

ISSN 0453-8048

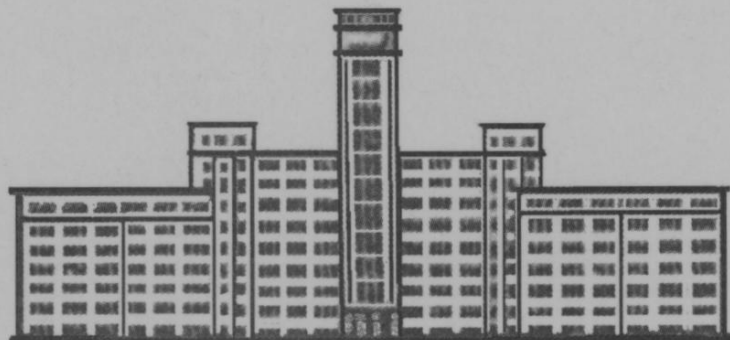
Вісник Харківського Університету



№ 437

ХІМІЯ

Вип. 3 (26)



Харків 1999

СОДЕРЖАНИЕ

Вісник Харківського Університету

№ 437

ХІМІЯ
Вип.3 (26)

Kharkov University Bulletin. 1999. № 437. Chemical Series. Issue 3 (26).

Заснований 1935 року як

"ТРУДИ ІНСТИТУТУ ХЕМІЇ ПРИ ХАРКІВСЬКОМУ ДЕРЖАВНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ"

Харків 1999

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:

- | | |
|-----------|---|
| д.х.н. | 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.ф.-м.н. | А.В.Лузанов |
| д.х.н. | М.О.Мчедлов-Петросян (<i>відповідальний редактор</i>) |
| д.х.н. | В.Д.Орлов |
| | Г.П.Радченкова (<i>відповідальний секретар</i>) |
| к.х.н. | Ю.В.Холін |
| к.х.н. | С.А.Шаповалов |

Адреса редакційної колегії: Україна, 310077, Харків, пл.Свободи, 4, ХДУ, хімічний факультет; тел. 8-057-2-45-76-60.

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

Затверджено до друку Вченою радою Харківського державного університету, протокол №6 від 25 червня 1999 р.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

- 9 Solvent polarity: what is it and how can we measure it? *C.Reichardt*

ОБОБЩАЮЩАЯ СТАТЬЯ

- 17 Построение модели комплексообразования: от результата измерений к окончательному вердикту. *Ю.В.Холин, Д.С.Коняев, С.А.Мерный*

ОБОБЩАЮЩАЯ СТАТЬЯ

- 36 Моделі взаємодії катіонів міді (II) та кадмію (II) з додецилсульфатом натрію. *Л.П.Логінова*

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- 41 Основное состояние решеточной модели Кондо для металлоорганических ферромагнетиков. *В.О.Черановский, М.В.Крикунов*

- 44 Discrete random Voronoi tessellations with von Neumann neighborhoods: a kinematic study. *А.І.Коробов*

- 49 О дробно-рациональных аппроксимациях мультипольной динамической поляризуемости в вариационном методе Хиллерааса. *А.Д.Бочеваров, О.А.Жикол, А.В.Лузанов*

- 55 Влияние непрерывного спектра на вычисленные свойства 1s-состояния атома водорода. *Ю.Ф.Педаш, О.А.Жикол*

- 59 Термодинамика жидкости дипольных твёрдых сфер. Модель заторможенного вращения молекул. *Г.Б.Литинский*

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

- 62 Thermal analysis as a method of revealing the measure of crystallo-chemical activity. *О.Р.Mchedlov-Petrosyan*

- 64 Формирование пористых порошков металла при термическом разложении твердого раствора оксалатов никеля и меди. *В.Н.Колесников*

- 71 Катализаторы для окисления аммиака системы Fe_2O_3 -BaO. *Н.И.Захарченко, И.Н.Противень*

- 74 Среднетемпературный катализатор шпинельной структуры для окисления аммиака. *Н.И.Захарченко, В.В.Середенко*

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

- 77 К выбору аналитических длин волн с минимизацией погрешности градуировки. *А.В.Дрозд, И.М.Баскир*

- 81 Застосування твердофазної екстракції для пробопідготовки при аналітичних вимірюваннях. *В.Науменко, Ю.Бовдуй, Ю.Сизих*

- 84 Определение содержания основного компонента в фосфорсодержащих комплексах. *Л.П.Логінова, И.В.Левин, Я.А.Свищева, М.И.Львовская*

- 87 Определение различных форм соединений алюминия в почвах. *Л.П.Логінова, Е.А.Решетняк, О.В.Харченко*

- 94 Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в чае. *О.И.Юрченко, Н.П.Титова, Л.А.Юрченко*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- 99 Окислительные процессы в ряду производных 2-пиразолина. *В.Д.Орлов, А.П.Шкумат, В.Н.Котляр*

- 103 Синтез и тетразола-азидная таутомерия 5,7-диарилтетразоло[1,5-а]пиримидинов. *С.М.Десенко, Е.С.Гладков, А.С.Кагановский, С.А.Комыхов, В.Д.Орлов*
- 107 Диамины оксипиримидинового ряда в реакциях с α, β -непредельными карбонильными соединениями. *Н.Н.Колос, В.А.Чебанов, В.Д.Орлов*
- 112 Поиск новых люминофоров с заданными физико-химическими и химическими свойствами. III. 1-Арил-3-(R'-салицилиден)амино-5-R-2-пиразолины. *А.П.Шкумат*

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- 115 Инфракрасные спектры растворов неэлектролитов различной природы в обычной и тяжелой воде. II. Ацетонитрил, ацетон, диметилсульфоксид. *С.М.Кийко, В.В.Уржунцева, Е.Ф.Иванова, Н.В.Патюпина, Ю.Н.Суров*
- 121 Диэлектрические и объемные свойства растворов 1,2-пропиленгликоль – этанол. *А.П.Красноперова, О.Ю.Сытник*
- 126 Термодинамические характеристики диссоциации и активации ионной миграции диэтилтиофосфата калия в смешанном растворителе гексаметилфосфор-риамид-гексан. *А.Г.Николайчук, Т.Ю.Мирная, Т.Н.Святская, В.А.Подольяко*
- 129 Температурная зависимость электрической проводимости и ионная ассоциация неводных растворов перхлората серебра. *П.В.Ефимов, О.Н.Калугин, И.Н.Вьюнник, А.М.Жолновач*
- 133 Термодинамика сольватации хлороводорода и кислотность в н-бутаноле. *Т.А.Бережная, О.Н.Тычина, В.И.Бороденко, Л.Н.Самошко*
- 138 Ассоциация катиона индотрикарбодиамина с бенгальским розовым Б в водном растворе. *С.А.Шаповалов, Т.А.Черная, В.Л.Коваль, А.А.Ищенко, Н.О.Мчедлов-Петросян*
- 141 Влияние растворителя на протонирование родамина Б. Индикаторный метод определения макроколичеств этанола в его смесях с водой. *Н.О.Мчедлов-Петросян, А.И.Гриздуб, В.И.Кухтик*

ГЕТЕРОГЕННЫЕ И МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

- 148 Физико-химическое исследование процесса получения квазитвердых излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа. *Л.П.Экспериандова, Я.Н.Макаровская, А.Б.Бланк, В.Д.Паникарская, О.Д.Колотий*
- 153 О возможности применения нейтрального красного для изучения структурных изменений мембран эритроцитов. *Т.А.Черная, А.В.Финашин*
- 156 Комплексообразование ионов некоторых переходных металлов с алифатическими аминами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма. *В.Н.Зайцев, Ю.В.Холин, И.В.Христенко, Ю.В.Шабеева*
- 160 Сорбція довгоживучих радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs природними полісахаридами. *А.П.Красноперова, Л.Т.Лебедева, Г.Д.Юхно, Н.В.Далецька, Т.Л.Андрющенко, А.В.Чорний*
- 166 Протолитические свойства волокнистого сорбента ПАН ГМА-МП. *Е.В.Подпружникова, Ю.М.Хорошевский*

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- 171 Изучение возможности определения цианокобаламина в кобальтсодержащих препаратах. *С.А.Шкляев, Ю.В.Подпружников*
- 172 Динамическая градуировка при газохроматографическом определении изооктана в воздухе. *Е.А.Ольховская, Н.Р.Сумская, Н.В.Солод, В.Н.Гаврилова*

- 174 Влияние pH раствора на электроосаждение меди (II) из нитратных электролитов. *А.А.Правда, А.П.Радченкова, В.И.Ларин*
- 177 О применении сапонинов в качестве пищевых эмульгаторов. *И.И.Эбралидзе, И.Н.Демидов*

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

- 179 О вероятной структуре продукта конформационной перестройки молекулы пара-диметиламинобензонитрила в возбужденном состоянии. *А.О.Дорошенко*

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СООБЩЕНИЕ

- 182 Пространственно-временные структуры в катализируемой ферроином системе Белоусова-Жаботинского: стабилизация при УФ-облучении. *А.И.Коробов, Д.А.Свечкарев*

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ

- 184 Лев Самойлович ПАЛАТНИК (1909-1994). *А.Г.Равлик, В.Н.Колесников*
- 185 Самуил (Семен) Вениаминович ЦУКЕРМАН (1909-1985). *В.Д.Орлов, В.М.Никитченко*
- 186 Дмитрий Никитич ГРИЦАН (1909-1993). *В.И.Ларин*
- 187 Игорь Васильевич КРИВОШЕЙ (1939-1995). *А.С.Ковалев, А.И.Коробов, М.А.Оболенский, В.Д.Орлов*

CONTENTS

CHEMISTRY: RESULTS AND PROSPECTS

- 9 Solvent polarity — what is it and how can we measure it? *C.Reichardt*

SUMMARIZING ARTICLE

- 17 Building of complexation models: from measurements to final verdict. *Yu.V.Kholin, D.S.Konyaev, S.A.Mernyi*

SUMMARIZING ARTICLE

- 36 The models of the interaction between copper(II) or cadmium(II) ions and sodium dodecyl sulfate. *L.P.Loginova*

THEORETICAL CHEMISTRY

- 41 Ground state of Kondo-lattice model for organometallic ferromagnets. *V.O.Chernovskii, M.V.Krikunov*

- 44 Discrete random Voronoi tessellations with von Neumann neighborhoods: a kinematic study. *A.I.Korobov*

- 49 On rational approximations to dynamic multipole polarizabilities based on the Hylleraas variational principle. *A.D.Bochevarov, O.A.Zhikol, A.V.Luzanov*

- 55 The continuous spectra influence on the calculated properties of hydrogen atom 1s-state. *Yu.F.Pedash, O.A.Zhikol*

- 59 Thermodynamic properties of dipolar hard sphere fluids. The model of the hindered molecular rotation. *G.B.Litinskii*

INORGANIC CHEMISTRY AND SOLID STATE CHEMISTRY

- 62 Thermal analysis as a method of revealing the measure of crystallo-chemical activity. *O.P.Mchedlov-Petrosyan*

- 64 Porous metal powders formation under thermal decomposition of a nickel and copper oxalates solid solution. *V.N.Kolesnikov*

- 71 The $Fe_2O_3 - BaO$ system catalysts for ammonia oxidation. *N.I.Zakharchenko, I.N.Protiven*

- 74 The mean temperature catalyst with the spinel structure for oxidation of ammonia. *N.I.Zakharchenko, V.V.Seredenko*

CHEMICAL ANALYSIS

- 77 On wavelength selection by minimizing the error of calibration. *A.V.Drozd, I.M.Baskir*

- 81 The use of solid-phase extraction for sample preparation for analytical measurements. *V.Naumenko, Yu.Bovduy, Yu.Sizykh*

- 84 The determination of the main component in phosphorus containing complexones. *L.P.Loginova, I.V.Levin, J.A.Svishcheva, M.I.Lvovskaya*

- 87 The determination of different forms of aluminium compounds in soils. *L.P.Loginova, E.A.Reshetnyak, O.V.Kharchenko*

- 94 Atomic absorption determination of lead and cadmium in tea. *O.I.Yurchenko, N.P.Titova, L.A.Yurchenko*

ORGANIC CHEMISTRY

- 99 Oxidation processes in the series of 2-pyrazoline derivatives. *V.D.Orlov, A.P.Shkumat, V.N.Kotlyar*

- 103 Synthesis and tetrazolo-azide tautomerism of 5,7-diaryltetrazolo[1,5-a]pyrimidines. *S.M.Desenko, E.S.Gladkov, A.S.Kaganovskiy, S.A.Komykhov, V.D.Orlov*
- 107 Diamines of oxypirimidine series in reactions with α,β -unsaturated carbonyl compounds. *N.N.Kolos, V.A.Chebanov, V.D.Orlov*
- 112 The search of new luminofores with predetermined physicochemical and chemical properties. III. 1-Aryl-3-(R'-salicylidene)amino-5-R-2-pyrazolines. *A.P.Shkumat*

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- 115 The infrared spectra of nonelectrolytes of different nature in H₂O and D₂O. II. Acetonitrile, acetone, dimethylsulfoxide. *S.M.Kijko, V.V.Urzhuntseva, E.F.Ivanova, N.V.Patyupina, Yu.N.Surov*
- 121 Densities and dielectric constants of the mixed solvent 1,2-propyleneglycol – ethanol. *A.P.Krasnopyorova, O.Yu.Sytnik*
- 126 Thermodynamic characteristics of dissociation and activation of ionic migrations for potassium salt of diethyltiophosphoric acid in hexamethylphosphortriamide-hexan as the mixed solvent. *A.G.Nikolaichuk, T.Yu.Mirnaya, T.N.Svyatskaya, V.A.Podolyanko*
- 129 The temperature dependence of electrical conductance and ionic association in non-aqueous solutions of silver perchlorate. *P.V.Efimov, O.N.Kalugin, I.N.Vyunnik, A.M.Zholnovach*
- 133 The thermodynamics of solvation of hydrogen chloride and the acidity in n-butanol. *T.A.Berezhnaya, V.I.Borodenko, O.N.Tychina, L.N.Samoshko*
- 138 The association of indotricarbocyanine cation with bengal rose B in aqueous solution. *S.A.Shapovalov, T.A.Chernaya, V.L.Koval, A.A.Ishchenko, N.O.Mchedlov-Petrossyan*
- 141 The influence of the solvent on rhodamine B protonation. An indicator method for determination of ethanol macroamounts in water – ethanol mixtures. *N.O. Mchedlov-Petrossyan, A.I. Grizodoub, V.I. Kukhtik*

HETEROGENEOUS AND MICROHETEROGENEOUS SYSTEMS

- 148 Physico-chemical investigation of the process of obtaining quasi-solid emitters for X-ray fluorescence analysis. *L.P.Eksperiandova, Ya.N.Makarovskaya, A.B.Blank, V.D.Panikarskaya, O.D.Kolotiy*
- 153 On the possibility of neutral red use in the studies of the structural changes of erythrocyte membrane. *T.A.Chernaya, A.V.Finashin*
- 156 Complexation of some transition metal ions with aliphatic amines covalently fixed on silica surface. *V.N.Zaitsev, Yu.V.Kholin, I.V.Khristenko, Yu.V.Shabaeva*
- 160 The sorption of long-living radionuclides ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs by natural polysaccharides. *A.P.Krasnopyorova, L.T.Lebedeva, G.D.Yukhno, N.V.Daletskaaya, T.L.Andryushchenko, A.V.Cherny*
- 166 Protolytical properties of the fibrous sorbent PAN GMA-MP. *E.V.Podpruzhnikova, Yu.M.Khoroshevsky*

BRIEF REPORTS

- 171 A possibility of determination of cyanocobalaminum in the cobalt-contained drugs. *S.A.Shklyaevo, Yu.V. Podpruzhnikov*
- 172 Dynamic calibration for gas-chromatographic analysis of isooctane in air. *E.A.Olkhovskaya, N.R.Sumskaya, N.V.Solod, V.N.Gavrilova*
- 174 Influence of pH on the electro-precipitation of Cu (II) from nitrate solutions. *A.A.Pravda, A.P.Radchenkova, V.I.Larin*
- 177 On application of saponines as food emulgators. *I.I.Ebralidze, I.N.Demidov*

FOR PURPOSES OF DISCUSSION

- 179 On possible structure of the product of excited state conformational reorganization of para-dimethylamino-benzonitrile molecule. *A.O.Doroshenko*

PRELIMINARY COMMUNICATION

- 182 Spatio-temporal structures in the ferroin-catalyzed Belousov-Zhabotinsky system: stabilization under UV-irradiation. *A.I.Korobov, D.A.Svechkarev*

MEMORABLE DATES AND RECOLLECTIONS

- 184 Lev Samoylovich PALATNIK (1909-1994). *A.G.Ravlik, V.N.Kolesnikov*
185 Samuil (Semyon) Veniaminovich ZUKERMAN (1909-1985). *V.D.Orlov, V.M.Nikitichenko*
186 Dmitry Nikitich GRITSAN (1909-1993). *V.I.Larin*
187 Igor Vasilievich KRIVOSHEY (1939-1995). *A.S.Kovalev, A.I.Korobov, M.A.Obolensky, V.D.Orlov*

ХИМИЯ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

УДК 541.12.038.2+541.051.2

ЧТО ТАКОЕ ПОЛЯРНОСТЬ РАСТВОРИТЕЛЯ И КАК ОНА ИЗМЕРЯЕТСЯ?

© 1999 Хр.Райхардт

Представляем читателям нашего журнала обзорную статью известного немецкого химика профессора Христиана Райхардта, которую он любезно согласился написать по предложению редколлегии.



Профессор Христиан Райхардт родился 16 ноября 1934 года в саксонском городе Эберсбах (Оберлаузитц). С 1955 года его научная и педагогическая деятельность связана с Марбургским университетом (Philipps University in Marburg, FRG), где он начал исследовательскую работу под руководством профессора К.Димрота, а с 1971 года работает профессором органической химии.

Областью научных интересов профессора Хр.Райхардта является как органическая химия (химия алифатических полиальдегидов, синтез и применение полиметиновых красителей), так и физико-органическая химия (сольватохромия органических красителей, эффекты растворителей в органической химии, эмпирические параметры полярности растворителей и их применение).

Профессор Хр.Райхардт опубликовал около 150 статей в немецких и международных журналах. Его перу принадлежит также капитальный труд "Растворители и эффекты среды в органической химии", выдержавший несколько изданий и переведенный с английского на немецкий, французский, русский и китайский языки.

Редколлегия пользуется случаем поздравить автора с 65-летием и пожелать ему здоровья и творческих успехов.

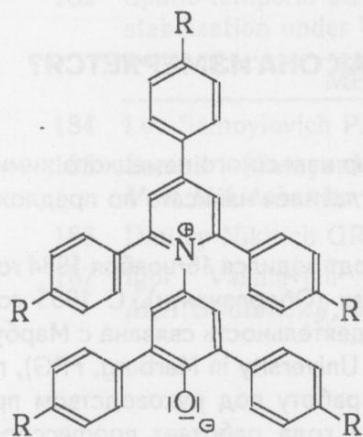
SOLVENT POLARITY — WHAT IS IT AND HOW CAN WE MEASURE IT?

© 1999 Christian Reichardt*

Solvents as reaction media can have a strong influence on reaction rates, on the position of chemical equilibria, and on the position and intensity of spectral absorption bands [1-4]. Today, this is well-known to each chemist since the pioneering work of Berthelot and Saint-Gilles in Paris on esterification reactions (1890), of Menshutkin in St.Petersburg on the quaternization of tertiary amines with haloalkanes (1890), and of Claisen, Wislicenus, and Knorr in Würzburg and Jena on keto/enol tautomerization equilibria (1896). For example, the rate of the monomolecular heterolysis of 2-chloro-2-methyl-propane increases by a factor of 10^{11} by changing the solvent from benzene to water, corresponding to a solvent-initiated reduction of the Gibbs activation enthalpy by $\Delta\Delta G=14$ kcal/mol [5]. The enol content of ethyl acetoace-

* Philipps-Universität. Marburg, Germany

tate increases from $x=5$ to 62% in going from dimethyl sulfoxide to cyclohexane as solvent [6]. The long-wavelength, intramolecular charge-transfer UV/Vis-absorption band of the pyridinium-N-phenolate betaine dye **1a** is hypsochromically shifted by $\Delta\lambda=357$ nm in going from diphenyl ether ($\lambda_{\max}=810$ nm) to water ($\lambda_{\max}=453$ nm), corresponding to a medium-caused increase in transition energy of $\Delta E_T=28$ kcal/mol [1,7].



1a: R = H

1b: R = C(CH₃)₃

All three types of solvent effects are caused by the varying energetical stabilization of educts and activated complex, educts and products, or electronic ground and excited states, respectively, by differential solvation. Chemists usually attempt to understand solvent effects on chemical reactions or absorptions in terms of so-called "solvent polarity". The expression "solvent polarity" is nowadays found in every chemistry textbook; cf. for example [8]. But what does "solvent polarity" really mean?

The simplicity of idealized electrostatic models for the description of solvation of ions and molecules, considering solvents as a non-structured continuum (e.g. Born equation, Onsager reaction field, etc.), has led to the use of dielectric constants, dipole moments, and refractive indices (or functions thereof) as macroscopic physical solvent polarity parameters [1,9,10]. However, solute/solvent interactions take place on a molecular-microscopic level, with individual solvent molecules surrounding the ions or molecules of the solute in a more or less structured solution.

Therefore, in correlating solvent effects with solvent parameters, the pure electrostatic approach often failed, because intermolecular forces between solute and solvent include, in addition to the non-specific van-der-Waals interactions, also specific interactions such as hydrogen bonding (i.e. Brønsted acid/base interactions) as well as electron-pair-donor (EPD)/electron-pair-acceptor (EPA) (i.e. Lewis acid-base interactions) and solvophobic interactions. The majority of organic solvents nowadays used as reaction media are solvents capable to specific solute/solvent interactions, such as hydrogen-bond-donor (HBD) or protic solvents, hydrogen-bond-acceptor (HBA) solvents, in addition to those solvents with non-specific solute/solvent interactions only (i.e. ion/dipole-, dipole/dipole-, dipole-induced dipole-, and/or dispersion interactions) such as apolar and dipolar as well as non-hydrogen-bond-donor (non-HBD) or aprotic solvents [1].

Hence, from a more pragmatic point of view, it seems to be favorable to define "solvent polarity" simply as the "overall solvation capability" (or "solvation power") for solutes (i.e. *in reaction rates*: reactants and activated complex; *in chemical equilibria*: reactants and products; *in light absorptions*: ions or molecules in the ground and excited state), which in turn depends on the action of **all** possible, non-specific and specific, intermolecular interactions between solute ions or molecules and solvent molecules. In this connection, all such solute/solvent interactions should be excluded which lead to definite chemical alterations of the ions or molecules of the solute by chemical reactions. This pragmatic, more operational definition of solvent polarity was already given more than thirty years ago [11], but it seems to be accepted only now by the international community of chemists [8], as shown by the inclusion of this definition of solvent polarity in the recent "Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry — IUPAC Recommendations 1994" [12].

Solvent polarity, defined in this manner as overall solvation capability, cannot be quantitatively described by single macroscopic physical solvent parameters. The lack of comprehensive theoretical expressions for the calculation of solvent effects, and the inadequacy of defining solvent polarity in terms of macroscopic physical solvent characteristics, has led to the introduction of purely empirical, molecular-microscopic parameters of solvent polarity. Based on the assumption that particular, well-selected and well-understood, strongly solvent-dependent chemical reactions or spectral absorptions can serve as suitable model processes for the study of solvent effects, various empirical solvent polarity scales have been developed in the last decades in this way [1,7].

The first empirical parameter of solvent polarity ("solvent ionizing power") was the *Y-scale* of Winstein *et al.* (University of California in Los Angeles/USA), introduced in 1948 and derived from the solvent-dependent solvolysis of 2-chloro-2-methylpropane [13]. The first suggestion to use solvatochromic dyes as empirical indicators of solvent polarity came from Brooker *et al.* (from Eastman Kodak Company in Rochester/USA) in 1951 [14]. However, Kosower (University of Wisconsin/USA) was the first to set up a real, spectroscopically derived solvent polarity scale, called *Z-scale*, using the intermolecular CT absorption of 1-ethyl-4-methoxycarbonyl-pyridinium iodide as solvent-sensitive reference process [15].

By virtue of its exceptionally large negative solvatochromism and its good solubility in a variety of solvents, we have introduced in 1963 the 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)-phenolate betaine dye **1a** as new UV/Vis-spectroscopic indicator of solvent polarity, which overcomes some practical limitations of other solvatochromic reference compounds [7]. In contrast to **1a**, the more lipophilic penta-tert-butylsubstituted betaine dye **1b** is soluble in less polar solvents such as hydrocarbons and, therefore, it is used as secondary indicator for the polarity determination of nonpolar solvents [16]. Since the long-wavelength intramolecular CT absorption band of the standard betaine dye **1a** lies within the visible region, it is easily possible to make even a visual estimate of the polarity of solvents: solutions of **1a** are red in methanol, violet in ethanol, blue in isoamyl alcohol, green in acetone, and yellowish-green in ethyl acetate [8,17]. With suitable binary mixtures of solvents with different polarity (e.g. acetone/methanol), almost every colour of the visible spectrum can be observed. Only in acidic solvents the betaine dyes **1a,b** cannot be used because the phenolate moiety is (reversibly) protonated and the solvatochromic CT absorption band disappears. The betaine dye **1a** can be easily synthesized from 2,4,6-triphenylpyrylium salts and 4-amino-2,6-diphenylphenol [7,18]. It is also commercially available [19].

The molar electronic transition energies of betaine dye **1a** (which had formula number 30 in the first publication [7a]) are called $E_T(30)$ -values and calculated according to equation (1),

$$E_T(30)(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}) = N_A \cdot h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_{\max} = (2.8591 \cdot 10^3) \cdot \tilde{\nu}_{\max} (\text{cm}^{-1}) = 28591 / \lambda_{\max} (\text{nm}) \quad (1)$$

in which $\tilde{\nu}_{\max}$ is the frequency and λ_{\max} the wavelength of the long-wavelength CT absorption of **1a**, and N_A is Avogadro's number. In order to avoid the old-fashioned dimension kcal/mol, we have introduced later on so-called normalized, dimensionless E_T^N -values, which are defined according to equation (2) [16],

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{solvent}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{water}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{solvent}) - 30.7}{32.4} \quad (2)$$

using water ($E_T^N=1.000$) and tetramethylsilane ($E_T^N=0.000$) as extreme polar and nonpolar reference solvents. An E_T^N -value of 0.654 for ethanol means that the overall solvation capability of ethanol is 65.4% of that of water, as measured with dye **1a**. High $E_T(30)$ - or high E_T^N -values correspond to high solvent polarity. They are known for about 360 solvents and many binary solvent mixtures; a more recent compilation can be found in refs. [7b,c]. The values for 30 mostly used solvents are given in Table 1.

A pictorial representation of the E_T^N -scale is given in Figure 1, with a selection of sixteen common solvents above the base line, and seven more exotic solvents below this line.

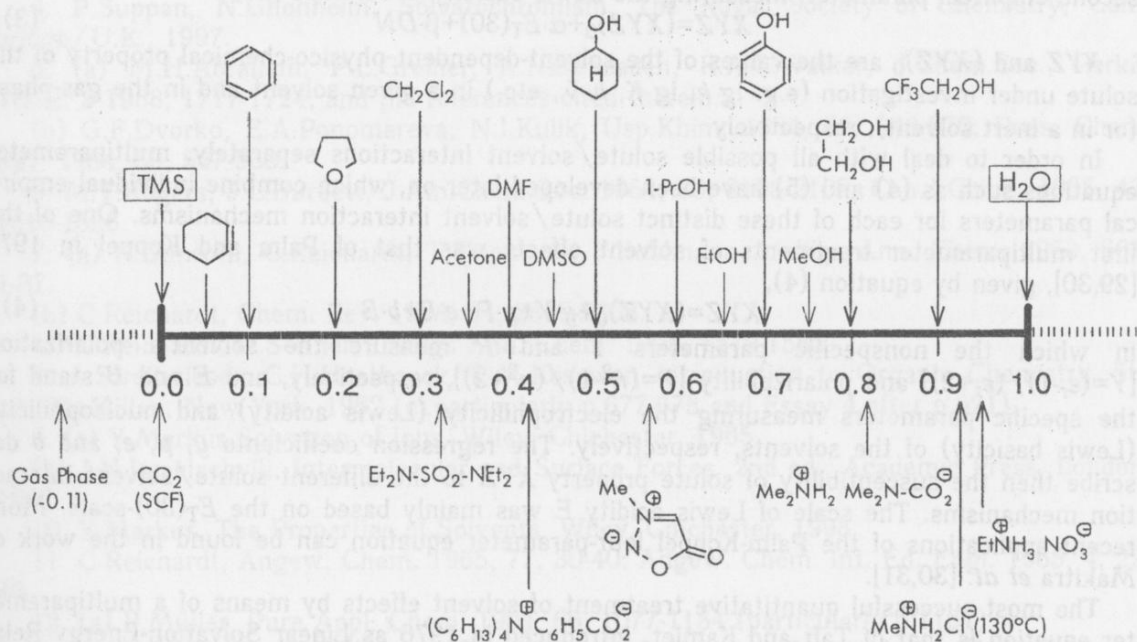
Table 1. Empirical parameters of solvent polarity $E_T(30)$ [cf. eq.(1)] and normalized E_T^N values [cf.eq.(2)], both derived from the long-wavelength Vis/Near-IR absorption band of the negatively solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes **1a** and **1b**, for thirty solvents, measured at 25°C and 1 bar

Solvent	$E_T(30)$ /(kcal·mol ⁻¹)	E_T^N
Water	63.1	1.000*
Ethane-1,2-diol	56.3	0.790
Methanol	55.4	0.762
Ethanol	51.9	0.654
1-Propanol	50.7	0.617
1-Butanol	49.7	0.586
2-Propanol	48.4	0.546
Nitromethane	46.3	0.481
Acetonitrile	45.6	0.460
Dimethyl sulfoxide	45.1	0.444
2-Methyl-2-propanol (30°C)	43.3	0.389
N,N-Dimethylformamide	43.2	0.386
1-Methylpyrrolidin-2-one	42.2	0.355
Acetone	42.2	0.355
1,2-Dichloroethane	41.3	0.327
Hexamethylphosphoric acid triamide	40.9	0.315
Dichloromethane	40.7	0.309
Pyridine	40.5	0.302
Chloroform	39.1	0.259
Ethyl acetate	38.1	0.228
Tetrahydrofuran	37.4	0.207
Chlorobenzene	36.8	0.188
1,4-Dioxane	36.0	0.164
Diethyl ether	34.5	0.117
Benzene	34.3	0.111
Carbon disulfide	32.8	0.065
Tetrachloromethane	32.4	0.052
n-Hexane	31.0	0.009
Cyclohexane	30.9	0.006
Tetramethylsilane (TMS)	30.7	0.000*

Starting from the left, we find with increasing E_T^N -values first the group of apolar aprotic (non-HBD) solvents (e.g. hydrocarbons), then the dipolar aprotic solvents (e.g. acetone, DMSO), and eventually the dipolar protic (HBD) solvents (e.g. alcohols). The common qualitative classification of organic solvents into these three main groups, first introduced by Parker in 1962 [1,20], is reflected by the E_T^N -scale. Below the base line, we find some molten salts (which are of interest as reaction media), 3-methylsydnone as extreme dipolar non-HBD solvent ($\mu=7.3$ D; $\epsilon_r=144$), and supercritical fluid carbon dioxide, the polarity of which is comparable to that of hydrocarbons [21]. The gas-phase E_T^N -value is a calculated one; because of the low volatility of **1a**, the direct determination of the gas-phase E_T^N -value was not possible.

* By definition

Empirical Solvent Polarity Scale E_T^N



Since their introduction, the $E_T(30)$ - and E_T^N -values have found a manifold of applications as empirical parameters of solvent polarity, not only in correlating other solvent-dependent phenomena, but also in the quantitative analysis of binary solvent mixtures, the determination of the surface polarity of alumina and silica particles used in chromatography as well as of the polarity of mobile phases used in reversed-phase liquid chromatography, the determination of the polarity of microheterogeneous solutions (i.e. micelles, vesicles, phospholipid bilayers, etc.), and the determination of the polarity of polymers, polymer solutions, and non-aqueous electrolyte solutions [22]. By the way, solutions of the betaine dye **1a** exhibit not only the phenomenon of negative solvatochromism, but also that of thermochromism, piezochromism, and halochromism. That is, the CT absorption band of **1a** depends not only on solvent polarity, but also on the solution temperature, on the external pressure, and on the nature and concentration of the added salts [23].

The application of empirical parameters of solvent polarity in correlating other solvent-dependent processes (i.e. rates, equilibria, absorptions, etc.) takes usually the form of a Linear Free-Energy (LFE) Relationship [24,25]. This method of proceeding, that is the use of carefully selected reference or standard processes in order to establish empirical relationships between solvent- or substituent-dependent phenomena, is quite common in physical organic chemistry and was first used by Hammett in 1937 [26]. Thus, the use of Hammett's substituent constants in correlating other substituent-dependent reactions is nothing else as to compare the reaction under consideration with the substituent-dependent ionization of benzoic acid, dissolved in water at 25°C, as reference process. The use of $E_T(30)$ - or E_T^N -values in correlating other solvent effects means simply a comparison of the studied solvent-dependent reaction or absorption with the solvent-dependent, well-understood CT absorption of betaine dye **1a** as reference process.

In applying the empirical solvent polarity parameters $E_T(30)$ or E_T^N , it is tacitly assumed that the contribution of the various, non-specific and specific, intermolecular forces to the overall interaction between the solvatochromic betaine dye **1a** and solvent molecules is the same as in the interaction between solute and solvent in the particular solvent-dependent process under investigation. This is often, but not always the case. For example, according to

its chemical structure, the betaine dye **1a** is not capable to register the Lewis basicity of EPD-solvents. In order to overcome this drawback, the two-parameter equation (3) has been proposed, which includes, in addition to $E_T(30)$, Gutmann's Donor Number DN [27] as second empirical parameter, measuring the Lewis basicity of solvents [28].

$$XYZ=(XYZ)_0+\alpha \cdot E_T(30)+\beta \cdot DN \quad (3)$$

XYZ and $(XYZ)_0$ are the values of the solvent-dependent physico-chemical property of the solute under investigation (e.g. $\lg k$, $\lg K$, $h \cdot \bar{v}$, etc.) in a given solvent and in the gas-phase (or in an inert solvent), respectively.

In order to deal with all possible solute/solvent interactions separately, multiparameter equations such as (4) and (5) have been developed later on, which combine individual empirical parameters for each of these distinct solute/solvent interaction mechanisms. One of the first multiparameter treatments of solvent effects was that of Palm and Koppel in 1972 [29,30], given by equation (4),

$$XYZ=(XYZ)_0+y \cdot Y+p \cdot P+e \cdot E+b \cdot B \quad (4)$$

in which the nonspecific parameters Y and P measure the solvent's polarization [$Y=(\epsilon_r-1)/(\epsilon_r+2)$] and polarizability [$P=(n^2-1)/(n^2+2)$], respectively, and E and B stand for the specific parameters measuring the electrophilicity (Lewis acidity) and nucleophilicity (Lewis basicity) of the solvents, respectively. The regression coefficients y , p , e , and b describe then the susceptibility of solute property XYZ to the different solute/solvent interaction mechanisms. The scale of Lewis acidity E was mainly based on the $E_T(30)$ -scale. More recent applications of the Palm-Koppel four-parameter equation can be found in the work of Makitra *et al.* [30,31].

