Чистые неводные растворители (молекулярные жидкости).
2. Бесконечно разбавленные растворы (ион + растворитель).
3. Электролитные растворы различной концентрации на основе неводного растворителя.

Комплекс позволяет исследовать следующие свойства указанных систем:

- термодинамические характеристики (температура, внутренняя и полная энергии, давление);

- структурные параметры (парные функции радиального распределения, ориентационные корреляции характеристических молекулярных векторов, распределение определенных центров молекул вокруг выбранной, пространственную организацию сольватных оболочек ионов);
- динамические характеристики (различные авто- и кросскорреляционные функции, коэффициенты диффузии частиц и времена релаксации, относящиеся к ионам и к молекулам в различных областях раствора: в первой и второй сольватных оболочках иона и в объеме растворителя).

2. Базовые алгоритмы и моделируемые свойства

2.1. Модель молекулы и ион-молекулярного взаимодействия

В комплексе MDNAES реализована хорошо известная идея метода МД моделирования, заключающаяся в численном интегрировании ньютоновских уравнений движения частиц системы, взаимодействующих между собой по заданным потенциалам, с последующим вычислением статистических средних от микроскопических динамических переменных вдоль траекторий частиц в фазовом (координатно-импульсном) пространстве.

В отличие от известных программ, в комплексе реализовано представление о молекуле (ионе) как о едином объекте, состоящем из одной или нескольких частиц (атомов), определенным образом расположенных относительно друг друга в пространстве и характеризующихся следующими параметрами: массой (m), зарядом (z), параметрами короткодействующего потенциала (σ , ϵ), а также координатой ($\mathbf{q}$), скоростью ($\mathbf{v}$) и силой, действующей на частицу ($\mathbf{f}$). В настоящей версии программы связи в молекуле считаются жесткими, поэтому с точки зрения вращательного движения молекула рассматривается как абсолютно твердое тело. Ион трактуется как одно- или многоатомная молекула с целочисленным зарядом. Зная взаимное расположение всех частиц в молекуле, можно вычислить межатомные расстояния, которые сохраняются в процессе моделирования специальными алгоритмами. Для исследования механизма сольватации в моделируемой системе в молекуле выделяются два основных центра координации (для катиона и аниона соответственно) и два дополнительных центра координации, позволяющие анализировать ориентацию молекул по отношению к иону в его сольватных оболочках. Кроме того, молекула характеризуется двумя характеристическими векторами: вектором дипольного момента и так называемым базовым вектором, который обычно выбирается вдоль полярной группы молекулы.

Расположение координационных центров и характеристических векторов на примере четырехцентровой (O, S, CH₃, CH₃) модели молекулы ДМСО показано на рис. 2. Основными координационными центрами в этой молекуле выступают атом кислорода (для катиона) и точка пересечения биссектрисы угла CSC с отрезком CC (Bis) (для аниона).

2.2. МД ячейка и краевые условия

Моделируемая система представляется кубической ячейкой с длиной ребра L , вычисляемой по экспериментальной плотности и заданному количеству молекул и ионов. Так как в системе с малым числом частиц их доля на границе системы существенна, влиянием граней ячейки на свойства системы нельзя пренебречь. Для минимизации этого влияния вводят так называемые периодические краевые условия, когда основная ячейка повторяет саму себя бесконечное число раз. Вычислительная реализация условий заключается в том, что если частица пересекла грань основной ячейки, она возвращается в ячейку с противоположной грани с той же скоростью. Периодические краевые условия сопровождаются соглашением ближайшего образа, при котором за расстояние между частицами принимают минимальное расстояние между всеми возможными комбинациями отображений.

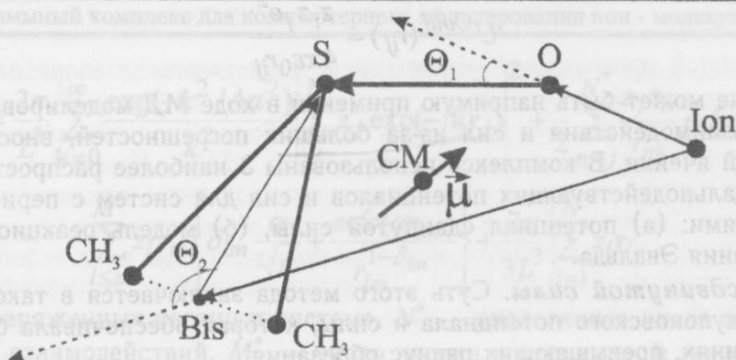


Рис. 2. Представление молекулы ДМСО в комплексе MDNAES: CM — центр масс молекулы, μ — вектор дипольного момента

2.3. Модельные потенциалы

В комплексе реализован общепринятый в компьютерном моделировании подход, когда модельный потенциал взаимодействия любой пары частиц (атомов) системы представляется суммой короткодействующей и электростатической составляющих. В связи с принципиальной ограниченностью размера ячейки встает вопрос о корректном поведении потенциала на ее границе. Для поддержания изотропности системы потенциал необходимо вычислять внутри сферы определенного радиуса, целиком находящейся внутри МД ячейки. Радиус такой сферы, r_{cut} , называемый границей обрезания потенциала (cut off), не может превышать половины длины ребра ячейки. С точки зрения минимизации флуктуаций энергии в системе, наиболее целесообразным является выбор максимально возможного радиуса обрезания потенциала. На границе обрезания непрерывный по своей природе потенциал совершает скачок, обращаясь в ноль, искажая тем самым картину межчастичного взаимодействия в системе. Для коррекции поведения потенциала на границе обрезания в комплексе предусмотрено несколько методов, описанных далее.

Короткодействующие потенциалы. В качестве короткодействующего потенциала нами был выбран потенциал Леннарда-Джонса с коррекцией потенциала сдвинутой силы

$$U^{Short}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + C_{ij}^{LJ} r_{ij} + D_{ij}^{LJ}, \quad (1)$$

где параметры потенциала сдвинутой силы

$$C_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\frac{12(\sigma_{ij})^{12}}{r_{cut}^{13}} - \frac{6(\sigma_{ij})^6}{r_{cut}^7} \right], \quad (2)$$

$$D_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\frac{7(\sigma_{ij})^6}{r_{cut}^6} - \frac{13(\sigma_{ij})^{12}}{r_{cut}^{12}} \right] \quad (3)$$

определены исходя из соотношения

$$f^{Short}(r_{cut}) = -\nabla U^{Short}(r_{cut}) = 0. \quad (4)$$

Вычисляемые по правилу Лоренца-Бертло ($\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$, $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$) параметры потенциала Леннарда-Джонса имеют ясный физический смысл: величина $\sigma_{ij} \cdot 2^{1/6}$ соответствует положению минимума на кривой $U^{Short}(r_{ij})$, а ϵ_{ij} соответствует значению энергии взаимодействия в точке минимума. Эта форма короткодействующего потенциала использована для всех пар частиц (атомов) в системе.

Электростатические (кулоновские) взаимодействия. Электростатический (кулоновский) потенциал в форме

$$U^{Coul}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5)$$

практически не может быть напрямую применен в ходе МД моделирования для вычисления энергии взаимодействия и сил из-за больших погрешностей, вносимых конечным размером базовой ячейки. В комплексе использованы 3 наиболее распространенных метода вычисления дальнедействующих потенциалов и сил для систем с периодическими граничными условиями: (а) потенциал сдвинутой силы, (б) модель реакционного поля, (в) метод суммирования Эвальда.

Потенциал сдвинутой силы. Суть этого метода заключается в такой модификации выражений для кулоновского потенциала и силы, которая обеспечивала бы их равенство нулю на расстояниях, превышающих радиус обрезания.

$$U^{Coul}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{ij}} + \frac{r_{ij}}{r_{cut}^2} - \frac{2}{r_{cut}} \right), \quad (6)$$

$$f(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{ij}^2} - \frac{1}{r_{cut}^2} \right). \quad (7)$$

Модель потенциала сдвинутой силы является самым простым, однако наименее точным способом учета дальнедействующих взаимодействий.

Модель реакционного поля. В рамках модели реакционного поля предполагается, что любая заряженная частица окружена сферической полостью конечного радиуса в пределах которой электростатические взаимодействия рассчитываются точно. За пределами полости система рассматривается как диэлектрический континуум.

В рамках этой модели кулоновский потенциал задается выражением

$$U_{ij}^{RF} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{ij}} - b_0 \frac{r_{ij}}{2R_{cut}^3} + \frac{1}{R_{cut}} \left(\frac{b_0}{2} - 1 \right) \right), \quad (8)$$

где R_{cut} — радиус полости, который обычно совпадает с радиусом обрезания потенциала.

Константа b_0 вычисляется по формуле

$$b_0 = \frac{2(\epsilon_{RF} - 1)}{2\epsilon_{RF} + 1}, \quad (9)$$

где ϵ_{RF} — диэлектрическая проницаемость за пределами полости. В качестве ϵ_{RF} обычно используют относительную диэлектрическую проницаемость растворителя при заданных параметрах состояния (P , T). В MDNAES ϵ_{RF} является входным параметром.

Суммирование Эвальда. В методе Эвальда используется искусственная периодичность системы, связанная с вычислением кулоновских взаимодействий для бесконечной решетки, являющейся периодическим продолжением базовой МД ячейки. Математическая реализация метода Эвальда заключается во введении специальной функции экранирования, которая позволяет представить взаимодействие заряженной частицы с другими в базовой ячейке и в ее периодических образах в виде взаимодействия иона с зарядом z_i со сферически симметричной ионной атмосферой противоположного заряда с центром в этом же ионе. Для обеспечения сходимости ряда энергия взаимодействия иона с его ионной атмосферой разбивается на две части. В первой, действительной, части (r -подпространство) используется соглашение ближайшего образа и процедура обрезания по типу короткодействующего взаимодействия. Выражение для второй части — в обратном подпространстве (k -подпространство) — найдено как решение уравнения Пуассона с помощью рядов Фурье. Полная электростатическая энергия системы, содержащей молекулы, вычисляется по формуле

$$U^{Coul} = \frac{2\pi}{L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2} \left| \sum_j z_j \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \right|^2 + \frac{1}{2} \sum_{n < j}^N \frac{z_j z_n}{r_{nj}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{nj}) - \\ - \sum_{l \leq m}^{M^*} z_l z_m \left\{ \delta_{lm} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{lm})}{r_{lm}^{1-\delta_{lm}}} \right\} + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N z_i \mathbf{r}_i \right|^2, \quad (10)$$

где N — число заряженных частиц в системе, N^* — аналогичное число за вычетом внутримолекулярных взаимодействий, M^* — число частиц в молекуле, $\mathbf{k}$ — волновой вектор,

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt.$$

Сходимость Эвальдовской суммы контролируется тремя параметрами: радиусом обрезания в действительном пространстве ($r_{cut} \leq L/2$), параметром сходимости α и наибольшим значением волнового вектора k_{max} , используемым для расчета энергии в $\mathbf{k}$ -подпространстве (первое слагаемое в уравнении (10)). Все эти параметры являются входными в комплексе MDNAES.

2.4. Интегрирование уравнений движения и сохранение геометрии молекулы

На результаты МД эксперимента большое влияние оказывает выбор метода интегрирования уравнений движения. Как показывает опыт, схемы Эйлера и Гира являются наиболее удачными с точки зрения программной реализации. Однако метод предсказания-коррекции Гира менее пригоден для моделирования жидких систем, так как в нем не учитывается существенное для жидкости влияние соседних частиц на движение молекулы. Кроме того, метод Гира является более точным при малой величине шага по времени. Однако мы заинтересованы в его увеличении, поэтому метод Верле более предпочтителен.

Среди нескольких возможных форм алгоритма Верле для целей МД эксперимента лучше всего подходит скоростная форма:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m} \Delta t^2, \quad (11)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{f}(t + \Delta t) + \mathbf{f}(t)}{2m} \Delta t, \quad (12)$$

где $\mathbf{r}$, $\mathbf{v}$, $\mathbf{f}$ — координата, скорость и сила, относящиеся к частице.

Непосредственное вычисление скоростей в алгоритме интегрирования позволяет использовать их для вычисления таких важнейших свойств системы, как автокорреляционные функции скорости центра масс молекулы (иона) и коэффициенты диффузии.

При использовании алгоритма Верле моделируемая система рассматривается как набор бесструктурных единиц (атомов и ионов), и алгоритм не гарантирует сохранения геометрии каждой молекулы. Для сохранения геометрии молекул используются специальные алгоритмы, например SHAKE. Недостатками алгоритма SHAKE и его скоростной формы RATTLE является низкая скорость работы, связанная с итерационным характером, и принципиальное ограничение некоторой заданной точностью. Процедура выполняется для каждой молекулы таким образом, что для любых межатомных расстояний в ней удовлетворяется неравенство

$$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| - d_{ij} < \delta, \quad (13)$$

где d_{ij} — соответствующее межатомное расстояние (длина связи), δ — заданная погрешность.

С повышением точности вычислений по этому алгоритму, а также при увеличении числа частиц в молекуле, время счета существенно возрастает, что служит препятствием для применения алгоритмов этого типа к сложным молекулам.

Альтернативой SHAKE является алгоритм жесткой динамики с использованием кватернионов для описания движения молекулы как абсолютно твердого тела. Этот подход

отличается сложной программной реализацией, хотя имеет неоспоримые достоинства — высокую скорость работы и отсутствие ограничений по точности. В качестве альтернативы использованию кватернионов нами был создан более простой алгоритм жесткой динамики, по эффективности и точности превосходящий SHAKE. Кроме того, данный алгоритм оказывается предпочтительным в объектно-ориентированном подходе, так как облегчает введение понятия "молекула" при использовании молекулярного уровня рассмотрения системы. Молекула рассматривается как абсолютно твердое тело с фиксированным взаимным расположением частиц (атомов). Движение каждого атома молекулы складывается из трансляционного движения центра масс и поворота относительно вектора угловой скорости ω :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{R}_{CM}(t + \Delta t) + \mathbf{T}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{R}_{CM}(t)), \quad (14)$$

$$\mathbf{R}_{CM}(t + \Delta t) = \mathbf{R}_{CM}(t) + \mathbf{v}_{CM}(t + \Delta t)\Delta t, \quad (15)$$

$$\mathbf{v}_{CM}(t + \Delta t) = \mathbf{v}_{CM}(t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{M} \Delta t, \quad (16)$$

$$\mathbf{T} = \cos(\omega \Delta t) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1 - \cos(\omega \Delta t)}{\omega \Delta t} \begin{pmatrix} \omega_x \omega_x & \omega_x \omega_y & \omega_x \omega_z \\ \omega_y \omega_x & \omega_y \omega_y & \omega_y \omega_z \\ \omega_z \omega_x & \omega_z \omega_y & \omega_z \omega_z \end{pmatrix} + \frac{\sin(\omega \Delta t)}{\omega \Delta t} \begin{pmatrix} 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix}, \quad (17)$$

$$\omega(t + \Delta t) = \omega(t) + \mathbf{I}(t)^{-1} \mathbf{N}(t) \Delta t, \quad (18)$$

где $\mathbf{R}_{CM}$, $\mathbf{v}_{CM}$ — координаты и скорость центра масс, $\mathbf{I}$ — тензор момента инерции молекулы, $\mathbf{N}$ — момент сил, M — масса молекулы, $\mathbf{T}$ — матрица поворота.

Использование этого алгоритма облегчает проведение анализа вращательного движения молекул, например вычисление автокорреляционных функций вектора угловой скорости и отдельных его компонент.

Представление NVE и NVT ансамблей. Использование приведенных выше уравнений движения в имеющейся реализации гарантирует сохранение полной энергии системы, что соответствует представлению NVE (микроканонического) ансамбля. Для реализации NVT (канонического) ансамбля в программе предусмотрен механизм термостатирования по алгоритму Берендсена, в соответствии с которым скорости всех частиц масштабируются на каждом временном шаге

$$\mathbf{v}_i = \chi \mathbf{v}_i, \quad (19)$$

$$\chi = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)}, \quad (20)$$

где χ — фактор масштабирования, τ — параметр термостата (время корреляции), задаваемый пользователем, T_0 — температура термостата, T — мгновенная температура системы.

2.5. Методика МД моделирования: инициализация, уравнивание, анализ

Проведение МД эксперимента с использованием комплекса можно разбить на три этапа. На первом этапе (инициализация) генерируется небольшая система (около 30 молекул), которая находится в произвольной точке фазового пространства. На второй стадии — уравнивании — термодинамические параметры полученной ранее системы приводятся в соответствие с заданными экспериментатором. Для ускорения термализации системы (приведения ее в состояние термодинамического равновесия с "внешней средой") используется следующий прием. После уравнивания базовой ячейки, содержащей, например, $27=3^3$ молекул, требуемая система из 216 молекул строится путем "размноже-

ния" базовой ячейки до нужного размера. Для этого базовая ячейка достраивается семью ее образами ($27 \times 8 = 216$). Подобный прием помимо значительной экономии компьютерного времени, позволяет избежать "перегрева" и "взрыва" системы, которые могут наблюдаться при неудачном задании начальной конфигурации сразу в большой системе. Второй этап соответствует релаксации системы к равновесному состоянию. На рис. 3 приведен пример релаксации к равновесному состоянию системы, состоящей из 216 четырех центровых молекул ДМСО. После выведения системы на равновесный участок фазовой траектории начинается заключительный этап моделирования — анализ различных характеристик системы. Анализируемые характеристики системы рассмотрены ниже.

2.6. Моделируемые макро- и микроскопические свойства

Комплекс позволяет исследовать широкий круг термодинамических, структурных и динамических свойств рассматриваемой системы. Свойства могут вычисляться как совместно, так и отдельно, что позволяет наиболее эффективно организовать компьютерный эксперимент. Комплекс спроектирован таким образом, что набор анализируемых свойств системы может быть легко расширен. На рис. 4 представлена схема использования MDNAES для анализа различных характеристик моделируемой системы. Эффективность программного комплекса определяется тем, что в качестве основополагающего принципа при его создании был выбран принцип ориентации не только на получение конечных физико-химических характеристик системы, но и на эффективность программной реализации. Это позволило создать, с одной стороны, концептуально завершенный, а с другой — легко расширяемый программный комплекс.

