СОДЕРЖАНИЕ

_

Том 96, номер 7, 2022

ПАМЯТИ Г.А. МАРТЫНОВА	
Г.А. Мартынов (1927–2020)	921
Ассоциативная модель флюида и ее термодинамика Ю. К. Товбин	923
Молекулярно-динамическое моделирование аргона и некоторых систем аргон—вода <i>Г. Г. Маленков</i>	937
Переход в стекло в моноатомных системах: размывание одной структуры или конкуренция двух структур? Ю. Л. Фомин, Е. Н. Шиок, В. Н. Рыжов, В. В. Бражкин	942
Вариационный принцип в статистической физике Э. А. Аринштейн	947
О применении теории жидкостей к системам с потенциалом модели погруженного атома Д. К. Белащенко	952
Линии единичного фактора сжимаемости и идеальной энтальпии на фазовой диаграмме жидкостей <i>Е. М. Апфельбаум, В. С. Воробьев</i>	959
Сдвиговая вязкость и самодиффузия в воде <i>Н. П. Маломуж</i>	967
Автокорреляционные функции поступательной и вращательной скорости воды В. П. Волошин, Ю. И. Наберухин	979
Структурные изменения и появление элементных пиков в низкочастотных спектрах диэлькометрического поглощения разбавленных водных растворов электролитов Л. Н. Галль, А. С. Бердников, И. Р. Галль, С. И. Максимов, Н. Р. Галль	983
О корреляционных функциях, полученных в экспериментах динамического рассеяния света растворами низкомолекулярных веществ	090
<i>А. В. Орлова, 1. В. Лаптинская, Л. О. Кононов</i> Влияние лобавления Al(NO ₂) ₂ на молекулярную полвижность	989
в нитрате этиламмония по данным молекулярно-динамического моделирования М. Убович, А. В. Егоров, В. И. Чижик	991
Локальная структура и молекулярная подвижность в тройной системе LiNO ₃ –NaNO ₃ –H ₂ O при комнатной температуре по данным молекулярно-динамического моделирования <i>М. И. Егорова, А. В. Егоров, В. Э. Баранаускайте, В. И. Чижик</i>	998
Молекулярно-динамическое моделирование структурных, динамических и колебательных свойств водного раствора NaNO ₂	1004
Е. В. Гарарушкин	1004
Б. Я. Стуль	1010

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики терполимера монооксида углерода—этилен—бутен-1 с мольной долей бутановых фрагментов 35% в области от $T \rightarrow 0$ до 525 К	
Н. В. Абарбанель, Н. Н. Смирнова, С. С. Сологубов, Л. В. Колесникова, А. В. Маркин	1023
Дикатионные ионные жидкости как теплоносители в вакууме	
В. Г. Красовский, Г. И. Капустин, Л. М. Глухов, Е. А. Черникова, Л. М. Кустов	1031

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Объемные свойства растворов в системах вода–метансульфоновая кислота–метансульфонат никеля (кобальта)	
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ	
Закономерности сопряжения <i>p</i> -электронов в цилиндрических углеродных молекулах	
О.Б. Томилин, Е.Е. Мурюмин, Е.В. Родионова, Л.В. Фомина	1048
Моделирование сжимаемости многокомпонентной жидкокристаллической фазы CHS1 методами молекулярной динамики	
Г. И. Макаров, Р. В. Решетникова, Е. В. Барташевич	1056
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	
Сорбция никотиновой и изоникотиновой кислот Аg-содержащим сульфокатионитом КУ-2–4 Г. Н. Альтшулер, Г. Ю. Шкуренко, В. Н. Некрасов, О. Г. Альтшулер	1062
Модифицирование поверхности Мо(110) атомами бора как способ управления адсорбционно-реакционными свойствами молекул СО и О ₂	
Т. Т. Магкоев, И. В. Тваури, В. Б. Заалишвили, И. В. Силаев, А. П. Блиев, А. М. Туриев, З. Т. Созаев	1068

— ПАМЯТИ Г.А. МАРТЫНОВА —

Г.А. МАРТЫНОВ (1927-2020)



Данный выпуск журнала содержит работы по теории и моделированию физико-химических процессов в конденсированых фазах, а также по экспериментальным исследованиям жидкостей и растворов, и посвящен памяти Г.А. Мартынова, который внес существенный вклад в развитие теории жидкого состояния

DOI: 10.31857/S004445372207024X

Г.А. Мартынов в течение многолетней научной деятельности занимался многими актуальными теоретическими проблемами жидкости и жидких растворов, а также другими смежными проблемами.

Окончив в 1950 г. физфак МГУ им. Ломоносова, Г.А. Мартынов начал работать в Институте мерзлотоведения АН СССР, где занимался изучением связанной воды в грунтах. Его отчеты заинтересовали П.А. Ребиндера.

С 1959 г. до конца жизни Г.А. Мартынов работал в Институте физической химии АН СССР

(впоследствии Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН). В 1967 г. он стал доктором физико-математических наук, защитив диссертацию по теме "Статистическая теория водных растворов электролитов".

Обширна область его исследований — теория поверхностных явлений, статистическая механика газов и жидкостей, теория растворов электролитов, теория мембранного разделения растворов, теория расклинивающего давления, и т.д. Им предложены универсальное уравнение состояния газов и жидкостей и теория фазовых переходов первого рода. Его многочисленные работы суммированы в монографиях и обзорных статьях, срели которых слелует вылелить: Martunov G.A., Salem R.R. Electrical Double Layer at a Metal-Dilute Electrolyte Solution Interface / Lecture Notes in Chemistry 33. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983. 170 p.; Martunov G.A. Fundamental Theory of Liquids: Method of Distribution Functions. Bristol: A. Hilger, 1992; Martunov G.A. Classical Statistical Mechanics (Fundamental Theories of Physics. V. 89). Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1997; Мартынов Г.А. Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.; Мартынов Г.А. Неравновесная статистическая механика, уравнения переноса и второе начало термодинамики // УФН. 1996. Т. 166. С. 1105 и др.