The most successful quantitative treatment of solvent effects by means of a multiparameter equation is that of Taft and Kamlet, introduced in 1976 as Linear Solvation-Energy Relationship (LSER) according to equation (5) [32,33],

$$XYZ=(XYZ)_0+s \cdot (\pi^*+d \cdot \delta)+a \cdot \alpha+b \cdot \beta+m \cdot \delta_H^2 \quad (5)$$

in which the UV/Vis-spectroscopically derived empirical parameters π^* , α , and β stand for the exoergic solute/solvent interactions caused by the solvent's dipolarity/polarizability, HBD ability, and HBA ability; δ is a polarizability correction term for aromatic and halogen-containing solvents. The so-called cavity term δ_H is Hildebrand's solubility parameter, related to the endoergic solvent/solvent interactions which must be overcome in creating cavities into the solvent in order to accommodate the molecules of the solute. The latter term is necessary only for solvent-dependent processes with a change in volume between the initial and final state; for solvent-dependent spectroscopic absorptions this term is negligible. With such a four-parameter equation nearly all solvent-dependent processes can be described quantitatively. A thermodynamic analysis of the π^* - and $E_T(30)$ -scale has been recently given by Matyushov *et al.* [34].

Obviously, there is no simple, universally valid, empirical scale of solvent polarity resp. overall solvation capability, applicable to all types of solvent-dependent processes. Often, only one solvent parameter such as the $E_T(30)$ - or E_T^N -values is sufficient for the quantitative correlation of a solvent-dependent process under consideration. Sometimes a two-parameter equation will do it, and in some more complicated cases a multiparameter equation has to be applied. The selection of a suitable solvent polarity parameter is therefore problem-oriented and leaves room for subjective decisions. Therefore, the well-known remark that chemistry is not a science but rather an art seems to be not entirely unfounded.

Literature

- (a) C.Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 2nd ed., VCH Publishers, Weinheim, 1988.
- (b) C.Reichardt, Rastvoriteli i Effecty Sredy v Organičeskoj Chimii. Publisher MIR, Moscow, 1991 (translated into Russian by A.A.Kiryuškin with V.S.Petrosyan as editor).
- Yu.Ya.Fialkov, Rastvoritel' kak Sredstvo Upravleniya Khimičeskim Processom. Publisher Khimiya, Leningrad, 1990.

3. N.G.Bakshiev (ed.), V.S.Libov, Yu.T.Mazurenko, V.A.Ameličev, G.V.Saydov, V.A.Gorodyskij, *Solvatochromiya - Problemy i Metody*. Izdatel'stvo Leningradskogo Universiteta, Leningrad, 1989.
4. P.Suppan, N.Ghonheim, *Solvatochromism*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge/U.K., 1997.
5. (a) M.H.Abraham, P.L.Grellier, A.Nasehzadeh, R.A.C.Walker, *J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2* 1988, 1717-1724, and the references cited therein.
(b) G.F.Dvorko, E.A.Ponomareva, N.I.Kulik, *Usp.Khim.* 1984, 53, 948-970; *Russ. Chem. Rev.* 1984, 53, 547-560.
6. M.T.Rogers, J.L.Burdett, *J.Am.Chem.Soc.* 1964, 86, 2105-2109; *Can.J.Chem.* 1965, 43, 1516-1526.
7. (a) K.Dimroth, C.Reichardt, T.Siepmann, F.Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* 1963, 661, 1-37.
(b) C.Reichardt, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2319-2358.
(c) C.Reichardt, G.Schfer, *Liebigs Ann. Chem.* 1995, 1579-1582.
8. A.Streitwieser, C.H.Heathcock, E.M.Kosower, *Introduction to Organic Chemistry*. 5th ed., McMillan, New York, 1992 (cf. particularly p.677-678 and Essay 4 after p.621).
9. (a) Y.Markus, *Solvation of Ions*. Wiley, Chichester, 1985.
(b) J.N.Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd ed., Academic Press, London, 1992.
10. Y.Markus, *The Properties of Solvents*. Wiley, Chichester, 1998.
11. C.Reichardt, *Angew. Chem.* 1965, 77, 30-40; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1965, 4, 29-40.
12. (a) P.Müller, *Pure Appl. Chem.* 1994, 66, 1077-1184 (particularly p.1151).
(b) A.D.McNaught, A.Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology - IUPAC Recommendations*. 2nd ed., Blackwell Science Ltd., Oxford/U.K., 1997, p.310-311.
13. (a) E.Grunwald, S.Winstein, *J.Am.Chem.Soc.* 1948, 70, 846-854.
(b) Recent Review: T.W.Bentley, G.Llewellyn, *Prog. Phys. Org. Chem.* 1990, 17, 121-158.
14. L.G.S.Brooker, G.H.Keyes, D.W.Heseltine, *J.Am.Chem.Soc.* 1951, 73, 5350-5356.
15. E.M.Kosower, *J.Am.Chem.Soc.* 1958, 80, 3253-3260, 3261-3267, 3267-3270.
16. C.Reichardt, E.Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 721-743.
17. D.A.Johnson, R.Shaw, E.F.Silversmith, *J.Chem.Educ.* 1994, 71, 517.
18. (a) B.P.Johnson, B.Gabrielsen, M.Matulenko, J.G.Dorsey, C.Reichardt, *Anal. Lett.* 1986, 19, 939-962.
(b) M.C.Rezende, C.M.Radetski, *Quimica Nova* 1988, 11, 353-354; *Chem. Abstr.* 1989, 111, 8876w.
(c) M.A.Kessler, O.S.Wolfbeis, *Synthesis* 1988, 635-636.
(d) B.R.Osterby, R.M.McKelvey, *J.Chem.Educ.* 1996, 73, 260-261, 737.
19. (a) Sigma-Aldrich Company, Milwaukee/WI, USA; Order No.27, 244-2; cf. *Aldrichimica Acta* 1987, 20(2), 59; 1991, 24(3), 81.
(b) Fluka, Buchs/Switzerland, Order No.43358.
(c) Lambda Probes and Diagnostics (Dr. E.Koller), A-8053 Graz/Austria, Grottenhof-Strasse 3; Order No.C-699.
20. A.J.Parker, *Quart.Rev. (London)* 1962, 16, 163-187; *Chem.Rev.* 1969, 69, 1-32.
21. R.Eberhardt, S.Löbbecke, B.Neidhart, C.Reichardt, *Liebigs Ann./Recueil* 1997, 1195-1199.
22. C.Reichardt, *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* 1997, 45, 759-763; and references cited therein.
23. C.Reichardt, *Chem.Soc.Rev. (London)* 1992, 21, 147-153.
24. (a) J.Shorter, *Correlation Analysis of Organic Reactivity*. Research Study Press and Wiley, Chichester, 1982.
(b) O.Exner, *Correlation Analysis of Chemical Data*. Plenum Press and SNTL, New York and Prague, 1988.
25. C.Reichardt, *Angew.Chem.* 1979, 91, 119-131; *Angew.Chem. Int.Ed.Engl.* 1979, 18, 98-110.

26. L.P.Hammett, J.Am.Chem.Soc. 1937, 59, 96-103; Trans. Faraday Soc. 1938, 34, 156-165; cf. also J.Shorter, Chemie in Unserer Zeit 1985, 19, 197-208.
27. V.Gutmann, The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. Plenum, New York, 1978.
28. T.M.Krygowski, W.R.Fawcett, J.Am.Chem.Soc. 1975, 97, 2143-2148; Aust.J.Chem. 1975, 28, 2115-2124; Can.J.Chem. 1976, 54, 3283-3292.
29. (a) I.A.Koppel, V.A.Palm, in N.B.Chapman, J.Shorter (eds.), Advances in Linear Free Energy Relationships. Plenum, London, New York, 1972, Chapter 5, p.203-280.
(b) I.A.Koppel, A.I.Paju, Organic Reactivity (Tartu) 1974, 11, 137-140.
(c) V.Palm, N.Palm, Organic Reactivity (Tartu) 1993, 28, 125-150; *ibid.* 1997, 31, 141-158.
30. R.V.Kutcher, R.G.Makitra, Visnyk Akademii Nauk Ukrainsoi SSR 1989, 12, 18-27.
31. (a) R.G.Makitra, Ya.M.Vasjutin, Ya.N.Pirig, Zh.Org.Khim. 1996, 32, 861-864.
(b) R.Flunt, R.G.Makitra, O.Makohon, J.Pyrih, Organic Reactivity (Tartu) 1997, 31, 21-26; R.G.Makitra, Ya.N.Pirig, Zh.Obshch.Khim. 1998, 68, 425-426.
32. (a) M.J.Kamlet, R.W.Taft, J.Am.Chem.Soc. 1976, 98, 377-383, 2886-2894.
(b) M.J.Kamlet, J.-L.M.Abboud, M.H.Abraham, R.W.Taft, J.Org.Chem. 1983, 2877-2887.
33. Recent Review: C.Laurence, P.Nicolet, M.T.Dalati, J.-L.M.Abboud, R.Notario, J.Phys.Chem. 1994, 98, 5807-5816.
34. D.V.Matyushov, R.Schmid, B.M.Ladanyi, J.Phys.Chem. B 1997, 101, 1035-1050.

Поступила в редакцию 10 марта 1999 г.

УДК 541.121

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ: ОТ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ К ОКОНЧАТЕЛЬНОМУ ВЕРДИКТУ

© 1999 Ю.В.Холин, Д.С.Коняев, С.А.Мерный

Проанализированы основные этапы построения моделей комплексообразования по зависимостям состав–свойство. Выделены шаги, на которых наиболее высока опасность внести в итоговую модель ошибки, и предложены способы, позволяющие уменьшить риск совершения таких ошибок. Показано, что на разных стадиях параметрической идентификации модели ключевыми для обеспечения ее достоверности являются методы робастной нелинейной регрессии, теории решения некорректных задач и анализа адекватности. Как результат исследования сформулирована общая стратегия построения модели. Приведены примеры использования этой стратегии для моделирования равновесий по данным методов спектрофотометрического, рН-метрического, растворимости.

Количественный физико-химический анализ (КФХА) – уникальное средство определения числа сортов, стехиометрического состава и термодинамических параметров (в первую очередь, констант устойчивости) химических форм в равновесных системах путем исследования зависимостей состав–свойство [1,2]

$$A_{lk} = \varphi(\lambda_l, n_{*k}). \quad (1)$$

где A – измеряемое свойство равновесной системы, k – номер исследуемой смеси, $1 \leq k \leq N$, N – количество изученных смесей, λ – аналитическая позиция (скажем, длина волны поглощающего света при спектрофотометрическом исследовании равновесий в растворах), l – ее номер, $1 \leq l \leq \Lambda$, Λ – общее число аналитических позиций (каналов одновременного измерения свойств равновесной системы), n_{*k} – вектор исходных (известных по условиям смешивания) количеств вещества реагентов в k -й исследуемой смеси, φ – некоторая функция. Построение модели комплексообразования в равновесной системе включает, в общем случае, выполнение нескольких шагов:

1. Планирование [3–6] и осуществление эксперимента – получение первичных экспериментальных данных КФХА.

2. Структурную идентификацию модели [2] – выбор такого вида функции φ в уравнении (1), связывающем начальный состав системы с измеряемыми равновесными свойствами A , что имеющие физический смысл параметры, например, константы устойчивости комплексов, будут подгоночными параметрами модели.

3. Параметрическую идентификацию модели [2,7–10] – определение подгоночных параметров из условия “наилучшей” (в некотором смысле) аппроксимации зависимости (1) моделью.

4. Проверку адекватности модели с помощью статистических критериев. Если модель не адекватна эксперименту, ее пересматривают, возвращаясь к шагу 3.

5. Верификацию модели или дискриминацию нескольких адекватных моделей [10–12]. Верификация предполагает проверку работоспособности модели при анализе независимых экспериментальных данных. Дискриминация – выбор на основе общехимических соображений или (и) результатов дополнительных экспериментов одной модели из нескольких адекватных.

Построение модели представляет собой сложную комплексную задачу, решение которой требует на разных этапах обращаться к методам химической термодинамики, статистической теории планирования эксперимента, теории анализа данных (включая робастную регрессию), пользоваться приемами решения математически некорректных задач, статистическими и нестатистическими методами проверки адекватности, дискриминации и верификации моделей.

В настоящей работе предлагается общая стратегия обработки данных КФХА. Следование этой стратегии, существенным образом опирающейся на возможности нашей про-

граммы CLINP 2.1 [13,14], оберегает исследователя от возможных ошибок в интерпретации результатов измерений и повышает достоверность выводов о составе и устойчивости комплексов в исследуемой системе.

Основные шаги КФХА

1. Первичные экспериментальные данные. К сожалению, к обработке первичных экспериментальных данных КФХА приступают по прошествии немалого времени после их получения. В силу этого обстоятельства мы обсудим построение модели на основе наличных зависимостей состав-свойство, полученных по, возможно, неоптимальному плану, а выработку рекомендаций по изменению и/или расширению плана эксперимента будем рассматривать как один из результатов исследования.

2. Структурная идентификация модели. Вид функции φ определяется тремя группами уравнений [2]: 1) уравнениями связи измеряемого свойства A с равновесным составом; 2) уравнениями материального баланса; 3) уравнениями закона действия масс (ЗДМ). Основные экспериментальные методы исследования равновесий позволяют измерять линейные комбинации равновесных концентраций химических форм. Тогда

$$A_{ik} = \sum_{i=1}^S \alpha_{li} [L_i]_k, \quad (2)$$

где L_i – реагенты, S – их количество, $[L_i]_k$ – равновесная концентрация L_i в k -й смеси, α_{li} – известный или подлежащий определению фактор интенсивности реагента L_i для аналитической позиции λ_i . При формулировке условий материального баланса удобно реакцию в системе записать в канонической форме [15]:

$$\sum_{j=1}^Y v_{ij} B_j = L_i \quad (3)$$

где v_{ij} – стехиометрические коэффициенты, B_j – подмножество реагентов, называемое независимыми компонентами. Независимые компоненты B_j друг в друга при реакциях не переходят и, следовательно, инвариантами системы являются количества вещества компонентов. Если реакции происходят в растворах, объем которых при этом не меняется, инвариантами являются и общие (аналитические) концентрации компонентов, моль/л:

$$t_j = \sum_{i=1}^S v_{ij} \cdot c(L_i) = \sum_{i=1}^S v_{ij} \cdot [L_i], \quad j = 1, 2, \dots, Y, \quad (4)$$

где $c(L_i)$ – начальные (известные по условиям смешивания реагентов) концентрации L_i . Остается записать уравнения ЗДМ или, что эквивалентно, выражения для химических потенциалов реагентов. Для реакций в малополярных растворителях и водных растворах с добавками избытка фонового электролита можно принять, что коэффициенты активности химических форм при реакциях остаются неизменными, и записывать уравнения ЗДМ в виде:

$$[L_i] = \exp \left\{ \ln \beta_i + \sum_{j=1}^Y v_{ij} \ln [B_j] \right\}, \quad (5)$$

где $[B_j]$ – равновесные концентрации независимых компонентов, β_i – концентрационная константа устойчивости химической формы L_i .

Модели со структурой, заданной уравнениями (2)–(5), применяют для описания равновесий в растворах, экстракционных равновесий, равновесий в системе раствор-осадок, равновесий хемосорбции компонентов растворов на поверхности химически модифицированных кремнеземов и др.

3. Параметрическая идентификация модели распадается на две относительно самостоятельные задачи. Первая – это определение количества сортов и стехиометрического состава химических форм L_i , т.е. нахождение дискретных переменных модели. Вторая задача состоит в определении при заданных значениях дискретных переменных (при заданном наборе реакций) неизвестных констант β_i и факторов интенсивности α_{li} (непрерывных параметров модели).

К настоящему моменту времени разработаны достаточно мощные приемы определения дискретных параметров моделей. В своей практике мы широко применяем и рекомендуем как наиболее удобный и надежный "метод коррекции пробных моделей" А.А. Бугаевского [10]. Он основан на пополнении испытываемой неадекватной модели новым комплексом. Ключевой этап пополнения – выявить область плана эксперимента с одинаковыми преобладающими компонентами [10] и большим рассогласованием между экспериментальными и рассчитанными по модели величинами свойства A . Введение в модель нового комплекса, стехиометрический состав которого находят по специальным правилам [10], значительно улучшает качество описания эксперимента. Применяя метод Бугаевского (как, впрочем, и другие способы поиска состава химических форм), каждый раз приходится делать трудный выбор: следует ли большие невязки между расчетом и экспериментом считать признаком неполноты модели либо относить их на счет небольших систематических ошибок или случайных промахов (выбросов) в анализируемых данных.

Когда заданы число химических форм S и их стехиометрический состав (коэффициенты ν_{ij} известны), расчету подлежат две группы параметров: а) неизвестные константы устойчивости β_i , $i = 1, 2, \dots, p$; $p \leq S$, и факторы интенсивности α_{li} для Ω реагентов L_i . Таким образом, общее число искомых параметров (размерность вектора θ , содержащего все неизвестные параметры β_i и α_{li})

$$z = p + \Lambda \times \Omega < N \times \Lambda. \quad (6)$$

Расчет констант устойчивости и факторов интенсивности комплексов осуществляют численными итеративными методами на ЭВМ. В качестве оценки истинных значений искомых параметров принимают такой вектор θ (набор подлежащих определению β_i , α_{li}), который обращает в минимум выбранную критериальную функцию U :

$$\theta = \arg \min U(\theta). \quad (7)$$

Во всех шестидесяти наиболее популярных компьютерных программах для расчета параметров равновесий (1961 – 1996) функцию U задавали как взвешенную сумму квадратов невязок [7,16,17]:

$$U(\theta) = \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N \xi_{lk}^2, \quad (8)$$

где взвешенная невязка $\xi_{lk} = \sqrt{w_{lk}} \cdot \Delta_{lk}$, w_{lk} – статистический вес измерения A_{lk} , $w_{lk} = 1 / \sigma^2(A_{lk})$, $\sigma^2(A_{lk})$ – дисперсия погрешности A_{lk} , невязка $\Delta_{lk} = A_{\text{вычислено}} - A_{\text{эксп.}}$. Такой выбор следует из метода максимума правдоподобия [18,20], если 1) измерения взаимонезависимы, 2) все переменные, контролирурующие условия эксперимента, заданы точно и 3) погрешности A_{lk} распределены по закону Гаусса. Отсутствие корреляции (в частности, автокорреляции) между наблюдениями обеспечивается на стадии проведения эксперимента. Абсолютно точно выполнить второе требование невозможно, однако можно добиться, чтобы погрешность факторов (переменных, задающих условия эксперимента) была намного меньше погрешности откликов A_{lk} . В худшем случае можно воспользоваться конфлюэнтным анализом [18], который, как правило, дает оценки θ , мало отличающиеся от оценок метода наименьших квадратов (МНК) (8). Наиболее фатальным является отступление от третьего условия. Если распределение погрешностей A_{lk} имеет хвосты, более длинные, нежели нормальное распределение, МНК-оценки становятся смещенными, неэффективными и несостоятельными. Поскольку, как известно [21], реальные массивы данных всегда на 5–10 % засорены промахами, применять МНК для оценивания параметров – значит идти на неоправданный риск. Следует обратиться к робастным методам параметрической идентификации. К таковым относят метод наименьших модулей (L_1 -оценки, МНМ) [22,23], минимизацию функционала, основанного на гипотезе о Стьюдентовском распределении погрешностей A_{lk} [24], различные виды M -оценок [19,23,25–27]. В своей программе CLINP 2.1 мы осуществляем параметрическую идентификацию с помощью M -оценок Хьюбера [21], удачно сочетающих свойства МНК и МНМ. M -оценки Хьюбера можно обосновать методом максимума правдоподобия, если распределение погрешностей подчиняется "модели грубых промахов", т.е. свойства A измерены с погрешностями ε , плотность распределения которых задается формулой

$$\rho(\varepsilon) = [(100 - \delta) \cdot \tau(0, \sigma_{\text{Гаусс}}) + \delta \cdot h(\varepsilon)] / 100, \quad (9)$$

где $\tau(0, \sigma_{\text{Гаусс}})$ – плотность нормального распределения с нулевым средним и стандартным отклонением $\sigma_{\text{Гаусс}}$, $h(\varepsilon)$ – плотность вероятности грубых промахов (плотность распределения с длинными хвостами), δ – интенсивность промахов, (%). Анализ данных с помощью М-оценок Хьюбера обладает повышенной гибкостью: по сравнению с методом наименьших квадратов появляется новая варьируемая переменная – процент промахов δ . Значение $\delta = 0$ отвечает МНК, а при $\delta \rightarrow 100\%$ получаем оценки ММ. Обработка данных при задании разных δ в интервале $0 \leq \delta < 100\%$ (априорная информация о доле промахов в данных отсутствует) позволяет найти решение, малочувствительное к отступлению от гипотезы о нормальном распределении погрешностей. Испытание различных гипотез о статистических свойствах измерений (варьирование δ) – одно из важнейших средств теории анализа данных. В нашей задаче оно адаптирует процедуру параметрической идентификации к особенностям обрабатываемых данных.

Отказываться от МНК и переходить к робастному оцениванию следует при распределении остатков ξ_{lk} с хвостами, более длинными, чем у распределения Гаусса. О длине хвостов наиболее удобно судить по величине выборочного эксцесса

$$\gamma_2 = \bar{\mu}_4 / \bar{\mu}_2^2 - 3 \quad (10)$$

где $\bar{\mu}_2$ и $\bar{\mu}_4$ – второй (дисперсия) и четвертый выборочные центральные моменты распределения остатков ξ_{lk} . Для нормального распределения $\gamma_2 = 0$, для распределений с более длинными хвостами $\gamma_2 > 0$ (например, для распределения Лапласа $\gamma_2 = 3$, для распределения Стьюдента $\gamma_2 = \frac{6}{f-4}$ (f – число степеней свободы), для распределения χ^2

$$\gamma_2 = \frac{12}{f}) [28,29].$$

Эффективность анализа данных определяется, в немалой степени, вычислительными свойствами расчетного алгоритма. Основная проблема состоит в математической некорректности [30,31] задачи параметрической идентификации: небольшие (на уровне экспериментального шума) возмущения входных данных могут вызывать сколь угодно большие возмущения решений. Иными словами, существуют такие комбинации параметров

$$\theta_x = v_1\theta_1 + v_2\theta_2 + \dots + v_z\theta_z, \quad (11)$$

где v_i – некоторые числовые коэффициенты, к варьированию которых минимизируемая критериальная функция U практически не чувствительна (модель переопределена, избыточна). С химической точки зрения это означает, что в модель включена избыточная химическая форма L_r , вклад которой в измеряемое свойство A и/или материальный баланс ниже погрешности измерений. Для избыточной модели матрица Гессе $|\partial^2 U / \partial \theta_i \partial \theta_j|$ плохо обусловлена, в связи с чем минимизация критериальной функции становится численно неустойчивой, и многие алгоритмы теряют сходимость к минимуму. Для борьбы с избыточностью моделей использовали различные приемы, среди которых наиболее успешным из предложенных ранее следует признать метод [10]. Он выявляет и устраняет избыточные комплексы в процессе итераций, используя свойства сингулярного разложения (SVD) [32] матрицы Якоби. Преобразовав матрицу невязок ξ размером $N \times \Lambda$ в вектор ξ^* размером $N \cdot \Lambda$, матрицу Якоби J представляем как произведение трех матриц:

$$J = \partial \xi^* / \partial \theta = U \Sigma V^T, \quad (12)$$

где U и V – ортогональные матрицы размером $N \cdot \Lambda \times N \cdot \Lambda$ и $z \times z$ соответственно, Σ – прямоугольная матрица с диагональным и нулевым блоками, на диагонали которой находятся сингулярные числа κ_i . Малым κ_i соответствуют столбцы матрицы V , содержащие коэффициенты неразрешимых линейных комбинаций параметров. Исследование этих коэффициентов выявляет избыточный комплекс, а псевдообращение матриц с использованием SVD снижает ранг модели и преодолевает численную неустойчивость расчетов. К сожалению, методу присущ неустраняемый недостаток: отбрасывание избыточной формы L_r происходит в процессе итераций, когда значения искомым параметров еще далеки от

точки минимума θ^* . При этом совершенно не очевидно, что при исследовании матрицы Якоби в точке θ^* комплекс L_r будет признан избыточным.

Оптимальным, на наш взгляд, является такое решение: добиться для испытываемой модели сходимости итераций к минимуму θ^* , а затем, произведя сингулярное разложение матрицы Якоби, исследовав множественные, частные и общие коэффициенты корреляции параметров [33], выявить и отбросить избыточные формы. Конечно, предлагаемая процедура предъявляет высокие требования к численной устойчивости расчетного алгоритма и обеспечению его глобальной сходимости. Наш алгоритм CLINP 2.1 [13], основанный на модифицированном методе Ньютона и оснащенный набором средств глобализации [34,35], обладает необходимыми свойствами (заметим, что в подавляющем большинстве программ для расчета параметров равновесий реализованы различные варианты метода Гаусса-Ньютона, не способного обеспечить глобальную сходимость алгоритмов).

Найденные в результате минимизации критерия U точечные оценки параметров необходимо дополнить информацией об их погрешностях. Для этого определяем совместные доверительные интервалы Бонферони [36], причем в случае М-оценивания необходимую для расчетов ковариационную матрицу корректируем согласно указаниям Хьюбера [21].

4. Анализ адекватности модели. Когда найдены оценки θ , соответствующие минимуму выбранного критерия, необходимо проверить адекватность модели.

Если взвешенные невязки ξ_{lk} – независимые случайные нормально распределенные величины с нулевым средним и единичной дисперсией, то величина $\chi^2_{\text{эксп}} = s_0^2 \cdot f$, где остаточная дисперсия

$$s_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{l=1}^L \sum_{k=1}^N \xi_{lk}^2, \quad f = N \cdot L - z, \quad (13)$$

распределена как χ^2 с f степенями свободы и математическим ожиданием 1 [20]. Модель признают адекватной, если для заданного уровня значимости α (как правило, 0.05) справедливо неравенство

$$\chi^2_{\text{эксп}} = s_0^2 \cdot f < \chi^2(f, \alpha). \quad (14)$$

где $\chi^2(f, \alpha)$ – 100 α -процентная точка распределения χ^2 для f степеней свободы. С некоторой натяжкой можно принять и такую модель, для которой при $\alpha = 0.05$ неравенство (14) не выполняется, но становится справедливым при снижении α до 0.005. Если и при таком уровне значимости неравенство (14) не соблюдается, с полной уверенностью можно сделать вывод о неадекватности найденной модели.

При использовании М-оценок критерий (14) модифицируем, корректируя число степеней свободы [37]:

$$f = (N \cdot L - z) \cdot \{1 + 0.5 \gamma_2 \cdot (N \cdot L - z) / N \cdot L\}^{-1}. \quad (15)$$

По величинам взвешенных невязок ξ_{lk} можно вычислить выборочные оценки асимметрии $\bar{A} = \bar{\mu}_3 / (\bar{\mu}_2)^{3/2}$, эксцесса γ_2 , среднего значения $\bar{\Delta}$ и среднего значения модулей остатков $\bar{\Delta}$. При нормальном распределении ξ_{lk} с нулевым средним и единичной дисперсией математические ожидания указанных величин составляют: $M(\bar{A}) = M(\gamma_2) = M(\bar{\Delta}) = 0$, $M(\bar{\Delta}) = \sqrt{2/\pi} = 0.80$ [38]. Если для заданного уровня значимости α выборочные значения \bar{A} , γ_2 , $\bar{\Delta}$ и $\bar{\Delta}$ не превышают соответствующих 100 α -процентных точек [38], можно сделать вывод об адекватности модели.

Дополнительную информацию предоставляют локальные критерии адекватности ξ_{lk} . Визуальное исследование зависимости ξ_{lk} от рассчитанных величин измеренного свойства часто позволяет а) выявить резко выпадающие измерения (промахи); б) вскрыть неполноту модели и в) обнаружить ошибки в модели погрешностей экспериментальных данных и назначении весов [2]. Для неполной модели ξ_{lk} меняются систематически с изменением начального состава системы. Выброс в данных проявляет себя, как правило, в невязке ξ_{out} , многократно превосходящей ξ_{lk} в соседних точках плана эксперимента и, зачастую, отличающейся от них знаком. К сожалению, анализ остатков – не панацея: в

регрессионном анализе хорошо известны примеры данных с выбросами, обнаружить которые при анализе остатков не удастся. В итоге строят абсолютно неправильную модель, описывающую, тем не менее, результаты измерений [21].

Для оценки адекватности модели можно привлечь также метод перекрестной оценки достоверности (кросс-валидацию, cross-validation) [39–41]. В простейшем варианте кросс-оценивания множество N экспериментальных точек разбивают на два подмножества. Одно содержит $(N-1)$ точек и является основой для расчета параметров θ , другое, содержащее одну точку с номером g , используется для оценки достоверности модели. Отбрасывая из массива N экспериментальных точек одну (с номером g), находят значения неизвестных параметров и взвешенные невязки кросс-оценивания

$$d_{lg} = w_{lg}^{1/2} \cdot (\hat{A}_{lg} - A_{lg}), \quad (16)$$

где величины \hat{A}_{lg} рассчитывают для условий эксперимента в g -й экспериментальной точке при значениях параметров θ , найденных по измерениям в остальных точках. Повторив эту процедуру для всех N возможных разбиений множества экспериментальных точек, находят остаточную дисперсию кросс-оценивания

$$\tilde{s}_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{l=1}^A \sum_{g=1}^N d_{lg}^2. \quad (17)$$

Величина \tilde{s}_0^2 измеряет предсказательную способность модели, тогда как обычная остаточная дисперсия s_0^2 оценивает ее подгоночную способность. Дисперсия кросс-валидации \tilde{s}_0^2 всегда превосходит s_0^2 , но если различие между ними невелико, то модель почти наверняка не является избыточной. А при величине $\tilde{s}_0^2 \approx 1$ модель, с большой вероятностью, является правильной. Кросс-валидация помогает выявить ситуацию, в которой значение подгоночного параметра θ_i (“риск-параметра”) определяется по результатам измерений всего в одной или нескольких экспериментальных точках. В такой “точке разбалансировки” (“leverage point”) [21] невязки d_{lg} должны значительно превышать невязки в остальных точках. Отбрасывание этой точки из массива данных влечет за собой изменение параметра θ_i , намного превышающее оценку погрешности θ_i , которая была найдена при обработке полного массива данных.

Общая схема построения модели равновесной системы

Примем, что:

1. На основе имеющейся предварительной информации об исследуемой системе осуществлено планирование эксперимента (выбор экспериментального метода, определение диапазона исследуемых концентраций и т.п.), выполнены измерения и определена модель их погрешностей.

2. Проведена структурная идентификация модели.

Далее исследователю следует:

3. Сформировать первоначальную гипотезу о числе сортов и стехиометрическом составе химических форм в системе (фиксировать подлежащие определению дискретные переменные модели).

4. Задавая значение процента грубых выбросов $\delta = 0 \%$, рассчитать значения непрерывных параметров – констант равновесия и факторов интенсивности — и получить сопутствующую информацию (ковариационную матрицу параметров, коэффициенты их корреляции, результаты сингулярного разложения матрицы Якоби, равновесные концентрации реагентов, матрицу взвешенных невязок, выборочные асимметрию и эксцесс распределения невязок, среднее значение модулей невязок, среднюю невязку).

5. Если выборочный эксцесс γ_2 , незначительно превышает теоретическое значение для распределения Гаусса ($\gamma_2 \leq 0.8$), перейти к шагу 6. В противном случае повторить расчеты, меняя δ от 0 до 100 %. Установить, начиная с каких δ , перестают меняться значения γ_2 и рассчитываемых параметров. Принять эти значения в качестве робастных оценок параметров для испытываемой гипотезы о реакциях в системе.

6. По глобальному критерию χ^2 оценить адекватность модели: признать модель адекватной по глобальному критерию, если $\chi^2_{\text{эксп}}$ не превышает для заданного числа степеней свободы f 5 %-ную точку распределения $\chi^2(f; 0.05)$. Если $\chi^2_{\text{эксп}} > \chi^2(f; 0.05)$, но не превышает $\chi^2(f; 0.005)$, можно сделать вывод об излишне оптимистичной оценке погрешностей измерений, пересмотреть модель погрешностей, увеличив оценку средних квадратических отклонений измеряемых величин, и повторить расчет параметров (перейти к шагу 5, если $\gamma_2 > 0.8$, или к шагу 4) в противном случае).

7. Выполнение неравенства $\chi^2_{\text{эксп}} > \chi^2(f; 0.005)$ сигнализирует либо о наличии грубых систематических ошибок в экспериментальных данных, либо о неполноте модели (неучете в ней некоторых значимых химических форм). Для выявления области плана эксперимента с несоответствием модели экспериментальным данным исследовать локальные критерии адекватности – невязки $\xi_{lk} = \omega_{lk}^{1/2} \cdot \Delta_{lk}$ – и найти область с одинаковыми во всех экспериментальных точках преобладающими компонентами и $|\xi_{lk}| \gg 1$. Если наличие систематических ошибок в данных исключается, дополнить модель новой химической формой, состав которой определить методом Бугаевского, и перейти к шагу 4).

8. Для адекватной модели изучить множественные, общие и парные коэффициенты корреляции параметров и результаты сингулярного разложения матрицы Якоби. В случае высокой коррелированности параметров (коэффициенты корреляции > 0.9) изменить структуру модели, пересмотрев набор рассчитываемых параметров (например, перейти от вычисления общих констант устойчивости комплексов к расчету ступенчатых констант, исключить один или несколько избыточных параметров из рассмотрения и т.п.) и повторить расчет.

9. Провести перекрестную оценку достоверности модели (кросс-валидацию). Если дисперсия кросс-валидации существенно превосходит остаточную дисперсию аппроксимации, это означает, что хотя бы один из параметров модели (риск-параметр) определяется всего по нескольким экспериментальным точкам (в худшем случае – по одной точке) и, возможно, оценен недостоверно. Выявить точки разбалансировки, в которых невязки кросс-валидации d_{lg} существенно выше, чем в остальных точках плана эксперимента. Если достоверное знание значения риск-параметра существенно для дальнейшей работы, дополнить массив анализируемых данных, проведя измерения в окрестности точек разбалансировки, и повторно провести параметрическую идентификацию модели (перейти к шагу 4).

10. Провести верификацию построенной адекватной модели (дискриминацию множественных адекватных моделей). Этот не поддающийся формализации этап связан с использованием априорной химической информации, планированием и осуществлением измерений альтернативными экспериментальными методами и т.п.