Термодинамические свойства. Для всех типов систем всегда вычисляются потенциальная (E_p), кинетическая (E_k) и полная внутренняя (E) энергии, а также температура и давление (P):

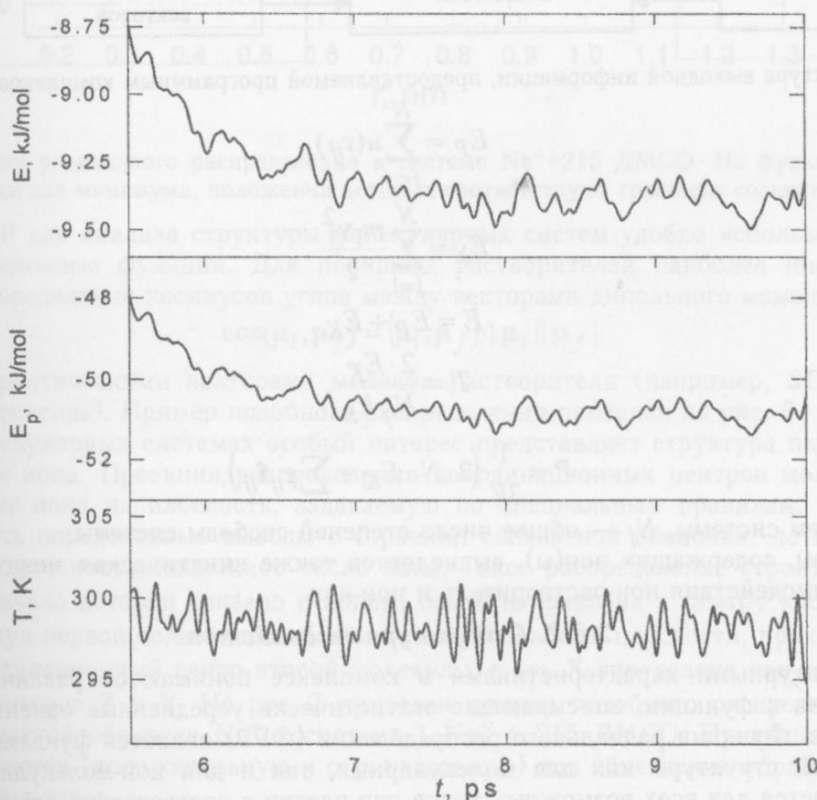


Рис. 3. Эволюция термодинамических параметров системы, состоящей из 216 молекул ДМСО, при выведении ее на равновесный участок



Рис. 4. Структура выходной информации, предоставляемой программным комплексом MDNAES

$$E_P = \sum_{i < j}^N u(\mathbf{r}_{ij}), \quad (21)$$

$$E_K = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2}, \quad (22)$$

$$E = E_P + E_K, \quad (23)$$

$$T = \frac{2 \cdot E_K}{N_f k_B}, \quad (24)$$

$$P = \frac{1}{3V} \left(2 \cdot N \cdot E_K + \sum \mathbf{r}_{ij} \mathbf{f}_{ij} \right), \quad (25)$$

где V — объем системы, N_f — общее число степеней свободы системы.

Для систем, содержащих ион(ы), вычисляется также кинетическая энергия иона(ов) и энергии взаимодействия ион-растворитель и ион-ион.

2.6.2. Структурные свойства

Под структурными характеристиками в комплексе понимаются различные функции распределения и функции, описывающие статистически усредненные ориентации некоторых векторов. Функция радиального распределения (ФРП) является фундаментальной характеристикой структуры как для молекулярных, так и для ион-молекулярных систем. Она вычисляется для всех возможных типов пар частиц в соответствии с уравнением

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (26)$$

Положения минимумов на ФРР ион - координационный центр молекулы растворителя используются в комплексе для задания границ сольватных оболочек. Обычно на ФРР можно выделить два четко выраженных максимума и минимума (рис. 5), что позволяет разделить область вокруг иона на три области: первая и вторая сольватные оболочки, а также объемный растворитель. Все свойства, исследуемые в комплексе, анализируются отдельно для каждой области и вследствие этого дают более детальную информацию о механизме ионной сольватации.

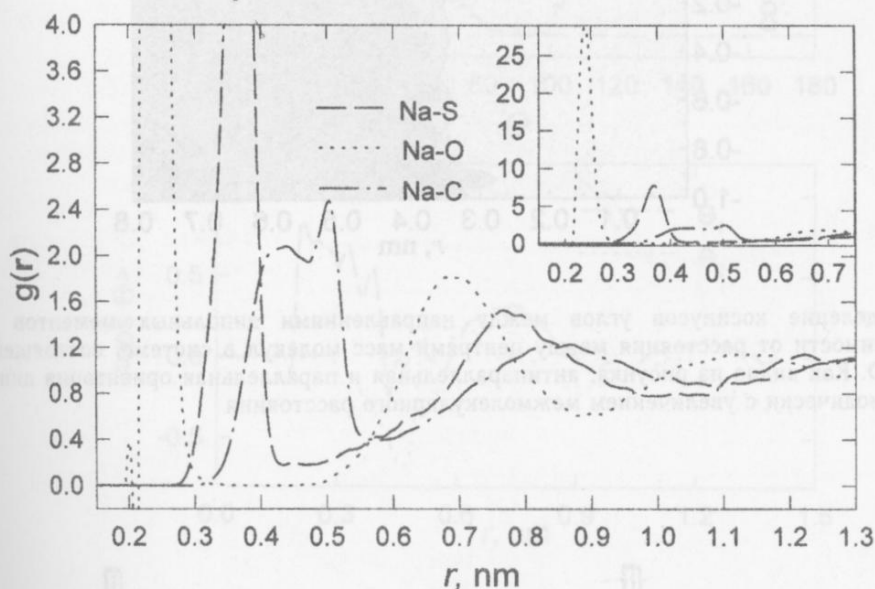


Рис. 5. Функции радиального распределения в системе $\text{Na}^+ + 215$ ДМСО. На функции $\text{Na}^+ - \text{O}$ четко выражены два минимума, положения которых соответствуют границам сольватных оболочек

Кроме ФРР для анализа структуры молекулярных систем удобно использовать различные ориентационные функции. Для полярных растворителей наиболее информативным является распределение косинусов углов между векторами дипольного момента:

$$\cos(\mu_i, \mu_j) = (\mu_i, \mu_j) / |\mu_i| |\mu_j| \quad (27)$$

и характеристическими векторами молекул растворителя (например, SO в молекуле диметилсульфоксида). Пример подобного распределения приведен на рис. 6.

В ион-молекулярных системах особый интерес представляет структура первой сольватной оболочки иона. Проекция распределения координационных центров молекул растворителя вокруг иона на плоскость, задаваемую по специальным правилам, позволяет не только сделать определенные выводы о строении сольватной оболочки, но и непосредственно определить координационное число иона. Такое распределение строится в системе координат, начало которой связано с ионом, ось Z направлена к центру координации одной из молекул первой сольватной оболочки, ось Y лежит в плоскости, проходящей через ось Z и координационный центр второй молекулы, а ось X определена как векторное произведение векторов Z и Y . На рис. 7 приведен пример подобного распределения в первой сольватной оболочке Na^+ в системе $1 \text{ Na}^+ + 215$ ДМСО. Проекция строится на две полуплоскости (положительную и отрицательную) для облегчения обработки и интерпретации результатов.

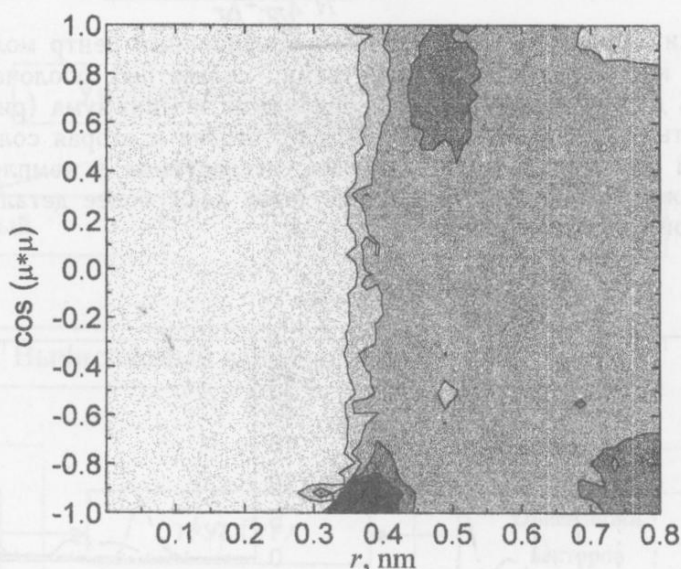


Рис. 6. Распределение косинусов углов между направлениями дипольных моментов молекул ДМСО в зависимости от расстояния между центрами масс молекул в системе, состоящей из 216 молекул ДМСО. Как видно из рисунка, антипараллельная и параллельная ориентация диполей повторяются периодически с увеличением межмолекулярного расстояния

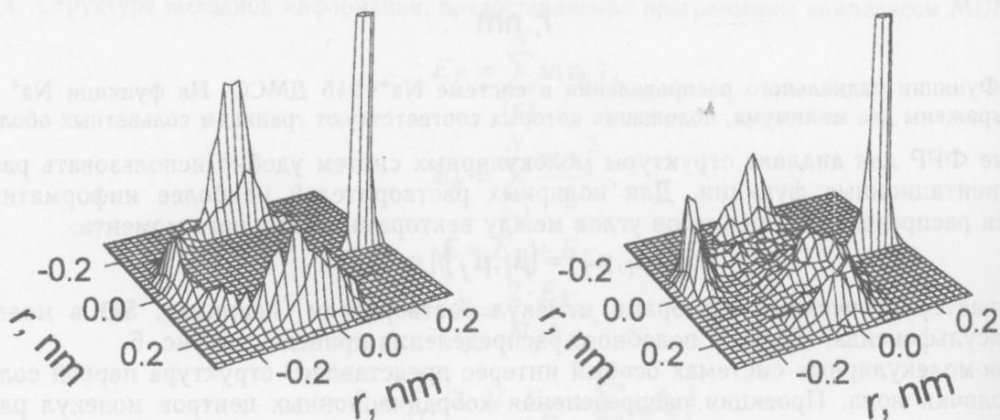


Рис. 7. Проекция вероятности нахождения атомов кислорода первой сольватной оболочки Na^+ на положительную (слева) и отрицательную (справа) полуплоскости

Удобным инструментом для исследования ориентации молекул в сольватных оболочках может быть служить распределение вероятностей косинусов углов между векторами дипольного момента молекул в пределах сольватной оболочки. Как свидетельствует рис. 8 такие распределения позволяют не только анализировать строение сольватной оболочки, но и дают качественную оценку флуктуаций структуры во времени: ширина пиков тем меньше, чем выше устойчивость сольвата. На втором графике четко прослеживаются границы сольватных оболочек, положение которых согласуется с положениями минимумов на ФРП (рис. 5).

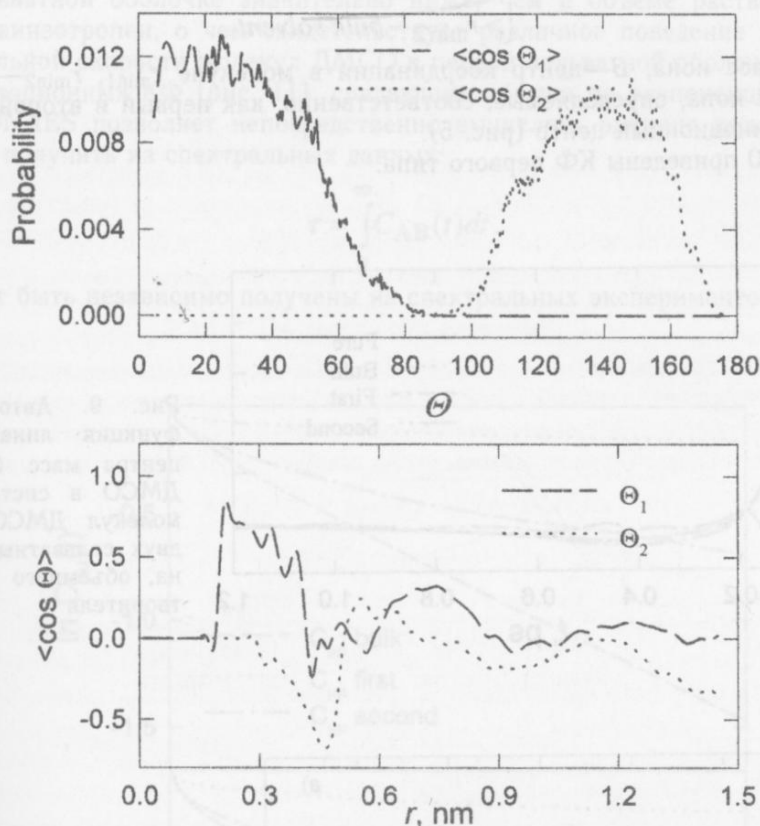


Рис. 8 Распределение косинусов углов Θ_1 и Θ_2 , определенных на рис. 2, в сольватных оболочках Na^+ в системе $\text{Na}^+ + 215$ молекул ДМСО в зависимости от величины самого угла (верхний рисунок) и как функция расстояния от иона (нижний рисунок)

2.6.3. Динамические свойства

Для анализа динамических свойств системы комплекс предоставляет широкий спектр временных корреляционных функций (КФ), вычисляемых на равновесном участке моделирования системы в соответствии с определением КФ

$$C_{AB}(t) = \langle \mathbf{A}(t)\mathbf{B}(t) / \mathbf{A}(0)\mathbf{B}(0) \rangle. \quad (28)$$

На основе численного интегрирования корреляционных функций линейной и угловой скорости комплекс позволяет вычислять соответствующие коэффициенты диффузии:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty C_{AA}(t) dt. \quad (29)$$

В комплексе выделяется три класса временных корреляционных функций. К первому относятся функции с малыми характеристическими временами (автокорреляционные функции линейной и угловой скорости молекул), ко второму — ориентационные медленно спадающие функции (автокорреляционные функции дипольного момента отдельной молекулы и МД ячейки, единичных векторов главных осей инерции молекулы, полиномы Лежандра для этих функций). Третий класс составляют различные корреляционные функции для ионов.

Существенно важным является то, что комплекс позволяет анализировать все перечисленные выше динамические характеристики молекул растворителя по сольватным оболочкам ионов. В комплексе выделяется три области вокруг иона: первая, вторая сольватные оболочки и объемный растворитель. Эти области определены следующим образом

$$r(AB) = \begin{cases} 0 \dots r_{\min 1} - \text{first shell} \\ r_{\min 1} \dots r_{\min 2} - \text{second shell} \\ > r_{\min 2} - \text{bulk solvent} \end{cases} \quad (30)$$

где A —центр масс иона, B —центр координации в молекуле $r_{\min 1}$, $r_{\min 2}$ —радиусы сольватных оболочек иона, определяемые, соответственно, как первый и второй минимумы в ФРР ион-координационный центр (рис. 5).

На рис. 9 и 10 приведены КФ первого типа.

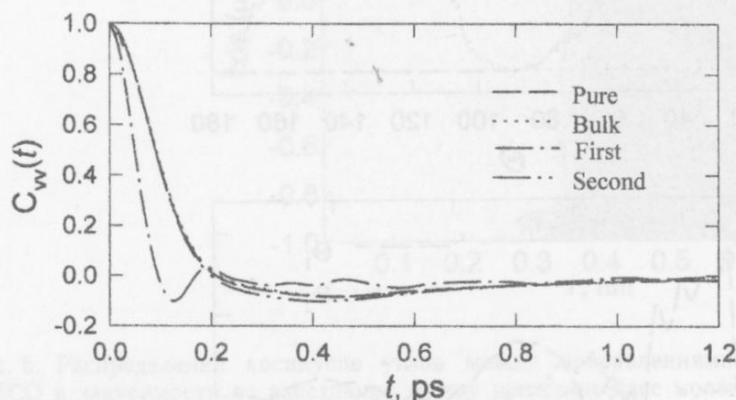


Рис. 9. Автокорреляционная функция линейной скорости центра масс $C_{VV}(t)$ молекул ДМСО в системе $\text{Ca}^{2+} + 215$ молекул ДМСО для молекул в двух сольватных оболочках иона, объемного и чистого растворителя

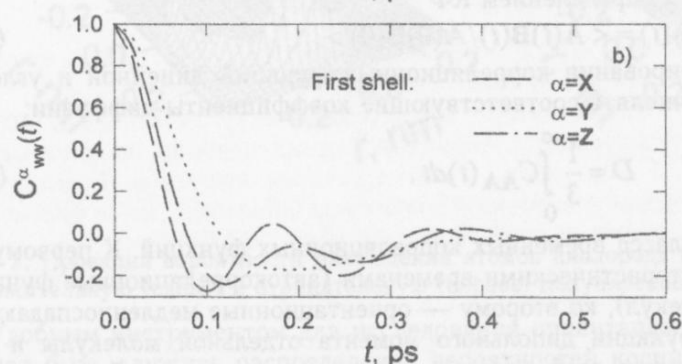
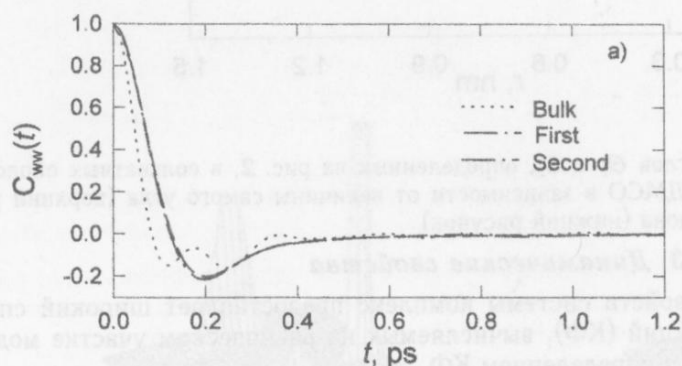


Рис. 10. Автокорреляционная функция угловой скорости $C_{WW}(t)$ молекул ДМСО (a) ее компонент (b) в системе $\text{Ca}^{2+} + 215$ молекул ДМСО для молекул в двух сольватных оболочках иона и объемного растворителя

На временах, превышающих 1 пс, эти функции обращаются в нуль и интереса не представляют. Следует отметить практически тождественное поведение молекул объемного растворителя и молекул во второй сольватной оболочке как в случае трансляционной, так и в случае вращательной КФ даже для такого иона, как Ca^{2+} , обладающего большим ориентационным влиянием на дипольные молекулы растворителя.

Вычисляемые КФ позволяют в деталях исследовать динамику молекул растворителя в сольватных оболочках иона. Как видно из рисунков 9 и 10, подвижность молекулы ДМСО в первой сольватной оболочке значительно ниже, чем в объеме растворителя. Причем этот эффект анизотропен, о чем свидетельствует различное поведение X, Y и Z компонент вращательной скорости молекул ДМСО в первой сольватной оболочке иона.

Для ориентационных КФ (рис. 11), спадающих обычно по экспоненциальному закону, комплекс MDNAES позволяет непосредственно вычислять времена релаксации, которые можно также получить из спектральных данных:

$$\tau = \int_0^{\infty} C_{AB}(t) dt, \quad (31)$$

которые могут быть независимо получены из спектральных экспериментов.

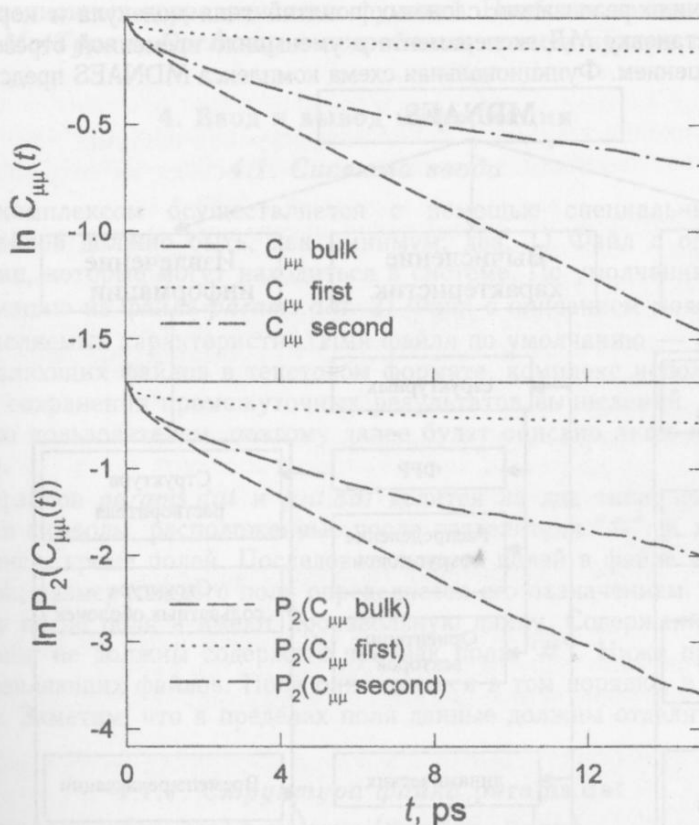


Рис. 11. Автокорреляционные функции дипольного момента молекул ДМСО и соответствующего полинома Лежандра второй степени ($P_2(x) = 1/2(3x^2 - 1)$) в системе $\text{Ca}^{2+} + 215 \text{ ДМСО}$

Применяя преобразование Фурье к КФ, можно получить соответствующий спектр, который не всегда удастся выделить в виде отдельных линий из КР и ИК спектров:

$$\hat{C}_{AB}(\omega) = \int_0^{\tau_{\max}} C_{AB}(t) \cos(\omega t) dt. \quad (32)$$

Помимо КФ, ценную информацию о динамике частиц в системе дает анализ смещений центров масс частиц (молекул и ионов). Абсолютное и среднеквадратичное смещения центров масс частиц, вычисленные как

$$Rl(t) = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)| \rangle, \quad (33)$$

$$R2(t) = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle, \quad (34)$$

связаны с коэффициентами диффузии соотношениями Эйнштейна

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R1(t) = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (35)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R2(t) = 6Dt, \quad (36)$$

где D — коэффициент трансляционной диффузии центра масс молекулы (иона).