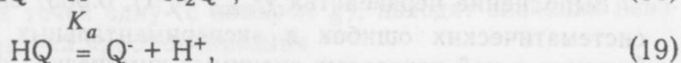
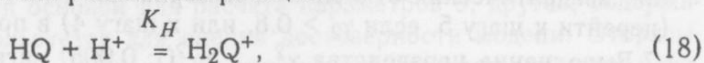
Предлагаемая стратегия анализа данных о комплексообразовании основана как на теоретических положениях, так и на эвристических соображениях и не гарантирует, конечно, полной достоверности модели для всех мыслимых наборов первичных данных КФХА. В то же время, использование робастных оценок параметров, выявление и устранение избыточности модели, методология пополнения новыми комплексами неполных моделей, многообразие приемов оценки адекватности и диагностики моделей значительно облегчают работу исследователя, оберегая его от возможных ошибок в интерпретации результатов измерений и необоснованно оптимистичных выводов о достоинствах построенной им модели.

Примеры моделирования

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих различные аспекты нашей стратегии применительно к обработке данных, полученных распространенными экспериментальными методами.

Протолитические свойства м-аминобензойной кислоты: робастная параметрическая идентификация модели по данным спектрофотометрии. М-аминобензойная кислота (НQ) – пример двухосновной кислоты с близкими ступенчатыми константами диссоциации. Равновесия в водных растворах НQ изучили спектрофо-

тометрически, измеряя светопоглощение растворов при $1.77 \leq \text{pH} \leq 6.16$ и шести длинах волн в ультрафиолетовом диапазоне поглощаемого света. Приведенные в работе [42] данные о светопоглощении растворов HQ с концентрацией $t(\text{HQ}) = 1.312 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 25°C являются тестовыми для проверки различных приемов обработки результатов спектрофотометрического эксперимента. В зависимости от использованных приемов, получали сильно отличающиеся оценки констант равновесия реакций



$2.8 \leq \lg K_H \leq 3.3$; $4.45 \leq \text{p}K_a \leq 4.8$ [42]. Сложность обработки результатов измерений связана как с близостью $\lg K_H$ и $\text{p}K_a$, так и с отличием в 4–40 раз максимальных величин светопоглощения для изученных длин волн.

Мы применили программу CLINP 2.1, рассматривая в качестве искомым параметров $\lg K_H$, $\text{p}K_a$ и молярные коэффициенты поглощения форм H_2Q^+ , HQ и Q^- при всех изученных длинах волн. Применяли модель погрешностей, в которой среднее квадратическое отклонение светопоглощений $\sigma(A) = 10^{-2}$, а статистические веса всех измерений $w_{lk} = 10^4$.

Таблица 1. Результаты параметрической идентификации модели равновесий в растворе м-аминобензойной кислоты

$\delta, \%$	Параметр								
	$\lg K_H$	$\text{p}K_a$	$\bar{\Delta}$	$\tilde{\Delta}$	\bar{A}	γ_2	f^*	$\chi^2_{\text{эксп}}$	$\chi^2(f; 0.05)$
0	2.893	4.376	$-1 \cdot 10^{-14}$	0.51	0.26	1.88	113	67.5	138.8
5	2.898	4.393	-0.03	0.49	0.51	3.94	43	27.9	59.3
10	2.905	4.399	-0.03	0.48	0.63	4.63	39	26.5	54.6
20	2.919	4.417	-0.03	0.48	0.39	6.54	30	23.3	43.8
30	2.924	4.419	-0.03	0.48	0.34	7.13	29	23.8	42.6
40	2.929	4.421	-0.02	0.47	0.30	7.33	28	23.6	41.3
50	2.931	4.423	-0.02	0.47	0.25	7.40	28	23.9	41.3
60	2.933	4.424	-0.02	0.47	0.21	7.45	28	24.1	41.3
70	2.934	4.425	-0.02	0.47	0.17	7.48	28	24.3	41.3
80	2.935	4.426	-0.01	0.47	0.14	7.49	27	23.5	40.1
90	2.936	4.426	-0.01	0.47	0.12	7.51	27	23.6	40.1
99	2.937	4.426	0.002	0.47	0.10	7.60	27	23.65	40.1

* f^* – здесь и в табл. 2, 3 при $\delta > 0$ число степеней свободы исправлено по формуле (15).

На первом этапе обработки, задав процент грубых выбросов $\delta = 0$, нашли МНК-оценки (табл. 1). Судя по величинам $\chi^2_{\text{эксп}}$, $\bar{\Delta}$, $\tilde{\Delta}$, модель адекватна эксперименту. Вместе с тем, выборочный эксцесс распределения взвешенных невязок $\gamma_2 \gg 0$. т.е. распределение остатков имеет более тяжелые хвосты, чем нормальное распределение.

Варьируя величину процента грубых выбросов δ , повторили процедуру параметрической идентификации (табл. 1, рис. 1). Легко видеть, что, начиная с $\delta = 20 \%$, оценки параметров и γ_2 стабилизируются; можно принять $\lg K_H = 2.93 \pm 0.01$; $\text{p}K_a = 4.425 \pm 0.005$. Важно отметить, что в указанные интервалы **не попадают** МНК-оценки параметров. Локальные критерии адекватности (рис. 2) показывают наличие в плане эксперимента нескольких областей со взвешенными невязками $|\xi_{kl}| = |w_{kl}^{1/2} \Delta_{kl}|$, превосходящими уровень погрешностей экспериментальных данных. Таким образом, массив обработанных данных действительно содержит промахи; применение робастных оценщиков в данном случае обязательно.

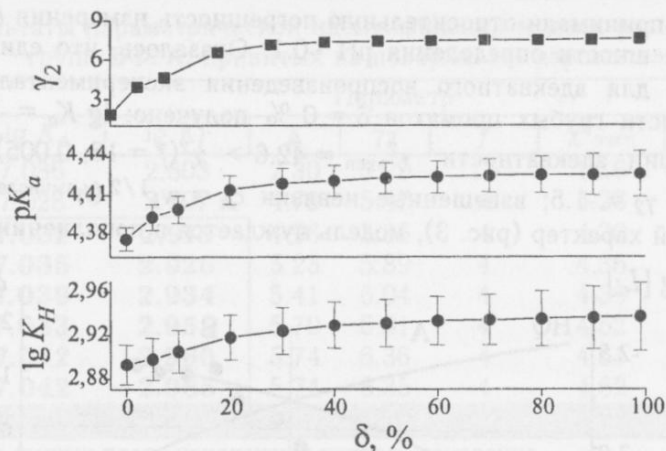


Рис. 1. Зависимость $\lg K_H$, pK_a и выборочного эксцесса γ_2 от значения параметра δ . Здесь и далее вертикальными отрезками отмечены 90 %-ные доверительные интервалы Бонферони для рассчитанных параметров

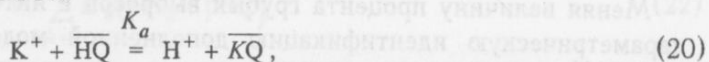


Рис. 2. Локальные критерии адекватности для модели равновесий в растворах м-аминобензойной кислоты. Расчет по программе CLINP 2.1 для $\delta = 20\%$

Анализ данных о протолитических свойствах N-бензоил-N-фенилгидроксиламина, ковалентно закрепленного на поверхности кремнезема. Определение параметров равновесий с участием функциональных групп, закрепленных на поверхности кремнезема, вызывает особые затруднения, если концентрация привитых реагентов мала, а поверхность модифицированного кремнезема химически неоднородна. В этом случае даже небольшие погрешности в первичных экспериментальных данных способны повлечь за собой построение неправильных моделей.

К указанным объектам принадлежит аэросил А-175, химически модифицированный N-бензоил-N-фенилгидроксиламином (БФГА, НQ) [43]. Концентрация привитого БФГА составляла 0.21 ммоль/г. Протолитические свойства сорбента исследованы методом рН-метрического титрования водных суспензий сорбентов раствором КОН при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в присутствии в растворе избытка фонового электролита КСl. Рассмотрим обработку кривой титрования материала Аэросил-БФГА при ионной силе раствора $I = 0.75$ моль/л.

Построение моделей начали с простейшей гипотезы о реакциях привитых групп: учитывали лишь диссоциацию групп БФГА



где K^+ – катион фонового электролита КСl, линией над формулой отмечены закрепленные реагенты, K_a – смешанная константа диссоциации привитых групп. В качестве свойства, аппроксимируемого моделью, выбрали $h = 10^{-pH}$; при назначении ста-

тистических весов принимали относительную погрешность измерения $h s_r(h) = 30 \%$, что соответствует погрешности определения рН ~ 0.1 . Оказалось, что единственной реакции (20) недостаточно для адекватного воспроизведения экспериментальных данных: при оценке интенсивности грубых промахов $\delta = 0 \%$ получено: $\lg K_a = -7.105$ ($s_{\lg K} = 0.06$); глобальные критерии адекватности: $\chi^2_{\text{эксп}} = 42.6 > \chi^2(f = 16; 0.005) = 34.0$, $\bar{\Delta} = 0.76$, $\tilde{\Delta} = 1.33$, $\bar{A} = 0$, $\gamma_2 = -1.5$; взвешенные невязки $\xi_k = w_k^{1/2} \cdot (h_{\text{вычислено}} - h_{\text{эксп}})$ велики и имеют неслучайный характер (рис. 3), модель нуждается в пополнении.

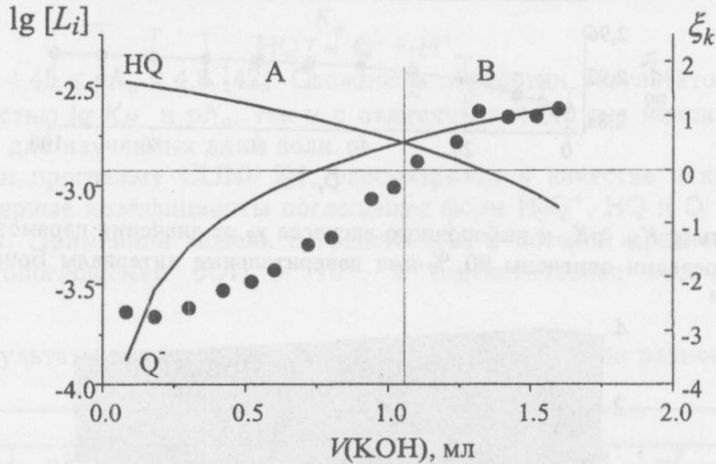
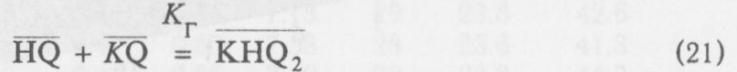


Рис. 3. Результаты испытания пробной модели равновесий с участием привитых групп БФГА. Здесь и на рис. 4 точки – взвешенные невязки ξ_k , линии – логарифмы равновесных молярных концентраций реагентов. Вертикальная линия разделяет области плана эксперимента А и В с различным соотношением $[HQ]/[KQ]$

Состав вводимой в модель химической формы – продукта реакции гомосопряжения



нашли методом Бугаевского. Новая модель, учитывающая реакции (20) и (21), значительно лучше описывала экспериментальные данные (рис. 4).

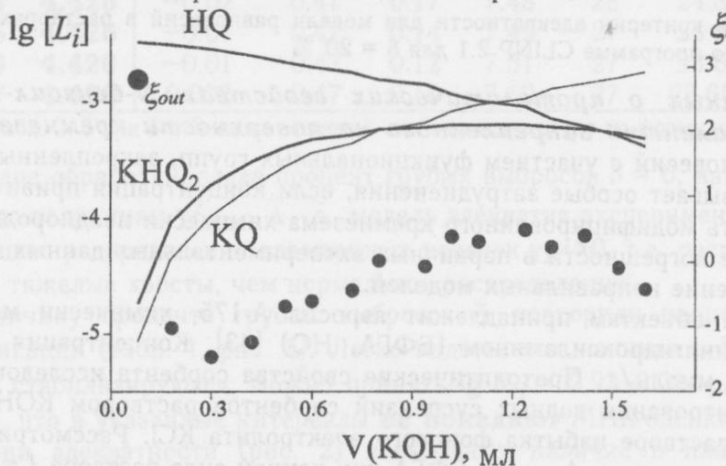


Рис. 4. Характеристики пробной модели равновесий после ее пополнения (расчет для $\delta = 0 \%$)

Меняя величину процента грубых выбросов в интервале $0 \leq \delta \leq 99 \%$, мы выполнили параметрическую идентификацию дополненной модели (табл. 2, рис. 5). Начиная с $\delta = 20 \%$, значения γ_2 и оценки искомым параметров стабилизируются и, следовательно, можно принять $\lg K_a = -7.03 \pm 0.01$; $\lg K_{\Gamma} = 2.94 \pm 0.025$. Легко видеть, что МНК-оценка параметра $\lg K_{\Gamma}$ не входит в найденный доверительный интервал.

Таблица 2. Результаты параметрической идентификации модели равновесий с участием групп БФГА, привитых на поверхность аэросила

δ , %	Параметр						
	$-\lg K_a$	$\lg K_f$	\bar{A}	γ_2	f	$\chi^2_{\text{эксп}}$	$\chi^2(f; 0.05)$
0	7.036	2.803	2.30	3.29	15	14.6	25.0
10	7.028	2.907	4.73	5.47	4	4.28	9.49
20	7.032	2.915	4.96	5.66	4	4.30	9.49
30	7.035	2.926	5.23	5.89	4	4.36	9.49
50	7.039	2.934	5.41	6.04	4	4.39	9.49
70	7.043	2.955	5.70	6.31	4	4.52	9.49
90	7.042	2.966	5.74	6.36	4	4.61	9.49
99	7.042	2.965	5.74	6.35	4	4.62	9.49
0*	7.025±0.02	2.95±0.03	0.12	-1.17	14	4.22	23.7

* Обработка массива данных после исключения первого измерения.

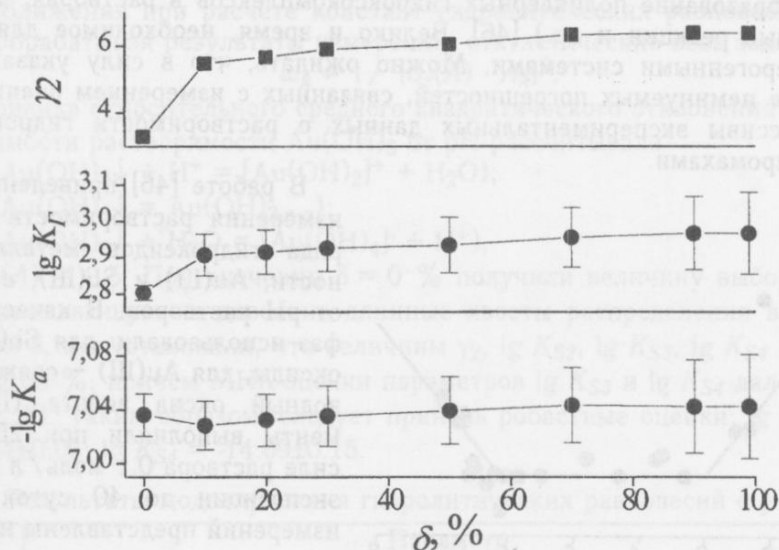


Рис. 5. Зависимость $\lg K_a$, $\lg K_f$ и выборочного эксцесса γ_2 от значения параметра δ при параметрической идентификации модели равновесий с участием групп БФГА, привитых на поверхность аэросила

Локальные критерии адекватности (рис. 4) указывают, что данные содержат единственный промах – измерение в первой точке кривой титрования. Отбросив ее, нашли МНК-оценки, совпадающие с робастными (найденными по полному набору данных) (табл. 2).

Кросс-оценивание достоверности подтвердило вывод о том, что измерения в первой точке кривой титрования содержат грубый промах: при дисперсии кросс-оценивания $\hat{\sigma}_0^2 = 1.47$, указывающей на устойчивость оценок параметров, наибольшая невязка кросс-валидации получена именно в первой точке кривой титрования: $d_1 = 3.68$ (все остальные невязки d_k по абсолютной величине не превышают 1.2).

С помощью программы CLINP 1.0 [44,45] мы нашли также МНК-оценки, соответствующие минимуму критерия

$$U = \sum_{k=1}^N \omega_k (p\hat{H}_k - pH_k)^2. \quad (22)$$

При назначении статистических весов ω_k принимали стандартное отклонение $s(pH) = 0.10$. Расчет констант равновесия минимизацией критерия (22) соответствует гипотезе о логарифмически нормальном распределении погрешностей величин $h = 10^{-pH}$.

МНК-оценки ($\lg K_a = -6.96 \pm 0.03$; $\lg K_r = 2.75 \pm 0.10$), полученные по набору данных с грубым промахом, далеки от М-оценок. Исключение промаха из обрабатываемого массива привело к значениям $\lg K_a = -7.045 \pm 0.03$; $\lg K_r = 2.99 \pm 0.08$. Эти величины совпадают с М-оценками, найденными при обработке полного набора данных. Они согласуются и с МНК-оценками, полученными минимизацией критерия

$$U = \sum_{k=1}^N \omega_k (h_{\text{вычислено}} - h_{\text{эксп}})^2 \quad (23)$$

по данным с исключенным выбросом (табл. 2). Таким образом, М-оценки Хьюбера устойчивы как к наличию промахов в обрабатываемых данных, так и к варьированию свойств равновесной системы, аппроксимируемых моделью.

Моделирование гидролитических равновесий Au(III) и Sb(III) по данным о растворимости гидроксидов. Измерение растворимости гидроксидов металлов в зависимости от pH раствора – один из излюбленных методов исследования мономерного гидролиза ионов металлов. В гетерогенных гидролитических системах мономерному гидролизу сопутствуют разнообразные и сложные процессы (гидролитическая полимеризация в твердой фазе, образование полиядерных гидроксокомплексов в растворах, окислительно-восстановительные реакции и др.) [46]. Велико и время, необходимое для достижения равновесия гетерогенными системами. Можно ожидать, что в силу указанных обстоятельств, а также неминуемых погрешностей, связанных с измерением очень низкой растворимости, массивы экспериментальных данных о растворимости гидроксидов могут быть засорены промахами.

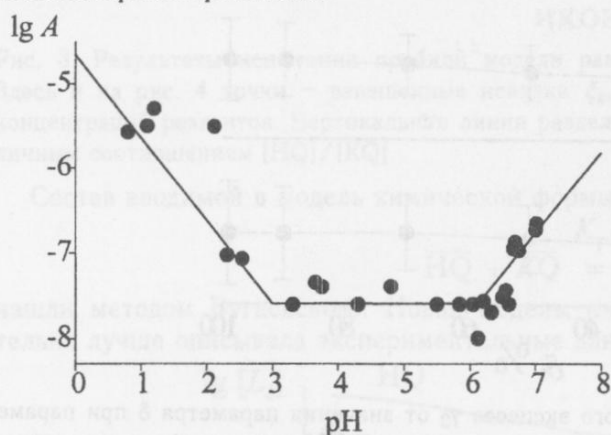


Рис. 6. Зависимость растворимости $\text{Au}(\text{OH})_3$ от pH

В работе [46] приведены результаты измерения растворимости (A , моль/л) ряда гидроксидов металлов, в частности, $\text{Au}(\text{III})$ и $\text{Sb}(\text{III})$, в зависимости от pH растворов. В качестве исходных фаз использовали: для $\text{Sb}(\text{III})$ – водные оксиды, для $\text{Au}(\text{III})$ – свежесажженный водный оксид золота (III). Эксперименты выполняли при 25°C , ионной силе раствора 0.1 моль/л (NaClO_4) при экспозиции до 40 суток. Результаты измерений представлены на рис. 6, 7.

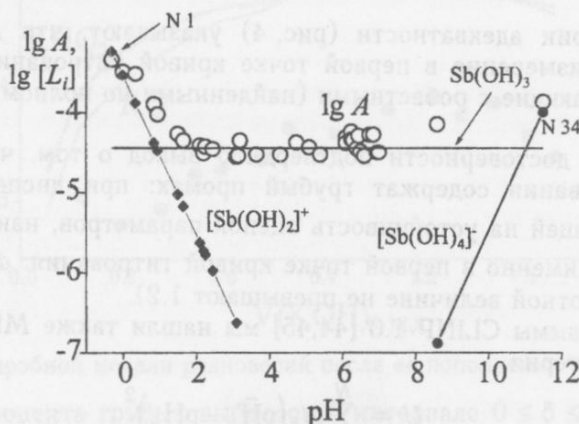
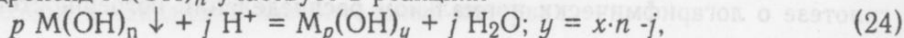


Рис. 7. Зависимость логарифмов равновесных концентраций гидроксокомплексов $\text{Sb}(\text{III})$ и растворимости $\text{Sb}(\text{OH})_3$ от pH

Примем, что гидроксид $\text{M}(\text{OH})_n$ участвует в реакциях



заряды комплексов опущены. Растворимость равна

$$A = \sum_{p,y} p \cdot [M_p(OH)_y] = \sum_{p,y} p \cdot K_{Syp} \cdot a_H^j, \quad (25)$$

где K_{Syp} – смешанная константа равновесия реакции (24), $a_H = 10^{-pH}$ – оценка активности ионов водорода в растворе. Если общие концентрации ионов металла в растворе малы, вклад в растворимость полиядерных комплексов пренебрежимо мал, и можно положить $p = 1$. Тогда формула (25) упрощается:

$$A = \sum_y [M(OH)_y] = \sum_y K_{Sy} \cdot a_H^j. \quad (26)$$

Линейные участки на зависимости $\lg A$ от pH (рис. 6, 7) соответствуют условиям, когда в сумме (26) одно слагаемое намного превышает остальные. Для этих участков по зависимости

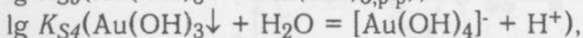
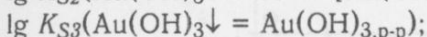
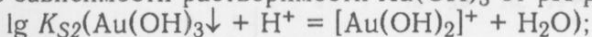
$$\lg A = \lg K_{Sy} - j \cdot pH \quad (27)$$

определяют коэффициент j (он характеризует стехиометрический состав гидроксокомплекса) и значение $\lg K_{Sy}$. Найденные таким способом $\lg K_{Sy}$ мы использовали как начальные приближения при расчете констант гидролитических равновесий по программе CLINP 2.1. Обработывая результаты измерений, статистические веса задавали как

$$w_k = 1 / \{\sigma_r(A) \cdot A_k\}^2, \quad (28)$$

где $\sigma_r(A)$ – оценка относительного среднего квадратического отклонения A .

По зависимости растворимости $Au(OH)_3$ от pH рассчитывали

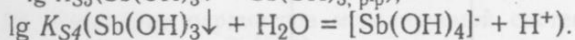
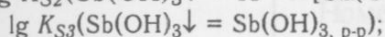
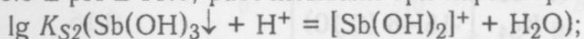


принимая $\sigma_r(A) = 0.5$. При значении $\delta = 0\%$ получили величину выборочного эксцесса $\gamma_2 = 0.87$, указывающую на довольно длинные хвосты распределения взвешенных невязок. Варьируя δ , мы установили, что величины γ_2 , $\lg K_{S2}$, $\lg K_{S3}$, $\lg K_{S4}$ стабилизируются лишь при $\delta \geq 80\%$, причем МНК-оценки параметров $\lg K_{S3}$ и $\lg K_{S4}$ далеки от М-оценок. (табл. 3, рис. 8). Таким образом, следует принять робастные оценки: $\lg K_{S2} = -4.77 \pm 0.08$; $\lg K_{S3} = -7.64 \pm 0.03$; $\lg K_{S4} = -14.69 \pm 0.15$.

Таблица 3. Результаты моделирования гидролитических равновесий с участием $Au(OH)_3$

δ , %	Параметр								
	$-\lg K_{S2}$	$-\lg K_{S3}$	$-\lg K_{S4}$	\bar{A}	γ_2	f	$\chi^2_{\text{экс}}$	$\chi^2(f; 0.05)$	
0	4.66	7.85	14.33	0.97	0.87	22	27.5	33.9	
10	4.67	7.79	14.34	1.12	1.38	13	17.3	22.4	
20	4.69	7.75	14.40	1.23	1.75	12	16.0	21.0	
30	4.71	7.71	14.51	1.30	2.10	11	15.0	19.7	
40	4.73	7.69	14.58	1.36	2.33	10	14.0	18.3	
50	4.74	7.68	14.62	1.41	2.47	10	14.2	18.3	
60	4.75	7.68	14.64	1.45	2.55	10	14.4	18.3	
70	4.75	7.68	14.62	1.53	2.68	10	14.9	18.3	
80	4.77	7.64	14.69	1.63	2.89	9	13.9	16.9	
90	4.77	7.63	14.70	1.64	2.92	9	13.9	16.9	
99	4.775	7.63	14.69	1.68	2.96	9	13.9	16.9	

Используя данные тридцати четырех измерений растворимости $Sb(OH)_3$ ($Sb_2O_3 \cdot nH_2O$) при $-0.3 \leq pH \leq 11.5$, рассчитывали три параметра:



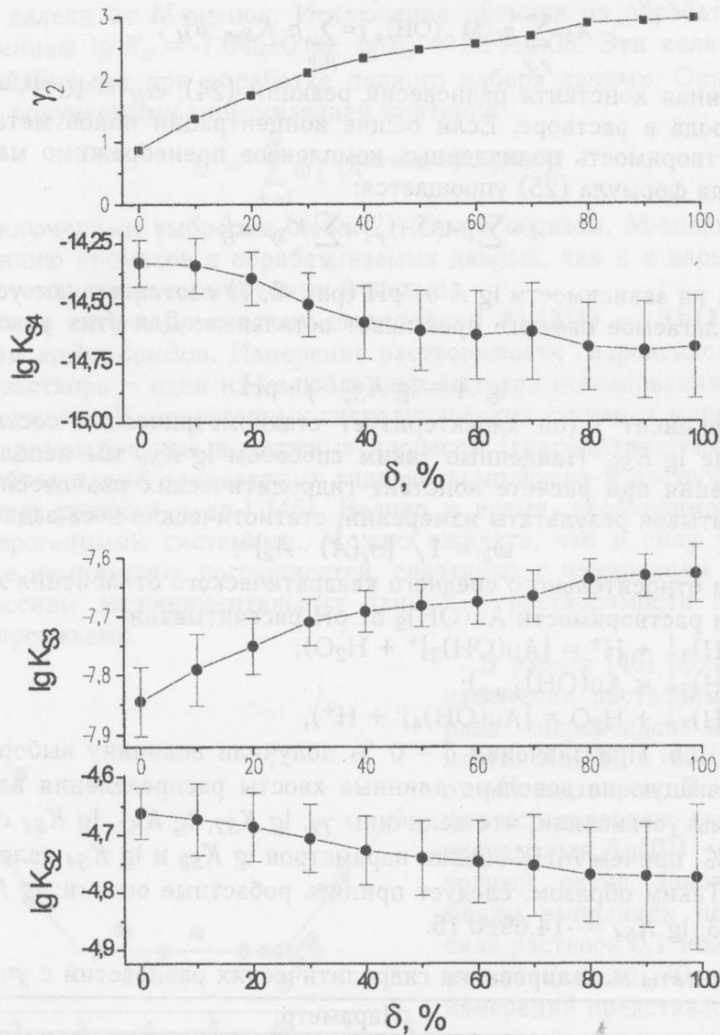


Рис. 8. Зависимость логарифмов констант равновесия реакций с участием $Au(OH)_3$ и выборочного эксцесса распределения невязок (γ_2) от значения δ

Назначая статистические веса, принимали $\sigma_r(A) = 0.25$. Результаты расчетов для $\delta = 0 \%$ (табл. 4) указывают на применимость МНК-оценок и позволяют считать модель

Таблица 4. Результаты моделирования гидролитических равновесий с участием $Sb(OH)_3$ для априорной интенсивности грубых промахов $\delta = 0 \%$. В скобках приведены средние квадратические отклонения параметров

Характеристики адекватности модели		Характеристики рассчитанных параметров		
характеристика	значение	параметр	значение	множественный коэффициент корреляции R_i
s_0^2	1.02	$lg K_{S2}$	-3.53 (0.03)	0.11
\bar{A}	0.008	$lg K_{S3}$	-4.44 (0.01)	0.12
$\bar{\Delta}$	0.23	$lg K_{S4}$	-15.48 (0.10)	0.15
$\tilde{\Delta}$	0.80			
γ_2	-1.13			
$\chi^2_{эксп}$	31.7			
$\chi^2(f = 31; 0.05)$	45.0			

адекватной эксперименту. Модель нельзя признать избыточной, поскольку невелики и множественные коэффициенты корреляции R_i параметров, и отношение минимального сингулярного числа матрицы Якоби к максимальному $\kappa_{\min} / \kappa_{\max} = 1 / 333$.

Однако перекрестная оценка достоверности вскрыла ненадежность построенной модели. Отбрасывая из массива 34 экспериментальных точек по одному измерению, находили значения неизвестных параметров и взвешенные невязки кросс-оценивания d_k , а по ним рассчитали дисперсию кросс-оценивания $\tilde{s}_0^2 = 2.19 \cdot 10^4$. Взвешенная невязка $d_{34} = 800$ на порядки превосходит взвешенную невязку $\xi_{34} = 0.5$ (рис. 9). Если тридцать четвертую точку отбросить из массива данных, то значение $\lg K_{S4}$ меняется на две с половиной единицы, тогда как удаление других измерений на оценке $\lg K_{S4}$ не сказывается (рис. 10). Таким образом, измерение 34 является точкой разбалансировки для риска параметра $\lg K_{S4}$.



Рис. 9. Невязки кросс-оценивания d_k и локальные критерии адекватности ξ_k для модели гидролитических равновесий $Sb(III)$

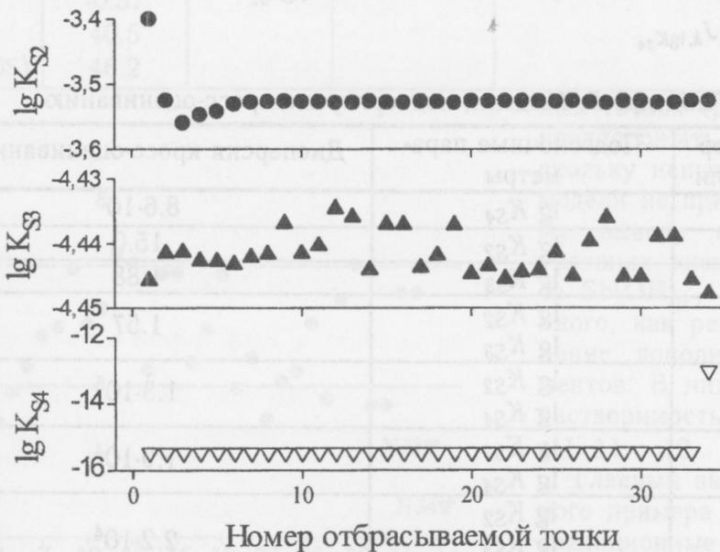


Рис. 10. Изменение параметров моделируемой системы при усечении массива обрабатываемых данных о растворимости $Sb(OH)_3$ на одну точку

Выявить точку разбалансировки в плане эксперимента можно и другим способом. Достаточно рассмотреть матрицу Якоби

$$J_{N \times p} = \left\| \left\| \frac{\partial \xi_k}{\partial \theta_i} \right\| \right\| \quad (29)$$

При правильном назначении статистических весов в экспериментальных точках, важных для определения параметра θ_i , абсолютные величины производных $J_{ki} = \partial \xi_k / \partial \theta_i$ — величины порядка единицы. Если, напротив, измерение A_k практически не влияет на оценку параметра θ_i , производная J_{ki} близка к нулю. Для риск-параметра θ_r производные J_{kr} малы во всех точках, за исключением одной, а точкой разбалансировки следует признать то единственное измерение, для которого значение $|J_{kr}|$ велико.

Результаты расчета матрицы J для данных о растворимости $Sb(OH)_3$ приведены на рис. 11. Поскольку производная $J_{34, \lg K_{S4}}$ на порядки превосходит остальные производные по параметру $\lg K_{S4}$, это — риск-параметр, а тридцать четвертое измерение — точка разбалансировки.

Появление точки разбалансировки легко объяснить, обратившись к равновесным концентрациям комплексов (рис. 7): комплекс $[Sb(OH)_4]^-$ представлен в системе в единственной экспериментальной точке No 34 (pH = 11.5).

Кросс-оценивание оказывается полезным и при выборе числа комплексов, которые следует учесть в модели. Мы провели перекрестную оценку достоверности для семи моделей, описывающих гидролитические равновесия $Sb(III)$ и содержащих от одного до трех подгоночных параметров (табл. 5). Наименьшее значение $\tilde{\sigma}_0^2$ достигнуто для модели с искомыми параметрами $\lg K_{S2}$ и $\lg K_{S3}$, а включение параметра $\lg K_{S4}$ в число искомых лишает модели устойчивости (рис. 12).

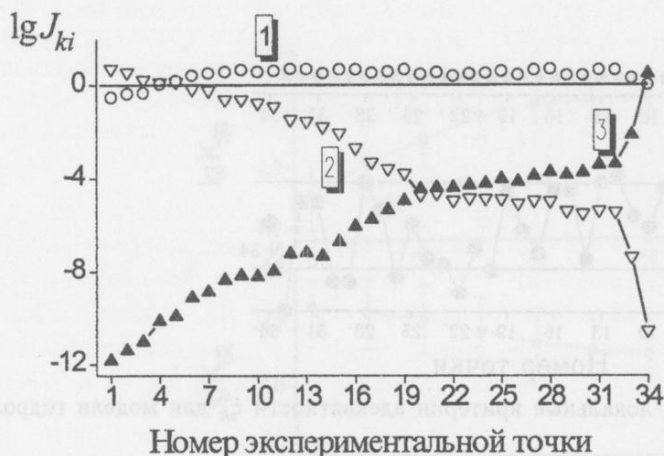


Рис. 11. Логарифмы элементов матрицы Якоби. 1 — $\lg J_{k, \lg K_{S2}}$, 2 — $\lg J_{k, \lg K_{S3}}$, 3 — $\lg J_{k, \lg K_{S4}}$

Таблица 5. Модели, подвергнутые кросс-оцениванию

Номер модели	Подгоночные параметры	Дисперсия кросс-оценивания $\tilde{\sigma}_0^2$
1	$\lg K_{S4}$	$8.6 \cdot 10^3$
2	$\lg K_{S2}$	15.0
3	$\lg K_{S3}$	1.88
4	$\lg K_{S2}$ $\lg K_{S3}$	1.57
5	$\lg K_{S2}$ $\lg K_{S4}$	$1.3 \cdot 10^5$
6	$\lg K_{S3}$ $\lg K_{S4}$	$1.9 \cdot 10^4$
7	$\lg K_{S2}$ $\lg K_{S3}$ $\lg K_{S4}$	$2.2 \cdot 10^4$



Рис. 12. Зависимость дисперсии кросс-оценки \tilde{s}_0^2 от числа подгоночных параметров модели

Таким образом, результаты кросс-валидации позволяют считать наилучшей модель с двумя подгоночными параметрами $\lg K_{S2}$ и $\lg K_{S3}$ (табл. 6). Глобальные критерии указывают на адекватность модели, но большие невязки ξ_k в двух последних эксперименталь-

Таблица 6. Результаты испытания модели гидролитических равновесий Sb(III) при двух искомым параметрах. Априорная интенсивность грубых промахов $\delta = 0 \%$, в скобках приведены средние квадратические отклонения параметров

Характеристики адекватности модели		Характеристики рассчитанных параметров		
характеристика	значение	параметр	значение	Коэффициент корреляции R_i
s_0^2	1.27	$\lg K_{S2}$	-3.53 (0.05)	0.11
\bar{A}	0.12	$\lg K_{S3}$	-4.44 (0.02)	0.11
$\bar{\Delta}$	0.30			
$\tilde{\Delta}$	0.89			
γ_2	-0.57			
$\chi^2_{\text{эксп}}$	40.5			
$\chi^2(f = 32; 0.05)$	46.2			

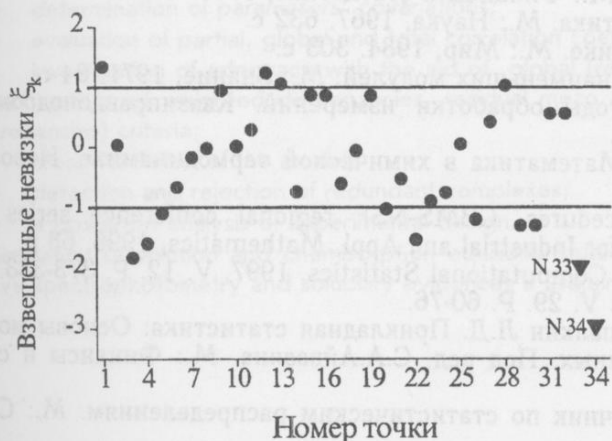


Рис. 13. Локальные критерии адекватности для модели с подгоночными параметрами $\lg K_{S2}$ и $\lg K_{S3}$

ных точках (рис. 13) заставляют предположить ее неполноту. Поскольку испытание более полной модели не привело к однозначному выводу об образовании в условиях эксперимента комплекса $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$, не остается ничего иного, как рекомендовать выполнение дополнительных экспериментов. В них следует измерить растворимость $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при pH 11 – 12.