Линейная интерполяция полученных из МД эксперимента результатов позволяет получать коэффициенты диффузии, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

3. Программная реализация на языке C++

3.1. Базовые объекты MDNAES

Комплекс MDNAES реализован с использованием объектно-ориентированного подхода, что существенно облегчило реализацию сложных понятий типа молекула и корреляционная функция, упростило постановку МД эксперимента и уменьшило временной отрезок между постановкой задачи и ее решением. Функциональная схема комплекса MDNAES представлена на рис. 12.



Рис. 12. Функциональная блок-схема программного комплекса MDNAES

Ниже приводится описание основных классов (типов), как главных объектов программного комплекса.

Класс **MolType** используется для описания характеристик, общих для частиц одного типа. Он активно используется классом **Molecule** и фактически не используется напрямую пользователем. Класс **Molecule** является одним из основных объектов комплекса. Он вводит представление о частице, состоящей из одного или более атомов, которая рассматривается как единое целое. В качестве такой частицы в программе вступают молекулы растворителя и ионы. Класс **EwaldSummation** служит для реализации техники суммирования Эвальда. Фактически он вырождается в единственную функцию `GetEwaldSum`, и его введение объясняется лишь желанием скрыть от пользователя излишние детали реализации. Класс **CorArray** служит для накопления информации об изменении некоторого вектора во времени. На его основе построены авто- и различные кросс- корреляционные функции исследуемого вектора. Класс **CF** реализует представление о корреляционной функции вектора. На его основе строятся более сложные типы, например КФ полиномов Лежандра и отдельных компонент векторов. Класс **CF_P2** предназначен для вычисления полиномов Лежандра от ориентационных корреляционных функций. Наиболее важная часть программного кода классов **MolType** и **CorArray** с подробными комментариями приведена в Приложении.

4. Ввод и вывод информации

4.1. Система ввода

Управление комплексом осуществляется с помощью специальных файлов. Таких управляющих файлов должно быть, как минимум, два. 1) Файл с описанием основных параметров частиц, которые могут находиться в системе. По умолчанию комплекс получает такую информацию из файла *params.dat*. 2) Файл с описанием моделируемой системы и перечнем вычисляемых характеристик. Имя файла по умолчанию — *fint.dat*.

Помимо управляющих файлов в текстовом формате, комплекс использует набор двоичных файлов для сохранения промежуточных результатов вычислений. Эти файлы не подлежат изменению пользователем, поэтому далее будет описано лишь назначение каждого двоичного файла.

Содержимое файлов *params.dat* и *fint.dat* делится на два типа: комментарии и поля. Полями являются символы, расположенные после разделителя "#". К комментариям относятся любые записи, кроме полей. Последовательность полей в файле имеет строго фиксированный порядок; размер каждого поля определяется его назначением. Комментарии могут появляться сразу после поля и имеют произвольную длину. Содержание комментариев игнорируется, но они не должны содержать признак поля "#". Ниже приводится описание полей обоих управляющих файлов. Поля описываются в том порядке, в котором они расположены в файле. Заметим, что в пределах поля данные должны отделяться пробелами или табуляторами.

4.1.1. Структура файла *params.dat*

1. Число типов частиц (атомов) в системе (`NumTypePart`).
2. Число степеней свободы в молекуле.
3. Строки (`NumTypePart` строк) с описанием частиц в системе: масса частицы, заряд на ней, параметры потенциала Леннард-Джонса (σ , ϵ).
Далее следует описание растворителя.
4. Название молекулы (до 10 символов).
5. Число атомов в молекуле.
6. Названия этих атомов (до 5 символов). Названия атомов должны совпадать с названиями частиц в системе (см. п.3).
7. Геометрия молекулы: по три координаты на каждый атом молекулы растворителя, указывающие его положение относительно центра масс молекулы.
8. Положения двух координационных центров в молекуле, которые задаются коэффициентами разложения

$$\mathbf{r}_{Center} = \sum_N k_i \mathbf{r}_i, \quad (37)$$

где r_{Center} — положение координационного центра относительно центра масс, k_i — действительное число, r_i — положения атомов относительно центра масс.

9. Положения двух дополнительных центров, задаваемые аналогично п.8.

Далее следуют описания катиона и аниона, которые по структуре аналогичны описанию растворителя, за исключением дополнительных центров, которые для ионов не предусматриваются.

4.1.2. Структура файла fint.dat

При описании формата файла мы воспользуемся термином “индикатор” для обозначения поля, которое может иметь одно из двух состояний: “истинно” (1) или “ложно” (0).

1. Число шагов в предстоящем прогоне.
2. Число молекул растворителя в исходной системе.
3. Число катионов в исходной системе.
4. Число анионов в исходной системе.
5. Число вставляемых катионов (0 или 1).
6. Число вставляемых анионов (0 или 1).
7. Управление размножением системы: 0 — без размножения, 2 — размножение в 8 раз, 3 — размножение в 27 раз.
8. Число шагов, через которое осуществляется вывод значений термодинамических параметров в поток.
9. Интервал сохранения текущей рабочей конфигурации системы.
10. Индикатор необходимости продолжения счета, исходя из сохраненной конфигурации.
11. Индикатор необходимости продолжения накопления статистики, исходя из сохраненной конфигурации.
12. Радиус обрезания потенциала.
13. Используемый метод учета дальнедействующих взаимодействий: 0 — потенциал сдвинутой силы, 1 — метод реакционного поля, 2 — суммирование Эвальда.
14. Индикатор использования термостата.
15. Параметр термостата.
16. Диэлектрическая постоянная растворителя.
17. Температура термостата.
18. Временной шаг (Δt).
19. Плотность системы.
20. Используемый алгоритм сохранения геометрии молекулы: 1 — SHAKE, 0 — Rigid body.
21. Вывод на экран: 0 — выводится только число временных шагов до окончания счета, 1 — выводятся основные термодинамические параметры системы.
22. Зарезервировано для использования авторами при тестировании. Значение по умолчанию — 0.
23. Индикатор необходимости деления молекул растворителя по сольватным оболочкам.
24. Индикатор необходимости использовать накопленную ранее информацию по структурным и динамическим свойствам для продолжения счета.
25. Индикатор вычисления структурных свойств.
26. Индикатор вычисления функций радиального распределения (ФРР).
27. Временной мультипликатор вычисления ФРР.
28. Шаг гистограммы ФРР.
28. Индикатор вычисления молекулярных ориентаций как функции расстояния.
29. Индикатор вычисления молекулярных распределений.
30. Индикатор вычисления динамических свойств.
31. Индикатор вычисления функций с малым характеристическим временем.
- 32 - 40. Далее следуют 9 индикаторов вычисления корреляционных функций: линейной скорости центра масс молекул растворителя, силы, действующей на центр масс молекулы, углового момента молекулы, угловой скорости молекулы в лабораторной системе координат.

нат, угловой скорости молекулы в молекулярной системе координат, три автокорреляционные функции для каждой компоненты вектора угловой скорости молекулы в молекулярной системе координат и кросскорреляционной функции линейной и угловой скорости молекулы в лабораторной системе координат.

41. Индикатор вычисления с большим характеристическим временем.

42. Индикатор вычисления полиномов Лежандра для этих функций.

Далее следуют 5 индикаторов вычисления корреляционных функций: дипольного момента молекулы, дипольного момента МД ячейки, главного вектора молекулы, три функции единичных векторов главных осей инерции молекулы.

48. Индикатор вычисления смещений молекулы растворителя.

49. Индикатор вычисления динамических свойств ионов.

50. Индикатор вычисления времени жизни молекул растворителя в первой сольватной оболочке иона.

51-53 содержат мультипликаторы вычисления трех классов динамических функций: коротких, длинных и ионных.

54. Число временных шагов, на которых вычисляются и усредняются динамические функции.

55. Индикатор вычисления ориентации и распределения главного вектора молекулы в первой сольватной оболочке иона.

56. Индикатор вычисления распределения молекулярных центров вокруг иона.

57. Шаг гистограммы последних двух функций.

58-61. Радиусы сольватных оболочек катиона и аниона.

4.1.3. Конфигурационные файлы

Комплекс использует большое количество конфигурационных (двоичных) файлов, которыми управляет самостоятельно. Вмешательство пользователя требуется в очень немногих случаях. Первым случаем является необходимость превращения выходного конфигурационного файла одного прогона во входной файл последующего. Входной и выходной файлы задаются в качестве параметра командной строки программы (параметры /i<file_name> и /o<file_name> соответственно) или выбираются по умолчанию (co_in.dat и co_out.dat). Пользователь должен правильно направить вывод одного процесса на ввод другого. Другая тонкость появится при согласовании различных конфигурационных файлов с файлом co_in.dat. Следует следить за тем, чтобы дата и время создания файлов совпадали, т.е. чтобы разные файлы относились к одному и тому же состоянию системы.

В таблице 1 приведен список имен файлов, используемых программой по умолчанию.

В случае неудачной попытки найти требуемый файл система выдает сообщение об ошибке в поток ошибок.

Таблица 1. Назначение конфигурационных файлов, используемых комплексом

Имя файла	Описание содержимого
co_in.dat	Характеристики системы и параметры составляющих ее частей
co_out.dat	
Deviding.cf	Информация о распределении молекул растворителя по областям
ShortCF.cf	Информация о динамических функциях с малым и большим характеристическими временами соответственно, а также о смещениях молекул
LongCF.cf	
CoeDif.cf	
IonCF.cf	Данные для ионных динамических функций
TimeLife.cf	Информация о времени жизни молекул в сольватных оболочках
histrdf.cf	Данные по ФРП
MolOr.cf	Данные по ориентации молекул и их распределению вокруг выбранной молекулы
MolDistr.cf	
stat.sav	Статистика по термодинамическим параметрам
OrVect.cf	Данные по анализу ориентации и распределению молекул вокруг иона, а также данные о распределении молекулярных центров вокруг иона
DistrCos.cf	
DisAbout.cf	

4.2. Система вывода

Система вывода комплекса может быть разделена на три ветви: вывод различных результатов счета, сохранение рабочих конфигураций и программные сообщения. В таком порядке они будут рассмотрены ниже. Весь вывод осуществляется в рабочий каталог программы, выходные файлы, созданные в этом каталоге ранее, будут заменены, в случае необходимости, новыми версиями. Вывод результатов осуществляется в формате, удобном для последующего использования прикладными графическими пакетами (Excel, Sigma Plot, Microcal Origin).

4.2.1. Вывод результатов вычислений

Вывод результатов вычислений осуществляется в отдельные файлы в целях удобства последующей обработки. Однако, некоторые файлы могут содержать группу подобных функций для уменьшения количества выходных файлов. Имена файлов с результатами счета имеют имя, подобное имени соответствующего конфигурационного файла (см. табл. 1), и расширение ".res". В случае ионных характеристик, в имя файла включается также атрибут иона (an, kat). Имена файлов подвержены постоянной модификации, однако постоянно характеризуют содержание выводимой информации.

4.2.2. Вывод промежуточной (конфигурационной) информации

Эта ветвь вывода полностью автоматизирована и не требует вмешательства пользователя. Создаваемые файлы соответствуют назначению, определенному в табл. 1. Обо всех ошибочных состояниях программа сообщает через поток вывода ошибок.

4.2.3. Программные сообщения

Программа выдает два вида сообщений: информационные и сообщения об ошибках. Первые направляются в файл протокола (report.log), а вторые — в файл error.log. Оба файла создаются автоматически и перезаписываются при каждом новом запуске программы. Кроме этих файлов программа постоянно использует файл результатов вычисления термодинамических свойств (result.dat) для записи в него новых результатов. Данные в этом файле не перезаписываются при новом запуске, а добавляются к уже существующим записям.

Благодарности

Авторы искренне благодарят кандидатов химических наук И.И. Вайсман, М.Г. Киселева и Ю.П. Пуховского за предоставление оригинального кода МД программы MODYS (на языке ФОРТРАН), которая существенно помогла при создании программного комплекса MDNAES. О.Н. Калугин благодарит так же А.В. Ищенко за помощь в работе над MDNAES в ходе выполнения дипломной работы.

Приложение

```
class MolType {
short      id;          // Тип молекулы
short      NAtom;       // Число атомов в молекуле
short      *types;      // Типы атомов в молекуле
double     MassMol;     // Масса молекулы
double     *Mass;       // Массы атомов в молекуле
double     *Z;          // Заряды атомов в молекуле
double     *Sigma,
           *Epsilon;     // Параметры потенциала Леннарда-Джонса
vect *RAtomInMol;       // Положения атомов в молекуле
double     *CoorCenter[2]; // Центры координации катиона и аниона
double     *AdvCenter[2];  // Дополнительные центры координации
char Name[11];          // Символьное название молекулы
public:
// Конструктор и деструктор
MolType ( short, short, short*, double*, double*, double*,
           double*, char*, vect*, double* [2], double* [2] );
~MolType ( );
// Получение массы молекулы
```



```

double GetMass ( ) const { return MassMol; }
// Операции вывода в поток
friend ostream& operator << ( ostream&, const Molecule& );
friend ostream& operator << ( ostream&, const MolType& );
// Функции, сделанные дружественными для повышения скорости работы программы
friend void FORCE ( );
friend void RDF_Calc ( );
friend void PrepOsi ( );
friend class Molecule;
friend class EwaldSummation;
};

class Molecule {
vect* coor; // Координаты атомов в молекуле
vect* Vcoor; // Скорости атомов в молекуле
vect* Fcoor; // Силы, действующие на атомы в молекуле
const MolType* type; // Информация о типе молекулы
/* Вычисление координат атомов в молекулярной системе координат, оси которой па-
раллельны осям лабораторной системы координат, с началом координат в центре масс мо-
лекулы. */
vect* GetCoorInCMSys ( ) const;
/* Вычисление координат атомов в молекулярной системе координат, оси которой на-
правлены вдоль главных осей инерции молекулы, с началом координат в центре масс мо-
лекулы. */
vect* GetMolAxesTCM ( ) const;
// Вращение молекулы
void Move ( vect , vect , double );
Molecule ( const Molecule& );
public:
Molecule ( vect* , vect* , vect* , MolType* );
~Molecule ( );
// Получение информации о молекуле (имя, число атомов, тип, масса)
const char* GetMolName ( ) const;
const short GetNumAtom ( ) const;
const short GetMolType ( ) const;
double GetMass ( ) const;
// Получение координат основного и дополнительного координационного центров
vect GetCoorPlace ( int ) const;
vect GetAdvPlace ( int ) const;
// Получение координат атома с наибольшим или наименьшим зарядом в молекуле
const vect GetCenterPlace ( int ) const;
// Операция присваивания
Molecule& operator = ( Molecule& );
// Функции движения молекулы с сохранением ее геометрии
void Constrain ( double ); // Вращение абсолютно твердого тела
double SHAKE ( int& ); // Алгоритм SHAKE
/* Следующие 6 функций позволяют определить: скорость центра масс, равнодейст-
вующую сил, приложенных к молекуле, координаты центра масс, импульс центра масс,
момент сил, действующих на молекулу, угловое ускорение. */
vect GetVelCM ( ) const;
vect GetForCM ( ) const;
vect GetQCM ( ) const;
vect GetPCM ( ) const;
vect GetFMoment ( ) const;
vect GetAngleAcceleration ( ) const;
// Вычисление угловой скорости и углового момента в разных системах координат
vect GetAngleVelInMolAxes ( ) const;
vect GetAngleVelInBoxAxes ( ) const;
vect GetAngleMomentumInMolAxes ( ) const;
vect GetAngleMomentumInBoxAxes ( ) const;
// Вычисление дипольного момента молекулы
vect GetDipolMomentum ( ) const;

```

```

// Вычисление принципиального вектора в молекуле
vect GetMainVector () const;
// Вычисление кинетической энергии
double GetEkin () const;
// Определение ортонормированного базиса молекулярной системы координат
vect* GetMolAxes () const;
// Вычисление тензора момента инерции молекулы и тензора, приведенного к центру
масс молекулы */
Tensor GetTIInertia () const;
Tensor GetTIInertiaCM () const;
// Функции, нуждающиеся в специальном доступе к информации о молекуле для по-
вышения скорости работы программы. */
friend class EwaldSummation;
friend void FORCE ();
friend void RDF_Calc ();
friend void PrepOsi ();
// Вывод информации о молекуле в поток
friend ostream& operator << ( ostream&, const Molecule& );
};

class EwaldSummation {
double *QPart; // Заряды на атомах в системе
public:
EwaldSummation ();
// Вычисление потенциалов и сил в обратном пространстве
double GetEwaldSum ( vect* );
};

class CorArray {
int CurrTime; // Временной интервал, на котором накоплена информация
int TimeSize; // Интервал, на котором отслеживается корреляция
int NumPoints; // Число переменных для вычисления корреляции
vect*Var; // Массив значений переменных на разных шагах
public:
CorArray ( int, int );
CorArray ( FILE* );
~CorArray ();
// Доступ к элементам реализован через операцию индексирования
vect& operator [] ( int );
// Заполнение массива Var элементами, соответствующими текущему временному
шагу
void NewElements ( vect* );
// Сохранение двойной информации для последующего продолжения счета
void Out ( FILE* );
friend class CF;
friend class CF_P2;
};

class CF {
protected:
int MultiTime; // Множитель временного шага
int CorStep; // Интервал, на котором отслеживается корреляция
char*NameCF; // Название корреляционной функции
// Информация об изменении во времени векторов A и B
CorArray &A;
CorArray &B;
double *ResCor; // Вычисляемая корреляционная функция
int *Norm; // Данные для нормировки
// Вывод результатов вычислений в поток.
virtual void OutRes ( ostream&, int );
public:
CF ( int, CorArray&, CorArray&, char*, int );
CF ( FILE*, CorArray&, CorArray&, char* );

```

```

~CF ( );
/* Вычисление корреляционной функции для вектора и его отдельных компонент
virtual void Correlation ( int );
virtual void X_Correlation ( int );
virtual void Y_Correlation ( int );
virtual void Z_Correlation ( int );
// Нормировка функции.
virtual void Normalization ( );
// Нормировка функции на единицу
virtual void NormToUnit ( );
// Доступ к элементам реализован в виде индексирования
double& operator [] ( int );
// Сохранение двоичной информации для последующего продолжения счета
virtual void Out ( FILE* );
// Вычисление интеграла от корреляционной функции
void Integration ( ostream& );
// Функция ввода результатов счета в поток
friend void OutCFResult ( int , CF** , char* );
};

class CF_P2 : public CF {
double *Data; // Вычисляемый полином Лежандра
// Вывод результатов вычислений в поток
virtual void OutRes ( ostream&, int );
public:
CF_P2 ( int, CorArray&, CorArray&, char*, int = 1 );
CF_P2 ( FILE*, CorArray&, CorArray&, char* );
~CF_P2 ( );
// Назначение следующих функций аналогично описанному в классе CF
void Correlation ( int );
virtual void Normalization ( );
virtual void NormToUnit ( );
virtual void Out ( FILE* );
};

```

Литература

1. M. P. Allen, D. J. Tildisley. Computer simulation of liquids. Clarendon Press, Oxford, 1987, 387 p.
2. J. M. Haile. Molecular dynamics simulation. Elementary methods. John Wiley & Sons Inc., New York, 1992, 489 p.
3. V. Haberlandt, S. Fritsch, G. Peinel, K. Heinzinger. Molekulardynamik. Grundlagen und Anwendungen. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Wiesbaden, 1995, 252 S.
4. Frenkel, B. Smit. Understanding molecular simulation. Academic Press, San Diego, 1996, 443 p.
5. A.R. Leach Molecular modeling. Principles and applications. Addison Wesley Longman Limited, Essex, 1996, 590 p.
6. R.J. Sadus. Molecular simulation of fluids. Theory, algorithms and object-orientation. ELSEVIER. Amsterdam. 1999. (в печати).

Поступила в редакцию 29 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). O.N.Kalugin, M.N.Volobuev, Ya.V.Kolesnik. MDNAES: the program set for computer modelling of ion-molecular systems by using molecular dynamics method.

For the first time the program set MDNAES for computer modelling of ion-molecular systems and investigation of structural and dynamical aspects of ion solvation at microscopic level is designed and described. The program set is created within the framework of object-oriented programming by using C++ language. A brief analysis of a theoretical basis and basic algorithms of molecular dynamics (MD) method is given. The structure, interface and program representation of the basic objects of modelled systems are described. An application of the program set is illustrated by the results of the MD simulations of liquid dimethyl sulfoxide and the ion-molecular systems on its basis.

УДК 539.19

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ДВУСТОРОННИЕ ОЦЕНКИ КОНСТАНТ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 1999 А.В. Лузанов, А.Д. Бочеваров

Получены простые двусторонние неравенства для дисперсионных констант типа C_6 . Они выражены через спектральные моменты изолированных молекул $S_2 \div S_5$, которые требуют использования только результатов вычисления во втором порядке теории возмущений. Конкретные расчеты демонстрируют способность метода оценивать константу C_6 со средней точностью $\approx 1\%$.

Существенной составляющей ван-дер-ваальсовских сил является дисперсионное взаимодействие молекул. Для его оценки развито множество расчетных схем [1-3], но одной из наиболее трудоемких вычислительных задач остается получение двусторонних оценок значений энергии взаимодействия или соответствующих дисперсионных коэффициентов C_{2n} . Последние появляются в стандартном разложении изотропной составляющей полной дисперсионной энергии взаимодействия E_{AB}^{disp} двух заданных молекул A и B

$$E_{AB}^{disp} = -C_6 R^{-6} - C_8 R^{-8} - \dots, \quad (1)$$

где R – межмолекулярное расстояние. Цель данной заметки – предложить простую схему одновременного нахождения нижних и верхних оценок дисперсионных констант C_{2n} .

Далее предполагаются доступными волновые функции отдельных молекул вплоть до второго порядка теории возмущений по некоторому внешнему полю V . В конкретных вычислениях возмущение V формируется оператором мультипольного момента (дипольного, квадрупольного и т.д.) Для простоты записи налагается условие $\langle \Psi^0 | V | \Psi^0 \rangle = 0$, которое легко удовлетворяется.

Зная в том или ином приближении исходную волновую функцию $|\Psi^0\rangle$ и поправки $|\Psi^1\rangle, |\Psi^2\rangle$, легко получить спектральные моменты, а именно величины S_p в следующей форме

$$S_{-1} = \frac{2}{3} \langle \Psi^0 | V | \Psi^0 \rangle, S_{-2} = \frac{2}{3} \langle \Psi^0 | V | \Psi^1 \rangle, S_{-3} = \frac{2}{3} \langle \Psi^1 | V | \Psi^1 \rangle, \quad (2)$$

$$S_{-4} = \frac{2}{3} \langle \Psi^1 | \Psi^2 \rangle, S_{-5} = \frac{2}{3} \langle \Psi^2 | \Psi^2 \rangle - \frac{1}{6} \langle \Psi^1 | \Psi^1 \rangle^2.$$

Общее определение спектральных моментов

$$S_p = \frac{2}{3} \sum_j |\langle \Psi^0 | V | \Psi_j^* \rangle|^2 \lambda_j^{p+1}, \quad (3)$$

где $|\Psi_j^* \rangle$ – волновая функция возбужденного состояния с энергией возбуждения λ_j , очевидно, согласуется с (2), если вспомнить спектральное представление для поправок $|\Psi^1\rangle, |\Psi^2\rangle$. Заметим, что получение моментов S_p с положительными значениями индекса p не требует применения теории возмущений [4]. Ниже предполагается, что все моменты от S_2 до S_5 уже вычислены.

Для определенности рассмотрим общее выражение для лондоновской дисперсионной константы двух одинаковых молекул [1]

$$C_6 = \frac{2}{3} \sum_{j,k} (\lambda_j + \lambda_k)^{-1} |\langle \Psi^0 | V | \Psi_j^* \rangle|^2 |\langle \Psi^0 | V | \Psi_k^* \rangle|^2 \quad (4)$$

Искомые оценки мы получаем из совокупности простых неравенств для $(\lambda_j + \lambda_k)^{-1}$. Исходим из тождества, довольно типичного для теории дисперсионных констант [5,6]:

$$(x+y)^{-1} = \frac{1}{4} \{x^{-1} + y^{-1} - x^{-1}y^{-1}(x-y)^2(x+y)^{-1}\}, \quad (5)$$

справедливого для любых $x, y > 0$. Из него итерациями находим верхние значения

$$(x+y)^{-1} \leq \frac{1}{4} (x^{-1} + y^{-1}), \quad (6)$$

$$(x+y)^{-1} \leq \frac{1}{64} \{ (x^{-1} + y^{-1}) - 7(xy^{-2} + x^{-2}y) + x^2y^{-3} + x^{-3}y^2 \} \quad (7)$$

и так далее, а также аналогичные нижние значения

$$\frac{1}{16} \{ 5(x^{-1} + y^{-1}) - xy^{-2} - x^{-2}y \} \leq (x+y)^{-1} \quad (8)$$

$$\frac{1}{128} \{ 49(x^{-1} + y^{-1}) - 23(xy^{-2} + x^{-2}y) + 7(x^2y^{-3} + x^{-3}y^2) - x^3y^{-4} + x^{-4}y^3 \} \leq (x+y)^{-1} \quad (9)$$

и так далее. Обратим внимание на то, что рассматриваемые последовательности неравенств не обладают монотонностью. Например, (7) не гарантирует лучшего значения, чем (6). Непосредственное использование (6) – (9) в (4) для случая $x = \lambda_j$, $y = \lambda_k$ вместе с определением моментов (3) сразу приводит к нижним и верхним значениям констант (4). Запишем их в следующей форме

$$C_6 \leq C_6^{+(1)}, \quad C_6 \leq C_6^{+(2)}, \quad (10)$$

$$C_6 \leq C_6^{-(1)}, \quad C_6 \leq C_6^{-(2)}, \quad (11)$$

где введены обозначения

$$C_6^{+(1)} = \frac{3}{4} S_{-2} S_{-1}, \quad (12)$$

$$C_6^{+(2)} = \frac{3}{64} (S_{-4} S_{-1} - 7 S_{-3} S_0 + 22 S_{-2} S_{-1}), \quad (13)$$

$$C_6^{-(1)} = \frac{3}{16} (5 S_{-2} S_{-1} - S_{-3} S_0), \quad (14)$$

$$C_6^{-(2)} = \frac{3}{128} (49 S_{-2} S_{-1} - 23 S_{-3} S_0 + 7 S_{-4} S_{-1} - S_{-5} S_2). \quad (15)$$

Заметим, что первая из наших верхних оценок (10) идентична неравенству Александра [6], детально рассмотренному в литературе [1]. Это неравенство предлагает заведомо лучшую оценку, чем известное выражение Кирквуда

$$C_6^{(Kirk)} = \frac{3}{4} S_{-2}^{3/2} S_0^{1/2}. \quad (16)$$

Наша следующая оценка $C_6^{+(2)}$ дает на практике еще более точные результаты, что вместе с нижними оценками (14), (15) приводит к достаточно узкому интервалу, позволяющему судить о точности получаемых значений. В отличие от неравенств, найденных Беллом [5], нам не требуется привлекать значения наименьшей энергии возбуждения, точное значение которой обычно неизвестно. В конкретных вычислениях мы использовали сле-

дующие электронные модели. Для атома He и π -систем нафталина и бифенилена учитывалось полное конфигурационное взаимодействие с использованием результатов расчетов спектра, полученных В. В. Ивановым совместно с одним из авторов [7]. Во всех остальных случаях для возбужденных состояний применялся метод суперпозиции однократно возбужденных конфигураций Тамма-Данкова. При этом для молекул $(\text{NO}_2)_2$, P_4 , $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{H}$ использовалась ab initio-схема в стандартном базисе Хузинага-Даннинга, а для молекул S_8 и C_{60} – методы INDO и INDO/S соответственно. Вычисления «точной» константы $C_6^{(\text{exact})}$ для данных моделей проводились либо непосредственно по формуле (4) или численными методами теории моментов. В табл. 1 представлены результаты расчетов, где наряду с рассмотренными выше величинами приводится также нижняя граница по Гоцинскому [8]

$$C_6^{(\text{Gosc})} = \frac{3}{4} S_{-2}^{5/2} S_{-4}^{-1/2}. \quad (17)$$

Таблица 1. Сравнение различных оценок дисперсионной константы C_6 (в ат. ед.)

молекула	нижние оценки			верхние оценки			$C_6^{(\text{exact})}$
	$C_6^{(\text{Gosc})}$	$\overset{-}{C}_6^{(1)}$	$\overset{-}{C}_6^{(2)}$	$C_6^{(\text{Kirk})}$	$\overset{+}{C}_6^{(1)}$	$\overset{+}{C}_6^{(2)}$	
H	6.248	6.422	5.349	7.159	6.75	6.585	6.499
He	1.359	1.430	1.408	1.692	1.554	1.468	1.455
$(\text{NO}_2)_2$	485	581	569	830	721	645	622
P_4	4254	4691	4717	5325	5020	4751	4738
$\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{H}$	1543	1632	1578	5104	1858	1738	1695
S_8	1237	1453	1438	1617	1543	1481	1475
C_{60}	33095	36082	36186	38448	37390	32230	36208
нафталин	404.6	414.0	414.3	426.1	419.9	414.5	414.4
бифенилен	652	666.2	666.6	687	676	666.9	666.8

При анализе данных табл. 1 следует учитывать, что, например, значения $\overset{-}{C}_6^{(1)}$ и $\overset{-}{C}_6^{(2)}$ связаны между собой неравенством (отсутствие монотонности в последовательности (8), (9)). Поэтому эффективное использование значений, представленных в табл. 1, должно основываться на следующей корректной двухсторонней границе:

$$\max \left(\overset{-}{C}_6^{(1)}, \overset{-}{C}_6^{(2)} \right) \leq C_6 \leq \min \left(\overset{+}{C}_6^{(1)}, \overset{+}{C}_6^{(2)} \right). \quad (18)$$

С учетом данного неравенства результаты вычисления новых границ оказываются существенно лучшими, чем оценки (16) и соответственно (17). Практически во всех случаях полусумма нижней и верхней границ неравенства (18) дает погрешность 1% и менее. В то же время оценки (16) и (17) оказываются слишком грубыми. Другой упрощенный вариант нашего расчета, не требующий значения S_{-5} , – полусумма оценок (13) и (14) – также приводит к вполне удовлетворительным результатам. Запишем эту, уже не дифференцируемую, оценку в следующем виде

$$C_6^{(0)} = \frac{3}{64} (S_{-4} S_1 - 11 S_{-3} S_0 + 42 S_{-2} S_{-1}) \quad (19)$$

Она обладает практически той же точностью вычислений ($\approx 1\%$). Величина (19) вместе с характеристикой точности расчета в форме полуразности граничных значений (13) и (14)

$$\delta = \frac{3}{64} (S_{-4} S_1 - 3 S_{-3} S_0 + 2 S_{-2} S_{-1}) \quad (20)$$

может быть рекомендована в качестве простой вычислительной формулы, дающей разумные оценки дисперсионной константы C_6 .

В заключение рассмотрим одну весьма простую модель для спектрального разложения квадратов переходных моментов в (4). Обозначим соответствующую спектральную функцию через $g(\lambda)$. Тогда дисперсионную константу можно представить двойным интегралом

$$C_6 = \frac{3}{2} \iint \frac{g(\lambda)g(\mu)}{\lambda + \mu} d\lambda d\mu \quad (21)$$

Выберем в качестве $g(\lambda)$ убывающую степенную функцию вида

$$\begin{aligned} g(\lambda) &= 0, \quad \lambda < \lambda_0 \\ g(\lambda) &= A\lambda^{-\nu}, \lambda \geq \lambda_0 \end{aligned} \quad (22)$$

где λ_0 — некая пороговая энергия возбуждения, а показатель ν определяет скорость убывания распределения. В отличие от (21) формулы (12) — (15) выражаются через сумму произведений однократных интегралов от (22). Заметим, что асимптотика при $\lambda \rightarrow \infty$ для реальных спектральных распределений в атомах и молекулах фактически имеет вид (22) [9], в частности для атома водорода $\nu = 5/2$ [4].

Для целых значений ν все вычисления сводятся к элементарным интегралам. В табл. 2 представлены соответствующие результаты для правдоподобных (малых) значений ν , для которых сходятся нужные интегралы. Из них следует, что с ростом ν точность границ монотонно возрастает. Это согласуется с тем фактом, что при $\nu \rightarrow \infty$ спектральная плотность (22) локализуется в области значения $\lambda = \lambda_0$, то есть эффективно работает лишь один электронный переход. Однако важно то, что довольно высокая точность оценок C_6 имеет место и при реалистичных значениях ν , взятых для получения данных табл. 2, когда спектральное разложение достаточно размыто. В то же время здесь, как и в ряде примеров табл. 1, нижняя оценка (15) оказывается хуже, чем оценка (14). Качественно близкие результаты были получены с другими типами функции $g(\lambda)$, в частности для обобщенного распределения Пуассона вида $\lambda^{\nu+1/2} \exp(-\lambda/\lambda_0)$.

Таблица 2. Характеристика точности двусторонних оценок для случая спектрального распределения (22)

спектральное распределение	$\overset{+}{C}_6 / C_6^{(1)}$	$\overset{+}{C}_6 / C_6^{(2)}$	$\overset{-}{C}_6 / C_6^{(1)}$	$\overset{-}{C}_6 / C_6^{(2)}$
A/λ^3	$\frac{5}{12}(\ln 4 - 1)^{-1}$ (1.0786)	—	$\frac{35}{96}(\ln 4 - 1)^{-1}$ (0.9438)	—
A/λ^4	$\frac{7}{8}(5 - 3 \ln 4)^{-1}$ (1.0403)	$\frac{273}{320}(5 - 3 \ln 4)^{-1}$ (1.0143)	$\frac{133}{160}(5 - 3 \ln 4)^{-1}$ (0.9883)	—
A/λ^5	$\frac{27}{20}(6 \ln 4 - 7)^{-1}$ (1.0244)	$\frac{1479}{1120}(6 \ln 4 - 7)^{-1}$ (1.0021)	$\frac{21}{16}(6 \ln 4 - 7)^{-1}$ (0.9960)	$\frac{5013}{3840}(6 \ln 4 - 7)^{-1}$ (0.9907)

1. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. М. Мир, 1981. 592 с.

- Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). A.V.Luzanov, A.D.Bochevarov. Elementary upper and lower bounds on dispersion coefficients of the van der Waals interactions.

A simple procedure for imposing upper and lower bounds on the dispersion coefficients such as C_6 is given. The method uses only few molecular spectral moments S_2 - S_5 which are obtained by applying the second-order perturbation theory. The method has got a power to estimate the C_6 values with a mean accuracy $\approx 1\%$, which is shown on some concrete examples.

УДК 541.128 + 519.21

SIMPLE VS COMPLEX IN SOLID STATE REACTION KINETICS

© 1999 A. Korobov

The way in which categories of simple and complex are interrelated provides an informal but informative characteristic of the intrinsic logic of one or another theory. In the case of solid state reaction kinetics the interplay between these categories is much more involved in comparison with that in homogeneous kinetics and includes an essentially new stage of the micro-macro hierarchy. This is discussed within the geometric-probabilistic approach to solid state reaction kinetics in terms of planigon tessellations and random tessellations.

Any solid state reaction is complex and is fairly seldom mentioned without this attribute. But quite often no clear reference to something simpler is given, and accordingly the only meaning of the attribute is that solid state reaction kinetics belongs to the realm of complexity. This paper is an attempt to make the interplay between concepts of simple and complex in this field of physical chemistry a more explicit one. This means to make a more explicit the way in which considerations concerning the mechanism are transformed into theoretical models to be compared with experimental observations.

What may be termed complex and what may be termed simple depend to a degree on the language in which these categories are discussed. From the mathematical viewpoint the conventional geometric-probabilistic approach to solid state reaction kinetics (various aspects of which are discussed, in particular, in treatises [1-4]) is formulated in terms of coverings [5, 6]. In the present paper the language of tessellations is essentially employed. Two varieties, planigon tessellations and random tessellations, are used for agreeing the geometry of the crystal space of a solid reagent and the geometry of nucleation-growth-impingement processes. To cover all points relevant in the present context, their exposition is necessarily concise. Where possible, references are given for more details.

When talking about simple and complex in solid state reaction kinetics, we consciously or subconsciously draw an analogy to homogeneous chemical kinetics.

Simple and complex in homogeneous kinetics

The interplay between simple and complex in homogeneous chemical kinetics was vividly characterised by F. Daniels [7]. Shortly, in explaining observed facts and making practical predictions the main problem is the mutual conjugation of elementary stages, whereas these elementary stages themselves are basically simple. Bimolecular elementary reactions are somewhat simpler in comparison with unimolecular and trimolecular reactions in the sense that the theory of the former is used in explaining the latter [8]. Elementary reactions are described by the action mass law established by Guldberg and Waage proceeding from statistical considerations. In the present context it is worth noting that from a formal viewpoint thus defined rate is a probability and that well-known equations for elementary reactions may also be obtained without using the action mass law in the framework of the probabilistic scheme due to Kolmogorov [9].

A synonym for "complex reactions" is "multi-stage reactions". The mutual conjugation of different by nature elementary acts is described by the mechanism of a complex reaction. Proceeding from this, a set of differential equations is derived, rates of stages being calculated on the basis of the action mass law. Then concentrations of intermediates are excluded, and observable concentrations of reagents and/or products are obtained as a function of time [10]. They may be compared with experimental data. Generally, this may be quite a difficult mathematical problem. But still, this scheme provides a clear idea about the way in which the observed kinetic behaviour of reagents and products is interrelated with elementary events.