Главный вывод из рассмотренного примера состоит в том, что традиционные способы проверки адекватности модели, включая анализ остатков, не позволили вскрыть недостатки модели с тремя подгоночными параметрами, тогда как кросс-валидация

успешно справилась с этой задачей.

Авторы благодарны проф. Г.М. Варшал за данные о растворимости гидроксидов золота и сурьмы, проф. В.Н. Зайцеву за предоставление кремнезёмов, химически модифицированных БФГА, с.н.с. А.И. Коробову, проф. А.А. Бугаевскому и доц. Л.П. Логиновой за помощь в работе и полезные дискуссии. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международной научно-образовательной программы (грант YSU 083061).

Литература

1. Аносов В.Я., Озерова Н.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. Москва: Наука, 1976. 504 с.
2. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнезёмов. Харьков: Око, 1997. 138 с.
3. Бугаевский А.А. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С.164-176.
4. Nagypal I., Gergely A. *Magyar Kemiai Folyoirat*. 1972. V.78. P.18-25.
5. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. М.: Изд-во МГУ, 1988. 192 с.
6. Быстров Л.В., Горский В.Г., Швецова-Шиловская Т.Н. V Всесоюз. шк.-семинар "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий". Тез. докл. Ч. I. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. С. 92-96.
7. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М. Мир, 1989. 413 с.
8. Meloun M., Havel J. *Computation of solution equilibria. 1. Spectrophotometry*. 1984. 184 p. 2. *Potentiometry*. 1985. 145 p. Brno: Univerzita J.E. Purkine-Prirrodovedecka Faculta.
9. Meloun M., Havel J., Hogfeldt E. *Computation of solution equilibria: a guide to methods in potentiometry, extraction and spectrophotometry*. Chichester: Ellis Horwood, 1988. 298 p.
10. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. *Anal. Chim. Acta*. 1991. V.249. P.353-365.
11. Бугаевский А.А., Мерный С.А., Холин Ю.В. *Вестник Харьк. ун-та. № 319. Электрoхимия. Ионные равновесия в растворах*. Харьков: Выща школа, 1988. С. 38-42.
12. Белеванцев В.И. V Всесоюз. шк.-семинар "Применение математических методов для описания и исследования физико-химических равновесий". Тез. докл. Ч. I. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. С. 3-7.
13. Мерный С.А., Коняев Д.С., Холин Ю.В. *Вісник Харк. ун-ту*. 1998. № 420. Хімія. № 2. С. 112-120.
14. CLINP 2.1: <http://klsp.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
15. Бугаевский А.А., Мухина Т.П. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С.20-35.
16. Gans P., Sabatini A., Vacca A. *Talanta*. 1996. V. 43. P. 1739-1753.
17. Meloun M., Javurek M., Havel J. *Talanta*. 1998. V. 33. P. 513-524.
18. Бугаевский А.А., Рудная Л.Е. *Журн. неорг. химии*. 1976. Т. 21. С. 2827-2831.
19. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. *Прикладная статистика: Исследование зависимостей*. Под ред. С.А.Айвазяна. М.: Финансы и статистика, 1985. 487 с.
20. Уилкс С. *Математическая статистика*. М.: Наука, 1967. 632 с.
21. Хьюбер П. *Робастность в статистике*. М.: Мир, 1984. 303 с.
22. Мудров В.И., Кушко В.Л. *Метод наименьших модулей*. М.: Знание, 1971. 64 с.
23. Мудров В.И., Кушко В.Л. *Методы обработки измерений. Квазиправдоподобные оценки*. М.: Радио и связь, 1983. 304 с.
24. Круглов В.О., Бугаевский А.А. Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980. С. 110-113.
25. Huber P. *Robust statistical procedures*. CBMS-NSF regional conference series in applied mathematics. Philadelphia: Soc. for Industrial and Appl. Mathematics, 1996. 68 p.
26. Edlund O., Ekblom H., Madsen K. *Computational Statistics*. 1997. V. 12. P. 373-383.
27. Ekblom H., Madsen K. *BIT*. 1989. V. 29. P. 60-76.
28. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. *Прикладная статистика: Основы моделирования и первичная обработка данных*. Под ред. С.А.Айвазяна. М.: Финансы и статистика, 1983. 471 с.
29. Хастингс Н., Пикок Дж. *Справочник по статистическим распределениям*. М.: Статистика, 1980. 95 с.
30. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. *Методы решения некорректных задач*. М.: Наука, 1986. 288с.

31. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. 232 с.
32. Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач метода наименьших квадратов. М.: Наука, 1980. 252 с.
33. Zekany L., Nagypal I. Computational methods for the determination of formation constants. Ed. by D.J. Leggett. New York: Plenum, 1985. P. 291-353.
34. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. М.: Мир, 1985. 509 с.
35. Дэннис Дж., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. М.: Мир, 1988. 440 с.
36. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ. М.: Мир, 1980. 456 с.
37. Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е. Прикладной линейный регрессионный анализ. М.: Финансы и статистика, 1987. 239 с.
38. Большев Х.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 413 с.
39. Stone M. Journ. of the Royal Statistical Soc. Part B. 1974. V. 36. P. 111-147.
40. Osten D.W. Journ. of Chemometrics. 1988. V. 2. P. 39-48.
41. Brunger A.T. Methods in enzymology. V. 207. New York: Academic Press, 1997. P. 366-396.
42. Garcia B., Domingo P., Leal J.M. Collection Czechoslovak Chem. Commun. 1987. V. 52. P. 1087-1096.
43. Zaitsev V.N., Kholin Yu.V., Gorlova E.Yu., Khristenko I.V. Anal. Chim. Acta. 1999. V. 379. P. 1-11.
44. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. Журн. неорг. химии. 1993. Т.38. С. 350-356.
45. Холин Ю.В., Коняев Д.С. Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. С. 918.
46. Варшал Г.М., Бугаевский А.А., Буачидзе Н.С. и др. Вестник Харьк. ун-та. № 359. Проблемы физической органической химии. Харьков: Основа, 1991. С. 94-97.

Поступила в редакцию 2 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). Yu.V.Kholin, D.S.Konyayev, S.A.Mernyi. Construction of complexation models: from measurements to final verdict.

The main stages involved into building a complexation model proceeding from "composition – property" dependences are discussed and the errors in final models are traced to these stages. The paper presents the tools which improve the common procedure of model building and assessment and allow to avoid the errors. The key tools are related with methods of robust non-linear regression, data analysis, theory of ill-posed problems and applied statistics. As a result of research an improved strategy for simulation of complexation equilibria is proposed.

According to the approach presented, robust (stable to contamination of data), quick and globally descending algorithms for computation of stability constants and intensity factors of complex compounds should be accompanied with

- determination of parameters' covariations;
- evaluation of partial, global and total correlation coefficients of parameters;
- investigation of adequacy with the aid of global (residual variance, robust chi-square, skewness and kurtosis of weighted discrepancies, residual mean and mean residual) and local (weighted discrepancies) criteria;
- cross-validation of the model;
- detection and rejection of redundant complexes;
- *a posteriori* analysis of experimental design.

Simulation of solution and chemisorption equilibria studied by methods of pH-metric titration, multi-wave spectrophotometry and solubility evidences a usefulness and an efficiency of the strategy.

УДК 541.18.05

МОДЕЛІ ВЗАЄМОДІЇ КАТІОНІВ МІДІ(II) ТА КАДМІЮ(II) З ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРІЮ

© 1999 Л.П.Логінова

Оцінено адекватність різних моделей взаємодії іонів Cu^{2+} та Cd^{2+} з міцелами додецилсульфату натрію (адсорбція на поверхні міцел, утворення хімічної сполуки, обмін протиіонів у шарі Штерна). При дослідженні комплексоутворення в міцелярному середовищі зручно описувати вплив середовища на комплексоутворювач з використанням констант зв'язування.

Міцели поверхнево-активних речовин (ПАР) широко використовуються для модифікації термодинамічних і кінетичних властивостей реагентів. При дослідженні впливу міцелярного середовища на реакції комплексоутворення [1-5] виникає питання про механізм взаємодії комплексоутворювачів з аніонами ПАР та аніонними міцелами.

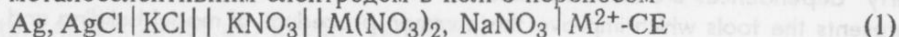
Мета роботи — співставити різні точки зору на механізм зв'язування іонів Cu^{2+} та Cd^{2+} в середовищі міцел аніонної ПАР — додецилсульфату натрію (NaDS).

Вплив міцелярного середовища на градувальні графіки мідь(II)– та кадмій(II) – селективних електродів

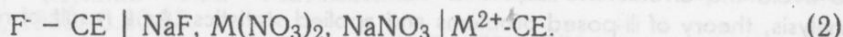
Прямим методом дослідження взаємодії іонів Cu^{2+} та Cd^{2+} з міцелами є потенціометрія з мідь(II)– та кадмій(II) – селективними електродами. Градувальні графіки цих електродів в присутності міцел додецилсульфату натрію залишаються лінійними практично в тому ж діапазоні, що і у водяних розчинах, але зміщуються в бік більш негативних значень е.р.с. Величина зсуву залежить від концентрації додецилсульфату натрію [1]¹.

Паралельний зсув градувальних графіків може зумовлюватись як зміною хімічної форми потенціалутворюючих іонів у середовищі аніонних міцел, так і впливом міцелярного середовища на дифузійний потенціал в колі з ICE (суспензійний ефект).

Вплив міцел АПАР на дифузійний потенціал було оцінено при співставленні результатів вимірювань з металоселективним електродом в колі з переносом



і в колі без переносу:



В колі без переносу електродом порівняння був фторид-селективний електрод, на показання якого практично не впливали міцели додецилсульфату натрію: додавання до градувальних розчинів 0.05 моль/л NaDS викликало зсув градувального графіка фторид-селективного електроду менш ніж на 0.5 мВ.

Для Cd^{2+} – селективного електроду перехід від водяних розчинів до міцелярного середовища супроводжувався зсувом е.р.с. кола з переносом в середньому на 33 мВ, а е.р.с. кола без переносу в середньому на 29 мВ. Для Cu^{2+} – селективного електроду ці значення склали відповідно 30 мВ і 26 мВ. Різниця цих величин — 4 мВ — зумовлена як впливом міцелярного середовища на дифузійний потенціал кола з переносом, так і зсувом градувального графіка фторид-селективного електроду, який не перевищує 0.5 мВ. Звідси витікає, що наявність міцел АПАР в досліджуваному розчині змінює дифузійний потенціал кола (1) в середньому на 3.5 мВ.

Отже, вплив міцелярного середовища на градувальні характеристики Cu^{2+} - і Cd^{2+} -селективних електродів можна віднести до завад третього і четвертого типу за класифікацією Гуляницького [6], причому переважає вплив четвертого типу — зміна хімічної форми іонів Cu^{2+} і Cd^{2+} при взаємодії з міцелами поверхнево-активної речовини.

¹Експериментальні дані одержано О.С.Чернишовою.

Співставлення моделей взаємодії іонів Cu^{2+} і Cd^{2+} з мицелами додецилсульфату

Взаємодію можна розглядати як наступні процеси:

- 1) адсорбція іонів металу на поверхні мицел АПАР [7];
- 2) утворення хімічних сполук Cu^{2+} чи Cd^{2+} з аніонами додецилсульфату—розчинних [2,3] або в колоїдному стані;
- 3) обмін протиіонів Na^+ на Cu^{2+} чи Cd^{2+} у шарі Штерну аніонних мицел;
- 4) зв'язування іонів Cu^{2+} чи Cd^{2+} мицелами додецилсульфату, яке описується за допомогою констант зв'язування [9].

Гретцел і Томас [7] розглядали взаємодію Cu^{2+} та Cd^{2+} з мицелами ДДС як адсорбцію, що описується рівнянням ізотерми Ленгмюра:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]_m}{S} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_w}{\frac{1}{K} + [\text{Cu}^{2+}]_w}, \quad (3)$$

де $[\text{Cu}^{2+}]_m$ —рівноважна концентрація іону Cu^{2+} в фазі мицел, $[\text{Cu}^{2+}]_w$ —рівноважна концентрація іону Cu^{2+} у водяному розчині, K — константа адсорбції іонів мицелами ПАР, S —концентрація адсорбційних центрів.

З рівняння (3) витікає:

$$\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_m} = \left(\frac{1}{KS}\right)\left(\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_w}\right) + \frac{1}{S}, \quad (4)$$

тож свідченням про моношаровий характер адсорбції може бути лінійна залежність величини $\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_m}$ від $\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_w}$.

Гретцел і Томас спостерігали лінійну залежність у розчинах з молярною концентрацією додецилсульфату 0.1 моль/л [7]. Результати наших досліджень при $c(\text{ДДС})=0.05$ моль/л дещо відхилялись від лінійної залежності. Одержане при цьому значення $S=9.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л добре узгоджується зі значенням $S=2.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л [6], якщо врахувати, що останнє відповідає вдвічі більшій концентрації додецилсульфату, ніж у нашій роботі. Однак одержане нами значення константи адсорбції Cu^{2+} виявилось завищеним: за нашими даними, $K=1.6 \cdot 10^4$, тоді як за даними Гретцела і Томаса $K=1.4 \cdot 10^3$ [7].

Подальші дослідження виявили, що при зменшенні концентрації ПАР залежність $\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_m}$ від $\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_w}$ все більше відхиляється від лінійної (рис.1). Це свідчить про неадекватність моделі мономолекулярної адсорбції в умовах, коли концентрація Cu^{2+} перевищує концентрацію мицел.

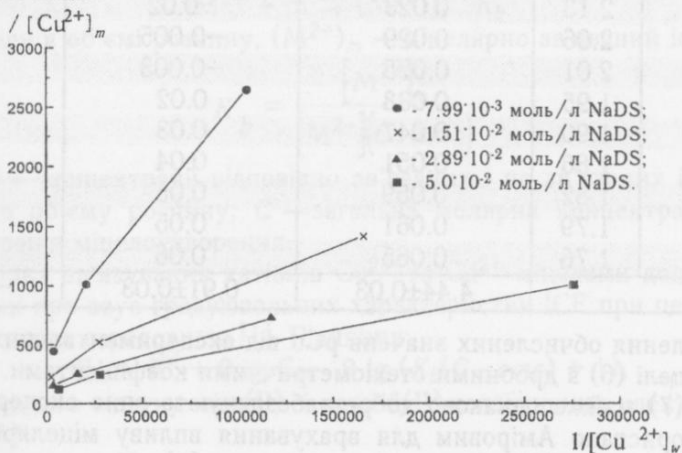
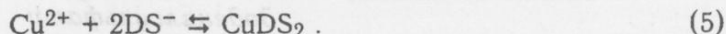
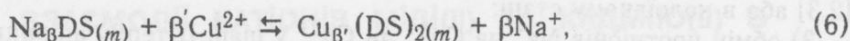


Рис. 1. Залежність $\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_m}$ від $\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]_w}$ в розчинах додецилсульфату

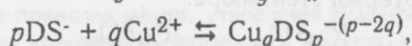
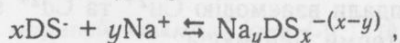
Друга модель взаємодії — реакція, аналогічна комплексоутворенню [2,3]:



Третя модель базується на тому, що іони Cu^{2+} або Cd^{2+} входять як протиіони до шару Штерну аніонних міцел. Тоді зв'язування цих катіонів міцелами можна виразити рівнянням реакції обміну протиіонів:



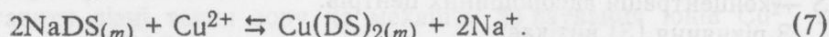
де β і β' — ступені зв'язування протиіонів, які визначаються за відношенням стехіометричних коефіцієнтів у реакціях міцелутворення:



$\beta=y/x$ (для іонів Na^+), $\beta'=2q/p$ (для іонів Cu^{2+}).

Значення ступенів зв'язування іонів Na^+ і Cu^{2+} було визначено методом потенціометрії з додецилсульфат-селективним електродом: $\beta=0.74$ для Na^+ і $\beta'=0.64$ для Cu^{2+} [8].

Більш простою схемою, що відображує обмін різнозарядних протиіонів, може бути рівняння з цілочисельними коефіцієнтами:



На основі моделей (5-7) за програмою CLINP було оброблено дані потенціометричного титрування розчинів додецилсульфату натрію розчинами нітратів кадмію і міді. Про адекватність кожної моделі можна судити за відхиленнями обчислених значень $p\text{M}$ від експериментальних (табл. 1-2).

Таблиця 1. Результати обробки даних потенціометричного титрування NaDS розчином $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ за моделями хімічної взаємодії (5), обміну протиіонів з цілими (7) і дробними коефіцієнтами (6)

Об'єм титранту, мл	$p\text{Cu}^{\text{вим.}}$	$p\text{Cu}^{\text{обч.}} - p\text{Cu}^{\text{вим.}}$ (5)	$p\text{Cu}^{\text{обч.}} - p\text{Cu}^{\text{вим.}}$ (7)	$p\text{Cu}^{\text{обч.}} - p\text{Cu}^{\text{вим.}}$ (6)
3.0	3.75	-0.129	0.11	0.4
4.0	3.42	-0.054	0.003	-0.07
5.0	3.13	0.005	-0.05	-0.3
6.0	2.88	0.043	-0.06	-0.3
7.0	2.68	0.053	-0.05	-0.3
8.0	2.51	0.059	-0.04	-0.2
9.0	2.39	0.043	-0.04	-0.2
10.0	2.28	0.041	-0.02	-0.2
11.0	2.20	0.029	-0.02	-0.2
12.0	2.13	0.023	-0.02	-0.13
13.0	2.06	0.029	-0.005	-0.11
14.0	2.01	0.025	-0.003	-0.1
15.0	1.95	0.038	0.02	-0.07
16.0	1.90	0.047	0.03	-0.05
17.0	1.86	0.051	0.04	-0.03
18.0	1.82	0.059	0.05	-0.02
19.0	1.79	0.061	0.05	-0.01
20.0	1.76	0.065	0.06	-0.0001
$\lg K$		4.44 ± 0.03	0.91 ± 0.03	-0.57 ± 0.04

Помітні відхилення обчислених значень $p\text{Cu}$ від експериментальних спостерігались при використанні моделі (6) з дробними стехіометричними коефіцієнтами.

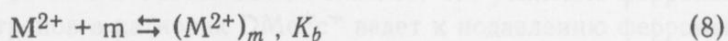
Моделі (5) і (7) майже однаково добре забезпечують опис експериментальних даних. Модель (5) використано Аміровим для врахування впливу міцелярного середовища на комплексоутворення міді (II) з деякими лігандами [2]. При цьому припускалось, що стійкість комплексів з цими лігандами в присутності міцел така ж, як у водяних розчинах. Одержане значення логарифму константи ЗДМ 6.47 ± 0.10 [2] набагато вище, ніж у наших дослідженнях (4.44 ± 0.03).

Слід, однак, відзначити неточність такого підходу до опису взаємодії іонів металу з міцелами: в обчисленнях продукт реакції розглядається як комплекс чи асоціат аніону DS^- з протиіоном, тим самим з розгляду вилучається процес агрегації. Формально забезпечуючи опис експериментальних даних про взаємодію іонів Cu^{2+} чи Cd^{2+} з DS^- , модель (5) суперечить уявленням про заряд міцел аніонної ПАР. Те ж саме відноситься й до моделі (7), хоча її адекватність експерименту можна пояснити, припустивши, що в обміні беруть участь протиіони не тільки шару Штерна, але й шару Гуї-Чепмена.

Таблиця 2. Результати обробки даних потенціометричного титрування NaDS розчином $Cd(NO_3)_2$ за моделями хімічної взаємодії (5), обміну протиіонів з цілими (7) і дробними коефіцієнтами (6)

Об'єм титранту, мл	$pCd_{\text{вим.}}$	$pCd^{\text{обч.}} - pCd_{\text{вим.}} (5)$	$pCd^{\text{обч.}} - Cd_{\text{вим.}} (7)$	$pCd^{\text{обч.}} - Cd_{\text{вим.}} (6)$
3.0	3.87	-0.02	0.25	0.55
4.0	3.57	0.016	0.085	-0.02
5.0	3.30	0.04	-0.015	-0.3
6.0	3.06	0.045	-0.72	-0.4
7.0	2.86	0.025	-0.11	-0.4
8.0	2.70	-0.011	-0.13	-0.4
9.0	2.56	-0.035	-0.13	-0.3
10.0	2.44	-0.048	-0.12	-0.3
11.0	2.34	-0.055	-0.11	-0.3
12.0	2.25	-0.052	-0.098	-0.2
13.0	2.18	-0.054	-0.09	-0.2
14.0	2.11	-0.045	-0.073	-0.18
15.0	2.06	-0.046	-0.069	-0.17
16.0	2.01	-0.04	-0.058	-0.15
17.0	1.96	-0.029	-0.044	-0.13
18.0	1.93	-0.033	-0.045	-0.12
19.0	1.88	-0.013	-0.023	-0.1
20.0	1.86	-0.02	-0.028	-0.09
$\lg K$		4.68 ± 0.02	1.18 ± 0.06	-0.48 ± 0.19

Менш суперечливим видається опис взаємодії M^{2+} з міцелами на основі констант зв'язування K_b . Такий підхід не потребує припущень про стехіометрію взаємодії іонів металу з ПАР та про концентрацію міцел (в моделях (5)-(7) її прирівнюють концентрації мономерного продукту реакції). Константи зв'язування характеризують рівновагу розподілу, в якій міцели розглядаються як окрема фаза [9]:



де M^{2+} — іон металу в об'ємі розчину, $(M^{2+})_m$ — міцелярно зв'язаний іон металу,

$$K_b = \frac{[M^{2+}]_m}{[M^{2+}](C - cmc)}, \quad (9)$$

де $[M^{2+}]_m$ і $[M^{2+}]$ — концентрації відповідно зв'язаних і не зв'язаних іонів металу, віднесені до загального об'єму розчину; C — загальна молярна концентрація АПАР; cmc — критична концентрація міцелоутворення.

Значення констант зв'язування катіонів Cu^{2+} та Cd^{2+} міцелами додецилсульфату було знайдено за даними про зсув градувальних характеристик ІСЕ при переході від водяного розчину до міцелярного середовища [1]. Рівняння:

$$E_m = E^{\ominus} + \theta \lg C_M - \theta \lg (K_b(C - cmc) + 1), \quad (10)$$

є моделлю електродного відгуку мідь(II)- і кадмій(II)-селективних електродів у середовищі міцел аніонних ПАР.

Дані про константи зв'язування комплексоутворювача дозволяють при дослідженні комплексоутворення в міцелярному середовищі відокремити складові міцелярного ефекту та оцінити вплив міцелярного середовища на стан ліганду та комплексу.

Література

1. Логінова Л.П., Чернышева О.С., Левин И.В. и др. Вестн. Харьк. ун-та. 1998. Химия. № 2. С. 230-234.
2. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Ибрагимов З.З. Коллоид. журн. -1996. Т. 58. № 5. С.581-585.
3. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А. Коллоидн. журн. 1996. Т. 58. № 3. С. 414 -417.
4. Miyake Y., Shigeto M., Teramoto M. J. Chem. Sos., Faraday Trans. 1. 1986. V. 82. P. 1515 -1526.
5. Treiner C., Fromon M., Mannebach M.H. Langmuir. 1989. V.5. № 1. P. 283 -286.
6. Hulanicki A. Ion selective electrode, 3rd Symp., Matrafured. 1981. P. 103-122.
7. Grätzel M., Thomas J.K. J. Phys. Chem. 1974. V.78. № 22. P. 2248 -2254.
8. Логінова Л.П., Маслий О.Г., Решетняк Е.А. и др. Вестн. Харьк. ун-та. 1998. Химия. № 2. С.223-229.
9. Мартинек К., Яцимирский А.К., Левашов А.В., Березин И.В. Кинетическая теория и механизмы мицеллярных эффектов в химических реакциях // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М.:Мир, 1980. С.224-246.

Поступила в редакцию 1 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). L.P.Loginova. The models of the interaction between copper(II) or cadmium(II) ions and sodium dodecyl sulfate.

Various approaches to describe the binding of the copper(II) or cadmium(II) ions by sodium dodecyl sulfate micelles have been verified (the adsorption on the micelles surface, the complex formation, the counterions exchange in Stern layer). It was found, that the binding constant approach is preferable over other ones at the studies of metal complex formation in micellar media.

УДК 539.192

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ КОНДО ДЛЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

© 1999 В.О.Черановский, М.В.Крикунов

Проведены расчеты нижней части точного энергетического спектра конечных решеточных кластеров ферромагнетиков Миллера, описываемых решеточной моделью Кондо. Показано, что переход от основного состояния с максимальным спином к синглетному состоянию при усилении ферромагнитного обмена между π - и d -электронами происходит при сохранении локальной устойчивости первого состояния к повороту нескольких спинов.

Успехи органического синтеза в создании новых магнитных материалов – органических и металлоорганических ферромагнетиков – в последнее время опережают предсказательные возможности теории. Естественно, что такое положение привело к появлению новых теоретических исследований природы ферромагнетизма в сложных органических соединениях [1-5]. Одной из наиболее интересных разработок в этой области является предложенный А.Л.Чугреевым и И.А.Мисуркиным [2,4] модельный гамильтониан, описывающий электронную структуру стопочных кристаллов соединений типа декаметилферроцентетрацианэтилена (DMeFc-TCNE), CrCr₂-TCNE (Cr- пентаметилциклопентадиенил) и других. Этот гамильтониан включает в себя член Кондо типа, описывающий ферромагнитный обмен кулоновской природы между d -электронами, локализованными на атомах переходного металла, и π -электронами лигандных орбиталей. Поэтому в дальнейшем мы будем говорить о модели Чугреева и Мисуркина как о решеточной модели Кондо (РМК) для металлоорганических ферромагнетиков. Во избежание недоразумений сразу отметим, что РМК для кристаллической стопки DMeFc-TCNE сводится к ферромагнитной гейзенберговской цепочке [2]. Следовательно, по крайней мере, для недопированных ферромагнетиков нет температурных аномалий в электропроводности, магнитной восприимчивости и др., характерных для обычных Кондо решеток. Отметим также, что изучаемая модификация РМК не может быть получена из периодической модели Андерсона в пределе сильного кулоновского отталкивания.

В наших предыдущих работах [5-7] было проведено изучение зависимости спина основного состояния кристаллической стопки DMeFc-TCNE от электронных параметров модели в рамках теории возмущений по резонансным интегралам, отвечающим за перенос заряда между π -орбиталями DMeFc и TCNE. Было показано, что усиление ферромагнитного связывания π - и d -электронов в катионах DMeFc⁺ ведет к подавлению ферромагнитного упорядочения в основном состоянии и появлению щели в спектре возбуждений [5]. Так как магнитные свойства металлоорганических ферромагнетиков очень чувствительны к незначительным изменениям структуры кристаллической решетки [1], представляет значительный интерес изучение переходной области модельных параметров, в которой не применим подход на основе теории возмущений.

В настоящей работе, как и ранее [5], мы будем рассматривать упрощенную версию гамильтониана РМК для недопированной кристаллической стопки соли типа DMeFc-TCNE, состоящей из N элементарных звеньев донор-акцептор:

$$H = t \sum (L_{i\sigma}^+ A_{i\sigma} + L_{i\sigma}^+ A_{i-1\sigma} + H.c.) + \alpha \sum L_{i\sigma}^+ L_{i\sigma} + U_L \sum L_{i\sigma}^+ L_{i\sigma} L_{i-\sigma}^+ L_{i-\sigma} + U_A \sum A_{i\sigma}^+ A_{i\sigma} A_{i-\sigma}^+ A_{i-\sigma} + J \sum S_{L,i} S_{d,i} \quad (1)$$

Здесь $L_{i\sigma}^+$ и $A_{i\sigma}^+$ – операторы рождения электрона с проекцией спина σ на лигандной (ЛО) и акцепторной (АО) орбиталях i -той элементарной ячейки соответственно; t – резонансный интеграл, описывающий взаимодействие электронов на ЛО и АО; α –

энергия электрона на ЛО ($\alpha \gg |t|$); $S_{L,i}$ - оператор спина электрона на лигандной орбитали i -той элементарной ячейки; U_L и U_A - энергии кулоновского отталкивания для электронов на ЛО и АО соответственно.

В отсутствие допирования число π -электронов равно числу элементарных ячеек N , а гамильтониан (1) описывает две взаимодействующие электронные системы. Первая система состоит из электронов, локализованных на орбиталях, имеющих основной вклад от $d_{x^2-y^2}$ орбиталей катионов Fe^{3+} [2]. Вторая система состоит из π -электронов, занимающих ЛО и АО. Взаимодействие между этими электронными системами описывается последним членом гамильтониана (1) как ферромагнитный обмен кулоновской природы ($J < 0$). При $\alpha + J/4 \gg |t|$ π -электроны почти полностью локализованы на АО молекул TCNE, что позволяет свести гамильтониан (1) к гамильтониану гейзенберговской цепочки спинов $S=1/2$ с ферромагнитным обменом, адекватно описывающим экспериментальные данные по магнитной восприимчивости соли DMeFc-TCNE выше температуры 16K [1,2]. Если модельные параметры подчиняются условию $\alpha + J/4 \gg |t|$, гамильтониан (1) сводится к гейзенберговской цепочке спинов $S=1$ с антиферромагнитным обменом, имеющей синглетное основное состояние и щель в спектре возбуждений [5]. В области $\alpha + J/4 \sim |t|$ теория возмущений по t не применима. Нельзя также воспользоваться малостью t по сравнению с параметрами U_L и U_A и свести задачу (1) к гамильтониану с бесконечным отталкиванием электронов. Как показано в [5], вследствие теоремы Перрона-Фробениуса, основное состояние такого гамильтониана ферромагнитное независимо от соотношения между α , $J/4$ и $|t|$. Поэтому учет ионных структур с двукратным заполнением π -орбиталей имеет принципиальное значение для изучения неустойчивости ферромагнитного состояния солей типа DMeFc-TCNE.

Для построения матрицы гамильтониана (1) занумеруем все π -электроны последовательно по ЛО и АО элементарных звеньев кристаллической решетки DMeFc-TCNE. Тогда, в представлении вторичного квантования функции базисного набора, имеющие z -проекцию полного спина M , могут быть записаны в виде

$$\Psi_{\{n_i\},\{l_i\}}(N, M) = a^+(n_1)a^+(n_2)..a^+(n_r)b^+(l_1)b^+(l_2)..b^+(l_{N-r})|0\rangle \otimes |\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle, \quad (2)$$

где $a^+(n_i)$ описывает рождение π -электрона со спином α на орбитали (акцепторной или донорной) с номером n_i ($n_i \leq 2N$); $b^+(n_i)$ описывает рождение электрона со спином β ; $|\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle$ описывает спиновую конфигурацию d -электронов, локализованных на катионах DMeFc⁺ ($\sigma_i = \alpha, \beta$). Размерность базиса (2) может быть вычислена из комбинаторных соображений по формуле:

$$P(N, M) = \sum_{m=0}^{N-M} \binom{2N}{N+m} \binom{2N}{N-M-m} \binom{N}{m}$$

Вследствие скалярного характера гамильтониана (1) возможна дополнительная редукция размерности задачи на собственные значения при использовании собственных функций квадрата полного спина. Однако такая редукция значительно усложняет построение матричных элементов гамильтониана (1). В базисе (2) все недиагональные матричные элементы имеют вид 0, $\pm t$ или $J/2$.

Мы провели численные расчеты нижней части спектра решеточных кластеров с числом элементарных звеньев $N=2-4$ при следующем соотношении между параметрами модели $\alpha = U_L = U_A = 10t$ (аналогичное соотношение использовалось А.Л.Чугреевым и И.А.Мисуркиным [2]). Результаты расчетов при различных значениях параметра J , полностью согласуются с предсказаниями теории возмущений за исключением переходной области $J \sim -4\alpha$.

Вследствие квазивыврожденного характера спектра в переходной области нам не удалось провести расчеты необходимой точности для кластеров больших размеров.

Таблица 1. Нижние энергетические уровни стопки из N элементарных звеньев в единицах α

J	M	$N=2$	$N=3$	$N=4$
-0.39	0	-0.20039	-0.31496	-0.43012
	1	-0.20039	-0.31490	-0.45003
	2	-0.20034	-0.31468	-0.42976
	3	—	-0.31468	-0.42976
	4	—	—	-0.42976
-0.389	любое	-0.19820	-0.31150	-0.42556

Тем не менее, полученных данных (таблица 1) достаточно для заключения о характере перехода между состояниями с маргинальными значениями полного спина. Так как каждое подпространство состояний с данным значением M включает в себя все состояния с полным спином $S \geq M$, то легко видеть, что в переходной области происходит согласованный переворот нескольких спинов. В результате спин основного состояния решетки меняется скачком при изменении обменного интеграла J . Такое поведение спина решетки нельзя описать с помощью гейзенберговской модели, адекватной за пределами переходной области. Отметим также слабую зависимость критического значения $J^* \sim -3.9$, при котором происходит переход с изменением спина, от размеров решетки.