In the opinion of N. N. Semenov [11] the understanding of the fact that whatever complex reaction is, the elementary act is fairly simple was the "genius foreknowledge" of Van't Hoff.

According to [12] ANY chemical reaction is a set of discrete elementary acts of chemical transformations. But nevertheless, the conventional phenomenology of solid state reaction kinetics is closer to that of first-order phase transitions than homogeneous chemical reactions. And this naturally leads to the question what are peculiarities of solid state reactions in this respect?

Peculiarities of solid state reactions

The nature of a solid state reaction is such that elementary single-barrier events determine the observed kinetic behaviour indirectly, breaking through the universal geometrical laws of phase transitions accompanying chemical transformations. The clear understanding of this goes back to Young [13].

Various difficulties in conjugating elementary stages may arise and do arise even in the case of those homogeneous gaseous reactions for which everything is clear in conceptual respect. But when solid state reactions are concerned, the conjugation of elementary events with the geometry of nucleation-growth-impingement events is a new conceptual problem rather than additional technical complexity to conventional problems since this geometry is constantly changed as a result of elementary events with which it is agreed. It has no analogues in homogeneous phenomenology. Note that in expositions of solid state reaction kinetics the main emphasis is either on elementary events (as, for example, in [2, 4]) or on the phenomenology of reaction front advance (as, for example, in [1, 3]). To agree them, chemical and geometrical aspects must be considered from one and the same viewpoint and in one and the same terms.

In solving this problem an essential point is that a solid reagent must be represented in mathematical models as a chemical individual which means, first of all, a detailed account of its crystal chemical structure. An additional peculiar feature here is that a solid reagent serves at the same time as a medium within which a solid state reaction proceeds. Another important aspect is that quite a number of examples may be provided that one and the same reaction may proceed at different faces of the same crystal under the same conditions in different manners, performing disparate localization forms as well as kinetic behaviour [14]. With this in mind we arrive at the question whether the conventional formalism is adequate for taking these peculiarities into account?

Conventional phenomenology vs. peculiarities of solid state reactions

The observed kinetic behaviour is directly determined by nucleation-growth-impingement processes. Accordingly, in describing this kinetic behaviour, the main quantity, the degree of conversion $\alpha(t)$, is defined as a geometrical probability in terms of volumes (or areas) occupied by parent and new phases [15]. And it is hardly an overstatement to say that the geometric-probabilistic approach plays an important in conceptual respect role in contemporary solid state reaction kinetics. (Diffusive models are not considered in the present paper.) In homogeneous kinetics there is a quantity that plays a similar role and it is termed also the degree of conversion. But it is defined in terms of concentrations (see, e.g. [8]). It must not escape one's attention that in spite of the same terminology and designation these quantities are considerably different, and the fact that in both cases one deals with the dimensionless variable varying between 0 and 1 must not mask these conceptual distinctions.

The main relationship of the geometric-probabilistic approach reads [15]

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t p(\xi) d\xi\right) \quad (1)$$

where p is an elementary probability, the meaning of which is discussed below, t is time, and ξ is the integration variable. If a solid state reaction (or a first-order phase transition) is concerned, then

$$p(\xi, t) = L_n(\xi) \cdot L_g(\xi, t) \quad (2)$$

Here $L_n(\xi)$ is the intensity of nucleation termed the nucleation law and $L_g(\xi, t)$ is the

growth law; $L_g(\tau, t) = c \left(\int_{\tau}^t v(\xi) d\xi \right)^d$ where v is the linear growth rate, d is the dimension-

ality of the problem, c is the form factor, and τ is the instant of nucleus appearance. The most typical assumptions of constant growth rate and constant intensity of nucleation lead to the Avrami - Erofeev equation [1-3, 15]

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-\chi t^n) \quad (3)$$

in which χ and n are kinetic coefficients.

At the same time, putting $p=k=\text{Constant}$ in eq.(1) one immediately arrives at the commonly known equation of unimolecular reactions

$$\alpha^*(t) = 1 - \exp(-kt) \quad (4)$$

Asterisk denotes the homogeneous degree of conversion and shows that this equation in no event may be considered as a particular case of equation (3). To obtain the known equation of bimolecular reactions one has to set $p=k(b-\alpha a)$, where a and b are initial concentrations of reagents A and B [9].

An important in the present context conclusion is that the general formal probabilistic scheme which forms, in particular, the basis of the geometric-probabilistic approach to solid state reaction kinetics, admits both geometric-probabilistic and chemical interpretations. But in the framework of the conventional approach either a chemical or a geometric-probabilistic meaning may be assigned to the probability $p(\xi)$ in (1). Therefore, both these aspects cannot be approached simultaneously in these terms.

This raises the question whether an additional chemical variable should be introduced into the theory or, alternatively, a way to assign the chemical interpretation to the existing geometric-probabilistic variable should be thought over (which means to interrelate the geometric-probabilistic and chemical degrees of conversion). In a formal respect, this is the question about the agreement of measures: for interpreting the existing variable some external extensional measure needs to be associated with single-barrier elementary events. This may be done in terms of Dirichlet tessellations.

Dirichlet tessellations in describing solid state reaction kinetics

From the mathematical standpoint the conventional geometric-probabilistic approach to solid state reaction kinetics is formulated in terms of coverings. It was argued that a deeper insight into chemical features of solid state reactions may be achieved in terms of Dirichlet tessellations using several varieties of this mathematical notion, in particular planigon tessellations and random tessellations [16]. In discussing the problem of simple and complex the following points are worth emphasizing.

1. Solid state chemistry deals with crystals bounded by crystal faces rather than with infinite crystals. In the majority of cases a solid state reaction starts at a surface and proceeds into the bulk. Both mechanism and kinetics of interactions between the same reagents may be different at different crystal faces. The adequate to this is the representation of a crystal as a set of crystallographic plains parallel to the chosen crystal face. This way of representing 3D crystal structures is widely used when crystal faces and their properties are concerned [17]. This means that bulk processes are described layer-by-layer.

2. The crystal chemical structure of a surface may be completely represented in terms of planigons [18, 19]. Planigons are fundamental regions of corresponding two-dimensional symmetry groups. From a formal angle they may be considered as Dirichlet domains of atoms [18]. Various advantages of this language in comparison with the more habitual language of crystal lattices are discussed in [20]. In the present context we will need two of them. (i) An extended measure may be associated in this way with atoms. This opens the way for agreeing the geometry of the crystal space with the geometry of nucleation-growth-impingement processes. (ii) Combinatorial-topological structure of a surface is taken in terms of planigons into account along with its symmetry, which makes it possible to derive the dynamics of unrestricted nucleus growth from the geometry of the crystal space [16].

3. When complete symmetry of a crystallographic layer is represented in terms of planigons, it is reasonable to represent its translational symmetry in terms of Wigner-Seitz cells (see, e.g. [21]) which are also Dirichlet domains but constructed for translationally equivalent lattice points alone. A Wigner-Seitz cell is an elementary cell of a crystal structure possessing the symmetry of the corresponding Bravais lattice. In terms of Wigner-Seitz cells the advance of a reaction front may be naturally associated with the translational symmetry of a surface [16].

4. Solid state chemistry deals with imperfect rather than ideal crystalline solids. The routine is to treat various defects as the annoying distortion of the ideal crystal structure. But when the reaction dynamics is concerned, these two factors of reactivity may hardly be subdivided into more and less important. To reflect this, reaction centers must be included "on terms of equality" into mathematical description of reaction kinetics. This may be done using one more variety of Dirichlet tessellations, random tessellations [22, 23]. As a result, these two different sides of individuality of a solid reagent are represented as the superposition of two types of tessellations and may be discussed in one and the same mathematical terms of Dirichlet domains.

In the language of planigon tessellations the chemical individuality of a solid reagent with the primary emphasis on its crystal structure finds detailed enough formal representation. At the same time the observed kinetic behaviour is described in terms of another variety of Dirichlet tessellations, random tessellations.

A random tessellation, one of the central objects of contemporary stochastic geometry, may be thought of as a pattern observed after a nucleation and growth to impingement process has been completed. Recently, considerable progress was made in the theory of random tessellations, and results obtained find ever-wider applications in various fields of science [22]. Any random tessellation is characterised by its typical element. The role of mathematics in natural sciences is dual: calculations and formation of concepts [24], and it is the use of this relatively new mathematical concept that makes it possible to interrelate the chemical individuality of a solid reagent and the observed kinetic behaviour.

Observed kinetic behaviour in terms of tessellations

When the observed kinetic behaviour is concerned, the simplest in the present context situation is the growth of two-dimensional negative crystals appeared simultaneously at the

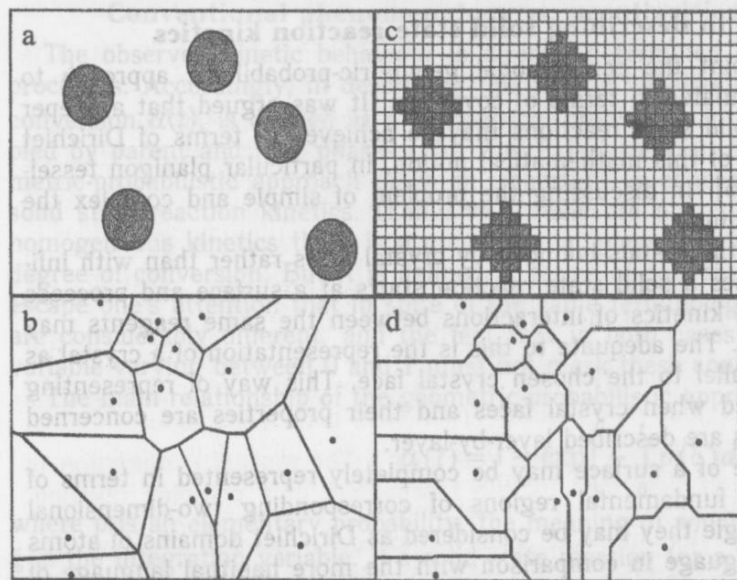


Fig. 1. If circular nuclei appear simultaneously and grow in the Euclidean plane (a), the result is the random Voronoi tessellation (b); if the structure of the plane and the form of nuclei are determined by a planigon tessellation (c), the metric and random tessellation are different (d)

very beginning of a process [20]. It is described in terms of random Voronoi tessellations [23]. In relating this description with the chemical individuality of a solid reagent the central question is whether the typical cell of a random Voronoi tessellation is representative in kinetic respect. This involves several points. Firstly, random tessellations are considered as a rule in the Euclidean metric (Fig. 1b). This corresponds to the growth of circular nuclei on an abstract plane (Fig. 1a). We are interested in a different situation when nuclei grow on a plane the structure of which is determined by one or another planigon tessellation and possess corresponding form. The simplest case is, obviously, p1 symmetry group with the right angle be-

tween equal lattice vectors (Fig. 1c). This determines the metric $\text{dist} = |x| + |y|$. A small fragment of the random tessellation, constructed numerically for the same set of nucleation points as in Fig. 1b, is shown in Fig. 1d. Secondly, it is shown in [25] that the global picture of a nucleation and growth to impingement process may be obtained in terms of random tessellations in the following way. The growth of each nucleus within its cell of a random tessellation is followed in detail from the instant of its birth and up to the moment when the cell will be completely filled. The part l of the boundary length which is within the cell is registered as a function of nucleus radius r . The sum $L(r)$ of functions thus obtained over all cells of the tessellation is shown in Fig. 2 (smooth line). This is a direct analogue of the conventional kinetic curve $\alpha(t)$ provided that rate is considered to be directly proportional to the boundary length. The curve with cusps represents the growth of a single nucleus within the typical averaged cell sketched in the lower insert. It may be smoothed using one of available standard procedures, e.g. the symmetric k-nearest neighbour linear least square fitting procedure [26]. The result is shown in the upper insert in Fig. 2. It shows that an acceptable approximation of the global kinetic picture of a nucleation and growth to impingement process may be obtained in this way.

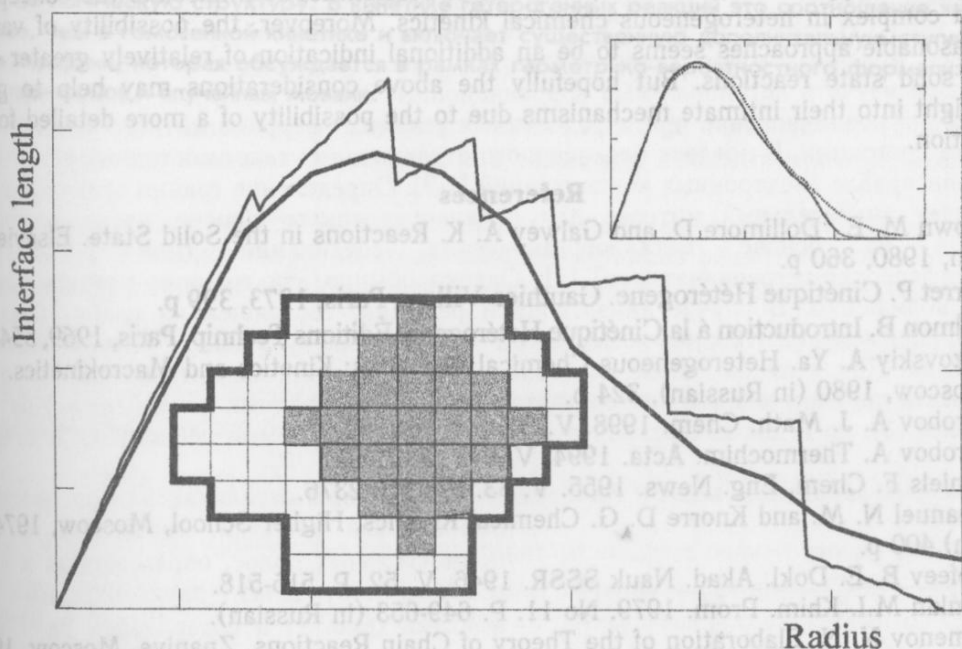


Fig. 2. The "interface length - radius" curves for the whole random tessellation (smooth) and for the typical cell (with cusps); the typical cell with growing negative crystal inside is sketched in the lower insert; the upper insert presents the result of the fitting procedure

When a homogeneous reaction is concerned, the following information is required to describe the observed kinetic behaviour of reagents and products: (i) the list of elementary events different in nature; (ii) the scheme of their conjugation; and (iii) rate constants for separate stages [10]. In the case of solid state reactions the micro-macro hierarchy is more involved, and as a result an additional stage appears. The typical cell with growing negative crystal inside (sketched in the lower insert in Fig. 2) represents the set of elementary events interconnected in both time and space which is irreducible in the sense that no smaller set is capable of describing the global kinetic behaviour.

Somewhat similar problem of the interplay between a single elementary event and the global crystal structure of a solid was the case in the chemical physics of adsorption. When chemical aspects of adsorption were concerned, they were treated in local terms of surface atoms with the crystal structure of a solid being completely dispensed with. At the same time the exchange of electrons between a surface and an adsorbate used to be described in terms of surface states, and there was no room for a separate atom or bond in these terms (as is

the case at present within conventional geometric-probabilistic approach to solid state reaction kinetics in terms of coverings). At the end of 70-th Morrison characterised this situation as schizophrenic double orientation [27]. Gradually these two extremes converge, and now the problem is solved by embedding a cluster into the crystal structure of a solid (see, e.g. [28]). In describing solid state reaction kinetics the situation is even more involved: elementary events must be agreed with the geometry of nucleation-growth-impingement processes. But this considerable increase of algorithmic complexity results in an interesting possibility. By considering the discrete time during which a reaction is propagated from one planigon to adjacent planigons this stage of the micro-macro hierarchy may be separated into a self-dependent phenomenological description. This makes it possible to define the simplest within the geometric-probabilistic formalism dynamics, which may be used as a basis of analysis of more involved cases [25]. Note in this connection that not infrequently complex homogeneous reactions are analyzed using convenient analytically tractable models rather than detailed mechanisms. An example is the Belousov-Zhabotinsky reaction [29]. The language of tessellations provides in this respect the tool for constructing reasonably aggregated and geometrized phenomenological models.

The suggested approach is, of course, only one of possibilities to interrelate the concepts of simple and complex in heterogeneous chemical kinetics. Moreover, the possibility of various equally reasonable approaches seems to be an additional indication of relatively greater complexity of solid state reactions. But hopefully the above considerations may help to get a keener insight into their intimate mechanisms due to the possibility of a more detailed formal representation.

References

1. Brown M. E., Dollimore D. and Galwey A. K. *Reactions in the Solid State*. Elsevier, Amsterdam, 1980, 360 p.
2. Barret P. *Cinétique Hétérogène*. Gauthier-Villars, Paris, 1973, 399 p.
3. Delmon B. *Introduction à la Cinétique Hétérogène*. Éditions Technip, Paris, 1969, 554 p.
4. Rozovskiy A. Ya. *Heterogeneous Chemical Reactions: Kinetics and Macrokinetics*. Nauka, Moscow, 1980 (in Russian), 324 p.
5. Korobov A. J. *Math. Chem.* 1998. V. 24. P. 261-290.
6. Korobov A. *Thermochim. Acta.* 1994. V. 243. P. 79-93.
7. Daniels F. *Chem. Eng. News.* 1955. V. 33. P. 2370-2376.
8. Emanuel N. M. and Knorre D. G. *Chemical Kinetics*. Higher School, Moscow, 1974 (in Russian), 400 p.
9. Erofeev B. E. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1946. V. 52. P. 515-518.
10. Temkin M.I. *Khim. Prom.* 1979. No 11. P. 649-653 (in Russian).
11. Semenov N. N. *Elaboration of the Theory of Chain Reactions*. Znaniye, Moscow, 1969 (in Russian), 32 p.
12. *Chemical Encyclopedia*. Big Russian Encyclopedia, Moscow, 1998 (in Russian).
13. Young D. *Decomposition of Solids*. Pergamon Press, 1966, 263 p.
14. Prodan E. A. *Topochemistry of Crystals*. Nauka and Technica, Minsk, 1990 (in Russian), 245 p.
15. Belen'kiy V. Z. *Geometric-Probabilistic Models of Crystallization*. Nauka, Moscow, 1980, (in Russian), 83 p.
16. Korobov A. *Heterogeneous Chemistry Reviews* 1996. V. 3. P. 477-497.
17. Bechstedt F. and Enderlein R. *Semiconductor Surfaces and Interfaces, Their Atomic and Electronic Structures*. Akademie-Verlag, Berlin, 1988, 488 p.
18. Delone B. N., Dolbilin N. P. and Shtogrin M. P. *Proc. Math. Inst. Acad. Nauk SSSR.* 1978. V. 148. P. 109-140 (in Russian).
19. Grünbaum B. and Shephard G. C. *Tilings and Patterns*. Freeman, New York, 1987.
20. Korobov A. *Thermochim. Acta.* 1996. V. 279. P. 191-204.
21. Ashcroft N. W. and Mermin N. D. *Solid State Physics*. Holt, Rinehard and Winston, New York, 1976, 798 p.

22. Okabe A., Boots B., Sugihara K. and Chiu S. N. Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams. Wiley, Chichester, 1999.
23. Möller J. Lectures on Random Voronoi Tessellations. Lecture Notes in Statistics, Vol. 87. Springer, New York, 1994, 134 p.
24. Bunge M. Philosophy of Physics. Reidel, Dordrecht, 1973, 347 p.
25. Korobov A. J. Math. Chem. 1999. Accepted for publ.
26. Kalitkin N. Numerical Methods. Nauka, Moscow, 1978 (in Russian), 512 p.
27. Morrison S. R. The Chemical Physics of Surfaces. Plenum Press, New York, 1977, 488 p.
28. Hoffmann R. Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures. VCH Publisher, 1988, 216 p.
29. Benini O., Cervellati R., Fetto P. Int. J. Chem. Kinet. 1998. V. 30. P. 291-300.

Поступила в редакцию 27 сентября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). A. Коробов. Простое и сложное в кинетике гетерогенных реакций.

Соотношение простого и сложного в рамках той или иной теории в значительной степени определяет ее логическую структуру. В кинетике гетерогенных реакций это соотношение значительно сложнее, чем в гомогенной кинетике и включает существенную дополнительную ступень микромакро иерархии, которая обсуждается в рамках геометрико-вероятностного формализма в терминах планигонов и случайных мозаик.



УДК: 539.192

ЭФФЕКТИВНЫЕ СПИНОВЫЕ ГАМИЛЬТОНИАНЫ ДЛЯ МОДЕЛИ ХАББАРДА С БЕСКОНЕЧНЫМ ОТТАЛКИВАНИЕМ

© 1999 М.В.Крикунов, В.О.Черановский

Изучена нижняя часть спектра модели Хаббарда с бесконечным отталкиванием для фрагмента ромбической решетки, состоящего из двух прямоугольных полос, образованных n слабо взаимодействующими двухцентровыми сегментами. В случае циклических граничных условий для решеток, содержащих $2n+1$ электрон, получены эффективные спиновые гамильтонианы негейзенберговского типа. Показано, что в пределе слабого взаимодействия для четных n решетка имеет невырожденное ферромагнитное основное состояние, а при увеличении взаимодействия между сегментами спин основного состояния уменьшается.

Модель Хаббарда с сильным отталкиванием на решетках лестничного типа привлекает значительный интерес, так как позволяет адекватно описывать свойства различных соединений типа $(VO)_2P_2O_7$ и $SrCu_2O_3$ [1]. Кроме того, она является достаточно простой электронной моделью слоистых кристаллов различных комплексов с переносом заряда позволяющей изучать нетривиальные корреляционные эффекты. Другое интересное свойство модели – возникновение при определенных условиях ферромагнитного упорядочения в основном состоянии. В пределе бесконечного отталкивания такое состояние устойчиво в широком интервале электронных концентраций [1-3]. Определение границ этого интервала представляет значительный интерес для целенаправленного поиска новых магнитных материалов на основе металлоорганических соединений типа $DMeFc-TCN$ (декаметилферроцен-тетрацианэтилен) [4]. Однако обычно эти границы удается оценить только приближенно. В случае анизотропной решетки, состоящей из слабо связанных сегментов, применение теории возмущений значительно упрощает анализ спиновых упорядочения. При этом на основе гипотезы о возникновении магнитных поляронов удалось получить хорошие оценки для соответствующих электронных концентраций не только для полос [3], но и для квадратной решетки, с двухцентровыми сегментами в качестве узлов [5].

В настоящей работе для модели Хаббарда с бесконечным отталкиванием на фрагмент

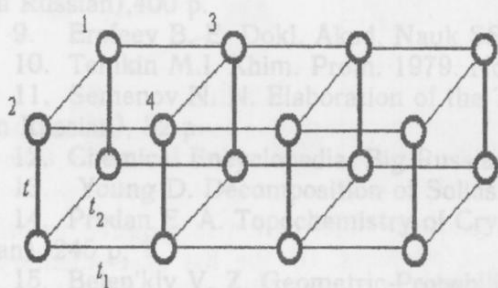


Рис.1 Фрагмент ромбической решетки, образованной слабо взаимодействующими двухцентровыми сегментами. $|t| \gg \max(|t_1|, |t_2|)$

сунке 1. В первом порядке теории возмущений взаимодействуют только сегменты с различным заполнением, и соответствующий решеточный гамильтониан имеет вид

$$H_1 = \frac{t_1}{2} \sum_{l=1}^{n-1} (B_l a_{2l+1}^+ a_{2l-1} + B_l' a_{2l+2}^+ a_{2l}) - \frac{t_2}{2} \sum_{l=1}^n A_l a_{2l}^+ a_{2l-1} + H.c. \quad (1)$$

$$A_l = Q_{2l-1,2l} + Q_{2l,2l+1}; \quad B_l = Q_{2l-1,2l+1} + Q_{2l,2l+2}; \quad B_l' = Q_{2l,2l+2} + Q_{2l+1,2l+3};$$

где Q_{kl} – циклическая перестановка спиновых переменных для электронов с номерами из интервала (k, l) , a_l^+ – оператор рождения пары электронов на l -том сегменте.

Используя унитарные преобразования фермиевских операторов $a_{4l-1} \rightarrow (-1)^l a_{4l-1}$ и $a_{4l} \rightarrow -a_{4l}$, можно показать, что спектр гамильтониана (1) не зависит от знаков t_1 и t_2 .

Пусть $t_1 < 0$, а $t_2 > 0$. Тогда в пространстве спиновых конфигураций (собственных функций z -проекции полного спина) гамильтониан (1) не имеет положительных матричных элементов. С другой стороны, легко видеть, что матрица гамильтониана неприводима, так как (1) перемешивает все конфигурации. Согласно теореме Перрона-Фробениуса, матрица $-H_1$ имеет невырожденное максимальное собственное значение, которому отвечает собственный вектор с положительными компонентами. Очевидно, что этот вектор не ортогонален собственному вектору квадрата полного спина S^2 , отвечающему максимальному значению полного спина и любому значению z -проекции полного спина M . Следовательно, гамильтониан (1) имеет невырожденное основное состояние с максимальным спином.

Отметим, что полученный результат может быть распространен на фрагменты квадратной решетки из [5], если число электронов в системе на единицу больше числа сегментов.

Для ромбической решетки с циклическими граничными условиями к гамильтониану (1) добавляется член

$$H' = \frac{t_1}{2} [a_{2n-1}^+ a_1 (Q_{1,2n-1} + Q_{2,2n}) + a_{2n}^+ a_2 (Q_{2,2n} + Q_{3,2n+1}) + H.c.] \quad (2)$$

Очевидно, что наш вывод о ферромагнитном характере основного состояния решетки остается справедливым в случае четных n , а также для нечетных n и отрицательных значений t_1 .

В случае циклических граничных условий гамильтониан (1) коммутирует с оператором сдвига на элементарное звено. Поэтому волновая функция решетки должна относиться к определенному неприводимому представлению группы C_n , которое характеризуется квазиимпульсом $k = \frac{2\pi}{n} \lambda$, $\lambda = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Базисные функции k -го неприводимого представления могут быть построены с помощью обычной техники проекционных операторов аналогично тому, как это было сделано ранее [3].

$$\Psi_r(k, S, M) = \sum_{l=1}^n \exp[ik(1-l)] Q_{1,2n+1}^{2(l-1)} (b_1 a_{2l-1}^+ + b_2 a_{2l}^+) |0\rangle \otimes \Theta_r(S, M), \quad (3)$$

где $\Theta_r(S, M)$ – r -тая собственная функция оператора квадрата полного спина; b_1 и b_2 – числа.

После ряда простых, но громоздких операций с операторами циклических перестановок получаем в первом порядке теории возмущений по взаимодействию сегментов следующий спиновый гамильтониан:

$$H_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} t_1 Q_{1,2n+1}^2 (Q_{1,3} + Q_{2,4}) \exp(ik) + H.c. & -t_2 (Q_{1,2} + Q_{2,3}) \\ -t_2 (Q_{1,2} + Q_{2,3}) & t_1 Q_{1,2n+1}^2 (Q_{2,4} + Q_{3,5}) \exp(ik) + H.c. \end{pmatrix} \quad (4)$$

Для максимального значения полного спина спектр H_1 определяется по формуле $E(k) = 2t_1 \cos(k) \pm t_2$. Легко видеть, что нижнее ферромагнитное состояние имеет энергию $E_{\min} = -2|t_1| - |t_2|$ и отвечает квазиимпульсу $k=0$ для $t_1 < 0$ и $k=\pi$ (n -четное) для $t_1 > 0$.

Вследствие тождества $Q_{i,j}^{j-i+1} = 1$ $|(H_1)_{ii}| \leq 2|t_1|$, $|(H_1)_{ij}| \leq |t_2|$, $i, j = 1, 2$. Поэтому $E_{\min}$ отвечает также энергии основного состояния гамильтониана (4), что согласуется с приведенным выше рассмотрением на основе теоремы Перрона-Фробениуса. Для $t_1 > 0$ и нечетных n нижнее ферромагнитное состояние отвечает значениям квазиимпульса $k=\pi(1 \pm n^{-1})$ и, следовательно, двукратно вырождено.

Рассмотрим теперь ведущие члены второго порядка теории возмущений, отвечающие взаимодействиям соседних сегментов с одинаковым заполнением. Наиболее простой соответствующий гамильтониан имеет для взаимодействия между полосами

$$H_{\text{int}} = \frac{t_2^2}{2|t|} \sum_{m=1}^n \left\{ (a_{2m-1}^+ a_{2m-1} + a_{2m}^+ a_{2m}) \left[\sum_{i=1}^{m-1} (P_{2i-1, 2i} - 1) + \sum_{i=m+1}^n (P_{2i, 2i+1} - 1) \right] \right\}, \quad (5)$$

где $P_{i,j}$ – оператор спиновой транспозиции для электронов с номерами i и j .

Приведение по симметрии с помощью функций (3) дает в этом случае следующий гамильтониан гейзенберговского типа:

$$H_{\text{int}} = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix}, \quad A = \frac{t_2^2}{2|t|} \sum_{i=2}^n (P_{2i, 2i+1} - 1) \quad (6)$$

Проведя аналогичные выкладки для взаимодействий внутри полос, получим для гамильтониана, описывающего взаимодействие соседних сегментов, содержащих по одному электрону, следующее выражение:

$$H_2 = \frac{t_1^2}{2|t|} \begin{pmatrix} \sum_{i=3}^{2n-1} (P_{i, i+2} - 1) + P_{3, 2n+1} - 1 & 0 \\ 0 & \sum_{i=4}^{2n} (P_{i, i+2} - 1) + P_{1, 4} - 1 \end{pmatrix} + H_{\text{int}} \quad (7)$$

Полный эффективный спиновый гамильтониан, описывающий основные типы взаимодействий в ромбической решетке, представленной на рис.1, имеет вид суммы

$$H(k) = H_1 + H_2. \quad (8)$$

Очевидно, что размерность задачи на собственные значения для $H(k)$ в n раз меньше чем у аналогичной задачи для гамильтониана (1).

Каждый диагональный блок гамильтониана H_2 представляет собой гейзенберговский спиновый гамильтониан для решетки лестничного типа (spin ladder) с одним исключенным узлом. Согласно теореме Либа [6], основное состояние такого гамильтониана отвечает минимальному значению полного спина. Поэтому характер спинового упорядочения в основном состоянии полного решеточного гамильтониана $H(k)$ определяется конкуренцией взаимодействий соседних сегментов, описываемых гамильтонианами H_1 и H_2 . Следовательно, по аналогии с анизотропными решетками типа полос, можно ожидать появления в изучаемой системе спиновых поляронов и уменьшения полного спина основного состояния по мере увеличения взаимодействия между сегментами и/или размеров решетки. Отметим также, что при $t_1 = t_2$ изучаемая нами решетка может рассматриваться как фрагмент тетрагональной решетки [5], для которой сделанное выше заключение хорошо согласуется с результатами численных расчетов.

В заключение приведем вид эффективного решеточного гамильтониана для случая последовательной нумерации электронов по полосам, составляющим ромбическую решетку.

$$\tilde{H}(k) = \tilde{H}_1 + \tilde{H}_2 \quad (9)$$

$$\tilde{H}_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} t_1 Q_{1,n+1} Q_{n+2, 2n+1} (Q_{1,2} + Q_{2,3}) \exp(ik) + H.c. & -t_2 (Q_{1,n+1}^+ + Q_{2,n+2}^+) \\ -t_2 (Q_{1,n+1} + Q_{2,n+2}) & t_1 Q_{1,n} Q_{n+1, 2n+1} (Q_{n+1, n+2} + Q_{n+2, n+3}) \exp(ik) + H.c. \end{pmatrix}$$

$$\tilde{H}_2 = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix}, \quad A = \frac{t_1^2}{2|t|} \left\{ \sum_{i=3}^n (P_{i, i+1} - 1) + \sum_{i=n+2}^{2n+1} (P_{i, i+1} - 1) \right\} + \frac{t_2^2}{2|t|} \sum_{i=3}^{n+1} (P_{i, n+i} - 1)$$

$$B = \frac{t_1^2}{2|t|} \left\{ \sum_{i=1}^n (P_{i, i+1} - 1) + \sum_{i=n+3}^{2n} (P_{i, i+1} - 1) \right\} + \frac{t_2^2}{2|t|} \sum_{i=2}^n (P_{1, n+i+1} - 1); \quad P_{2n+1, 2n+2} = P_{n+2, 2n+1}, \quad P_{n, n+1} = P_{1, 2}$$

Очевидно, что этот гамильтониан изоспектрален гамильтониану (8). При $t_2=0$ мы получаем две не взаимодействующие прямоугольные полосы. Полный решеточный гамильтониан в этом пределе должен переходить в сумму гамильтонианов гейзенберговской цепочки спинов и анизотропной прямоугольной полосы с числом электронов на единицу большим числа сегментов [7]. Получить такую асимптотику для гамильтониана $H(k)$ значительно труднее, чем для $\tilde{H}(k)$.

Литература

1. Kohno M. Phys.Rev. B. 1997. V.56. №23. P.15015-15024.
2. Krivnov V.Ya., Ovchinnikov A.A. Physics Letters A 1998 V.248. №18. P.453-456.
3. Cheranovskii V.O. Int.Journ.Quant.Chem. 1992. V.41. №1. P.695-708.
4. Miller J.S., Epstein A.J. NATO ASI Series E. 1996. V.321. P.379-414.
5. Крикунов М.В., Черановский В.О. Вестн.Харьк. ун-та. 1998. Химия №2. С. 53-56.
6. Lieb E.H. NATO ASI Series B. 1995. V.343. P.1-19.
7. Езерская Е.В., Черановский В.О. ФНТ 1992. Т.18. №8. С.872-875.

Поступила в редакцию 11 октября 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). M.V.Krikunov, V.O.Cheranovskii. Effective spin Hamiltonians for the Hubbard model with infinite electron repulsion.

The low-lying energy states of the Hubbard model with infinite electron repulsion on the orthorhombic lattice fragment, which consists of two rectangular strips formed by n weakly interacted two-site segments, have been studied. In the case of cyclic boundary conditions for the lattice with $2n+1$ electrons effective spin Hamiltonians of non-Heisenberg type have been derived. For even n in the limit of weak interaction between segments the lattice is shown to have a unique ferromagnetic ground state. Besides, the increase of the interaction between segments leads to the decrease of the ground state spin of the lattice.

УДК 539.192

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МОЛЕКУЛАХ ПОЛИАЦЕНОВ

© 1999 Ю.Ф.Педаш, С.И.Котелевский, Л.А.Слета

Вычислены характеристики синглетных и триплетных возбужденных электронных термов нафталина, антрацена, тетрацена и пентацена в валентном приближении CNDO/S. Рассчитаны матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между синглетными и триплетными состояниями с учетом многоцентровых интегралов. Найденны константы скорости радиационного распада флуоресцентных и фосфоресцентных термов при различных моделях возбужденных состояний. На их основе получены оценки квантовых выходов флуоресценции и излучательного времени жизни фосфоресцентных состояний.

Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) электронных состояний органических молекул определяет целый ряд фотофизических процессов и механизмов фотохимических реакций, протекающих через триплет [1-6]. Особое значение расчет энергий СОВ синглетных и триплетных термов имеет для построения адекватных теоретических моделей процессов интеркомбинационной конверсии и фосфоресценции в связи с интерпретацией временного спектроскопического эксперимента по спиновой поляризации триплетного состояния [4, 6], а также для установления взаимосвязи между химическим строением молекул красителей и их нелинейно-оптическими свойствами [7].

Впервые оператор СОВ для молекул был применен Мак-Клюром в 1949 г. при выяснении орбитальной природы фосфоресцентного термина бензола [8]. Тогда же были сформулированы правила отбора для матричных элементов СОВ группы D_6 . Дальнейшее развитие теории и ее многочисленных применений подробно изложено в обзорах и монографиях [1, 5, 9]. Анализ этой литературы показывает, что для многоатомных сопряженных органических молекул, как правило, применялось одноцентровое одноэлектронное приближение [1, 5, 9]. В его рамках описывалось взаимодействие синглетных и триплетных термов различного орбитального типа: $\pi\pi^*$ и $\sigma\pi^*$, $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$, $\sigma\pi^*$ и $\sigma\sigma^*$ и др. Что же касается $\pi\pi^*$ состояний, то из-за сложности расчета трехцентровых интегралов орбитального момента [1-4] в недавнем времени существовали только приближенные оценки СОВ и только в молекуле бензола [10-12]. В работах [11-12] помимо одноэлектронных членов в операторе СОВ учитывались также двухэлектронные вклады, однако этот учет носил весьма приближенный характер.

После длительного перерыва, уже в конце 80-х годов В. Г. Майером и его сотрудниками была подробно описана вычислительная схема для многоцентровых одноэлектронных интегралов в базе гауссовых атомных орбиталей [13]. На молекулярных волновых функциях ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием) приближения получены численные значения матричных элементов СОВ между синглетными и триплетными $\pi\pi^*$ термами ароматических и гетероароматических углеводородов [3, 9, 13]. К сожалению, в этих работах не проанализированы многоцентровые вклады для $\pi\pi^*$ и $\sigma\pi^*$ уровней и не учтены двухэлектронные взаимодействия.

Практически в это же время был предложен простой метод расчета СОВ $\pi\pi^*$ состояний в π -электронном приближении с учетом одноэлектронных [14-15] и двухэлектронных членов [16-19], основанный на применении формулы Линденберга для оператора импульса [20]. Оказалось, что трехцентровые вклады одноэлектронного и двухэлектронного СОВ близки по величине, имеют противоположный знак, и поэтому пренебрегать двухэлектронными членами в операторе СОВ (как это обычно делалось ранее) нельзя. Таким образом, недостаток методики В.Г.Майера и соавторов [13] заключается в игнорировании двухэлектронных вкладов, вследствие возможны ошибки в расчетах $\pi\pi^*$ уровней, а другая методика [17] полностью пренебрегает одно- и двухцентровыми интегралами и не позволяет вычислять

эффекты спин-орбитальной связи $\pi\pi^*$ и $\sigma\pi^*$, $\sigma\pi^*$ и $\sigma\sigma^*$ термов. Эти обстоятельства побудили предложить новый метод расчета матричных элементов СОВ в больших органических молекулах, основанный на валентном приближении, включающий одно- и двухэлектронные взаимодействия при учете одно- и многоцентровых интегралов [21].

Параллельно с вышеуказанными работами Б.Ф.Минаевым с соавторами [22-25] был осуществлен прямой неэмпирический расчет в достаточно широком базисе атомных функций необходимых матричных элементов СОВ с одно- и двухэлектронными вкладами в бензоле, нафталине и их изоэлектронных аналогах. Однако довольно сложная вычислительная схема, учитывающая электронную корреляцию [26,27], оказалась эффективной только для малых молекул [26-29], а для сопряженных систем так и не продвинулась далее 10 атомов второго периода.