Литература

1. Miller J.S., Epstein A.J. ASI NATO Series E. 1996. V.321. P.379-414.
2. Tchougreeff A.L., Misurkin I.A. Phys.Rev. B 1992. V. 46. №9. P.5357-5365.
3. Palacio F. ASI NATO Series E. 1996. V.321. P.5-63.
4. Tchougreeff A.L. J.Chem.Phys. 1992 V.96. 6026-6032.
5. Cheranovskii V.O., Ezerskaya E.V. Phys.Rev.B 1997. V.55. №18. P.12480-12487.
6. Жикол О.А., Черановский В.О. Вестник Харьковского университета. 1997. Химические науки. №1. С.16-21.
7. Cheranovskii V.O., Ezerskaya E.V., Zhikol O.A., Kinal A., Pamuk H.O. Int.J.Quantum Chemistry. 1999. V.73. P.511-517.

Поступила в редакцию 1 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). V.O.Cheranovskii, M.V.Krikunov. Ground state of Kondo-lattice model for organometallic ferromagnets.

We study numerically the stability of the ferromagnetic ground state of Millers ferromagnets that are described by the Kondo-lattice model. Considering the results of numerical calculations for the finite lattice clusters at different values of ferromagnetic coupling between d - and π -electrons, we show that the transition between states with the marginal values of total spin is performed under the condition of local stability of ferromagnetic state against some spin-flops.

УДК 541.128 + 519.21

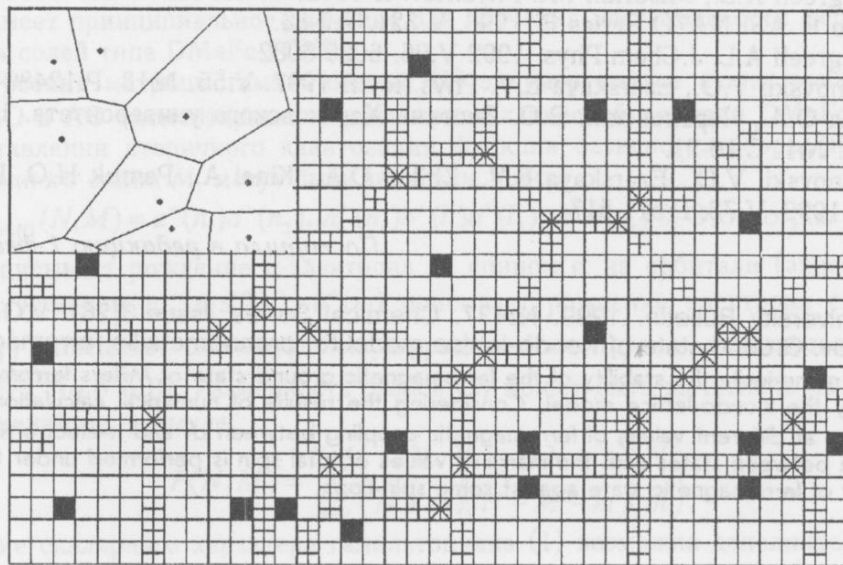
DISCRETE RANDOM VORONOI TESSELLATIONS WITH VON NEUMANN NEIGHBORHOODS: A KINEMATIC STUDY¹

© 1999 A.Korobov

One of the simplest varieties of discrete random tessellations has been examined from the angle of description of solid state reaction kinetics in terms of tessellations. Peculiarities of these tessellations are discussed and kinematic curves are computed together with some other relevant statistical characteristics. The subset of 6-gons is shown to be representative enough in kinetic respect.

Recently a considerable progress was made in exploring continual random tessellations in Euclidean metric [1-3]. This paves the way for more efficient applications of this mathematical notion. The need to agree the geometry of crystal space with the geometry of nucleation-growth-impingement processes in describing solid-state reaction kinetics leads to the study of various discrete tessellations [4,5]. In the present paper a number of statistical characteristics mostly important in kinetic respect are given for a discrete random Voronoi tessellation with von Neumann neighbourhoods of nucleation sites

$$N = \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} \right\} \quad (1)$$



nucleation sites ■ and sites equidistant from 2 - ⊞ 3 - ⊠ and 4 ⊡ nucleation sites

Fig. 1. Discrete random Voronoi tessellation with von Neumann neighbourhood; conventional continual analogue is shown in the upper left corner

Fig. 1 shows a small fragment of this tessellation. Conventional continual Voronoi tessellation is shown in the upper left corner for comparison. To the best of my knowledge, this is the first kinematic study of discrete random tessellations.

Geometrical peculiarities

In studying discrete Voronoi tessellations one faces a number of peculiarities which have no analogues in conventional continual cases.

One of them is illustrated in Fig. 2. If the distance between nuclei calculated as the number of sites is odd, then the boundary separating their domains of action is a line (as, for in-

¹ To the 60-th anniversary of Professor Krivoshey's birth.

stance, the boundary between nucleation sites a and b). In the case of even distance, the boundary consists of sites (e.g. the boundary between nucleation sites b and c). If no restrictions are posed on positions of nucleation sites, one arrives at a tessellation with mixed boundaries (right part of Fig. 2). This situation is most involved.

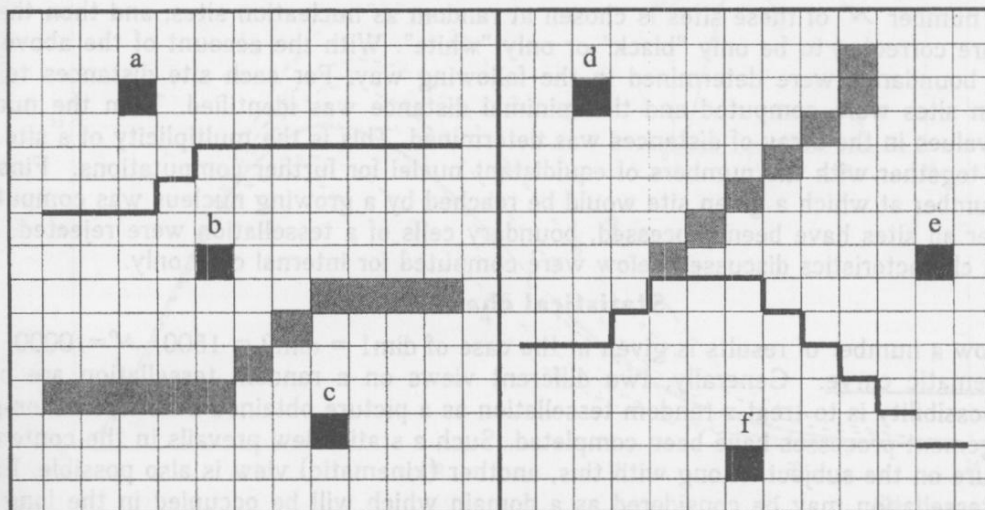


Fig. 2. Illustration of some peculiarities of discussed tessellations

One-dimensional boundaries look more habitual whereas two-dimensional boundaries possess some important advantages in the present context. One of them is the possibility to study the multiplicity of boundary sites, i.e. the number of nucleation sites equidistant from a given site. Recall that in conventional continual cases of random Voronoi tessellations each vertex is equidistant from exactly three nucleation points. And each other boundary point is equidistant from two nucleation points. This covers all the possibilities. In the case under study the situation is much more involved. Even in the small fragment shown in Fig. 1 one may notice quite a number of boundary sites with multiplicity 4. Another peculiarity consists in that some sites with multiplicity 3 are not isolated; they form chains. Note also the case when 2-multiple sites form a two-dimensional array rather than a chain. With the increase of nucleous density these three peculiarities become more expressed. Computations show that even multiplicity 7 is not an infrequent case. For two big and dense mosaics multiplicity 8 was observed. In dense enough tessellations 2-multiple and even 3-multiple sites may form two-dimensional arrays. In a word, the structure of the boundary is fairly involved.

It may seem at first glance that linear boundaries are simpler. Actually this is not so. Computations show that a part of a line boundary may be equidistant from two nucleation sites whereas an adjacent part is equidistant from three or more sites. Also, different vertexes may possess different multiplicity. But it is not a simple task to account for these properties which are much more explicit in the case of homogeneous tessellations (the boundaries of which consist of sites as well as cells). Also, these tessellations are easier to generate. It is sufficient to consider the plane as a big chessboard and to place nucleation sites at random on either black or white quadrates.

For these reasons it seems more appropriate to start the study of discrete random tessellations with the homogeneous case.

The boundary between two nucleation sites has a definite structure (see Fig. 2):

- the number of sites in its stepwise part is equal to $\min(|\Delta x| + |\Delta y|) + 1$;
- if the origin of coordinates is associated with one of nucleation sites (e.g. site b in Fig. 2), one of the above boundary sites is surely situated on one of these axes;
- the stepwise part may be prolonged (ad infinitum) in both directions by straight parts oriented along the second axis;
- the stepwise part may consist of only one site; in this case one gets simply a straight boundary parallel to one of the axes.

Computations

A further advantage of homogeneous discrete tessellations is that they are convenient for computer simulations. A random tessellation is represented in this case as an array of sites $F(\text{dim1}, \text{dim2}, 10)$; the third dimension being used for storing various characteristics. The required number \mathcal{N} of these sites is chosen at random as nucleation sites, and then their positions are corrected to be only "black" or only "white". With the account of the above peculiarities boundaries were determined in the following way. For each site distances to all nucleation sites were computed and the minimal distance was identified. Then the number of these values in the array of distances was determined. This is the multiplicity of a site. It was stored together with the numbers of equidistant nuclei for further computations. Finally, the step number at which a given site would be reached by a growing nucleus was computed.

After all sites have been processed, boundary cells of a tessellation were rejected. All statistical characteristics discussed below were computed for internal cells only.

Statistical characteristics

Below a number of results is given in the case of $\text{dim1} = \text{dim2} = 1500$, $\mathcal{N} = 10000$.

Kinematic curve. Generally, two different views on a random tessellation are possible. First possibility is to treat a random tessellation as a picture obtained after nucleation-growth-impingement processes have been completed. Such a static view prevails in the contemporary literature on the subject. Along with this, another (kinematic) view is also possible. Each cell of a tessellation may be considered as a domain which will be occupied in the long run by the growing nucleus situated in its center of action. And the growth of a nucleus inside its cell may be followed in dynamics starting from the moment of birth and up to the moment when the cell will be completely filled. Impingements of neighbouring nuclei are simulated in these terms as impingements of central nucleus with the cell edges. We will keep here two conventional assumptions. (i) The rate is directly proportional to the boundary length; this assumption is typical for theories of first-order phase transitions and solid state chemical kinetics [6]. (ii) The growth rate is linear; this means, in particular, the possibility to use step number s in the role of time. Note that the linearity of the growth rate is mentioned as the experimental fact in many works on solid state reaction kinetics, which is reflected in practically all treatises on the subject (see e.g. [6-8]). Accordingly, this assumption is the most typical one when kinetics of solid state reactions is concerned.

Under these two assumptions a function $n(s)$ may be associated with each cell of a tessellation, where n is the number of sites actually joining the nucleus at step s (in other words, actual boundary length expressed as the number of boundary sites). We will term this function a primitive kinematic curve. An example is shown in the insert of Fig. 3.

The sum of all primitive curves gives a kinematic curve $N(s)$ which is characteristic for the random tessellation as a whole. It may be computed directly as the sum of sites achieved at each step s by all growing nuclei. For the above tessellation its kinematic curve is shown in Fig.3 (solid). This is obviously a direct analogue of the kinetic rate-time curve.

Distribution of cells in the number of edges. One of the most important characteristics of random planar tessellations in the continual Euclidean case is the number of edges of the typical cell which is 6 for all types of tessellations [1-3]. Therefore, it is interesting to study the distribution of cells in the number of edges in our case. With the account of the involved structure of boundaries described above immediate neighbours were identified as nucleation

Table 1. Distribution of cells in the number of edges

Number of edges v	Percentage
4	5
5	19
6	28
7	23
8	13
9	7

sites that possess a common edge consisting of at least two neighbouring sites irrespectively of their multiplicity. Results are summarized in Table 1. One can see that 6-gons are prevailing in this discrete case as well. In contrast to continual tessellations no 3-gons were observed.

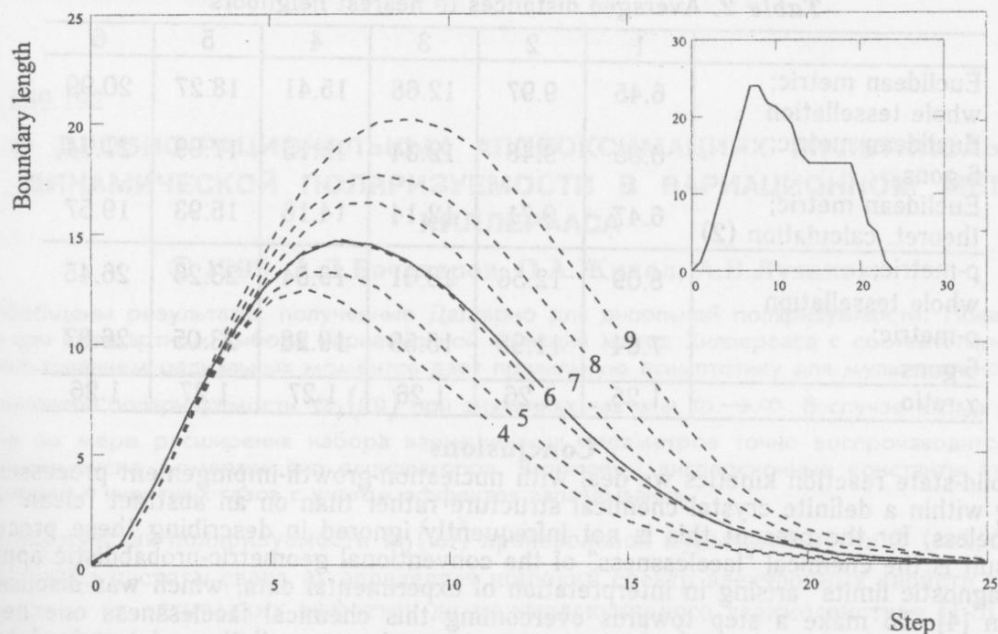


Fig. 3. Kinematic curves for the whole tessellation (solid) and for separate subsets of v -gons (dots); an example of primitive kinematic curve is shown in the insert

Kinematic curves for v -gons. The next logical step is to feel to what extent 6-gons are representative in kinetic respect. With this in mind kinematic curves $N_v(s)$ were computed separately for 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, and 9-gons. If a cell with multiplicity m appeared to be at the boundary between v_1 -gon, v_2 -gon, etc, $1/m$ -th part of it were added to each class. Results are shown in Fig. 3 (dotted lines). With the increase of v the maximum is shifted upwards and right. The same tendency was previously observed for Euclidean metric. $N_6(s)$ curve provides a reasonably good approximation to $N(s)$ curve (solid).

Distribution of distances to nearest neighbours. In the continual Euclidean case distances to nearest neighbours may be calculated analytically [9]

$$\langle r_k \rangle = \frac{\Gamma(k+1/2)}{(k-1)! \sqrt{\pi\lambda}} \quad (2)$$

where k is the number of a neighbor, λ is the density of nuclei and Γ is the Euler function. The corresponding density function is not directly connected with the notion of tessellation in the sense that neighbours in this case are not obligatory adjacent neighbours. Nevertheless, it was shown that it may be efficiently used within suggested approach due to the fact that calculated distances coincide well with averaged distances to the edges of 6-gons [5]. To check whether this holds in the discrete case empirical averaged distances were calculated for the above mosaic. Results are summarized in Table 2. Its first row presents averaged distances to six nearest neighbours calculated in the Euclidean metric; values in the next row were computed for the subset of 6-gons alone; in the third row values calculated analytically using relationship (2) are given for comparison; two next rows show averaged distances to neighbours calculated in the metric $\rho = |x| + |y|$ for the whole tessellation and for the subset of 6-gons respectively; the last row is the ratio of distances calculated in different metrics for the whole tessellations $\chi = \text{dist}_\rho / \text{dist}_E$. The constancy of this ratio means the possibility to calculate distances to nearest neighbours in the discussed discrete case proceeding from the relationship (2).

Table 2. Averaged distances to nearest neighbors

	1	2	3	4	5	6
Euclidean metric; whole tessellation	6.45	9.97	12.68	15.41	18.27	20.99
Euclidean metric; 6-gons	6.05	9.48	12.34	15.15	17.99	21.74
Euclidean metric; theoret. calculation (2)	6.47	9.71	12.14	14.16	15.93	19.57
ρ -metric; whole tessellation	8.09	12.56	16.01	19.54	23.26	26.45
ρ -metric; 6-gons	7.64	11.95	15.59	19.28	23.05	26.87
χ -ratio	1.25	1.26	1.26	1.27	1.27	1.26

Conclusions

In solid-state reaction kinetics we deal with nucleation-growth-impingement processes proceeding within a definite crystal chemical structure rather than on an abstract "clean" plain. Nevertheless, for the present this is not infrequently ignored in describing these processes. The result is the chemical "facelessness" of the conventional geometric-probabilistic approach and "diagnostic limits" arising in interpretation of experimental data, which was discussed in detail in [4]. To make a step towards overcoming this chemical facelessness one need to know kinematic characteristics of various discrete random tessellations determined by the crystal chemical structure of a solid reagent.

The present study clarifies three points essential in this context.

- (1) It shows that the typical cell of discrete random Voronoi tessellation with von Neumann neighbourhood has six edges. Preliminary estimations also indicates that this is the case for Moor neighbourhood as well.
- (2) Averaged distances to the first, second, etc. neighbours for the subset of 6-gons provides a reasonably good approximation to these distances calculated for the whole tessellation. The ratio of distances in two metrics is constant. This means the important possibility to use the corresponding density function (one of few relevant density functions known analytically) for calculating averaged distances in the case under study.
- (3) The kinematic curve of the subset of 6-gons provides a reasonably good approximation to the general kinematic curve.

It follows that the typical cell of the tessellation is capable of representing its main kinematic characteristics. This opens the way for including the crystal chemical structure of a solid reagent into description of nucleation-growth-impingement processes in terms of tessellations.

References

1. Møller J. Lectures on Random Voronoi Tessellations, Lecture Notes in Statistics 87, Springer-Verlag, New-York, 1994.
2. Møller J. Adv. Appl. Prob. 1995. V. 27. P. 367-383.
3. Okabe A., Boots B. and Sugihara K. Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams. Wiley, New York, 1992.
4. Korobov A. Heterogeneous Chemistry Reviews. 1996. V. 3. P. 477 - 497.
5. Korobov A. J. Math. Chem. 1998. V. 24. P. 261 - 290.
6. Brown M.E., Dollimore D. and Galwey A.K. Reactions in the Solid State. Elsevier, Amsterdam, 1980.
7. Barret P. Cinétique Hétérogène. Gauthier-Villars, Paris, 1973.
8. Delmon. Introduction a la Cinétique Hétérogène. Éditions Technip, Paris, 1969.
9. Kendall M.G. and Moran P.A.P. Geometrical Probabilities. Griffin and Co, London, 1963.

Поступила в редакцию 2 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). А.И.Коробов. Кинематическое изучение дискретных случайных мозаик Вороного с окрестностью фон Неймана.

В связи с моделированием кинетики гетерогенных химических реакций в терминах разбиений численно изучены свойства одной из наиболее простых разновидностей дискретных случайных мозаик. Обсуждаются их геометрические особенности. Рассчитаны кинематические кривые и ряд других статистических характеристик. Показано, что подмножество шестиугольных ячеек достаточно хорошо представляет кинематические характеристики мозаики в целом.

УДК 539.192

О ДРОБНО-РАЦИОНАЛЬНЫХ АППРОКСИМАЦИЯХ МУЛЬТИПОЛЬНОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ В ВАРИАЦИОННОМ МЕТОДЕ ХИЛЛЕРААСА

© 1999 А.Д.Бочеваров, О.А.Жикол, А.В.Лузанов

Обобщены результаты, полученные Далгарно для дипольной поляризуемости. Показано, что при стандартном выборе вариационной функции метод Хиллерааса с соответствующим использованием радиальных моментов дает правильную асимптотику для мультипольной динамической поляризуемости $\alpha_l(i\omega)$ при значениях частоты $\omega \rightarrow \infty$. В случае атома водорода по мере расширения набора вариационных параметров точно воспроизводится все большее число моментов сил осцилляторов. Вычислены дисперсионные константы атомов водорода и инертных газов с учетом эффектов запаздывания.

Динамическая поляризуемость $\alpha_l(i\omega)$ произвольной мультипольности 2^l ($l=1, 2$ и т.д.) как функция частоты света ω определяет широкий спектр электронных свойств атомов и молекул — от оптических эффектов до межмолекулярного взаимодействия [1-5]. В теории молекул для получения явного представления $\alpha_l(i\omega)$ чаще всего применяется метод аппроксимации по Паде [6], основанный на теории моментов сил осцилляторов [3,4,7]. Для фиксированных значений частоты ω использовался также вариационный метод теории возмущений — метод Хиллерааса [8-10].

Цель настоящей заметки состоит в том, чтобы показать, что вариационный метод дает более корректные, чем в методе Паде, приближения к $\alpha_l(i\omega)$ с правильным асимптотическим поведением при $\omega \rightarrow \infty$. Наше рассмотрение обобщает результаты, полученные Далгарно и сотр. для дипольной поляризуемости атомных систем [11,12]. Алгоритм расчета $\alpha_l(i\omega)$ для многоэлектронных задач демонстрируется на примере хартри-фоковских оценок для неона и аргона.

В применении к $\alpha_l(i\omega)$ метод Хиллерааса реализует решение неоднородного уравнения теории возмущений в виде экстремали соответствующего квадратичного функционала. Для первой гармонической поправки $|\Psi_\omega^1\rangle \equiv |\omega\rangle$ к невозмущенной волновой функции $|\Psi^0\rangle$ с энергией E^0 имеем уравнение (в атомных единицах)

$$(H^0 - E^0 + \omega)|\omega\rangle = -V|\Psi^0\rangle, \quad (1)$$

где H^0 — невозмущенный гамильтониан, V — оператор возмущения, например, $V=z$ для компоненты дипольной поляризуемости $\alpha_{zz}(i\omega)$. Вместо (1) строится функционал Хиллерааса

$$J(\omega) = \langle \omega | H^0 - E^0 + \omega | \omega \rangle + 2 \langle \omega | V | \Psi^0 \rangle, \quad (2)$$

и ищется его оптимум относительно параметров, входящих в пробный вектор $|\omega\rangle$. Стандартная форма последнего — это v -членная аппроксимация

$$|\omega\rangle = \sum_{j=0}^{v-1} c_j r^j V |\Psi^0\rangle, \quad (3)$$

где r — радиальная координата и для простоты в (3) не указывается явно суммирование по всем электронам.

В случае статического решения ($\omega = 0$) выражение (3) для атома водорода дает известное точное решение в виде двухкомпонентного вектора

$$|\omega\rangle = (c_0 + c_1 r) V |\Psi^0\rangle, \quad (4)$$

где для $l=1$ имеем $c_0=1$, $c_1=1/2$, а в общем случае $c_0=l^{-1}$, $c_1=(l+1)^{-1}$.

Для динамической поляризуемости любой конечный ряд (3) задает лишь приближение к точному вектору $|\omega\rangle$. Однако, пользуясь общими формулами вариационной теории, нетрудно показать (см. далее анализ общего случая), что асимптотическое поведение (3) при $\omega \rightarrow \infty$ имеет вид

$$|\omega\rangle = -\omega^{-1} V |\Psi^0\rangle, \quad (5)$$

что, очевидно, совпадает с правильным асимптотическим законом для решений (1).

Учитывая связь экстремального значения функционала (2) и поляризуемости

$$\alpha_l(\omega) = -[J(\omega) + J(-\omega)], \quad (6)$$

получаем асимптотику

$$\alpha_l(\omega) = -S_0 \omega^{-2}, \quad (7)$$

где S_0 — нулевой момент сил осцилляторов, совпадающий с числом электронов для дипольных переходов. Таким образом, динамическая поляризуемость, вычисленная по вариационному методу с пробной функцией (3), независимо от числа используемых в ней вариационных параметров ($v \geq 1$), обеспечивает правильный асимптотический ход частотной зависимости (7) для любого l .

Проиллюстрируем наше утверждение трехчленной аппроксимацией дипольной поляризуемости. Для нее получено

$$\alpha_1(\omega) = \frac{S_0 (m_1 m_2 - m_3^2 \omega^2)}{m_1^2 - (2m_1 m_3 - m_4) \omega^2 + m_3^2 \omega^4}, \quad (8)$$

где в пренебрежении двухэлектронными вкладами величины m_i выражаются через радиальные моменты

$$r_k = \frac{2}{3} S_0^{-1} \langle \Psi^0 | r^k | \Psi^0 \rangle \quad (9)$$

а именно:

$$m_1 = 3r_2 - 4r_1^2, \quad m_2 = r_3^2 + 3r_2^3 - 4r_1 r_2 r_3, \\ m_3 = r_2 r_4 - r_3^2, \quad m_4 = r_4 + 3r_2^2 - 4r_1 r_3.$$

Применяя в (8) хартри-фоковские оценки r_k из [13], находим для гелия и катиона лития статические значения (в ат.ед.) $\alpha(\text{He}) = 1.487$ и $\alpha(\text{Li}^+) = 0.205$ (точные значения 1.384 и 0.195 соответственно).

Особый случай представляет атом водорода, для которого обнаруживается важное свойство v -членной аппроксимации — она дает точное значение всех моментов сил осциллятора как с четным, так и с нечетным значением индекса: $S_0, S_{-1}, \dots, S_{-2v+2}$. Пользуясь прикладными математическими программами, нетрудно получить коэффициенты дробно-рациональной аппроксимации вида

$$\alpha(\omega) = \frac{\sum_{j=0}^{v-1} a_j (-\omega^2)^j}{\sum_{j=0}^v b_j (-\omega^2)^j} \quad (10)$$

Соответствующие коэффициенты представлены в таблице 1. В таблице 2 приведены значения, полученные с помощью (10) и точные величины дисперсионных констант двух, трех и четырех атомов водорода, определяемых как норма различных функций мнимочастотной поляризуемости $\alpha_l(i\omega)$:

$$C_6 = 3\pi^{-1} \|\alpha(i\omega)\|^2, \quad C_{123} = 3\pi^{-1} \|\alpha^{3/2}(i\omega)\|^2, \quad C_{1234} = 3\pi^{-1} \|\alpha^2(i\omega)\|^2. \quad (11)$$

Таблица 1. Коэффициенты дробно-рациональной аппроксимации (9) для атома водорода

v=3		v=4		v=5		v=6	
a_j	b_j	a_j	b_j	a_j	b_j	a_j	b_j
648	144	10368	2304	129600	28800	4665600	1036800
2562	1420	64968	28048	1089444	412232	48680784	16942752
900	3081	80808	95488	2452020	1878112	158398356	95615240
	900	11025	88284	1358175	3060320	175547520	223296768
			11025	882000	1424850	51015825	201614400
					882000	1768050	52475850
							1786050

Таблица 2. Дисперсионные константы (C_n) и средние энергии возбуждения (I_0, I_{-1}) в атоме водорода для 5- и 6-членной аппроксимации (10)

Величины (в ат.ед.)	v=5	v=6	точное значение
C_6	6.4990254	6.4990266	6.4990267
C_{123}	21.64247	21.642465	21.642
C_{1234}	80.618749	80.618750	—
I_0	0.550592	0.550761	0.550920
I_{-1}	0.464693	0.464686	—

Средние энергии возбуждения I_0 и I_{-1} находились по известным формулам [3,14]. Как видно из таблицы 1, даже 5-членная аппроксимация дает высокую точность, а наш опыт расчетов говорит о том, что для большинства констант (за исключением средних $\ln \alpha(i\omega)$) уже трехчленная аппроксимация дает три верных значащих цифры. Важно то, что интегрирование дробно-рациональной функции осуществляется легко и точно, в отличие от гипергеометрических функций мнимого аргумента, применявшихся ранее [15] при построении $\alpha_l(i\omega)$ с помощью функции Грина. При этом константа C_6 была найдена в работе [15] даже с большей ошибкой, чем в вариационном методе всего лишь с тремя параметрами (6.50082 и 6.49844 соответственно).

Более удобным, чем (10) является представление динамической поляризуемости в виде суммы простых дробей. В случае $l=1$ такие выражения рассматривались ранее [11, 12]. Заметим, что в работе [11] есть одна неточность: утверждается, что каждый вариационный коэффициент $c_j = c_j(\omega)$ в (3) представляется одной простой дробью, а не несколькими.

Таблица 3. Эффективные силы осциллятора f_k и квадраты частот 2^l -польных переходов λ_k^2 (в а.е.) атомарного водорода для 9-членной аппроксимации (11)

l=1		l=2		l=3	
f_k	λ_k^2	f_k	λ_k^2	f_k	λ_k^2
0.0030044649	102.01062	0.011085392	57.104796	0.078927952	37.637591
0.017678104	11.226428	0.10400705	9.1355620	1.0282804	7.7009959
0.046113790	2.9121852	0.37196021	2.8280976	4.5613907	2.7076310
0.080918365	1.1410889	0.78823677	1.2233908	10.851832	1.2630413
0.10994062	0.57806553	1.1608888	0.65598121	16.324486	0.70892433
0.12175880	0.35237177	1.2721680	0.41143929	16.570222	0.45617956
0.10859698	0.24937924	1.0613122	0.29256817	11.456739	0.32763323
0.095774258	0.19923572	0.66656250	0.23196310	5.1712148	0.25876841
0.41621461	0.14062528	0.56377906	0.19783410	1.4569063	0.22294749

Для атома водорода результаты расчета квадрупольной, $\alpha_2(\omega)$, и октупольной, $\alpha_3(\omega)$, поляризуемостей вида

$$\alpha_l(\omega) = \sum_{k=1}^n \frac{f_k}{\lambda_k^2 - \omega^2} \quad (12)$$

представлены в табл. 3. Здесь f_k — эффективные силы осцилляторов мультипольных переходов с правильной нормировкой [13]

$$\sum_k f_k = l \langle \Psi^0 | r^{2l-2} | \Psi^0 \rangle, \quad (13)$$

а совокупность частот λ_k задает псевдоспектр мультипольных переходов. В таблице 3 для этих величин даны восемь значащих цифр. С этой же точностью для них получены интегральные характеристики, приведенные в таблице 4. В указанной таблице даны ван-дер-ваальсовы константы C_8 и C_{10} и трехчастичные дисперсионные коэффициенты

$$Z_{l_1 l_2 l_3} = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \alpha_{l_1}(i\omega) \alpha_{l_2}(i\omega) \alpha_{l_3}(i\omega) d\omega. \quad (14)$$

Таблица 4. Двухчастичные и трехчастичные дисперсионные константы для атома водорода

C_8	124.94458	Z_{123}	876.67481
C_{10}	3285.8284	Z_{133}	7983.9803
Z_{111}	7.2141548	Z_{222}	359.15793
Z_{112}	26.235722	Z_{223}	3282.1172
Z_{113}	237.34432	Z_{233}	30064.489
Z_{122}	96.457064	Z_{333}	276092.29

Рассмотрим далее данные расчета модифицированной лондоновской константы дисперсионного взаимодействия C_6 . Поправки к величине C_6 возникают за счет тепловых эффектов и электродинамических эффектов запаздывания [5]. В этом случае вместо интегралов от $\alpha_l^2(i\omega)$ нужно вычислить бесконечную сумму

$$C_6(R, T) = T \left\{ 3\alpha_0 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} h(\omega_j) \alpha_1^2(i\omega_j) \right\}, \quad (15)$$

где в согласии с теорией Лифшица-Дзялошинского-Питаевского [5] $\omega_j = 2\pi Tj$ и

$$h(\omega) = (3 + 6x + 5x^2 + 2x^3 + x^4) \exp(-2x), \quad (16)$$

$x = \omega R/c$, $c=137.036$ — скорость света (в ат.ед.), R — межмолекулярное расстояние, T — температура.

Таблица 5. Дисперсионный коэффициент $C_6(R, T)$ для атомарного водорода с учетом тепловых флуктуаций и эффектов запаздывания (в а.е.)

R	$T=0 K$	$T=299 K$	$T=3158 K$
100	6.3385	6.2939	5.8660
400	5.3163	5.2717	4.8438
1000	3.6650	3.6004	3.1725
4000	1.2250	1.1804	0.7621
10000	0.5048	0.4602	0.1661

Данные табл. 5 свидетельствуют об эффекте заметного уменьшения константы взаимодействия не только с расстоянием, но и с ростом температуры. Например, при $R = 10^4$ а.е. с увеличением температуры на порядок значение C_6 падает почти в три раза. На практике эффект ослабления дисперсионного взаимодействия важен прежде всего для

коллоидных и мезоскопических систем. Рассмотренный пример атома водорода показывает, что упрощенная асимптотическая формула Казимира-Польдера [4,5]

$$U_{disp} \sim -\frac{23c\alpha_1^2(0)}{4\pi R^7} = -\left(\frac{5079}{R}\right) \cdot \frac{1}{R^6}$$

даже при нулевой температуре и на больших расстояниях работает не очень хорошо, например, при $R=1000$ а.е. она дает 79% полного значения энергии взаимодействия. Поэтому следует использовать суммирование (15), как этого и требует последовательное применение теории ван-дер-ваальсовых сил [5,17].

В случае многоэлектронных систем имеются определенные сложности реализации техники радиальных моментов. Они сводятся к тому, что наряду с одноэлектронными средними

$$R_p = \langle 0 | \sum_{1 \leq j \leq N} r^p(j) | 0 \rangle = \text{Sp}_{(1)} r^p(1) \rho_1^0(1) \quad (17)$$

($\rho_1^0(1)$ – одноэлектронная матрица плотности состояния $|0\rangle$), появляются и двухэлектронные средние вида

$$T_{pq} = \text{Sp}_{(1,2)} r^p Q_l(1) r^q Q_l(2) \rho_2^0(1,2). \quad (18)$$

Здесь Q_l – оператор мультипольного момента для нулевой компоненты тензора, $\rho_2^0(1,2)$ – двухэлектронная матрица плотности. Последняя, однако, элементарно вычисляется для хартри-фоковской модели атома, которой мы и будем следовать в этой работе. Тогда экстремальное значение функционала (2) записывается в виде

$$J(\omega) = -\vec{b}_0^+ (A + \omega B)^{-1} \vec{b}_0, \quad (19)$$

где для заданного l матрицы A и B формируются по правилам

$$A_{pq} = \frac{1}{2} \left(l + \frac{pq + (p+q)l}{2l+1} \right) R_{p+q+2l-2}, \quad B_{pq} = \frac{1}{2l+1} (R_{p+q+2l} + T_{pq}), \quad (20)$$

а вектор \vec{b}_0 совпадает с первым столбцом матрицы B . Последнее обстоятельство позволяет доказать выполнение асимптотики (7), поскольку с учетом (19) коэффициент при $1/\omega$ в разложении (6) равен

$$2\vec{b}_0^+ (B^{-1}AB^{-1})\vec{b}_0 = 2A_{00} = lR_{2l-2}$$

в полном согласии с (13). Аналогично устанавливается равенство

$$S_{-1} = 2\vec{b}_0^+ B^{-1}\vec{b}_0 = 2B_{00} = 2\langle 0 | V^2 | 0 \rangle.$$

Результаты расчетов для атомов неона и аргона с использованием известных аналитических представлений хартри-фоковских АО по Клементи-Роегги даны в табл. 6.