Вычисления матричных элементов СОВ между синглетными (S) и триплетными (T) уровнями полиаценов в настоящей работе проведено по недавно предложенному методу [21]. Так как нижние по энергии S и T состояния относятся к $\pi\pi^*$ -типу, то основной вклад в полную величину матричных элементов вносят многоцентровые интегралы [1]. Специфика методики [21] состоит в следующем.

Значения одноцентровых интегралов СОВ рассчитываются в базисе слейтеровских орбиталей на основе подхода Блюма и Ватсона [30]. Тем самым в полуэмпирической схеме локальные (внутриатомные) движения электронов учитываются достаточно точно. Впервые подобные вычисления для молекул были выполнены в 1968 г. Гинзбургом и Гудманом [31] и включали расчет одноэлектронных и двухэлектронных взаимодействий.

Многоцентровые интегралы в базисе АО слейтеровского и гауссова типа вычислить довольно трудно [32], поэтому оценка значений многоцентровых интегралов дается через матричные элементы оператора импульса, который, в свою очередь, записывается через коммутационное соотношение $\mathbf{p} = i(\mathbf{H}\mathbf{r} - \mathbf{r}\mathbf{H})$, где $\mathbf{H}$ — оператор Гамильтона молекулярной системы, а $\mathbf{r}$ — оператор координаты электрона. В базисе валентных орбиталей в качестве $\mathbf{H}$ берется полуэмпирический гамильтониан CNDO/S. Матрица $\mathbf{r}$ имеет блочно-диагональную структуру, где каждому атому второго периода соответствует блок с диагональными элементами координат ядер и недиагональными элементами, равными переходным моментам внутри одной электронной оболочки. Если учесть то обстоятельство, что из формулы для $\mathbf{p}$ в π -электронном приближении получается известная формула Линденберга [20]:

$$\mathbf{p}_{\mu\nu} = -i(\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu)\beta_{\mu\nu}, \quad (1)$$

где $\beta_{\mu\nu}$ — резонансный интеграл, то используемую модель расчета многоцентровых интегралов СОВ можно считать обобщением ранее применявшейся модели [26, 28, 30] на случай всех валентных электронов.

В целом, полная величина матричного элемента может быть представлена в виде суммы четырех слагаемых: $\langle S | \mathbf{H}_{so} | T \rangle = O_o + O_d + M_o + M_d$, где последовательно обозначены вклады: одноцентровый одноэлектронный, одноцентровый двухэлектронный, многоцентровый одноэлектронный, многоцентровый двухэлектронный.

Возбужденные состояния в исследуемых молекулах моделировались набором взаимодействующих однократно возбужденных конфигураций (ОВК). Их количество равнялось 400, что соответствовало промотированию электрона с 20 высших по энергии занятых МО на 20 нижних вакантных орбиталей. Тестовые расчеты с КВ 30×30 показали, что энергии и другие характеристики электронных переходов с расширением базиса ОVK практически не изменяются.

Система синглетных термов получена при использовании формулы Матага-Нишимото для кулоновских интегралов межэлектронного отталкивания на разных центрах, а система триплетных термов — при помощи формулы Оно-Клопмана [2]. Попытка получить обе системы в одной параметризации приводит к существенным несоответствиям вычисленных и экспериментально измеренных энергий электронных переходов.

Результаты расчетов величин СОВ приведены в табл.1. Представлены некоторые, наиболее важные с точки зрения люминесцентной активности, элементы с разбиением на отдельные вклады. Там же для сравнения дана сводка π -электронных значений и (в квад-

ратных скобках) значений вкладов M_o [9]. Последние получены на основе волновой функции ЧПДП с расчетом атомных интегралов в базисе гауссовых функций. Обращает на себя внимание удовлетворительное согласие всех сравниваемых методов.

Таблица 1. Одноцентровые и многоцентровые вклады в СОВ для молекул полиаценов

S	T	O _o	O _d	M _o	M _d	Σ
Нафталин						
1	5	0	0.000049	-1.890759 [1,39]	1.949233	0.058523 (0)
2	1	0	0.000015	-1.686256 [1,38]	1.750676	0.064435 (0)
1	3	0	0.00046	0.181610 [0,12]	-0.269477	-0.087407 (0.098)
Антрацен						
1	5	0	0.000475	1.791267 [1,26]	-1.810997	-0.019255 (0)
2	1	0	-0.000014	-1.531736 [1,23]	1.575352	0.043602 (0)
1	3	0	0.002030	-0.280418 [0,31]	0.417021	0.138633 (0.149)
Тетрацен						
1	5	0	-0.000502	-1.705315	1.696590	-0.009227 (0)
2	1	0	-0.000019	1.465570	-1.499300	-0.033749 (0)
1	4	0	0.001501	-0.381874	0.538574	0.158201 (0.174)
Пентацен						
1	5	0	0.000495	1.544851	-1.493460	0.051886 (0)
2	1	0	0	-1.414024	1.443267	0.029243 (0)
1	4	0	0.000794	-0.688428	0.846319	0.158685 (0.179)

Из обсуждаемой табл. 1 следует важный вывод: пренебрегать многоцентровыми двумя электронными вкладами в матричные элементы СОВ π^* состояний нельзя, так как они по своим значениям близки к одноэлектронным вкладам и во всех рассмотренных случаях имеют обратный знак. Полная величина СОВ получается в результате вычитания двух больших величин.

Сравнение M_o и M_d с данными π -расчета выявляет остаточные эффекты альтернантной симметрии молекулярных состояний, сохраняющиеся при переходе от π -электронных волновых функций к волновым функциям валентной оболочки. Для первых из них установлены правила отбора [14-17]:

$$\langle S^+ | \hat{H}_{so}^I | T^+ \rangle = \langle S^- | \hat{H}_{so}^I | T^- \rangle = M_o^+ = 0, M_d^+ \neq 0; \quad (2)$$

$$\langle S^- | \hat{H}_{so}^I | T^+ \rangle = \langle S^+ | \hat{H}_{so}^I | T^- \rangle = 0, M_o^- = -M_d^-, \quad (3)$$

где $\hat{H}_{so}^I$ – оператор одночастичного спин-орбитального взаимодействия, а $\hat{H}_{so}$ – полный оператор, представляющий собой сумму одночастичного и двухчастичного. В валентном приближении эти правила, конечно, не выполняются, но приближенное равенство все же реализуется для состояний подходящей симметрии:

$$M_o^- \approx -M_d^-. \quad (4)$$

Верхний знак у $M_{o,d}$ показывает альтернантную четность S и T термов. Если четность одинакова, то пишем “+”, если разная – пишем “-”. Характерно, что описанный выше эффект наблюдается во всех рассмотренных молекулах.

Важно подчеркнуть хорошее согласие результатов π -электронного и валентного приближения, несмотря на то, что они получены из совершенно разных соображений. Эффективный заряд атомов углерода в π -модели равен +1, а в валентном – +4 (заряд ядра +6 экранируется двумя 1S-электронами). Молекулярные орбитали π -типа весьма похожи; следовательно, близость абсолютных значений M_o^- и M_d^- указывает на адекватное воспроизведение матричных элементов орбитального момента электронов.

Таким образом, метод расчета матричных элементов СОВ в валентном приближении является эффективным и может применяться в теоретических исследованиях фотофизических свойств сложных органических молекул.

Применим полученные данные для оценки квантовых выходов флуоресценции полиаценов. Константы скорости радиационного распада будем вычислять по известной формуле [1-3]:

$$K_r = \frac{f}{1.5} E_{s1}^2 \quad (5)$$

где f – сила осциллятора, E_{s1} – энергия флуоресцентного терма (в см^{-1}), K_r – в сек^{-1} .

Константы интеркомбинационной конверсии вычислим согласно модели Плотникова [33]:

$$K_{ST} = 10^{11} \sum_i (\langle S_1 | \hat{H}_{so} | T_i \rangle)^2 \Phi_i \quad (6)$$

где Φ_i – фактор Франка–Кондона:

$$\Phi_i = y^{n_i} e^{-y} / n_i! \quad (7)$$

а n_i получается из условия $\Delta_i - n_i \hbar \omega \geq 0$, Δ_i – разность энергий S_1 состояния и акцептирующего триплет T_i (все величины в см^{-1} , K_{ST} – в сек^{-1}).

Значения q , K_r , K_{ST} , составляют:

Нафталин:

$$K_r = 7.01 \cdot 10^6$$

$$K_{ST} = 30.0 \cdot 10^6$$

$$K_{ic} = 7.6 \cdot 10^1$$

$$q = 0.19(0.23)$$

Тетрацен:

$$K_r = 1.03 \cdot 10^8$$

$$K_{ST} = 5.6 \cdot 10^8$$

$$K_{ic} = 2.5 \cdot 10^7$$

$$q = 0.16(0.21)$$

Антрацен:

$$K_r = 1.46 \cdot 10^8$$

$$K_{ST} = 4.3 \cdot 10^8$$

$$K_{ic} = 1.2 \cdot 10^6$$

$$q = 0.25(0.20 \div 0.36)$$

Пентацен:

$$K_r = 0.89 \cdot 10^8$$

$$K_{ST} \sim 0$$

$$K_{ic} = 2.7 \cdot 10^8$$

$$q = 0.25(0.24)$$

Величины K_{ic} (константы скорости внутренней конверсии) взяты из литературы [9]. В скобках приведены опытные данные [2,3,34]. Для молекулы пентацена ниже S_1 состояния лежат только те термы, которые в силу правил запрета по симметрии не взаимодействуют с S_1 по механизму спин-орбитальной связи.

Полученные оценки квантовых выходов флуоресценции находятся в хорошем согласии с экспериментом, что еще раз указывает на надежность исследуемой модели СОВ.

Далее рассмотрим фосфоресценцию полиаценов. Во всех молекулах нижним по энергии является $^3B_{2u}^+$ терм (система координат задана по Паризеру). СОВ может смешивать его с синглетными $^1B_{3u}$ и $^1B_{1u}$ состояниями при участии компонент H_{so}^Z и H_{so}^X . Оптиче-ски разрешенными могут быть переходы двух поляризаций: X и Z. При этом в первом случае энергия передается $^3B_{1g}$ уровню, а во втором – $^3B_{3g}$. Общая схема заимствования интенсивностей включает два канала. Первый отвечает распаду Z-компоненты $^3B_{2u}$ терма с поляризацией излучения вдоль длинной оси молекулы. Соответствующую константу скорости обозначим через $K_Z^I(X)$. Второй – приводит к излучению, поляризованному перпендикулярно плоскости молекулы Z, с X-подуровня ($K_Z^{II}(Z)$). Y-подуровень без дополнительных условий не излучает.

Термы $^1B_{1u}$ и $^3B_{3g}$ относятся к $\pi\sigma^*$ и $\sigma\pi^*$ типу. В матричных элементах СОВ присутствуют вклады O_o , O_d , M_o , M_d , причем ведущую роль играет O_o . Состояния $^1B_{3u}$ принадлежат к $\pi\pi^*$ типу с небольшой примесью $\sigma\sigma^*$ конфигураций, при этом отличны от нуля O_d , M_o , M_d . Термы $^3B_{1g}$ могут быть либо $\pi\pi^*$, либо $\sigma\sigma^*$ типа. В первом случае ненулевыми являются только многоцентровые вклады, а во втором – переход с $^3B_{1g}$ на $^3B_{2u}$ полностью запрещен. Таким образом, $K_Z^I(X)$ в основном определяется многоцентровыми интегралами СОВ, а $K_Z^{II}(Z)$ – одноцентровыми одноэлектронными.

В табл. 2 представлены результаты расчетов времени жизни и степени поляризации фосфоресценции полиаценов с 6 наборами многоконфигурационных волновых функций на

основе теории возмущений первого порядка для функций нижнего по энергии триплетного уровня и основного синглетного состояния.

Таблица 2. Излучательные времена жизни τ° и степень поляризации вне плоскости молекулы η фосфоресценции полиаценов

KB:		5×5	10×10	15×15	20×20	25×25*	30×30
Нафталин	τ°	176.7	142.6	14.5	4.5	3.8	—
	η	0.002	0.505	0.970	0.994	0.995	—
Антрацен	τ°	140.6	168.6	54.1	18.8	8.8	6.5
	η	0.000	0.040	0.791	0.930	0.969	0.979
Тетрацен	τ°	97.1	188.0	200.2	120.4	35.2	24.3
	η	0.000	0.000	0.021	0.561	0.871	0.913
Пентацен	τ°	128.6	237.4	256.9	268.0	225.2	79.7
	η	0.000	0.000	0.002	0.032	0.369	0.772

*(Для нафталина 24×24, то есть полный набор всех возможных ОВК).

Степень поляризации фосфоресценции вне плоскости молекулы получена по формуле

$$\eta = \frac{K_x^{\text{II}}}{K_z^{\text{I}} + K_x^{\text{II}}}. \quad (8)$$

Видно, что расширение базиса ОВК, с одной стороны, уменьшает среднее время жизни

$$\tau = \frac{3}{K_x + K_z}, \quad (9)$$

а с другой — резко увеличивает значение показателя η . Это происходит потому, что при увеличении активного пространства ОВК резко возрастает скорость распада ${}^3B_{2u}^x$ терма при практически стабильном значении показателя $K_z^{\text{I}}(X)$. В качестве примера приведен расчет тетрацена:

KB	K^{I}	K^{II}
5×5	0.03089	0
10×10	0.01596	0
15×15	0.01466	0.00032
20×20	0.01093	0.01399
25×25	0.01094	0.07418
30×30	0.01075	0.11248

Зависимость τ от базиса KB определяется двумя факторами. Во-первых, это количество уровней (синглетных и триплетных), через которые идет распад ${}^3B_{2u}$ терма. Во-вторых, это изменение значения матричных элементов операторов $\mathbf{r}$ и СОВ при изменении волновых функций возбужденных состояний. Чтобы исключить второй фактор и определить влияние первого, возьмем для примера расчет с KB 30×30 и подсчитаем значения констант при различных количествах возбужденных состояний. Результаты для антрацена сведены в табл. 3. Там же, для сравнения, выписаны величины переходных моментов и констант при согласованном с числом термов расчете волновых функций.

Видно, что $K_z(X)$, начиная с KB 10×10, в обоих случаях мало зависит от расширения базиса или учитываемого количества промежуточных состояний. В то же время, $K_x(X)$ быстрее стабилизируется на более точной волновой функции. Последнее обстоятельство указывает на компенсацию внеплоскостного канала излучения за счет примешивания орбитальных конфигураций к $\pi\pi^*$. Например, при ОВК в базисе KB 30×30 имеем:

$$\tau = 16 \text{ сек.}; \eta = 0,940,$$

что близко к значениям

$$\tau = 19 \text{ сек.}; \eta = 0,930,$$

полученным при учете всех уровней в базисе 20×20 . Отсюда можно сделать следующий вывод: сходимость поляризационной характеристики и полного времени жизни фосфоресценции быстрее достигается при использовании волновых функций возбужденных состояний с большим числом однократно-возбужденных конфигураций.

Таблица 3. Константы скорости излучательного распада фосфоресцентного терма в молекуле антрацена в зависимости от количества учитываемых промежуточных синглетных и триплетных состояний

Число термов S и T	$\tilde{Q}_x$	$\tilde{Q}_z$	$K_z(x)$	$K_x(z)$
Базис: 30×30				
25	$1.893 \cdot 10^{-5}$	$-1.530 \cdot 10^{-8}$	0.0125	0.0000
100	$1.798 \cdot 10^{-5}$	$-7.086 \cdot 10^{-5}$	0.0113	0.1758
225	$1.810 \cdot 10^{-5}$	$-9.096 \cdot 10^{-5}$	0.0115	0.2896
400	$1.632 \cdot 10^{-5}$	$-1.059 \cdot 10^{-4}$	0.0093	0.3922
625	$1.661 \cdot 10^{-5}$	$-1.082 \cdot 10^{-4}$	0.0097	0.4097
900	$1.680 \cdot 10^{-5}$	$-1.135 \cdot 10^{-4}$	0.0099	0.4510
Согласованный по числу ОВК базис				
25	$2.113 \cdot 10^{-5}$	$-4.490 \cdot 10^{-8}$	0.0213	0.0000
100	$-2.032 \cdot 10^{-5}$	$4.145 \cdot 10^{-6}$	0.0171	0.0007
225	$1.819 \cdot 10^{-5}$	$-3.542 \cdot 10^{-5}$	0.0116	0.0439
400	$1.781 \cdot 10^{-5}$	$-6.510 \cdot 10^{-5}$	0.0111	0.1483
625	$1.737 \cdot 10^{-5}$	$-9.729 \cdot 10^{-5}$	0.0106	0.3313
900	$1.680 \cdot 10^{-5}$	$-1.135 \cdot 10^{-4}$	0.0099	0.4510

Отметим еще один фактор, влияющий на вычисляемые значения τ и η . Это – зависимость энергий состояний от величины КВ. Однако, эффект сдвига энергетических уровней незначителен и сказывается на расчетных характеристиках очень слабо.

В целом, табл. 2 показывает значительную чувствительность показателей τ и η к качеству волновых функций и числу активных синглетных и триплетных термов. Отметим, что в литературе подобная информация почти полностью отсутствует. Нам известна всего одна работа [27], где указано на зависимость η от количества учитываемых промежуточных состояний, и то только для молекулы формальдегида. При стремлении к базисному пределу (в рамках исследуемой модели – к полному набору ОВК) $\eta \rightarrow 1$, и τ закономерно уменьшается. Следовательно, можно утверждать, что фосфоресценция полиаценов в основном поляризована перпендикулярно плоскости сопряжения, а плоскостная компонента излучения ориентирована вдоль длинной оси молекул. Экспериментальное значение τ у нафталина составляет примерно 63 сек. [24,25]. Расчет дает 3.8 сек., то есть сильно заниженную оценку. Одной из возможных причин такого расхождения может быть отказ от учета вибронных взаимодействий. Все же можно предположить, что скорость радиационного распада фосфоресцентного терма в ряду нафталин-антрацен-тетрацен-пентацен уменьшается. Экспериментальные данные по τ для больших конденсированных углеводородов отсутствуют, так как у них становится заметным (и даже преобладающим) темновой процесс прямой колебательной релаксации из T_1 в S_0 .

Литература

1. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1974. 295с.
2. Майер Г. В., Данилова В. И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1984. 218с.
3. Майер Г. В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1992. 265с.
4. Мулдахметов З. М., Минаев Б. Ф., Кедр Г. А. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния. Алма-Ата: Наука, 1983. 263с.