Таблица 6. Мультипольные поляризуемости и дисперсионные константы для атомов неона и аргона (в а.е.)

	Ne		Ar	
	из радиальных моментов	[5,18]	из радиальных моментов	[5,18]
$\alpha_1(0)$	2.69	2.66	13.2	11.1
$\alpha_2(0)$	7.65	6.42	66.8	50.2
$\alpha_3(0)$	33.2	34.3	388	531
C_6	7.12	<7.27	96	<71
C_8	101.9	<96.5	2563	<1880
C_{10}	1512	<1520	61290	<60900

Применим найденные поляризуемости для оценки влияния запаздывания на мультипольные дисперсионные взаимодействия. При этом используем общую теорию электродинамических эффектов запаздывания, развитую в [19] для $T = 0$. Из нее следует, что наряду со стандартной формулой $C_6(R)$ по Казимиру-Польдеру появляются аналогичные соотношения для высших дисперсионных констант. В конкретных вычислениях мы использовали выражения

$$C_6(R) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} h(\omega) \alpha_1^2(i\omega) d\omega, \quad C_8(R) = \frac{1}{3\pi} \int_0^{\infty} f(\omega) \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) d\omega, \quad (21),$$

$$f(\omega) = (45 + 90x + 84x^2 + 48x^3 + 19x^4 + 6x^5 + 2x^6) \exp(-2x),$$

где $h(\omega)$ и x определены в (16). Численные значения констант (21) для атомов неона и аргона при различных R представлены в табл. 7. Из нее видно, что константа $C_8(R)$, как

Таблица 7. Учет эффектов запаздывания для атомов аргона
(все величины в а.е.)

R	200	400	900	1000
$C_6(R)$	80.5	64.1	43.3	36.8
$C_8(R)$	2311	1960	1421	1234

и константа $C_6(R)$, падает при увеличении R , а так как на больших расстояниях подавляющий вклад в дисперсионную энергию вносит дипольный член $-C_6(R)R^{-6}$, то явный учет эффектов запаздывания для мультипольных взаимодействий фактически теряет смысл.

Литература

1. М.В.Волькенштейн. Молекулярная оптика. М.: Гостехиздат, 1951. 744 с.
2. Л.П.Раппопорт, Б.А.Зон, Н.Л.Минаков. Теория многофотонных процессов в атомах. М.: Атомиздат, 1978. 182 с.
3. U.Fano, J.W.Cooper. Rev.Mod.Phys. 1968. V.40. P.441-567.
4. И.Г.Каплан. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
5. Ю.С.Бараш. Силы ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
6. Дж.Бейкер, П.Грейвс-Моррис. Аппроксимации Паде. М.: Мир, 1986. 502 с.
7. А.В.Тулуб. В кн. Современные проблемы квантовой химии. Л.: Наука, 1991. С. 197-262.
8. С.Эпштейн. Вариационный метод в квантовой химии. М.: Мир, 1977. 362 с.
9. М.Н.Адамов, Н.П.Борисова. В кн. Проблемы теоретической физики. 1. Квантовая механика. Л.: Изд. ЛГУ, 1974. С. 117-157.
10. П.А.Браун, Т.К.Ребане. В кн. Вопросы квантовой теории атомов и молекул. 1. Л.: ЛГУ, 1978. С. 143-157.
11. Y.M.Chan, A.Dalgarno. Proc.Phys.Soc. 1965. V.86. P. 777-781.
12. G.M.Stacey, A.Dalgarno, J. Chem. Phys. 1968. V.48, № 6. P. 2515-2518.
13. К.Е.Баньярд, С.С.Бейкер. J.Chem.Phys. 1969. V. 51, №6. P. 2681-2686.
14. A.V.Luzanov, V.V.Ivanov, I.V.Boychenko. Functional Materials. 1996. V.3, №4. P. 400-404.
15. A.Z.Tang, F.T.Chan. Phys.Rev. 1986. V.A33, №6. P. 3661-3678.
16. A.J.Thakkar. J.Chem.Phys. 1981. V.75, № 9. P. 4496-4501.
17. Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский. Статистическая физика. Часть 2. М.: Наука, 1978. 448 с.
18. J.M. Standart, P.R. Certain. J.Chem.Phys. 1985. V.83, № 6. P. 3002- 3008.
19. С.К. Au, G. Feinberg. Phys.Rev. 1972. V.A6, №6. P. 2433-2451.

Поступила в редакцию 12 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). A.D.Bochevarov, O.A.Zhikol, A.V.Luzanov. On rational approximations to dynamic multipole polarizabilities based on the Hylleraas variational principle.

The results obtained by Dalgarno et al for dipole polarizabilities are generalized. It is shown that with conventional variational functions involving the perturbation operator the Hylleraas method leads to the correct asymptotic behaviour for the dynamic multipole polarizability $\alpha_l(i\omega)$ when the light frequency $\omega \rightarrow \infty$. As variational parameter set is extended, more spectral moments are exactly reproduced in the specific case of hydrogen atom. For the latter and some atoms of noble gases the dispersion coefficients are computed with account for retardation effects.

УДК 539.126

ВЛИЯНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА НА ВЫЧИСЛЕННЫЕ СВОЙСТВА 1s-СОСТОЯНИЯ АТОМА ВОДОРОДА

© 1999 Ю.Ф.Педаш, О.А.Жикол

На примерах расчета различных свойств атома водорода с явным разделением вкладов дискретного и непрерывного спектра показана важность учета переходов электрона в несвязанные состояния. Отмечено, что при конструировании универсальных базисных наборов необходимо иметь в виду требование эффективного учета характеристик непрерывного энергетического спектра.

Хорошо известно, что стационарное уравнение Шредингера для атомов и молекул описывает не только дискретный набор связанных состояний, но и инфинитное движение электронов с положительными значениями энергии, составляющими континуум [1,2]. Проводя механическую аналогию, можно сказать, что для атома водорода дискретному спектру соответствуют эллиптические орбиты, а непрерывному — гиперболические. Характеристики электронных переходов в состояния над порогом ионизации полностью определяют такие важные свойства, как фотоионизация и тормозное излучение. Однако и при описании традиционных для квантовой химии спектральных и электронных характеристик учет наличия подобного континуума возбуждений также значительно влияет на результаты. Последнему обстоятельству в литературе уделено недостаточно внимания. В настоящем сообщении мы сопоставим вклады дискретного и непрерывного спектров в различные свойства 1s-состояния атома водорода.

Исследуем сначала моменты распределения сил осцилляторов. Не ограничиваясь дипольным приближением, будем считать, что переходные моменты могут быть произвольной мультипольности 2^L . Согласно известному определению [3], момент k -го порядка может быть вычислен в виде:

$$S_L^k(1s) = \sum_{n=L+1}^{\infty} f_L(1s \rightarrow nL) \cdot \epsilon^k(1s \rightarrow nL) + \int_0^{\infty} \frac{df_L(1s \rightarrow EL)}{dE} \cdot \epsilon^k(1s \rightarrow EL) \cdot dE \quad (1)$$

где f_L — 2^L -польная сила осциллятора, определяемая через энергию перехода ϵ и квадрат переходного момента Q_L :

$$f_L(1s \rightarrow nL) = 2 \cdot Q_L^2 \cdot \epsilon(1s \rightarrow nL) \quad (2)$$

$$\frac{df_L(1s \rightarrow EL)}{dE} = 2 \cdot \frac{dQ_L^2}{dE} \cdot \epsilon(1s \rightarrow EL) \quad (3)$$

В атомных единицах, используемых в работе и далее, $\epsilon(1s \rightarrow nL) = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$,

$\epsilon(1s \rightarrow EL) = \frac{1}{2} + E$, $0 < E < \infty$ — полная энергия электрона.

Приведем, для справки, конкретные формулы для квадратов переходных моментов. В случае дискретного спектра, используя компактные выражения интегралов от гипергеометрической функции [2], с учетом интегрирования по угловым переменным [4,5] имеем:

$$Q_L^2(1s \rightarrow nL) = \frac{2^{2L+6} \cdot L^2 \cdot n^{2L+5} \cdot (n-1)^{2n-2L-3}}{(2L+1) \cdot (n+1)^{2n+2L+3}} \left(n^2 - 2^2\right) \left(n^2 - 3^2\right) \dots \left(n^2 - L^2\right) \quad (4)$$

Последняя формула легко обобщается на случай непрерывного спектра по предложенной В.А.Фоком методике, состоящей в следующем: дискретная переменная n заменяется на $i/\sqrt{2E}$, затем, для удобства интегрирования, производится замена $E = \frac{1}{2} \operatorname{tg}^2 \varphi$

($0 < \varphi < \pi/2$). Используя тождество $\frac{(n-1)^{2n-m}}{(n+1)^{2n+m}} = (-1)^m \cdot e^{-4\varphi \operatorname{ctg} \varphi} \cdot \sin^{2m} \varphi$, окончательно получаем:

$$\frac{dQ_L^2(1s \rightarrow EL)}{d\varphi} = \frac{2^{2L+6} \cdot L^2 \cdot e^{-4\varphi \operatorname{ctg} \varphi}}{(2L+1) \cdot (1 - e^{-2\pi \operatorname{ctg} \varphi})} \cos^{2L+5} \varphi \cdot \sin \varphi \times$$

$$\times \left(1 + 3 \sin^2 \varphi\right) \left(1 + 8 \sin^2 \varphi\right) \dots \left(1 + (L^2 - 1) \sin^2 \varphi\right) \quad (5)$$

При выводе (5) учтено также, что (4) необходимо умножить на множитель, связывающий их нормировки: $n^3 / (1 - e^{-2\pi \operatorname{ctg} \varphi})$ (см. [1], с.220).

Формулы (4) и (5) полностью решают задачу вычисления переходных моментов (1); подчеркнем, что явное разделение вкладов дискретного и непрерывного спектров в вышеприведенной формулировке ранее не опубликовано.

Для контроля точности реализации вычислений в математическом пакете Maple V мы воспользуемся известными общими формулами, позволяющими получить полные значения моментов. Так, в литературе приведены довольно громоздкие замкнутые выражения для S_L^k при произвольных k и L [6], а также соответствующие рекуррентные соотношения [7]. В качестве примера приведем формулы для суммы сил осцилляторов ($k=0$) и для поляризуемостей ($k=-2$):

$$S_L^0 = \frac{L \cdot (2L)!}{2^{2L-1}}, \quad S_L^{-2} = \frac{(L+2) \cdot (2L+1)!}{4^L \cdot L}$$

Величины S_L^k играют большую роль при анализе спектрального распределения сил осцилляторов в атомах [3] (как соответствующие моменты f), в расчетах констант межатомных дисперсионных взаимодействий [8], при изучении функциональных зависимостей нелинейных оптических восприимчивостей от частоты [6,9] и в решении многих других прикладных задач. В частности, S_1^k соответствуют следующим физическим величинам: электронной плотности в точке, где находится ядро ($k=2$), среднему значению квадрата импульса электрона ($k=1$), сумме сил осцилляторов, связанной с правилом Томаса-Рейхе-Куна ($k=0$), среднему значению квадрата радиальной координаты электрона ($k=-1$), статической дипольной поляризуемости ($k=-2$).

Таблица 1. Вклады непрерывного и дискретного спектров атома водорода в моменты S_1^k

k	Полная величина S_1^k	Вклад ДС	% ДС
2	4/3	0.090210418496	7
1	2/3	0.224677981571	34
0	1	0.565004150675	57
-1	2	1.433175568090	72
-2	9/2	3.663257890309	81
-3	43/4	9.426105987780	88
-4	319/12	24.394740927713	92
-5	9673/144	63.444774694152	94
-6	297541/1728	165.693906479580	96
-7	9243157/20736	434.253265949738	97
-8	289165453/248832	1141.454703800731	98
-9	45464213273/14929920	3007.752174096997	99.9

Таблица 1 содержит сводку данных по вкладам дискретного (ДС) и непрерывного (НС) спектров в полную величину S_1^k . На НС приходится довольно весомая часть полной величины S_1^k , особенно при $k \geq 0$, поэтому, ограничив активное пространство набором дис-

кретных состояний (пусть даже бесконечным), можно прийти к существенным ошибкам в определении отдельных свойств. Более того, если, ограничившись ДС, строить распределение сил осциллятора f по энергии или, скажем, нелинейно-оптических восприимчивостей по частоте, получается сильно "перекошенная" картина со значительно заниженными весовыми коэффициентами в области больших значений k .

Другим наглядным примером, подтверждающим важность учета вкладов от НС, является расчет четырех средних значений $\ln \epsilon$, по-разному взвешенных с распределением силы осциллятора [3]:

$$\ln I_k = \left[\sum_{n=2}^{\infty} f_n(1s \rightarrow nl) \cdot \epsilon^k(n) \cdot \ln \epsilon(n) + \int_0^{\infty} \frac{df_1(1s \rightarrow E1)}{dE} \cdot \epsilon^k(E) \cdot \ln \epsilon(E) \right] / S_1^k \quad (6)$$

Величины (6) непосредственно связаны с такими физическими свойствами: сечение периферических столкновений быстрых заряженных частиц с атомами ($k=-1$); средняя флуктуация энергии при таких столкновениях ($k=1$); средний пробег частиц в веществе ($k=0$); лэмбовский сдвиг атомных уровней ($k=2$). Вычисленные значения I_k и вклады в них от ДС приведены в табл. 2. Видно, что ограничение дискретным спектром не просто приводит к большим ошибкам, но даже меняет знак у $\ln I_2$. Интересно отметить, что игнорирование переходов в несвязанное состояние, то есть отбрасывание интеграла в формуле (6), практически сводит на нет зависимость величин $\ln I_k$ от k .

Таблица 2. Средние значения моментов распределения

k	Полное значение $\ln I_k$	$\ln I_k$ без учета НС
-1	-0.766401	-0.934804
0	-0.596165	-0.926658
1	-0.122274	-0.917506
2	2.290981	-0.907385

В связи с расчетом констант дисперсионного взаимодействия возникает необходимость вычисления моментов высшей мультипольности ($L > 1$). В табл. 3 и 4 приведены данные по сумме сил осцилляторов и по поляризуемостям 1s-состояния атома водорода. Показательно, что сумма уже квадрупольных сил осцилляторов всего на 19% обусловлена дискретными состояниями, а оставшаяся часть приходится на НС; квадрупольная поляризуемость только на треть локализована в ДС. Величины S_L^0 и S_L^{-2} вообще не могут быть вычислены без учета НС. Качественно этот результат объясним тем, что отдельный переходный матричный элемент Q_L пропорционален интегралу

$$\int_0^{\infty} r^L R_{nl} R_{n'l'} \cdot r^2 dr$$

и при увеличении L для корректного описания поведения электрона надо учитывать все большее координатное пространство, тогда как радиальные функции дискретного спектра, а особенно R_{10} , очень быстро затухают с ростом r .

Таблица 3. Вклады дискретного спектра в полную сумму 2^L -польной силы осциллятора переходов $1s \rightarrow nL$

L	Полная величина $\sum_n f_L(1s \rightarrow nL)$	Вклад ДС	% ДС
2	6	1.1415140971	19.0
3	135/2	2.7093030876	4.0
4	1260	7.1791247788	0.6
5	70875/2	20.4594769224	0.06

В заключение приведем данные по отдельным вкладам в константу дисперсионного взаимодействия C_6 двух атомов водорода:

$$C_6(\text{ДС}-\text{ДС}) = 3.92355011 \quad C_6(\text{НС}-\text{ДС}) = 2.23451376$$

$$C_6(\text{НС}-\text{НС}) = 0.34096288 \quad C_6(\text{полная}) = 6.49902675$$

Таблица 4. Вклады дискретного спектра в 2^L -польную поляризуемость 1s-состояния атома водорода

L	Полная величина α_L	Вклад ДС	% ДС
2	15	5.3391002858	35.6
3	525/4	11.6217071640	8.9
4	8505/4	29.8055468683	1.4
5	218295/4	83.6732813125	0.15

И в этом случае ограничение связанными состояниями дает всего 60% от полной величины.

Итак, числовой материал этой работы демонстрирует важность учета переходов электрона в непрерывный спектр при вычислении обычных для квантовой химии характеристик атомных систем. Особое внимание следует уделить расчетам дипольной и других 2^L -польных поляризуемостей как суммы по состояниям. При конструировании и оптимизации универсальных базисных наборов для неэмпирических расчетов необходимо иметь в виду следующее требование: базисные орбитали должны не только хорошо соответствовать орбиталям изолированного атома, но и эффективно учитывать характеристики непрерывного энергетического спектра.

Литература

1. В.А.Фок. Начала квантовой механики. М.: Наука, 1976. 376 с.
2. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Теоретическая физика. Т.3: Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989. 768 с.
3. У.Фано, Дж.Купер. Спектральные моменты распределения сил осцилляторов в атомах. М.: Наука, 1972. 200 с.
4. И.И.Собельман. Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977. 320 с.
5. А.П.Юцис, А.А.Бандзайтис. Теория момента количества движения в квантовой механике. Вильнюс: "Москлас", 1977. 472 с.
6. Н.Л.Манаков, М.А.Преображенский. Опт. и спектр. 1973. Т.35, вып.1. С.24-29.
7. R.J.Bell. Proc. Roy. Soc. (London). 1967. V. 92. P. 842-844.
8. И.Г.Каплан. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
9. Л.П.Раппопорт, Б.А.Зон, Н.Л.Манаков. Теория многофотонных процессов в атомах. М.: Атомиздат, 1978. 184 с.

Поступила в редакцию 1 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). Yu.F.Pedash, O.A.Zhikol. The continual spectrum influence on the calculated properties of hydrogen atom 1s-state.

Various properties of the hydrogen atom (1s state) have been calculated with the explicit separation of contributions of discrete and continual spectra. They show that is essential to take into consideration electron transfers into unbound states. It follows that in elaborating universal basis sets one of important requirements is the effective accounting of characteristics of the continual energy spectrum.

УДК 539.196: 536.758

ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКОСТИ ДИПОЛЬНЫХ ТВЁРДЫХ СФЕР. МОДЕЛЬ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ

© 1999 Г.Б.Литинский

Модель заторможенного вращения молекул использована для вычисления термодинамических функций модельных полярных жидкостей дипольных твёрдых сфер в двух и трёх измерениях.

В приближении взаимодействия ближайших соседей эта модель приводит к простым аналитическим формулам для свободной энергии Гельмгольца и других термодинамических функций рассматриваемых полярных жидкостей.

Для трёхмерной системы полученные формулы хорошо согласуются с данными метода Монте-Карло и заметно лучше соответствующих формул среднесферического приближения Вертгейма.

В случае дипольных твёрдых дисков согласие с машинным экспериментом намного хуже, т.к. приближение взаимодействия ближайших соседей в двумерном пространстве оказывается слишком грубым.

В предыдущих работах [1,2] была предложена простая и достаточно точная модель для описания диэлектрических свойств полярных жидкостей, приводящая к *аналитическим* выражениям для фактора Кирквуда. В этом сообщении мы уточним лежащие в основе модели приближения, а также покажем, что она даёт приемлемое описание и *термодинамических свойств* модельных жидкостей дипольных твёрдых сфер (ТС).

Основным приближением модели заторможенного вращения молекул является замена *средних по объёму* значений физических величин на средние значения этих величин вдоль *цепочки ближайших соседей* — "*молекул-представителей*". Такая замена позволила нам [1,2] свести трёхмерную задачу вычисления среднего косинуса угла между дипольными моментами центральной молекулы и всей "*корреляционной сферы*" к одномерной задаче вычисления $\langle \cos \gamma \rangle$ между ближайшими частицами "*полимерной цепочки*" дипольных ТС.

Использование этой замены аналогично *эргодической гипотезе*, утверждающей равенство средних по ансамблю (средних по фазовому объёму) и средних по времени (т.е. вдоль одномерной траектории движения системы).

Учёт взаимодействия лишь с одним ближайшим соседом при одномерном усреднении не означает пренебрежения взаимодействиями с остальными ближайшими соседями данной молекулы: они автоматически должны возникать при последовательном учёте взаимодействий со всё более удалёнными по цепи соседями. В физике полимеров это соответствует учёту корреляции удалённых звеньев цепи: заторможенного вращения вокруг связей, "*пентанового эффекта*", исключённого объёма и т.д.

Для частиц с изотропным потенциалом взаимодействия такой подход, по-видимому, малоэффективен, поскольку учёт удалённых по цепи соседей — достаточно сложная задача, но для анизотропных потенциалов типа диполь-дипольного взаимодействия, когда имеется выделенное (соответствующее минимуму энергии и, следовательно, максимуму вероятности) направление диполей соседних частиц, одномерное усреднение может быть вполне оправданным, так как вклад остальных, окружающих данную молекулу, частиц невелик и приближение взаимодействия ближайших соседей может быть достаточно точным.

Наконец, важнейшим аргументом в пользу одномерного усреднения является обнаруженная в недавних машинных экспериментах [3,4] реальная "*полимеризация*" в модельных жидкостях дипольных ТС, имеющая место даже при умеренных значениях дипольного момента и плотности системы. Последнее означает, что одномерное усреднение является не просто вычислительной альтернативой, но и отражает *реальную квазиодномерную структуру дипольной системы*, для описания которой естественно использовать методы физики полимеров.

Полная энергия взаимодействия дипольной цепочки описывается *классическим гамильтонианом Гейзенберга* и в приближении взаимодействия ближайших соседей имеет вид:

$$U_d = -J \sum \langle i | i+1 \rangle = -J \sum \langle \cos \gamma_i \rangle = -NJ \langle \cos \gamma \rangle \quad (1)$$

где $|i\rangle$ — единичный вектор дипольного момента i -ой связи (частицы); $\langle \cos \gamma \rangle$ — среднее значение косинуса угла между диполями соседних частиц; $J = 2\rho\mu^2$ — “обменный интеграл” — параметр диполь-дипольного взаимодействия двух, находящихся на среднем расстоянии $a \sim \rho^{-1/3}$ частиц жидкости.

Для дипольных ТС, согласно формуле (7) из [1], $\langle \cos \gamma \rangle = \langle \cos \theta \rangle = L(z)$ ($z = \beta J$; $L(z)$ - функция Ланжевена; $\beta = (kT)^{-1}$) так, что для (средней на частицу) энергии диполь-дипольного взаимодействия имеем:

$$\beta U_d / N = -zL(z) \quad (2)$$

Конфигурационная статистическая сумма для дипольной цепочки в приближении взаимодействия ближайших соседей имеет вид [5]:

$$Z_d(z) = (\int \exp(z \cos \theta) \sin \theta d\theta / 2)^N = (\text{sh}(z)/z)^N \quad (3)$$

а соответствующий дипольный вклад в свободную энергию:

$$\beta F_d / N = \beta(F - F_{ТС}) / N = -\ln(\text{sh}(z)/z) \quad (4)$$

где $F_{ТС}$ - свободная энергия Гельмгольца для жидкости твёрдых сфер при данном значении ρ .

Выражения для дипольного вклада в энтропию и давление жидкости нетрудно получить из термодинамических соотношений:

$$S_d / Nk = \beta(U_d - F_d) / N = -zL(z) + \ln(\text{sh}(z)/z) \quad (5)$$

$$\beta P_d V / N = \rho d(\beta F_d) / d\rho = \beta U_d / N = -zL(z) \quad (6)$$

В таблице 1 полученные выражения (4) и (2) для термодинамических функций жидкости дипольных ТС при $\rho = N\sigma^3 / V = 0.9$ сравниваются с имеющимися данными метода Монте-Карло (МК) [6], и рассчитанными в рамках среднесферическом приближении (MSA) [7]. Последнее в настоящее время является *единственным* приближением, дающим *аналитические* формулы для термодинамических функций дипольных ТС. Как видно из таблицы 1, предлагаемая модель достаточно хорошо согласуется с данными метода МК, хотя и завышает значения внутренней и свободной энергии. Причина этого завышения — приближение взаимодействия ближайших соседей.

Таблица 1.

$\beta\mu^2/\sigma^3$	$\beta F_d(\text{МК})$	$\beta F_d(4)$	$\beta_d F(\text{MSA})$	$\beta U_d(\text{МК})$	$\beta U_d(2)$	$\beta U_d(\text{MSA})$
0.5	-0.21	-0.13	-0.13	-0.37	-0.26	-0.23
1.0	-0.68	-0.49	-0.44	-1.11	-0.9	-0.74
2.0	-2.01	-1.63	-1.34	-2.98	-2.6	-2.1
4.0	-5.38	-4.53	-3.81	-7.32	-6.2	-5.49

Аналогичным образом могут быть получены выражения для термодинамических функций и *двумерной системы* — жидкости дипольных твёрдых дисков (ТД), рассмотренной ранее [1,2].

В этом случае, согласно формуле (9) из [1], $\langle \cos \gamma \rangle = \langle \cos \varphi \rangle = I_1(z)/I_0(z) \equiv I(z)$, где $I_0(z)$ и $I_1(z)$ - модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядков; $z = \rho\beta\mu^2$.

Внутренняя энергия для этой системы равна:

$$\beta U_d / N = -zI(z) \quad (7)$$

а статистическая сумма:

$$Z_d(z) = (\int \exp(z \cos \varphi) d\varphi)^N = (I_0(z))^N \quad (8)$$

Выражения для дипольного вклада в свободную энергию Гельмгольца, энтропию и давление (фактор сжимаемости) жидкости дипольных ТД равны:

$$\beta F_d / N = \beta(F - F_{ТД}) / N = -\ln(I_0(z)) \quad (9)$$

$$S_d / Nk = -zI(z) + \ln(I_0(z)) \quad (10)$$

$$\beta P_d V / N = \beta U_d / N - zI(z) \quad (11)$$

где F_{TD} - свободная энергия жидкости твёрдых дисков диаметром σ .

В таблице 2 выражения для дипольного вклада в свободную и внутреннюю энергию жидкости дипольных ТД в модели заторможенного вращения молекул (уравнения (9) и (7)) сравниваются с данными метода МК [8] и приближением MSA [9] при плотности $\rho = \pi^2 N/V = 0.7$

Таблица 2.

$\beta\mu^2/\sigma^3$	$\beta F_d(\text{МК})$	$\beta F_d(9)$	$\beta F_d(\text{MSA})$	$\beta U_d(\text{МК})$	$\beta U_d(7)$	$\beta U_d(\text{MSA})$
0.5	-0.09	-0.03	-0.07	-0.18	-0.06	-0.13
1.0	-0.34	-0.12	-0.24	-0.61	-0.23	-0.44
1.5	-0.69	-0.26	-0.50	-1.17	-0.49	-0.86
2.0	-1.11	-0.44	-0.82	-1.78	-0.8	-1.34
3.0	-2.08	-0.89	-1.55	-3.16	-1.5	-2.4

Как видно из таблицы, в двумерном случае предлагаемая модель хуже согласуется с машинным экспериментом даже в сравнении с приближением MSA. Такое отличие от трёхмерных дипольных ТС обусловлено известным из физики полимеров эффектом [10]: по мере уменьшения размерности пространства роль дальних корреляций возрастает. Таким образом, учёт корреляции лишь ближайших соседей в двумерной дипольной жидкости оказывается недостаточным для количественного описания термодинамического поведения системы. Аналогичная ситуация имеет место и при описании диэлектрических свойств полярных жидкостей [1,2] в рамках предлагаемой модели.

Литература

1. Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. ун-та. 1998. №2. С. 49-52.
2. Литинский Г.Б. Журн. структ. химии. 1998. Т.39. №5. С.843-850.
3. Weis J.J., Levesque D., Zarragoicoechea G.J. Phys. Rev. Lett. 1992. V.69. №6. P.913-916.
4. Levesque D., Weis J.J. Phys. Rev. 1994. V.E49. №6. P.5131-5140.
5. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 591с.
6. Левек Д., Вейс Ж.-Ж., Ансен Ж.-П. Методы Монте-Карло в статистической физике. / Под ред. К. Биндера. М.: Мир, 1982. С.58.
7. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев, Наукова думка. 1980. 372с.
8. Morriss G.P., Perram J.W. Physica. 1985. V.A129. №2. P.395 - 407.
9. Isbister D.J., Freasier B.C. Mol. Phys. 1981. V.43. №4. P.799 - 815.
10. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 342с.

Поступила в редакцию 8 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). G.B.Litinskii. Thermodynamic properties of dipolar hard sphere fluids. The model of the hindered molecular rotation.

A new theoretical model of the hindered molecular rotation is used for calculation of the thermodynamic functions of polar nonpolarizable model liquids of dipolar hard spheres in two and three dimensions.

In the closest-neighbour interaction approximation this model leads to simple analytical formulae for the Helmholtz free energy and other thermodynamic functions.

For a three-dimensional system these formulae are in a good agreement with Monte-Carlo simulation data and better than analogous formulae of mean spherical approximation. In two-dimensional case agreement is not so good because in this case closest-neighbour interaction approximation is much worse.

Some arguments to support the basic approach to the model are proposed.

УДК 543.226:549+552

THERMAL ANALYSIS AS A METHOD OF REVEALING THE MEASURE OF CRYSTALLO-CHEMICAL ACTIVITY

Otar P. Mchedlov-Petrosyan*

Thermal Analysis

The minerals kaolinite $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ and serpentine $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ are known to possess similar crystallo-chemical structure. Therefore it is of interest to compare their DTA curves (Fig.1).

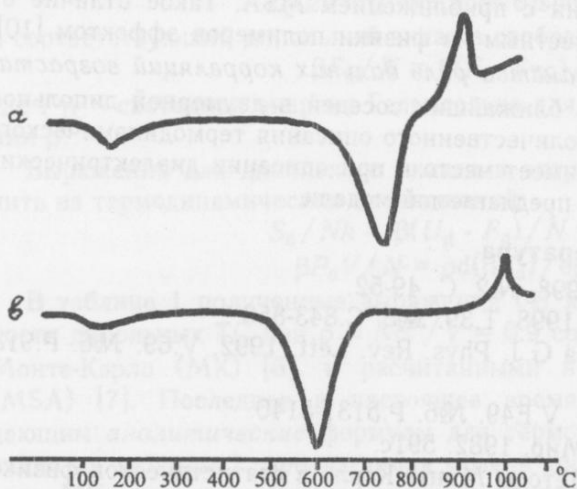


Fig.1. Standard heating curves for serpentine (a) and kaolinite (b), after V.P.Ivanova

The similarity of the areas of their endo- and exothermic effects is conspicuous except that kaolinite exothermic effect is shifted by 400 °C into the higher temperature region, while that of serpentine is situated directly after endothermic effect.

According to Academician D.S.Belyankin [1] in the case of endothermic effect at 500-550 °C on the thermal analysis curves the dehydration product is one of the members of the continuous chemical row of allophanoids with variable relation between silica and alumina.

The first exothermic effect at 950-1000 °C according to Belyankin corresponds to mullite crystallization, while the belated appearance of its lines in

X-ray patterns is to be explained by its extreme dispersity.

The discussion on endothermic effect within the range 400-600 °C caused by mineral dehydration arises from two problems: dehydroxylation mechanism and new-phase formation.

The bound water of the kaolinite group minerals exists mostly in the form of OH^- ions. Hence its removal takes place in a rather narrow temperature interval about 550 °C. In minerals of this group aluminium ion exists only in six-fold coordination. The OH^- ions loss in dehydration process causes artificial lowering of the aluminium-ion coordination. With the rise in ion mobility caused by temperature rise the obtained defective two-dimensional crystal formation is able to rebuild into a more stable state. Such a transfer must naturally be accompanied by heat evolution as was shown by us [2] and later by Freund [3]. The same can be shown for serpentine with the only difference that Mg^{2+} ion is in a less degree able to maintain the lowered coordination and therefore the endothermic effect is directly followed by exothermic effect with coordination rise.

Effects areas are similar with both minerals, which also confirms the character of changes undergone. Thus we can conclude that the effects are caused not by mineral formation but by lattice reconstruction.

Mineralogical-Geological Discussion

Thermal analysis data unexpectedly turned to be arguments in a mineralogical-geological discussion. In the 50-s was offered [4] a hypothesis on the origin of the Earth energy, sug-

*Department of Physico-Chemical Mechanics and Concrete Technology
Kharkov State Technical University of Building and Architecture, Kharkov, Ukraine

gesting that absorption of solar energy by feldspars on the Earth surface transforms them into clays, and in geological epoch the energy is returned in the process of transformation of clays back into feldspars. As one of the arguments one DTA curve of distin and andalusite transformation from Greig's works [5] cited by Eitel [6] was used. We attracted the attention to the fact that Eitel referred to the original where the curve was represented in LeChatelier manner with endothermic upwards. V.Sobolev and A.I.Tsvetkov confirmed our observation after having repeated Greig's experiment thus depriving the solar energy absorption theory of its important argument. The erroneousness of Lebedev's statement on the presence of aluminium ion in metakaolin in sixfold coordination was underlined by G.O.Piloyan and E.P.Valyashikhina [8].

Technological Peculiarities

It is known that the period between endo- and the first exothermic effects of kaolinite is characterized by a number of technological peculiarities, e.g. by increased porosity, while for serpentine, in which exoeffect directly follows endoeffect, only forsterite formation is usually indicated.

However we established the fact that the short period of Mg^{2+} ion existence in the lowered (distorted) coordination is characterized by appearance of crystallo-chemical activity in the form of a new technological property — active material ability to develop binding properties. It is displayed in the ability of the powdered product cooled after short heating just before exoeffect to harden, being mixed with water, and to solidify irreversibly [9]. In this connection it ought to be mentioned that V.F.Zhuravlyov connecting the appearance of binding properties with the position of the active ion in Mendeleev Periodic System, denied such an ability in the system magnesium oxide-silica, and Sir F.Lee had some doubts about the ability to display cement properties, considering serpentine and talc to be soft minerals. The property revealed by us, turned out to be a unique model for water hardening hydraulic binder. The point is that ordinary cements are represented by a mixture of newly formed minerals, having nothing in common with initial mixture of carbonate and silicate ingredients. That is why up to now there have not existed such a simplified model. Besides, our model is of interest because researchers do not take into consideration the phenomenon mentioned and go on contending [10] that exothermic effect results in forsterite formation, glossing over the fact of hydraulic activity of dehydroxylation product which can be named 'metaserpentine'.

Hardened product DTA is similar to that of the initial serpentine, differing in that the endoeffect is scattered, while calorimetrically determined thermal effect of hydration is near thermal effect of exothermics, i.e. lattice reconstruction can occur through either hydration or overheating.

Such crystallo-chemical modelling with the help of thermal analysis thus reveals dehydration products activity. The like can be observed also at the investigation of gypsum. On removing 1.5 water molecule the product becomes active, able to harden, while after exothermics binding properties weaken and disappear. The reason is that crystallo-chemical reconstruction deprives the calcium ion (previously in distorted coordination) of activity [11].