5. Birks J. B. Photophysics of aromatic molecules. London: Wiley, 1970. 704p.
6. Минаев Б.Ф. Физика молекул. 1979. №7. С.34-67.
7. Тихонов Е.А., Шпак М.Т. Нелинейные оптические явления в органических соединениях. К.: Наукова Думка, 1979. 384с.
8. McClure D. S. J. Chem. Phys. 1949. V.17. №7. P.665-666.
9. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений /Г.В. Майер, В. Я. Артюхов, О. К. Базыль и др. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1997. 232с.
10. McClure D. J. Chem. Phys. 1952. V.20. P.682-686.
11. Nameca H. F., Oosterhoff L. J. Mol. Phys. 1958. V.1. P.358-371.
12. Clementi E. J. Mol. Spectrosc. 1961. V.6. P.497-508.
13. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Карыпов А.В. Опт. и спектр. 1989. Т.66. №4. С.823-828.
14. Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф. Опт. и спектр. 1988. Т.65. №1. С.34-37.
15. Бабич Е.Н., Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Пономарев О.А. Теор. и эксперим. химия. 1990. Т.26. №1. С.17-25.
16. Педаш Ю.Ф., Бабич Е.Н., Пономарев О.А. Опт. и спектр. 1990. Т. 69. №2. С. 316.
17. Педаш Ю. Ф., Бабич Е. Н., Пономарев О. А., Лузанов А. В. Опт. и спектр. 1990. 69. №3. С. 550-553.
18. Пономарев О.А., Педаш Ю.Ф., Котелевский С.И. Теор. и эксперим. химия. 1990. 26. №4. С. 403-406.
19. Пономарев О. А., Педаш Ю. Ф., Пржедо О. В. Журн. физ. химии. 1991.Т. 65. № 4. С. 1846-1850.
20. Lindenberg J. Chem. Phys. ett. 1967. V.1. №2. P.39-41.
21. Pedash Yu.F., Umansky V.E., Ponomarev O.A. Functional Materials. 1997. V.4. № 1. P.138-144.
22. Minaev B.F., Knuts S., Agren H., Vahtras O. Chem. Phys. 1993. V.175. P.245-254.
23. Knuts S., Minaev B.F., Agren H., Vahtras O. Theor. Chim.Acta.1994. V. 87. P.343-371.
24. Knuts S., Agren H., Minaev B.F. J. Mol. Struct. (Theochem). 1994. V.311. P.185-190.
25. Agren H., Minaev B.F., Knuts S. J. Phys. Chem. 1994. V.98. P. 3943-3949.
26. Vahtras O., Agren H., Jorgensen P. et al. J.Chem. Phys. 1992.V. 96, №3.P. 2112-2126.
27. Vahtras O., Agren H., Jorgensen P. et al. J.Chem. Phys. 1992. V. 97. №12. P.9172-9187.
28. Минаев Б.Ф., Козло Е.М. Теор. и эксперим. химия. 1997. Т. 33. №4. С.219-223.
29. Минаев Б.Ф., Козло Е.М. Теор. и эксперим. химия. 1997. Т. 33. №2. С.67-71.
30. Blume M., Watson R. E. Proc. Roy. Soc. 1962. V.A270. P.127-143.
31. Ginsburg J. L., Goodman L. Mol. Phys. 1968. V.15. №5. P.441-451.
32. Ito I., I'Haya Y. I. Mol. Phys. 1972. V.24. P.1103-1115.
33. Плотников В.Г. Успехи химии. 1980. Т. 49. №2. С. 327-361.
34. Berlman I.B. Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. N. Y.: Academic press inc., 1966. 258p.

Поступила в редакцию 29 октября 1999

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). Yu.F.Pedash S.I.Kotelevskiy, L.A.Sleta. The spin-orbit coupling matrix elements and photophysical processes in polyacene molecules.

The characteristics of both singlet and triplet excited terms have been calculated within CNDO full-valence approximation for naphthalene, anthracene, tetracene, and pentacene molecules. The singlet-triplet spin-orbit coupling matrix elements were evaluated taking multi-center integrals into account. The radiative rate constants have been obtained for both fluorescence and phosphorescence using various excited state models. On this basis, fluorescence quantum efficiencies and phosphorescence radiative lifetimes have been estimated.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

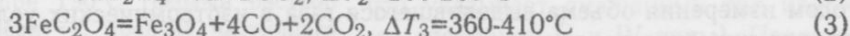
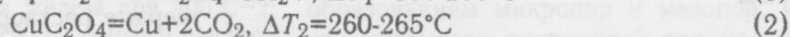
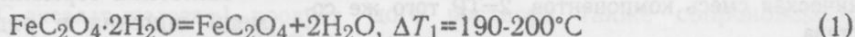
УДК 541.124

**ОБРАЗОВАНИЕ СКВОЗНЫХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОР В
ВЫСОКОДИСПЕРСНОМ ПОРОШКЕ — ПРОДУКТЕ ТЕРМОЛИЗА ТВЕРДОГО
РАСТВОРА ОКСАЛАТОВ ЖЕЛЕЗА (II) И МЕДИ (II)**

© 1999 В.Н.Колесников

Методами термографии, волюмометрии и рентгенографии показано, что в системе оксалат железа (II) — оксалат меди (II) при совместном осаждении солей образуется твердый раствор с содержанием оксалата меди до 30 мол %. Термическое разложение твердого раствора проходит последовательно в три стадии: дегидратация, разложение оксалата меди и затем — разложение оксалата железа. Термостойкость компонентов в твердом растворе отличается от таковой индивидуальных веществ. Дегидратация и разложение менее термостойкого компонента сопровождается различного рода нарушениями кристаллической структуры матрицы раствора. При удалении воды и углекислого газа формируются кристаллографически ориентированные сквозные поры. Это сопровождается увеличением удельной поверхности порошка до $24 \text{ м}^2/\text{г}$ после дегидратации (метод БЭТ) и до $101 \text{ м}^2/\text{г}$ после разложения оксалата меди. В результате полного разложения кристалла солевого твердого раствора формируется перколяционный агрегат кристаллов магнетита и меди, пронизанный сквозными ориентированными мезо- и макропорами и обладающий удельной поверхностью $33 \text{ м}^2/\text{г}$.

Сквозные, обладающие перколяционными свойствами поры, как разновидность открытых пор, наиболее удобны для адсорбции и десорбции. Поэтому исследование механизма их формирования представляет как научный, так и практический интерес при получении адсорбентов и катализаторов [1,2]. В данной работе рассмотрено образование сквозных ориентированных пор при разложении ограниченного твердого раствора замещения (ТР) оксалата меди в оксалате железа (II) с участием реакций, протекающих в температурном интервале ΔT :



Особенностью термолиза солевого твердого раствора является последовательность разложения, по мере нагрева, в три стадии, в соответствии с уравнениями (1-3), то есть раздельное прохождение дегидратации и разложения компонентов ТР. Другая особенность заключается в кристаллографически ориентированном удалении воды с последующим уходом по образовавшимся каналам газообразных продуктов термолиза оксалатов, что приводит к формированию сквозных ориентированных мезо- и макропор [1-3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оксалат железа и ТР солей получали медленным приливанием раствора сульфатов железа (II) и меди заданного состава к нагретому до 50°C раствору щавелевой кислоты при перемешивании. Полученный осадок состоял из кристаллов неправильной формы величиной 1-5 мкм. Исследовались свежеполученные препараты. Термографирование проводилось в пирометре Курнакова с регистрацией объема выделившегося газа. Дегидратация проводилась при $190-200^\circ\text{C}$ на воздухе в стеклянной ампуле, разложение оксалата меди (в составе ТР) при 280°C и затем оксалата железа при 360°C проводили в атмосфере газообразных продуктов термолиза. Рентгенограммы сняты в излучении λ_{Co} , электронномикроскопические снимки получены в УЭМВ-100К при 75 кВ, удельная поверхность определена методом БЭТ по адсорбции азота при 77 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оксалат меди и кристаллогидрат оксалата железа не изоструктурны, но имеют схожий структурный мотив, представляющий собой слоистое расположение лент $-\text{M}-\text{C}_2\text{O}_4-\text{M}-\text{C}_2\text{O}_4$, которые в оксалате железа чередуются со слоями воды [4-6]. Поэтому на основе

оксалата железа может образоваться только ограниченный твердый раствор замещения. Для выяснения предела растворимости было проведено термографическое исследование, также рентгенофазовый анализ солей и продуктов разложения. На рис. 1а представлены термограммы оксалатов железа и меди, а также соосажденной солевой системы, содержащей 20 мол % оксалата меди. Установлено, что по мере увеличения содержания меди в ТР температурный интервал деградации сдвигается к меньшей температуре и несколько расширяется. Аналогично снижается температура начала и конца разложения оксалата железа. Экзотермический пик разложения оксалата меди сглаживается и сдвигается от 260°C до 285°C. Таким образом, термическая устойчивость компонентов системы изменяется по сравнению с их механической смесью, что указывает на образование твердого раствора с содержанием меди до 30 мол %.

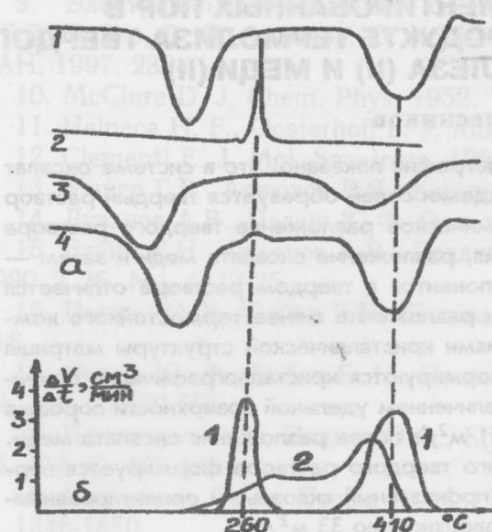


Рис.1. а - термограммы солей: 1 - $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 - CuC_2O_4 , 3 - твердый раствор (20 мол % оксалата меди - 80 мол % оксалата железа), 4 - механическая смесь компонентов того же состава;

б - зависимость скорости выделения газов при разложении от температуры нагрева: 1 - механическая смесь компонентов, 2 - ТР того же состава

тодом измерения объема выделившегося газа в изотермических условиях нами установлено, что кинетика разложения оксалатов меди и железа в составе твердого раствора подчиняется уравнению Аврами-Ерофеева $\ln(1-\alpha) = kt^n$ (α — доля разложившегося вещества), но коэффициенты " k " и " n " отличаются от значений, соответствующих чистым компонентам. Кинетические данные приведены в табл.1, из которой видно, что для оксалата меди зависимость $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ от $\lg t$ состоит из двух прямолинейных участков как для ТР, так и для механической смеси компонентов. Скорость разложения, характеризуемая константой " k ", для оксалата меди в составе ТР меньше, чем для механической смеси. Для оксалата железа прямолинейная зависимость наблюдается во всей области α , но температура разложения для ТР понижается по сравнению с индивидуальной солью.

Таблица 1. Кинетические данные о термолитизе системы оксалат меди (20 мол %) - оксалат железа (80 мол %)

Вещество	Температура разложения, °C	Интервал разложения, α	Коэффициенты уравнения Аврами-Ерофеева	
			k	n
механическая смесь солей	261	0.25-0.90	0.11	1.90
		0.90-1.00	0.46	1.30
твердый раствор	381	0.10-0.98	0.02	1.35
	277	0.10-0.50	0.01	1.61
	360	0.50-0.95	0.05	1.02
		0.10-1.00	0.04	1.52

В структуре оксалата железа [5] молекулы воды располагаются слоями параллельно плоскости (100), поэтому удаление воды, не разрушая слои $-M-C_2O_4-M-C_2O_4-$, дает возможность некоторого их смещения. При сравнении порошковых дебаеграмм кристаллогидрата и обезвоженного оксалата железа можно отметить следующие изменения: 1) — уменьшается число линий и расширяются линии под большими углами дифракции, 2) — изменяется положение и интенсивность некоторых линий, появляется несколько слабых новых линий. Это указывает на то, что удаление воды, кроме внесения некоторой неупорядоченности в структуру, сопровождается закономерным сдвигом некоторых кристаллографических плоскостей. Но в целом, сохранение структурного мотива указывает на то, что вода удаляется диффузионно вдоль определенных кристаллографических направлений в плоскости (200), вследствие чего образуются микропоры. Подтверждением этому служат результаты по адсорбции азота. Для дегидратированного оксалата железа изотерма адсорбции имеет промежуточный характер между I и IV типами (см. рис. 2а), что указывает на наличие микро- и мезопор [2]; величина удельной поверхности составляет $\approx 20 \text{ м}^2/\text{г}$.

Изменения в структуре твердого раствора при дегидратации и разложении менее термостойкого компонента

Дебаеграмма обезвоженного при 190°C образца ТР (20 мол % оксалата меди) содержит меньше линий по сравнению с кристаллогидратом, изменяется интенсивность и положение некоторых линий. Все эти изменения указывают на ослабление дальнего порядка и смещение лент структурного мотива. Почти все линии размываются, что может быть связано с фрагментацией блоков и микронапряжениями. Удаление воды при дегидратации твердого раствора также сопровождается образованием микропор и мезопор, на что указывает смешанный тип изотермы адсорбции (I и IV типы). Представленная на рис. 2б изотерма имеет горизонтальный участок при малых P/P_0

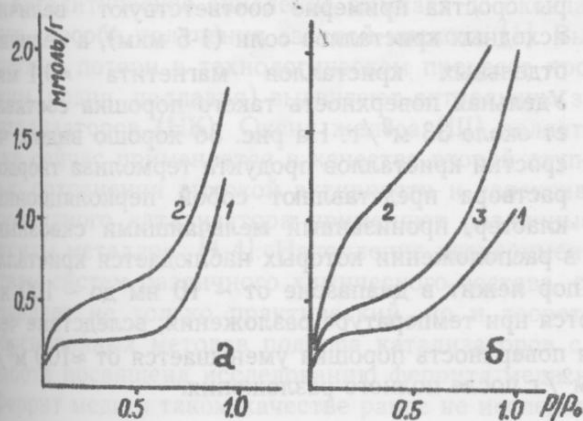


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота при 77К. а) дегидратированный при 200°C оксалат железа—1, продукт полного разложения оксалата железа при 400°C —2; б) дегидратированный при 190°C твердый раствор (20 мол % оксалата меди)—1, продукт частичного разложения твердого раствора при 280°C —2, продукт полного разложения твердого раствора при 360°C —3.

и крутой подъем при $P/P_0 > 0.4$. Удельная поверхность составляет $24 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор $\sim 0.01 \text{ мл}/\text{г}$.

По данным термографического анализа нагрев твердого раствора до $T=280^\circ\text{C}$ приводит к разложению оксалата меди, входящего в состав ТР. В результате, в матрице оксалата железа образуются высокодисперсные кристаллы меди величиной $10\text{--}50 \text{ нм}$, на что указывает появление на дебаеграмме размытых линий меди. Оставшийся оксалат железа претерпевает фрагментацию блоков, на что указывает небольшое размытие линий, но структура в целом сохраняется. Такое положение может свидетельствовать о том, что твердый раствор не однороден по составу, а состоит из областей, обогащенных оксалатом меди или оксалатом железа. На возможность такой сегрегации в ТР имеются указания в литературе [9]. Следствием разложения оксалата меди в составе ТР является значительное увеличение пористости и удельной поверхности продукта разложения (до $101 \text{ м}^2/\text{г}$). Представленная на рис. 2б изотерма адсорбции соответствует наличию мезо- и макропористости.

При дальнейшем нагреве, в результате полного разложения оставшегося оксалата железа, образуется смесь высокодисперсных кристаллов магнетита и меди. При этом, последние несколько укрупняются, так как линии меди на дебаеграмме становятся четкими и узкими.

Повышение реакционной способности и снижение температуры разложения оксала железа в ТР, по сравнению с чистым веществом, является следствием дефектности структуры, вызванной предшествующим термолизом оксалата меди. Разложение оксалата железа идет, прежде всего, на поверхности ранее образовавшихся пор, вследствие чего их размер увеличивается, и они могут быть обнаружены при наблюдении в электронном микроскопе на просвет как сквозные поры. Их кристаллографическая упорядоченность сохраняется. Продукт полного разложения оксалата железа и ТР представлен на рис. 3а,б. На сростках

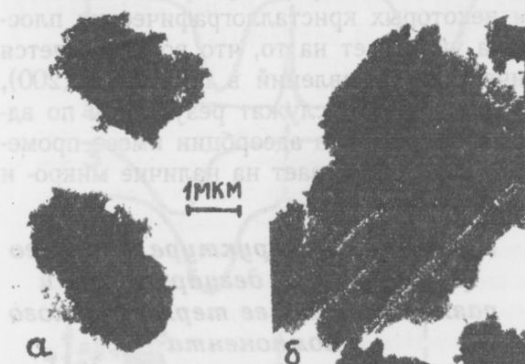


Рис.3. Электронномикроскопические снимки продукта полного разложения: а – оксалата железа, б – твердого раствора (80 мол % оксалата железа – 20 мол % CuC_2O_4)

образовавшихся при разложении оксалата железа (рис. 3а), упорядоченных сквозных пор видно, повидимому, вследствие их малости. В то же время, хорошо видно, что в результате термолиза ТР образуется пористый сросток (агрегат) микрокристаллов магнетита с сильно развитой поверхностью и упорядоченно расположенными сквозными порами (рис. 3б). Размеры сростка примерно соответствуют величине исходных кристаллов соли (1-5 мкм), а величине отдельных кристаллов магнетита ≈ 0.1 мкм. Удельная поверхность такого порошка составляет около $33 \text{ м}^2/\text{г}$. На рис. 3б хорошо видно, что сростки кристаллов продукта термолиза твердого раствора представляют собой перколяционный кластер, пронизанный мельчайшими сквозными порами (светлые точки на темном фоне), в расположении которых наблюдается кристаллографическая упорядоченность. Величина пор лежит в диапазоне от ~ 10 нм до ~ 100 нм. Образовавшиеся сростки частично спекаются при температуре разложения, вследствие чего некоторые поры залечиваются, а удельная поверхность порошка уменьшается от $\approx 100 \text{ м}^2/\text{г}$ (после разложения оксалата меди) до $33 \text{ м}^2/\text{г}$ после полного разложения.

Литература

1. Дзисько В.А., Карнаухов П.П., Тарасова Л.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
3. Колесников В.Н. Вісн. Харк. ун-ту. Хімія. 1999. №437 Вип.3(26). С.64-69.
4. Schmittler H. Monatsber. Deutsch. Acad. Wiss., Berlin. 1968. Bd.10. №8. 581-604.
5. Pezerat H., Dubernat J., Lagier J.P. C.r.Acad.Sci.Paris. 1968. C.266. №18. 1357-1360.
6. Deyrieux R., Peneloux A. Bull.Soc.Chim.France. 1969, №8. 2675-2681.
7. Корниенко В.П. Укр.хим.журн. 1957. Т.23. Вып.2. С.160-167.
8. Broadbent D., Dollimore D., Evans T.A. J.Chem.Soc.Faraday Trans. I. 1991.V.87. №1. P.161-167.
9. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.

Поступила в редакцию 1 ноября 1999

Kharkov University Bulletin. 1999. №454. Chemical Series. Issue 4(27). V.N.Kolesnikov. Formation of through oriented pores in a highly dispersed powder-thermolysis product of copper and iron (II) oxalates solid solution.

Thermography, volumetry and X-ray methods show that in an iron (II) oxalate – copper oxalate system a solid solution with the copper oxalate content up to 30 mole % is formed under coprecipitation of salts. Thermal decomposition of this solid solution proceeds successively in three steps: dehydration, copper oxalate decomposition and iron oxalate decomposition. Thermostability of components in a solid solution differs from individual substances. Dehydration and decomposition of a less thermostable component is accompanied by various distortions of a crystal structure of a solution matrix. Crystallographically oriented through pores are formed when water and carbon dioxide are being removed. This is accompanied by an increase of the powder specific surface up to $24 \text{ м}^2/\text{г}$ after dehydration (BET method) crystal of the above and up to $101 \text{ м}^2/\text{г}$ after copper oxalate decomposition. As a result of the complete decomposition of a saline crystal of the above solid solution a percolation aggregate of copper and magnetite crystals is formed that is penetrated with through oriented meso- and macropores possessing specific surface of $33 \text{ м}^2/\text{г}$.