References

1. Belyankin D.S. and Fedotyev K.M., Dokl.Akad.Nauk SSSR, 1949. V.55. P. 357.
2. Mchedlov-Petrosyan O.P., Dokl.Akad.Nauk SSSR, 1950. V.74. P. 799.
3. Freund F., Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1960. Bd.37. S.209.
4. Lebedev V.I., Foundations of Power Analysis of Geochemical Processes, University Press, Leningrad, 1957, 342.
5. Greig J.W., Am. J. Sci., 1926. V.11. P.22.
6. Eitel W., The Physical Chemistry of Silicates, University Press, Chicago, Ill., 1954, 697.
7. Mchedlov-Petrosyan O.P., Zapiski Vses. Mineral. Obsch., 1954. V.83. P. 159.
8. Piloyan G.O. and Valyashikhina E.P., Thermoanalytical Investigations in Modern Technology, Nauka, Moscow, 1970, 131.
9. Mchedlov-Petrosyan O.P., Dokl.Akad.Nauk SSSR, 1951. V.88. P. 557.
10. Ivanova V.P. et al., Thermal Analysis of Minerals, Nedra, 1974, 154.
11. Cooper J., Global Ceramic Review, 1992. P. 22.

Поступила в редакцию 15 января 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26).
O.P.Mchedlov-Petrosyan. Thermal analysis as a method of revealing the measure of crystallo-chemical activity.

The investigation is dedicated to comparative analysis of the thermal effects of kaolinite and serpentine. The establishment of crystallo-chemical analogy for them at heating was made. Unknown technological properties of burned up to exothermic effect serpentine as a model for hydraulic binders were revealed. The role of the thermal analysis in the discussion on the Earth energy problem was described as well.

УДК 541.124

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ОКСАЛАТОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ

© 1999 В.Н.Колесников

Термическое разложение твердого раствора оксалатов никеля и меди проходит последовательно в три стадии: дегидратация, разложение оксалата меди, а затем — разложение оксалата никеля. Методами рентгенофазового анализа, термографии и электронной микроскопии показано, что при удалении воды и углекислого газа формируются сквозные каналы, которые при разложении оксалата никеля трансформируются в мезо- и макропоры. Образовавшийся порошок сплава никель-медь состоит из агломератов микрокристаллов, пронизанных сквозными упорядоченными порами в виде каналов диаметром 10-100 нм.

При термолизе солевых твердых растворов в зависимости от природы солей и условий процесса возможно как раздельное разложение компонентов (кальцинация доломита [1]), так и совместное их разложение (растворы оксалатов семейства железа [2]). В первом случае разложение менее стойкого компонента идет в матрице второго, что влияет не только на механизм и кинетику термолиза, но и на свойства продукта разложения. При этом матрица также претерпевает структурные изменения. Анизотропия структуры и тензорный характер напряжений и деформаций в кристалле (существенных в случае разложения с выделением газа) могут приводить к формированию своеобразных каналов в матрице, по которым удаляются газообразные продукты. При последующем разложении второго компонента такие каналы могут превращаться в сквозные поры, которые можно наблюдать, например, электронномикроскопически. В результате образующийся продукт оказывается пронизанным сквозными каналами — порами, в расположении которых может проявляться преимущественная ориентировка, присущая первоначально возникшим каналам молекулярных размеров [3].

В развитие этих представлений рассмотрим дегидратацию оксалатов $M\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}$), которая аналогична удалению менее термостойкого компонента из матрицы второго и также может сопровождаться образованием каналов молекулярного масштаба в структуре соли [1,3-5]. Если же разложению подвергается кристаллогидрат твердого раствора, то вслед за ориентированным удалением воды идет разложение первого, а затем и второго компонента, с выделением CO_2 по уже имеющимся каналам. В литературе отсутствуют сведения о механизме формирования упорядоченных сквозных пор, в то время как последние существенно влияют на свойства адсорбентов и катализаторов. Данная работа посвящена изучению механизма разложения кристаллогидрата твердого раствора оксалата никеля (до 70 мол%) и меди (до 30 мол%) и формирования сквозных пор в образующемся порошке сплава никель-медь.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

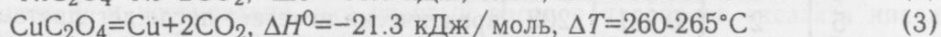
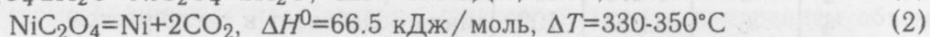
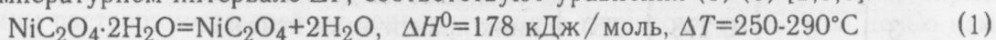
Оксалат никеля и солевой твердый раствор получали медленным приливанием 1 М раствора нитратов никеля и меди заданного состава к нагретому до 60 °С 1 М раствору щавелевой кислоты при перемешивании. Осадок отделяли на фильтре и сушили при 100 °С на воздухе. Термографирование проводилось в пирометре Курнакова при контроле объема выделившегося газа. Дегидратация соли проводилась нагревом до 250 °С на воздухе в стеклянной ампуле. Исследовались свежеполученные препараты. Рентгенограммы сняты в излучении λ_{Co} в камере РКД, фотографии порошка получены в микроскопе УЭМВ-100К, удельная поверхность определялась методом БЭТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Конечным продуктом термического разложения кристаллогидратов оксалатов металлов подгруппы железа, а также оксалата меди, являются высокодисперсные порошки металлов с большой удельной поверхностью (до 150 м²/г [1,3]) и развитой пористостью. Как для индивидуальных солей, так и для их твердых растворов, первой стадией разложения,

при которой начинается существенное возрастание удельной поверхности, является дегидратация [1,4,5]. В литературе установлено [5], что после дегидратации удельная поверхность оксалата никеля составляет $\sim 80 \text{ м}^2/\text{г}$, что обусловлено образованием микропор капиллярного и щелевого типа.

Второй стадией термолитиза оксалата никеля является полное разложение с образованием высокодисперсного порошка никеля. Используемым в данной работе реакциям, проходящим в температурном интервале ΔT , соответствуют уравнения (1)-(3) [2,5,6]:



Из (2) и (3) можно заключить, что для твердого раствора оксалата меди в оксалате никеля, вследствие большого различия термической устойчивости компонентов, разложение идет раздельно. Сначала, при более низкой температуре, разлагается оксалат меди, а затем оксалат никеля [1,6].

Изменения в структуре оксалата никеля при дегидратации

По структурной классификации Бернала [7] дигидраты оксалатов 3d-металлов с общей формулой $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относятся к кристаллогидратам, в которых молекулы воды изолированы друг от друга. При дегидратации они проявляют себя как отдельные молекулы и удаляются диффузионно. Подтверждение этому можно найти в работах, в которых структура и свойства оксалатов изучались методами рентгеноструктурного анализа [8-11,13]. Все они изоструктурны и, хотя в литературе приводятся противоречивые данные о выборе элементарной ячейки, структурный мотив у всех одинаков. Координационное окружение катиона состоит из 6 атомов кислорода, из которых 4 принадлежат двум тетраэдрическим группам C_2O_4 , и два — молекулам воды. Плоские оксалато группы расположены экваториально, а молекулы воды находятся в аксиальном положении. Ленты $-\text{M}-\text{C}_2\text{O}_4-\text{M}-\text{C}_2\text{O}_4-$ параллельны друг другу и образуют слои, связанные между собой водородными связями молекул воды, см. рис.1. По [8] элементарная ячейка ромбической сингонии для $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет параметры $a = 0.7824 \text{ нм}$, $b = 0.5930 \text{ нм}$, $c = 0.5335 \text{ нм}$. Плоскость оксалато групп параллельна (100), а ленты направлены вдоль [010].

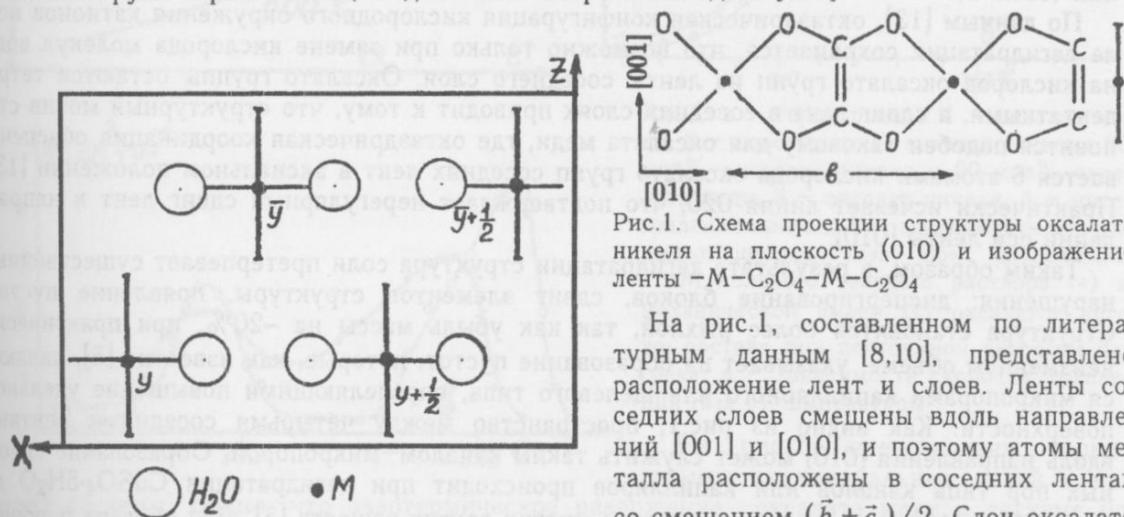


Рис.1. Схема проекции структуры оксалата никеля на плоскость (010) и изображение ленты $-\text{M}-\text{C}_2\text{O}_4-\text{M}-\text{C}_2\text{O}_4-$

На рис.1, составленном по литературным данным [8,10], представлено расположение лент и слоев. Ленты соседних слоев смещены вдоль направлений [001] и [010], и поэтому атомы металла расположены в соседних лентах со смещением $(\bar{b} + \bar{c})/2$. Слои оксалато

групп чередуются со слоями молекул воды. В ряде работ [9,10] описано разупорядочение типа дефектов упаковки, представляющее собой нарушение порядка в расположении лент вдоль [010]. Это согласуется с тем, что ленты соседних слоев связаны слабой водородной связью. После удаления воды связь между лентами соседних слоев еще более ослабевает, что дает возможность пространственного смещения лент. Результатом этого может быть изменение соответствующих межплоскостных расстояний и нарушение дальнего порядка, что проявляется на смещении и размытии линий дебаеграммы. Пространство между лентами соседних слоев может служить для выхода молекул воды в направлении [010].

Таблица 1. Результаты анализа дебаеграмм $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и дегидратированного оксалата никеля

№	Относ. интенс.	d_{hkl} , нм	(hkl)	Характеристика линий после дегидратации
1	10	0.465	110	линия ослабевает и расширяется, $d=0.480$ нм
2	4	0.389	200	интенсивность возрастает, линия расширяется, d уменьшается до 0.364 нм
3	8	0.298	020	линия практически исчезает
4	6	0.253	102	линия ослабевает и расширяется
5	2	0.221	202	практически исчезает после дегидратации
6	3	0.207	212	линия практически исчезает
7	6	0.194	130	линия практически исчезает
8	6	0.187	302	линия практически исчезает
9	5	0.178	312	линия расширяется и размывается
10	5	0.158	322	линия расширяется и размывается
11	2	0.149	232	линия расширяется и размывается

В литературе приведены результаты рентгенофазового анализа порошковых образцов оксалатов [8,11], проведено также сравнение рентгенограмм дегидратов и обезвоженных оксалатов [11,13], но изменения структуры детально не проанализированы. В табл.1 приведены наши данные о межплоскостных расстояниях d_{hkl} для дегидрата и обезвоженного оксалата никеля, согласующиеся, в основном, с литературными данными [8,11,13]. Из данных табл.1 видно, что после дегидратации все линии дебаеграммы становятся более широкими, контуры их размываются, часть линий исчезает. Это является следствием разупорядочения лент и слоев. Расширение линий под малыми углами рассеяния θ вызвано также фрагментацией областей когерентного рассеяния, то есть уменьшением величины блоков мозаики кристалла соли. Удаление молекул воды, расположенных слоями параллельно кристаллографической плоскости (100), дает возможность некоторого сближения лент и уменьшения d_{200} при одновременном возрастании интенсивности этой линии (табл. 1).

По данным [13], октаэдрическая конфигурация кислородного окружения катионов после дегидратации сохраняется, что возможно только при замене кислорода молекул воды на кислород оксалато групп из ленты соседнего слоя. Оксалато группы остаются тетраэдратными, а сдвиг лент в соседних слоях приводит к тому, что структурный мотив становится подобен таковому для оксалата меди, где октаэдрическая координация обеспечивается 6 атомами кислорода оксалато групп соседних лент в аксиальном положении [13]. Практически исчезает линия 020, что подтверждает нерегулярный сдвиг лент в направлении оси ленты [010].

Таким образом, в результате дегидратации структура соли претерпевает существенные нарушения: диспергирование блоков, сдвиг элементов структуры, появление пустот. Структура становится более рыхлой, так как убыль массы на ~20%, при практически неизменном объеме, указывает на образование пустот, которые, как известно [5], являются микропорами капиллярного или щелевого типа, определяющими повышение удельной поверхности. Как видно из рис.1, пространство между четырьмя соседними лентами вдоль направления [010] может служить таким каналом-микропорой. Образование сквозных пор типа каналов или капилляров происходит при дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15], а также при термоллизе многих других веществ [3]. Для образца порошка оксалата никеля, обезвоженного при 270 °С, нами методом БЭТ определено, что удельная площадь составляет 76 м²/г. Образовавшиеся поры повышают реакционную способность к разложению (при дальнейшем нагреве) не только за счет увеличения поверхности, но и за счет появления возможности для удаления образующегося CO_2 .

Изменения в структуре солевого твердого раствора при дегидратации и разложении одного компонента

Сведения о растворимости в системе оксалат никеля – оксалат меди, основанные на данных рентгеноструктурного анализа, имеются в литературе [12]. Индивидуальные соли

не изоструктурны, но структурные мотивы у них схожи [8,14]. Координация 6 атомов кислорода вокруг атома меди соответствует тетрагональной дипирамиде, но два атома в аксиальном положении принадлежат не молекулам воды, как в оксалате никеля, а оксалато группам в соседних лентах.

Таким образом, ленты $-M-C_2O_4-M-C_2O_4-$ имеются в обоих оксалатах, но связь между ними разная. Ионы Ni^{2+} и Cu^{2+} встраиваются в структуру твердого раствора, вызывая искажения и ограничивая взаимную растворимость компонентов. Поэтому определение границы растворимости требует дополнительного исследования. С этой целью нами было проведено термографическое исследование солевой системы с измерением объема выделившегося газа V и установлено, что твердый раствор на основе оксалата никеля может содержать до 30 мол% оксалата меди. На термограммах соосажденной солевой системы (см. рис.2а) начало первого эндотермического эффекта (дегидратация) смещается в сторону уменьшения температуры. Начало и конец второго эндозффекта (разложение оксалата никеля) также сдвигается к меньшим температурам, что указывает на снижение термической устойчивости матрицы, вследствие искажений структуры при дегидратации и разложении оксалата меди.

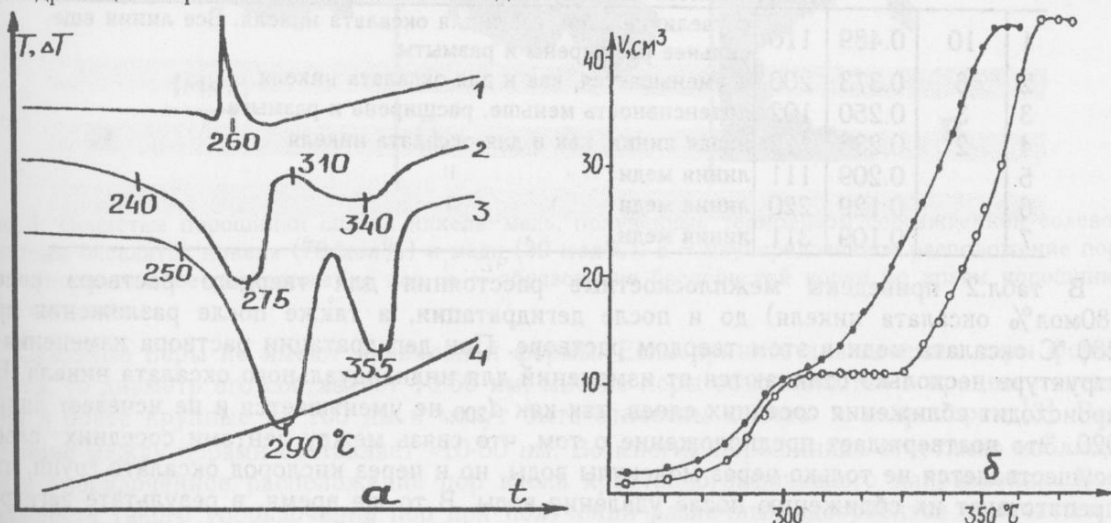
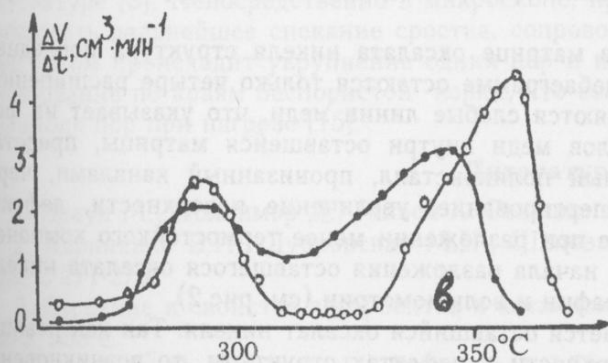


Рис.2. а - термограммы: 1 - оксалат меди, 2 - соосажденная солевая система 80 мол% оксалата никеля и 20 мол% оксалата меди, 3 - оксалат никеля, 4 - интегральная кривая; б - зависимость объема выделившегося газа при разложении 1 мМ солевого твердого раствора (•) и механической смеси (○) оксалатов того же состава при постоянной скорости нагрева; в - зависимость скорости выделения газа от температуры



На рис.2а представлены термограммы индивидуальных солей и солевой системы. Видно, что экзотермическое разложение оксалата меди в системе по уравнению (3) перекрывается с эффектом дегидратации по уравнению (1), и удаление CO_2 может идти по ранее образовавшимся каналам. Результаты термографии подтверждаются представленными на рис.2б, в данными об объеме выделившегося газа. На рис.2в показана зависимость скорости выделения газа $\Delta V/\Delta T$ от температуры разложения для соосажденной системы и механической смеси солей в режиме непрерывного нагрева. Оба графика показывают, что сначала идет разложение оксалата меди, а затем оставшегося оксалата никеля, по характеру отличающееся от разложения в механической смеси солей. Разложение в соосажденной системе начинается и заканчивается при меньшей температуре.

Таблица 2. Результаты анализа дебаеграмм соосажденной солевой системы оксалат никеля (80 мол%) – оксалат меди (20 мол%)

№	Относ. инт.	d_{hkl} , нм	(hkl)	Относ. инт.		d_{hkl} , нм		(hkl)	Характеристика линий после дегидратации и разложения оксалата меди
				до дегидратации	после дегидратации	до дегидратации	после дегидратации		
1	10	0.463	110	10	0.482	110			d увеличивается, линия расширяется
2	6	0.385	200	6	0.390	200			линия расширяется
3	8	0.294	020	7	0.303	020			d увеличивается
4	5	0.250	102	5	0.253	102			линия расширяется
5	3	0.218	202	2	0.220	202			линия расширяется
6	6	0.205	212	4	0.208	212			линия расширяется
7	5	0.193	130	2	0.197	130			линия расширяется
8	4	0.185	302	1	0.189	302			линия расширяется
9	4	0.176	312	2	0.178	312			линия расширяется
10	3	0.157	322	—					линия практически исчезает

после разложения оксалата меди при 280°C									
№	Относ. инт.	d_{hkl} , нм	(hkl)	Относ. инт.		d_{hkl} , нм		(hkl)	Характеристика линий
1	10	0.489	110						d увеличивается, как и для оксалата никеля. Все линии еще сильнее расширены и размыты
2	6	0.373	200						d уменьшается, как и для оксалата никеля
3	3	0.250	102						интенсивность меньше, расширена и размыта
4	2	0.236	112						новая линия, как и для оксалата никеля
5		0.209	111						линия меди
6		0.129	220						линия меди
7		0.109	311						линия меди

В табл.2 приведены межплоскостные расстояния для твердого раствора солей (80мол% оксалата никеля) до и после дегидратации, а также после разложения при 280 °С оксалата меди в этом твердом растворе. При дегидратации раствора изменения в структуре несколько отличаются от изменений для индивидуального оксалата никеля. Не происходит сближения соседних слоев, так как d_{200} не уменьшается и не исчезает линия 020. Это подтверждает предположение о том, что связь между лентами соседних слоев осуществляется не только через молекулы воды, но и через кислород оксалато групп, что препятствует их сближению после удаления воды. В то же время, в результате дегидратации все линии расширяются, что вызвано фрагментацией блоков и нарушениями в расположении лент.

В результате разложения CuC_2O_4 в матрице оксалата никеля структура последнего претерпевает сильное искажение. На дебаеграмме остаются только четыре расширенных и размытых линии (см. табл.2). Появляются слабые линии меди, что указывает на формирование высокодисперсных кристаллов меди внутри оставшейся матрицы, представляющей собой сильно диспергированный поликристалл, пронизанный каналами, через которые удалялись вода и CO_2 . Диспергирование, увеличение поверхности, дефекты структуры и напряжения, возникающие при разложении менее термостойкого компонента, приводят к снижению температуры начала разложения оставшегося оксалата никеля, что и подтверждается данными термографии и волюмометрии (см. рис.2).

При дальнейшем нагревании разлагается оставшийся оксалат никеля. Так как реакция термолитиза идет прежде всего на поверхности и дефектах структуры, то возникновение атомов никеля и формирование кристаллов никеля начинается одновременно на поверхности пор и межфазных границах. Образование зародышей и рост множества высокодисперсных кристаллов никеля сопровождаются спеканием их друг с другом и с кристаллами меди, что приводит к гомогенизации сплава. Рентгенофазовый анализ показывает, что продуктом полного разложения является порошок сплава, представляющего собой твердый раствор никель–медь. В результате спекания формируется пористый сросток-агломерат, пронизанный сквозными порами-каналами. На завершающем этапе каналы могут расширяться за счет усадки при спекании и становятся видимыми на просвет в электронном микроскопе как сквозные мезо- и макропоры. На рис.3 представлено несколько таких пористых сростков, на которых хорошо видны сквозные поры. Контуры и

размеры сростков примерно соответствуют исходным кристаллам соли, и такие изоморфные образования представляют собой порошок — частицы высокодисперсного порошка.

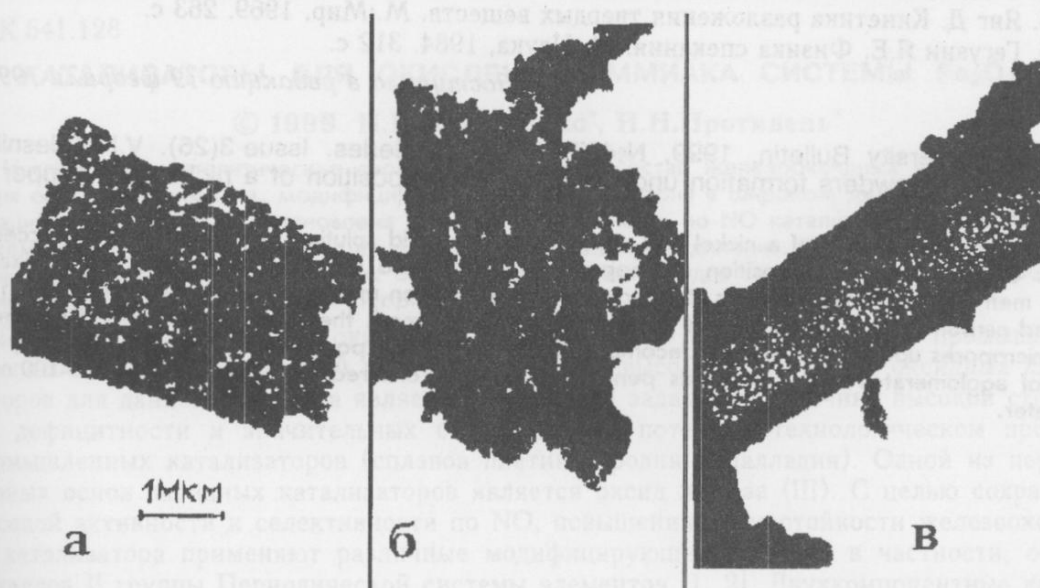


Рис.3. Пористые порошокинки сплава никель—медь, полученные термолизом соосажденной солевой системы оксалатов никеля (70 мол%) и меди (30 мол%). а — неупорядоченное расположение пор, б — упорядоченное расположение пор, в — образование беспористой корки по краям порошокинки при спекании

Сквозные поры не имеют правильной формы. Если принять для сечения поры форму круга, то диаметр его составляет 10-50 нм, многие поры объединяются в процессе спекания в более крупные до 100 нм и могут быть отнесены к мезо- и макропорам [3]. Расстояние между порами составляет ~10-50 нм. Во многих порошокинках отчетливо наблюдается упорядоченное расположение пор вдоль кристаллографического направления. Возможность такого упорядочения пор при получении различных адсорбентов отмечается в литературе [3]. Непосредственно в микроскопе, при нагреве электронным пучком, можно наблюдать дальнейшее спекание сростка, сопровождающееся уменьшением его размеров. При этом происходит укрупнение одних пор и исчезновение других, их коалесценция и образование по краям беспористой корки, что соответствует закономерностям поведения ансамбля пор при нагреве [15].

Литература

1. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983. 359 с.
2. Корниенко В.П., Дубровская М.Н., Шаповалова Г.М. Укр. хим. журн. 1963. Т.29, №3. С.271-273.
3. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. В.Г.Линсена. М.: Мир, 1973. 653 с.
4. Broadbent D., Dollimore D., Dollimore J. J.Chem. Soc. (A). 1966. №3. P.278-281.
5. Broadbent D., Dollimore D., Dollimore J. J.Chem. Soc. (A). 1966. №11. P.1491-1493.
6. Broadbent D., Dollimore J., Dollimore D., Evans T.A. J.Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1991. V.87, №1. P.161-166.
7. Бернал Дж. Успехи химии. 1956. Т.25. С.643.
8. Lagier J., Pezerat H. C.R.Acad. Sci. Paris. 1967. C.264. №6. 496-499.
9. Schmittler H. Monatsber. Deutsch. Acad. Wiss. Berlin. 1967. Bd.9. №6/7. 445-462.
10. Pezerat H., Dubernat J., Lagier J. C.R.Acad. Sci. Paris. 1968. C.266. №18. 1357-1360.
11. Robin J. Bull. Soc. Chim. France. 1953. №11-12. 1078-1084.
12. Schmittler H., Fiebig W. Monatsber. Deutsch. Acad. Wiss. Berlin. 1969. Bd.11. №5/6. 359-366.

13. Никоненко Е.А., Шаров В.А., Голиков И.И., Ждановских Т.М. Журн. неорг. хим. 1982. Т.27, вып.4. С.975-979.
14. Schmittler Н. Monatsber. Deutsch. Acad. Wiss. Berlin. 1968. Bd.10. №8. 581-604.
15. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.:Мир, 1969. 263 с.
16. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.:Наука, 1984. 312 с.

Поступила в редакцию 19 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). V.N.Kolesnikov. Porous metal powders formation under thermal decomposition of a nickel and copper oxalates solid solution.

Thermal decomposition of a nickel and copper oxalates solid solution proceeds in three successive steps: dehydration, decomposition of copper oxalate followed by decomposition of nickel oxalate. Using methods of R-phase analysis, thermography and electron microscopy it is shown that when water and carbon dioxide are removed direct channels are formed, these being transformed into meso- and micropores upon nickel oxalate decomposition. The resulting powder of a nickel-copper alloy consists of agglomerates of microcrystals penetrated through ordered pores as channels 10-100 nm in diameter.

УДК 541.128

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА СИСТЕМЫ $Fe_2O_3 - BaO$

© 1999 Н.И.Захарченко*, И.Н.Противень*

Исследованы каталитические свойства и фазовый состав железооксидных катализаторов для окисления аммиака, модифицированных оксидом бария в широком диапазоне концентраций модификатора. Установлена высокая селективность по NO катализаторов частной системы $BaFe_2O_4 - BaO$, содержащих нестехиометрические соединения. Показано, что каталитические свойства железобариевых оксидных катализаторов для окисления аммиака определяются составом и структурой ферритов бария.

Процесс каталитического окисления аммиака до NO составляет основу промышленного способа получения азотной кислоты [1]. Поиск высокоэффективных оксидных катализаторов для данного процесса является актуальной задачей по причине высокой стоимости, дефицитности и значительных безвозвратных потерь в технологическом процессе промышленных катализаторов (сплавов платины, родия и палладия). Одной из перспективных основ оксидных катализаторов является оксид железа (III). С целью сохранения высокой активности и селективности по NO, повышения термостойкости железооксидного катализатора применяют различные модифицирующие добавки, в частности, оксиды металлов II группы Периодической системы элементов [1, 2]. Двухкомпонентные каталитические системы, содержащие оксиды металлов II группы, в полном интервале составов исследованы не были. В частности, система $Fe_2O_3 - BaO$ была исследована при массовой доле оксида бария 1.0 и 2.0 % [1, 2]. Исследование катализаторов системы $Fe_2O_3 - BaO$ в широком диапазоне состава представляет как теоретический, так и практический интерес для разработки научно обоснованных методов подбора катализаторов с заданными свойствами.

Для оценки влияния модификатора (BaO) на свойства железооксидного катализатора выполнен термодинамический анализ каталитической системы $Fe_2O_3 - BaO$ [3]. Результаты термодинамических расчетов подтвердили возможность образования соединений $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_2O_4$, $Ba_2Fe_2O_5$ [4-7]. В частной системе гексаферрит бария – моноферрит бария, по литературным данным [6, 7], образуется метастабильное соединение $Ba_2Fe_6O_{11}$, что также согласуется с результатами термодинамического анализа. В системе $Ba_2Fe_2O_5 - BaO$ образуется термодинамически устойчивые соединения, $Ba_3Fe_2O_8$ [6, 8], $Ba_7Fe_4O_{13}$ [4, 9, 10], $Ba_5Fe_2O_8$ [6, 8, 10]. Отличительной особенностью соединений данной системы является отклонение от стехиометрии, происходящее в кислородсодержащей газовой среде. Результаты расчета изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия ферритов бария с аммиаком свидетельствуют о высокой вероятности образования NO в случае гексаферрита бария и предельно окисленной формы соединения $Ba_2Fe_2O_5$ [3]. Согласно существующим представлениям [1, 11], это указывает на высокую селективность модифицированных железооксидных катализаторов по оксиду азота (II) (в дальнейшем - селективность).

Катализаторы готовили термическим разложением на воздухе смесей нонагидрата железа (III) и нитрата бария ч.д.а. как описано ранее [12]. Селективность катализаторов определяли по известной методике [13]. Температура испытаний модифицированных катализаторов (1053 – 1073 К) соответствовала максимальной селективности однокомпонентного железооксидного катализатора [12]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре УРС-50И на Fe - K_{α} излучении. ИК – спектры поглощения снимали на спектрофотометре UR-20 в области 400-2000 cm^{-1} с использованием таблеток из бромид калия в качестве матрицы. Содержание кислорода в нестехиометрических соединениях определяли химическим методом [14].

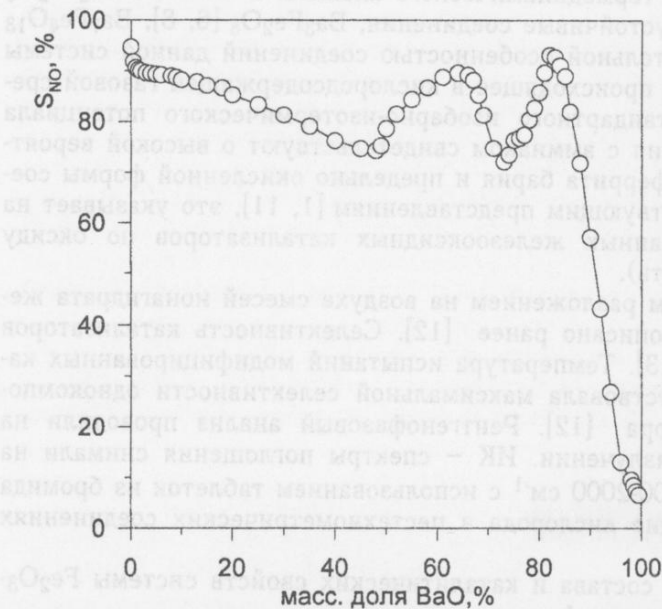
Результаты исследований фазового состава и каталитических свойств системы $Fe_2O_3 - BaO$ представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

* Государственный аэрокосмический университет им. Н.Е.Жуковского, г.Харьков

Таблица 1. Фазовый состав каталитической системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$

Концентрация модификатора BaO , масс. доля, %	Фазовый состав катализаторов
0-13.8	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
13.8-49.0	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{BaFe}_2\text{O}_4$
49.0-65.8	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFeO}_{2.62}$
65.8-74.2	$\text{BaFeO}_{2.62} + \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.16}$
74.2-77.1	твердый раствор $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_{8.24}$ в $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.16}$
77.1-82.8	твердый раствор $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_{8.24}$ в $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.16} + \text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_{8.24}$
82.8-100.0	$\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_{8.24} + \text{BaO}$

Введение в однокомпонентный железооксидный катализатор со структурой гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) добавки оксида бария с массовой долей до 13.8% приводит к образованию соединения с основными межплоскостными расстояниями 0.277; 0.262; 0.163 нм. Данный набор линий рентгенограммы характерен для гексаферрита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) со структурой магнетоплюмбита [4]. Селективность модифицированных катализаторов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ монотонно снижается с ростом концентрации гексаферрита бария и достигает значения 88.2%. Таким образом, селективность $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ уступает аналогичной характеристике гематита (94.7% при 1073 К) [12]. Увеличение концентрации модификатора от 13.8 до 49.0 масс. доли % приводит к снижению селективности каталитической системы до 74.3%, что объясняется увеличением концентрации моноферрита бария в частной системе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaFe}_2\text{O}_4$. Изменение фазового состава подтверждено данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах катализаторов с масс. долей BaO до 13.8% наблюдается полоса поглощения в области 575 см^{-1} , характерная для гексаферрита бария [15]. Увеличение концентрации модификатора до масс. доли BaO 49.0% приводит к смещению наиболее интенсивной полосы поглощения в область частот $600\text{-}620\text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям железо - кислород в тетраэдрическом положении структуры моноферрита бария [16]. Таким образом, селективность модифицированных катализаторов в указанном диапазоне составов изменяется антибатно относительно содержанию тетраэдрически координированных катионов железа, что согласуется с современными представлениями о преобладающем вкладе октаэдрической подрешетки сложных кислородных соединения металлов в каталитические процессы окисления веществ, в том числе аммиака [17].

Рис. 1. Зависимость селективности каталитической системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ от концентрации модификатора

В области массовых долей модификатора (BaO), превышающих 49.0%, с моноферритом бария сосуществует соединение с основными межплоскостными расстояниями 0.286; 0.285; 0.202 нм и гексагональной симметрией элементарной ячейки. Результат рентгенофазового анализа свидетельствует об образовании соединения BaFeO_{3-x} [8], где $x=0.38$ при данных условиях термообработки катализатора и составе газовой среды. Увеличение концентрации соединения $\text{BaFeO}_{2.62}$ в модифицированном катализаторе способствует возрастанию селективности, что согласуется с результатом термодинамического анализа [3]. Снижение селективности с ростом концентрации модификатора от 65.8 до 74.2 масс. доли % связано с образованием относительно малоактивного соединения $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.16}$ с основными межплоскостными рас-

стояниями 0.324; 0.298; 0.243; 0.210 нм и тетрагональной симметрией элементарной ячейки [6, 8]. В интервале концентраций от 74.2 до 82.8 масс. доли BaO %, образуется высокоактивное соединения $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_{8.24}$ с набором основных линий рентгенограммы 0.362; 0.318; 0.308 нм [8,10]. Увеличение параметров элементарной ячейки соединения $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.16}$ с ростом концентрации модификатора свидетельствует о растворимости соединения $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_{8.24}$ в нестехиометрическом феррите трибария, состав насыщенного твердого раствора соответствует масс. доли BaO 77.1%. Однокомпонентный катализатор состава $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_{8.24}$ проявляет наиболее высокую селективность в ряду рассмотренных выше катализаторов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$. Резкое снижение селективности катализаторов с масс. долей BaO свыше 82.8% связано с появлением и ростом концентрации малоактивной фазы оксида бария, селективность BaO составляет 6.5%. Добавки оксида бария к гематиту, согласно [1,2], повышают термическую и химическую устойчивость системы в каталитическом процессе. Полученные данные позволяют выбрать оптимальный состав модифицированных катализаторов.

Таким образом, селективность исследованной системы определяется химическим составом и структурными особенностями ферритов [13, 17]. Нестехиометрические по кислороду соединения системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$, как правило, характеризуются высокими значениями селективности ($\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_{8.24}$, $\text{BaFeO}_{2.62}$), что связано с механизмом протекания реакции [1,17].

Литература

1. Караваяев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. 232с.
2. Неплатиновые катализаторы окисления аммиака. М.: НИИТЭХИМ. 1975. 40с.
3. Захарченко Н.И., Противень И.Н. Термодинамический анализ катализаторов $\text{MeO-Fe}_2\text{O}_3$, где Me - Sr, Ba, Zn, Cd, для окисления аммиака. Харьков. 1993. 42 с. Деп. в НИИТЭХИМ г. Черкассы 17.06.93, №129-хп93.
4. Batti P. Ann.Chim. (It.). 1960. V. 50. № 11. P. 1461-1478.
5. Goto Y., Takada T. J. Amer. Ceram. Soc. 1960. V. 43. № 3. P. 150-153.
6. Pouillard G., Shamsul A.M., Trinel-Dufour M.-C., Perrot P. J. Chem. Res. Synop. 1981. № 5. P. 136-137.
7. Slocari G. J. Amer. Ceram. Soc. 1973. V. 56. № 9. P. 483-490.
8. Mansour N.A., Gadalla A.M., Hennicke H.W. Ber. Deutsch. Keram. Ges. 1975. Bd. 52. № 2. S. 201-204.
9. Вълков В., Денева А., Ставракева Д. Строит. материали и силикатна промышленост. 1979. Т. 20. № 2. С. 3-5.
10. Шипко М.Н., Летюк Л.М., Аксельрод Н.Л. и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 12. С. 2552-2555.
11. Голодец Г.И., Ройтер В.А. Укр. хим. журн. 1963. Т. 29. Вып. 7. С. 667-685.
12. Засорин А.П., Захарченко Н.И., Караваяев М.М. Изв. ВУЗов. Сер. Химия и технология. 1980. Т. 23. № 10. С. 1274-1276.
13. Захарченко Н.И., Противень И.Н. Вестник Харьковского университета. Сер. Химия. 1998. № 2. С. 82-85.
14. Grenier J.-C., Wattiaux A., Pouchard M. et al. J. Solid State Chem. 1989. V. 80. № 1. P. 6-11.
15. Pouillard G., Shamsul A.M., Trinel-Dufour M.-C., Perrot P. C. r. Acad. Sci. 1979. V. 288с, № 21. P. 517-520.
16. Mitsuda H., Morigi S., Okazaki C. Acta crystallogr. 1972. V. B28. № 6. P. 1263-1269.
17. Механизмы гетерогенно-каталитических реакций окисления / Под ред. В.С. Музыкантова. Новосибирск. 1993. 187 с.

Поступила в редакцию 8 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). N.I.Zakharchenko, I.N.Protiven. The $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ system catalysts for ammonia oxidation.

Iron (III) oxide catalysts modified with barium oxide were studied in ammonia oxidation process. Phase composition of catalysts was investigated in wide range of additive concentrations. The catalysts from the subsystem $\text{BaFe}_2\text{O}_4\text{-BaO}$ containing nonstoichiometric compounds were found to display high selectivity. Catalytical properties of the $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ system are determined by composition and structure of barium ferrites.

УДК 541.128

СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ШПИНЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

© 1999 Н.И.Захарченко*, В.В.Середенко*

Исследованы каталитические свойства феррита цинка в интервале температур 873 - 1273 К. Показана зависимость селективности катализатора от времени работы при температуре 1073, 1173, 1223 К. Рассмотрены причины дезактивации катализатора по оксиду азота (II).

Каталитическое окисление аммиака до оксида азота (II) является основой промышленного способа получения азотной кислоты [1]. Высокая стоимость, дефицитность и безвозвратные потери в технологическом процессе промышленных катализаторов (сплавов платины, родия, палладия) выдвигают актуальную задачу поиска эффективных неплатиновых катализаторов (НК). Оксид железа (III) является одной из перспективных основ НК и уже сейчас применяется в качестве второй ступени двухступенчатой системы [1,2]. С целью сохранения высокой активности и селективности, повышения термостойкости железооксидного катализатора применяют различные модифицирующие добавки, в частности оксиды металлов II группы Периодической системы элементов [1-3]. Накопление экспериментальных данных по каталитическим свойствам систем различного химического состава, структуры, химической предыстории представляет не только практический, но и теоретический интерес для разработки научно обоснованных методов подбора катализаторов с заданными свойствами [1-9]. Настоящая работа посвящена исследованиям феррита цинка, как катализатора для окисления аммиака. Феррит цинка как катализатор данного процесса ранее не исследовался [1,2].

Катализатор готовили термическим разложением на воздухе смесей гидратированных нитратов железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и цинка ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) квалификации ч.д.а., взятых в расчетном соотношении по описанной методике [10]. Селективность катализаторов по NO определялась на установке проточного типа с кварцевым реактором диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м по известной методике [11]. Высота слоя гранул катализатора составляла $4 \cdot 10^{-2}$ м, содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси - около 10% объемных, время контактирования 10^{-2} с, линейная скорость газов 0.2-0.8 м/с при н.у., давление $1.01 \cdot 10^5$ Па. ИК-спектры поглощения снимали на спектрофотометре UR-20 в области $400-2000 \text{ см}^{-1}$ с использованием таблеток из бромида калия в качестве матриц (давление прессования 392 МПа). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре УРС-50И с использованием Fe-K_α излучения.

Синтезированный катализатор с основными межплоскостными расстояниями 0.2970; 0.2530; 0.1610; 0.1484; 0.1782; 0.1122 нм соответствует ферриту цинка (ZnFe_2O_4) со шпинельной структурой [12]. Данные химического анализа подтверждают состав синтезированного катализатора.

Результаты исследований влияния температуры процесса на селективность по оксиду азота (II) (в дальнейшем селективность) представлены в таблице 1.

Феррит цинка, по сравнению с оксидом железа (III), характеризуется более низким значением селективности в высокотемпературной области 1053-1273 К и может считаться типичным среднетемпературным катализатором [1,2]. Например, при температуре 1053 К селективность феррита цинка на 6.4% ниже, чем у гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (88.3 и 94.7% соответственно) [10]. Характер зависимости селективности от температуры для феррита цинка и оксида железа (III) аналогичен [13], т.е. с наличием одной экстремальной (максимум) точки. Однако у феррита цинка максимум селективности смещен в область более высоких значений температуры по сравнению с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1083 и 1053 К соответственно). Кроме того, феррит цинка характеризуется более широким интервалом температуры (953-1193 К) с высокими значениями селективности по сравнению с оксидом же-

* Государственный аэрокосмический университет им.Н.Е.Жуковского, г.Харьков

леза (III), для которого этот интервал довольно узок и составляет 50-60° [13]. В целом, феррит цинка уступает по селективности гематиту в исследованном температурном интервале.

Таблица 1. Селективность катализатора $ZnFe_2O_4$ при различных температурах процесса

Температура, К	Селективность по NO, %	Температура, К	Селективность по NO, %
873	86.30	1083	88.40
893	86.70	1103	88.30
913	87.00	1123	88.20
943	87.40	1153	88.00
973	87.80	1173	87.90
993	88.00	1203	87.50
1023	88.20	1223	87.30
1053	88.30	1253	87.00
1073	88.35	1273	86.30

Результаты исследования зависимости селективности катализатора от времени работы при температуре процесса 1073, 1173 и 1223 К представлены на рисунке 1.

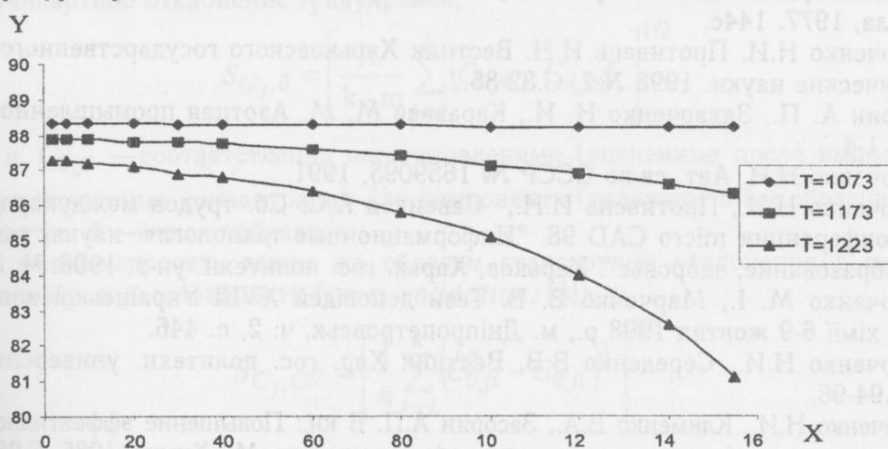


Рис. 1. Зависимость селективности катализатора от времени работы. По оси X отложено время работы катализатора в часах, по оси Y - селективность катализатора по NO, %

Селективность феррита цинка при температуре 1073 К уменьшается со временем работы незначительно (0.15% за 155 часов), что свидетельствует о высокой стабильности катализатора при данных условиях. Селективность же оксида железа (III) при тех же условиях испытаний снижается на 3.3% [10]. Увеличение температуры процесса до 1173 К приводит к более резкому снижению селективности катализатора (1.6% за 155 ч работы), хотя и в этом случае ферритная система более стабильна, чем $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (по данным [10], уменьшение селективности составляет 6.7% за 93 часов работы). Переход в высокотемпературную область процесса окисления аммиака ($T > 1173$ К) [1] приводит к существенному снижению селективности феррита цинка (6.2% за 155 часов работы при 1223 К). Для выяснения причин дезактивации катализатора исследовался химический и фазовый составы системы, ее структура. Рентгенограммы катализатора после работы при 1073 К содержат как линии феррита цинка, так и слабые линии 0.485; 0.297; 0.253; 0.242; 0.2101; 0.1712; 0.1614; 0.1485 нм, характерные для магнетита (Fe_3O_4) [12]. Этот вывод подтверждается данными ИК-спектроскопических исследований (появление в ИК-спектрах катализаторов дополнительных полос поглощения (ПП) магнетита - 407, 427, 480, 557, 673, 980 см^{-1} [14]). Магнетит, согласно [10], подавляет селективность катализатора (7.0% при 1073 К), т.е. является малоактивной фазой. Интенсивность фазовых превращений катализатора под влиянием реакционной среды увеличивается с повышением температуры процесса (увеличение интенсивности основных линий магнетита на рентге-

нограммах; возрастание интенсивности ПП оксида железа (II-III) в ИКС катализатора). Увеличение концентрации малоактивной фазы при повышенных температурах приводит к более резкому снижению селективности катализатора. Кроме того, в отработанном ферритном катализаторе (1173 и 1223 К) обнаружена новая фаза системы с набором линий на рентгенограмме 0.281; 0.261; 0.246; 0.191; 0.1474 нм, характерными для оксида цинка (ZnO) [12]. В дополнительных опытах показано, что селективность оксида цинка невысокая (25.0% при 1073 К), т.е. данная фаза является малоактивной. Появление малоактивных фаз (Fe_3O_4 и ZnO) при повышенной температуре связано с окислительно-восстановительным механизмом протекания реакции окисления аммиака [1,10] и хорошо согласуется с данными термодинамических расчетов [15]. Под влиянием температуры и реакционной среды катализатор претерпевает слабые структурные изменения (рекристаллизация, изменение катионного распределения шпинелей) [6-8]. Сочетание факторов химических и фазовых превращений с образованием малоактивных компонентов со структурными изменениями является причиной дезактивации феррита цинка.

Литература

1. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. 232с.
2. Катализаторы в азотной промышленности. / Под ред. В.И.Атрощенко. Харьков: Вища школа, 1977. 144с.
3. Захарченко Н.И., Противень И.Н. Вестник Харьковского государственного университета. Химические науки. 1998 №2. С.82-85.
4. Засорин А. П., Захарченко Н. И., Караваев М. М. Азотная промышленность. 1981. Вып. 2. С. 1-4.
5. Захарченко Н.И. Авт. св-во СССР № 1659095, 1991.
6. Захарченко Н.И., Противень И.Н., Савенков А.С. Сб. трудов международной научно-техн. конференции *micro CAD 98*. "Информационные технологии: наука, техника, технологии, образование, здоровье". Харьков, Харьк. гос. политехн. ун-т, 1998. Ч. 3, с. 91-93.
7. Захарченко М. І., Марченко В. В. Тези доповідей XVIII Української конференції з органічної хімії 6-9 жовтня 1998 р., м. Дніпропетровськ, ч. 2, с. 446.
8. Захарченко Н.И., Середенко В.В. Вестник Хар. гос. политехн. университета. 1998. Вып.25. С.94-96.
9. Захарченко Н.И., Клименко В.А., Засорин А.П. В кн.: Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств. М.: Химия. 1985. С.28-37.
10. Засорин А. П., Захарченко Н. И., Караваев М. М. Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 10. С. 1274-1276.
11. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 8. Контроль производства в цехе слабой азотной кислоты. М.: Госхимиздат, 1958. 133с.
12. Powder diffraction data file, ASTM, Joint Committee in Powder Diffraction Standards. Philadelphia, 1967. 347 p.
13. Засорин А. П., Захарченко Н. И. Деп. рукопись ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1980, хп - Д 80, № 166.
14. Богданович Н.П., Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Серебрякова А.В., Чуфаров Г.И. Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 29. Вып. 6. С.1151-1153.
15. Захарченко Н.И., Противень И.Г. Термодинамический анализ катализаторов $MeO \cdot Fe_2O_3$, где Me - Sr, Ba, Zn, Cd для окисления аммиака. Харьков. 1993. 42 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 17.06.93, № 129 - хп 93.

Поступила в редакцию 8 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). N.I.Zakharchenko, V.V.Seredenko. The mean temperature catalyst with the spinel structure for oxidation of ammonia.

The catalytic properties of zinc ferrite during ammonia oxidation process at the temperature range 873-1273 K are studied. It is observed that catalyst is deactivated at the high temperature and by the influence of the reaction environment. The role of the catalyst phase-structure conversion at its deactivation is shown.

УДК 543.422.5

К ВЫБОРУ АНАЛИТИЧЕСКИХ ДЛИН ВОЛН С МИНИМИЗАЦИЕЙ ПОГРЕШНОСТИ ГРАДУИРОВКИ

© 1999 А.В.Дрозд, И.М.Баскир

Предлагается статистический критерий, основанный на статистике Бартлетта, для обоснования выбора аналитических длин волн в спектрофотометрии путем непосредственной минимизации погрешности. Предложенный подход использован в одновременном определении четырех фенолов.

Метрологическое обоснование методик одновременного определения компонентов по спектрам различной природы невозможно без решения весьма неоднозначной проблемы выбора оптимального набора аналитических позиций (длин волн). Мы предложили [1-2] подход, согласно которому по алгоритму скорейшего спуска минимизируется непосредственно стандартное отклонение градуировки,

$$S_{C_j,0} = \left[\frac{1}{k-m} \sum_{i=1}^k (\hat{C}_{0ji} - C_{0ji})^2 \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где \hat{C}_{0ji} и C_{0ji} — соответственно восстановленные (оцененные после выполнения градуировки) и введенные концентрации j -го компонента (целевого) в i -м образце, m — число компонентов, k — число образцов.

Можно минимизировать таким же образом стандартные отклонения в методе перекрестной проверки достоверности (*cross-validation*, [3]):

$$S_{C_j,CV} = \left[\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (\hat{C}_{0ji}^* - C_{0ji})^2 \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где \hat{C}_{0ji}^* — найденная концентрация в i -м образце, который рассматривается как "неизвестный", а градуировка выполняется по остальным $k-1$ образцам; в методе "введено-найденно" для дополнительного набора из q образцов:

$$S_{C_j} = \left[\frac{1}{q} \sum_{i=1}^q (\hat{C}_{ji} - C_{ji})^2 \right]^{1/2}. \quad (3)$$

(последний вариант упомянут исключительно для обобщения подхода, он представляется нерациональным в силу того, что часть приготовленных образцов не будет использована для выполнения градуировки и оптимизации).

Недостатком непосредственной минимизации погрешности (впрочем, как и большинства традиционных критериев) является то, что погрешность из-за избыточного описания данных (*overfitting*) будет в той или иной степени минимизироваться практически всегда, даже в том случае, если позиции совершенно равноценны (например для однокомпонентного многоволнового определения по "серому" спектру, т.е. когда парциальные чувствительности для различных позиций одинаковы, и при заведомо равноточных измерениях). Разумеется, полученный таким образом небольшой, исключительно случайный набор позиций с избыточным описанием измеренных данных не будет оптимальным при переходе от градуировочного набора образцов к анализируемому. Необходим статистический критерий, позволяющий судить о том, действительно ли отбрасывание некоторой позиции улучшает результаты (в силу исключения измерений с неудовлетворительным отношением сигнал/шум) или же дисперсия уменьшается на уровне вероятных флуктуаций.

Вообще, выбор аналитических позиций, наиболее подходящих для выполнения многокомпонентной градуировки, собственно градуировка и проверка ее достоверности во многом аналогичны стандартным процедурам статистической обработки сгруппированных результатов анализа. Распространенная (и примененная в [1-2]) методология последовательного отсева позиций вплоть до достижения прогнозируемого минимума погрешности соответственно аналогична "минимизации" дисперсии генерального среднего объединенной выборки за счет исключения выборок, вклад которых превышает некоторое минимальное значение (как известно, в действительности выборки проверяют на однородность).

К сожалению, при выполнении многопараметрической градуировки представляется невозможным выделять в S_C вклады, обусловленные влиянием отдельных позиций. Мы предлагаем на каждом шаге алгоритма скорейшего спуска при переборе возможных планов измерений проверять неоднородность полученного набора стандартных отклонений. Может быть использован критерий Бартлетта, причем каждый шаг оптимизации проходит (то есть отсеивается некоторая i -я позиция (из оставшихся на данном шаге n штук), поскольку соответствующее такому отсеvu значение погрешности, S_{-i} , оказалось наименьшим), если только

$$M = nf \ln \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{-i}^2 \right) - f \sum_{i=1}^n \ln S_{-i}^2 > \chi_{0.05, n-1}^2 \quad (4)$$

где $\chi_{0.05, n-1}^2$ - 5% квантиль χ^2 -распределения с $n-1$ степенями свободы (для подтверждения гипотезы о неоднородности с вероятностью 95%), f — число степеней свободы каждой дисперсии, равное делителю в выражениях (1-3).

Разумеется, выбираться по алгоритму скорейшего спуска могут не только дискретные позиции, но и "окна" (интервалы длин волн). Соответственно n будет иметь смысл числа "окон", на которые разбит спектр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Выполнено одновременное четырехкомпонентное определение фенола, *o*-, *m*-, *n*-крезолов в модельных смесях в виде азопроизводных с *n*-нитроанилином. Использовали методику [4], предназначенную для псевдооднокомпонентного определения с пересчетом на фенол, с некоторыми изменениями, описанными в [5].

Для градуировки (метод главных компонент, 4 фактора) были приготовлены 15 образцов с концентрациями C_0 , составлявшими $(0.165...1.32) \times 10^{-5}$ моль/л (фенол), $(0.5...4.0) \times 10^{-5}$ моль/л (*o*-крезол), $(0.17...1.37) \times 10^{-5}$ моль/л (*m*-крезол), $(0.13...1.36) \times 10^{-5}$ моль/л (*n*-крезол) и 5 образцов, содержащих фенолы в таких же диапазонах концентраций, для сопоставления погрешностей градуировки с погрешностями анализа по методу "введено-найдено".

Измерения светопоглощения выполнены на спектрофотометре НІТАСНІ U-3210 в диапазоне длин волн $\lambda = 390...520$ нм. Исходное число длин волн, $n_0 = 350$. Вычисления выполнены в пакете MATLAB 5.2.

Оказалось, что выполнение условия (4) возможно для минимизации $S_{C,CV}$ при ширине элементарного "окна" в 50 позиций (т.е. в окончательном варианте $n_0 = 7$).

На рис. 1 показаны спектры поглощения индивидуальных компонентов (молярные коэффициенты поглощения (МКП)) и найденные для определения каждого из компонентов интервалы длин волн.

Стандартные отклонения, отнесенные для удобства к средним концентрациям, приведены в табл. 1.

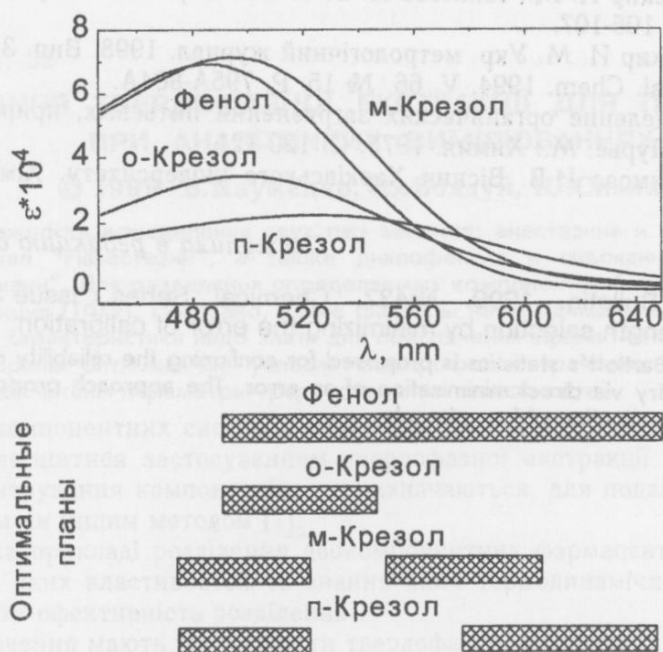


Рис. 1. Спектры поглощения аналитических форм индивидуальных фенолов и найденные для их определения интервалы длин волн

Таблица 1. Относительные стандартные отклонения в методах перекрестной проверки достоверности и "введено-найдено". Способы выбора оптимального плана: 1 — без оптимизации; 2 — простая минимизация $S_{C,CV}$; 3 — минимизация $S_{C,CV}$ с проверкой (4)

Компонент	Выбор плана	Число длин волн	$S_{C,CV}/\bar{C}$ (для 15 градуировочных образцов)	S_C/\bar{C} (для 5 анализируемых образцов)
Фенол	1	350	0.28	0.35
	2	200	0.12	0.29
	3	250	0.17	0.20
o-Крезол	1	350	1.28	0.60
	2	100	0.32	0.25
	3	100	0.32	0.25
m-Крезол	1	350	0.29	0.57
	2	200	0.18	0.17
	3	250	0.19	0.21
n-Крезол	1	350	1.00	1.40
	2	100	0.37	0.71
	3	150	0.40	0.60

Как видно из табл. 1, оптимизация $S_{C,CV}$ позволяет снизить погрешность анализа. Вместе с тем, ограничение оптимизации вполне уместно. Действительно, в предлагаемом варианте осуществляется выход из градиентного алгоритма в соответствии с условием (4) до достижения минимума критерия оптимальности (в настоящей работе это $S_{C,CV}$), что означает расширение оптимального набора длин волн. Однако, хотя $S_{C,CV}$ несколько превышает минимально возможное значение, результаты анализа неизвестных образцов в целом не ухудшаются, а для одного из компонентов — фенола — удалось уменьшить относительную погрешность почти в полтора раза.

Литература

1. Дрозд А. В., Баскир И. М., Климова И. В. Вісник Харківського університету. Хімічні науки. 1997. № 1. С. 105-107.
2. Дрозд А.В., Баскир И. М. Укр. метрологічний журнал. 1998. Вип. 3. С. 52-54.
3. Thomas E.V. Anal. Chem. 1994. V. 66. № 15. P. 795A-804A.
4. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. Под. ред. Ю.Ю.Лурье. М.: Химия. 1975. С. 120-121.
5. Дрозд А.В., Климова И.В. Вісник Харківського університету. Хімічні науки. 1997. № 1. С. 60-64.

Поступила в редакцию 8 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). A.V.Drozdt, I.M.Baskir. On wavelength selection by minimizing the error of calibration.

A criterion based on Bartlett's statistics is proposed for confirming the reliability of wavelength selection in spectrophotometry via direct minimization of an error. The approach proposed is implemented in the simultaneous determination of four phenols.

УДК 543.544.61.27.32

ЗАСТОСУВАННЯ ТВЕРДОФАЗНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ ДЛЯ ПРОБОПІДГОТОВКИ ПРИ АНАЛІТИЧНИХ ВИМІРЮВАННЯХ

© 1999 В.Науменко, Ю.Бовдуй, Ю.Сизих

Изучены возможности определения двух пар веществ: анестезина и папаверина в лекарственном средстве "Павестезин", а также диклофенака и лидокаина в лекарственном средстве "Диклокаин". Для разделения определяемых компонентов была использована твердофазная экстракция (ТФЭ). Показано, какие факторы необходимо учитывать, и какие термодинамические характеристики надо знать для обеспечения эффективного разделения компонентов. Подобраны оптимальные условия спектрофотометрического определения всех компонентов и рассчитаны параметры градуировочных зависимостей.

Аналіз багатокомпонентних систем є складною аналітичною задачею, розв'язання якої може значно полегшитися застосуванням твердофазної екстракції (ТФЕ) для відокремлення або концентрування компонентів, що визначаються, для подальшого їх визначення хроматографічним чи іншим методом [1].

В цій роботі на прикладі розділення двокомпонентних фармацевтичних сумішей показано, врахування яких властивостей та знання яких термодинамічних характеристик дозволяє забезпечити ефективність розділення.

Практичне значення мають три варіанти твердофазної екстракції:

- утримуються на сорбенті заважаючі компоненти, а компоненти, що визначаються, цілком без змін проходять з розчином;
- утримуються на сорбенті компоненти, що визначаються, а компоненти, що заважають, проходять без зміни;
- утримуються на сорбенті як заважаючі, так і компоненти, що визначаються, але при елюванні вони можуть бути фракціоновані ступеневим чи безперервним градієнтним елюванням (градієнт рН, іонної сили, складу розчинника тощо).

Ефективність ТФЕ складається з ефективності вилучення із розчинної проби компоненту, що визначається, та із ефективності його наступної десорбції (елювання). Складніші граничні випадки: компонент, що визначається, або слабо утримується сорбентом, або дуже сильно. В обох випадках ефективність дуже мала, хоч і через різні причини: в першому випадку через "проскок" компоненту, що визначається, а в другому — через його неповне елювання. Ефективність можна підвищити оптимальним вибором сорбента, об'єму та типу розчинника, типу та складу елюенту.

Вибір методу подальшого кількісного вимірювання також потребує деяких жорстких умов пробопідготовки, зокрема вибору елюючих розчинників: у газовій хроматографії не можна використовувати розчини солей як елюенти, у рідинній слід передбачити взаємну розчинність елюенту та рухомої фази, у спектрофотометрії спектральні діапазони розчинника та компонентів, які визначаються, мають не співпадати, у зворотньо-фазовій хроматографії як елюенти розчинники, подібні до гексану, необхідно використовувати обережно.

Експериментальні дослідження

Вивчали дві пари: анестезин - папаверин в лікарському препараті "Павестезин" (анестезин: 2-діетиламіно-2',6'-диметилацетаніліда гідрохлорид, папаверин: (3',4'-диметоксибензил)ізохіноліна гідрохлорид), та диклофенак - лідокаїн у лікарському препараті "Диклокаїн" (диклофенак: [2-((2,6-дихлорфеніл)аміно)феніл]ацетат натрію, лідокаїн: 2-діетиламіно-2',6'-диметиланіліда гідрохлорид). У розчині перша пара містить нейтральну молекулу анестезину (А) та катіон папаверину (HP⁺), друга пара — містить диклофенак-аніон (Dc⁻) та лідокаїн-катіон (LdH⁺).

Як базовий метод кількісного вимірювання кожного з компонентів було вибрано спектрофотометричний [2]. Оскільки обидві пари об'єктів містять компоненти, один з яких розчинний у воді, а другий — в етанолі, то розчинником вибрали водно-етанольну суміш

з рівними об'ємними частками обох рідин. Із залежності спектрів компонентів від рН розчинів вибрано оптимальні умови спектрофотометричного визначення компонентів та знайдені параметри градувальних залежностей (табл. 1).

Таблиця 1. Умови спектрофотометричного визначення компонентів лікарських препаратів та параметри градувальних залежностей $A_i = a + bc_i$ (A_i — світлопоглинання, c_i — відповідна концентрація компоненту), λ — довжина хвилі, s_a, s_b — середні квадратичні відхилення відповідних параметрів (a, b), s_0 — середнє квадратичне відхилення градувальної залежності

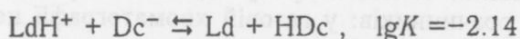
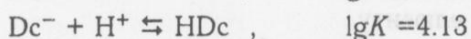
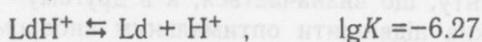
Компонент	pH	$\lambda, \text{нм}$	Інтервал концентрацій, моль/дм ³	$a \cdot 10^2$	$s_a \cdot 10^2$	$b \cdot 10^{-4}$	$s_b \cdot 10^{-6}$	$s_0 \cdot 10^2$
Анестезин	6.0	295	$5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$	5	3	0.19	1	6
Папаверин	4.0	240	$5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$	2	4	6.1	8	7
Диклофенак	5.7	281	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$	2	5	1.30	2	7
Лідокаїн	5.7	263	$9 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	4	6	3.94	9	8

Щоб дослідити сорбцію компонентів в залежності від їх кислотно-основних властивостей, вивчено форми існування компонентів в залежності від рН середовища. Для цього виміряно константи кислотної диссоціації (табл. 2) у водно-етанольних розчинах потенціометричним методом [3]. Водні стандарти рН скориговано на змішаний розчинник: вимірювали $E = a' + b' \cdot \text{pH}$ у водних і змішаних розчинах із певною концентрацією іонів водню. Значення pK_a для анестезину обчислено з вимірювань рН та розчинності речовини.

Таблиця 2. Значення pK_a для папаверина, лідокаїна, диклофенаку та анестезина (n - число вимірювань; $s_{pK_a}, \epsilon_{pK_a}$ - середнє квадратичне відхилення та ширина довірчого інтервалу відповідно; P, f - довірча ймовірність та число ступенів свободи)

Речовина	n	pK_a	s_{pK_a}	$\epsilon_{pK_a} (P=0.95, f=n-1)$
Папаверин	7	4.45	0.026	0.06
Лідокаїн	9	6.27	0.010	0.02
Диклофенак	9	4.13	0.014	0.03
Анестезин	7	3.30	0.041	0.09

Лідокаїн та диклофенак у розчині існують в різнозаряджених формах (аніон та катіон відповідно). Їх можна відокремити за цією властивістю. Перевірено можливість обміну протоном між ними, щоб оцінити втрату одного з них при розділенні. Розрахунок за реакціями:



показує, що рН розчину препарату "Диклокаїн", близько 5.2, а ступінь самопротонування складає 1.2%. Щоб запобігти втрат, слід підвищувати рН.

Виходячи із вивчених властивостей складових лікарських препаратів, використали ТФЕ на картриджах, заповнених сорбентами на основі силікагелю. Функціональні групи підібрано відповідно до властивостей компоненту, що виділяється (табл. 3).

В препараті "Павестезин" компонент анестезин при рН сорбції папаверину залишається незарядженим і без перешкод проходить крізь картридж із сорбентом, тому дані про нього відсутні в табл. 3.

Таблиця 3. Умови ТФЕ-розділення компонентів суміші

Функціональна група сорбенту	Компонент	pH сорбції	pH десорбції
-SO ₃ H	HP ⁺	4.0	7.5
≡N-Ac	Dc ⁻	5.7	2.2
-SO ₃ H	LdH ⁺	5.7	8.0

Повноту сорбції та десорбції перевірено на модельних розчинах індивідуальних компонентів та їх попарних сумішей у експерименті типу "введено-знайдено". Хіміко-аналітичні вимірювання здійснено спектрофотометричним методом. Статистичний "аналіз залишків"

показав відсутність систематичної похибки в 15-разовому діапазоні кількості речовини: від $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ моль із об'єму розчину від 50 до 100 см³. Відносна випадкова похибка не перевищує 2%. Це означає, що метод ТФЕ можна застосовувати в аналізі вивчених лікарських препаратів.

Таким чином, показана можливість застосування ТФЕ для кількісного розділення бінарних сумішей "Павестезин" та "Лідокаїн", вибрано розчинники та елюенти, виміряно константи кислотної диссоціації, визначено оптимальні значення рН сорбції та десорбції.

Література

1. Кузьмин Н.М. Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. №6. С. 1024-1032.
2. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. М.: Мир, 1987. 402 с.
3. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Л.:Химия, 1964. 180 с.

Поступила в редакцию 27 марта 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. Chemical Series. №437. Issue 3(26). V.Naumenko, Yu.Bovduy, Yu.Sizyk. The use of solid-phase extraction for sample preparation for analytical measurements.

Two pairs, anestezine-papaverine in the "Pavestezine" drug and diclofenac-lydocaine in the "Dyclocaïne" drug, are studied. For separation of the determined components solid-phase extraction was used. It is shown which factors must be taken into account and what thermodynamic characteristics should be known for providing an effective separation of the components. The optimal conditions of spectrophotometric determination of all the components are selected, the parameters of calibration dependencies are calculated.