В последнее время Г.А. Мартынов активно работал над флуктуационной теорией жидкостей и флуктуационной теорией критических явлений. Широкий круг интересов и многочисленных работ по фундаментальной теории жидкого состояния позволяет считать Георгия Александровича Мартынова одним из ведущих ученых в области физики жидкого состояния.

Г.А. Мартынов был постоянным членом "Всероссийского семинара по исследованию жидкостей и растворов" с начала его образования в 1962 г., сделал 16 блестящих докладов на этом семинаре. Он умел говорить ясно, четко, интересно и понятно о самых трудных научных проблемах. Заседание 12 октября 2021 г. было посвящено памяти Г.А. Мартынова.

Коллеги Георгия Александровича, отдавая дань памяти, навсегда сохранят образ глубоко преданного науке человека, который считал своей главной целью разработку фундаментальных основ статистической физики и теории жидкого состояния.

Редколлегия "Журнала физической химии"

УДК 541.12+536.77

АССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДА И ЕЕ ТЕРМОДИНАМИКА

© 2022 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

^{*а*}Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия **e-mail: tovbinyk@mail.ru* Поступила в редакцию 30.10.2021 г.

После доработки 07.11.2021 г. Принята к публикации 08.11.2021 г.

Для самосогласованного описания термодинамических функций трехагрегатных систем сформулирована ассоциативная молель паро-жилкостной системы, обеспечивающая учет связанных состояний молекул и их колебательных движений (основной вид теплового движения в твердых фазах). Данная модель одновременно учитывает исключенный соседями объем, доступный для движения любой молекулы флюида, и ее колебательные движения в гармоническом и ангармоническом приближениях, что обеспечивает единый способ расчета термодинамических функций в различных агрегатных состояниях. Уравнения ассоциативной модели паро-жидкостной системы построены в терминах корреляционных функций (КФ) для дискретно-континуальной версии модели решеточного газа в кластерном подходе, как и в цепочке уравнений для паро-жидкостных систем Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ). Кластерный подход служит альтернативным методом построения уравнений для КФ относительно метода построения цепочки уравнений ББГКИ и позволяет учесть связанные состояния молекул, которые были исключены, как в теории неидеальных газов Урселла–Майера и в цепочке уравнений ББГКИ. В обоих случаях использование КФ исключает из прямого рассмотрения статистическую сумму системы Q, что приводит к проблеме неоднозначности путей расчета термодинамических функций паро-жидкостной системы. Обсуждены необходимость учета связанных состояний молекул флюида и связь новой теории с теорией неидеальных газов Урселла-Майера и с цепочкой ББГКИ. Рассмотрены способы расчета термодинамических функций паро-жидкостной системы.

Ключевые слова: термодинамические функции, связанные состояния молекул, межмолекулярные колебания, паро-жидкостная система, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, интегральные уравнения жидкости, стохастические методы моделирования

DOI: 10.31857/S0044453722070330

1. ВВЕДЕНИЕ

Проведенный недавно анализ основ классической термодинамики [1] с позиции статистической термодинамики [2, 3] выявил ряд ключевых рассогласований, которые влияют на построение уравнений физико-химических процессов для малых систем, как для равновесных, так и для неравновесных процессов, включая области параметров вблизи состояний равновесия. В первую очередь, это касается корректного использования данных о временах релаксации, которые необходимо учитывать в теории всех физико-химических процессов, так как их учет меняет правила работы с термодинамическими и статистическими уравнениями на этапе вывода условий фазового равновесия искривленных границ раздела фаз. Последние разработки статистической термодинамики позволили существенно расширить области ее применения, обеспечив выход на самосогласованное описание трехагрегатных систем, что включает в себя не только единый способ расчета молекулярных распределений в газообразном, жидком и твердом состояниях вещества, но и обеспечивает равноточное описание всех трех границ раздела фаз: газ-жидкость, газ-твердое и твердое-жилкость [4-6]. Для реализации корректного описания трехагрегатных систем необходимо: 1) использовать одинаковые модели для их статистического описания, 2) эти модели должны удовлетворять условию самосогласованности описания скоростей элементарных стадий. Таким образом, выражения для констант равновесия не зависят от способа их получения: через приравнивание скоростей стадий в прямом и обратном направлениях или непосредственно через подсчет равновесных распределений молекул в изучаемой системе.

В твердом теле колебательное движение атомов – основной вид их теплового движения [7, 8]. В паро-жидкостных системах преимущественно обсуждаются поступательное и вращательное движения, тогда как колебательное движение относится только к молекулам в идеальном газе [9]. Поэтому центральный вопрос при использовании единых моделей статистического описания трехагрегатных систем — возможность учета колебательных движений молекул в связанных состояниях системы пар—жидкость при расчете термодинамических функций ($T\Phi$). Этот вопрос относится к широкой области плотностей флюида вне области параметров идеального газа, и с ним связан вопрос о возможности выделения колебательных движений молекул в связанных состояниях из общего коллективного кинетического вклада.

В разделе 2 обсуждается необходимость учета связанных состояний молекул флюида, что послужило обоснованием перехода к ассоциативной модели флюида [10]. Известное для разреженного пара представление о существовании физически связанных групп частиц флюида, формирующих ассоциаты, расширено на весь диапазон плотностей паро-жидкостной системы (раздел 3). В плотных флюидах представления об ассоциатах характеризуют локальные флуктуации плотности. Данная модель требует учета взаимного влияния разных видов движений молекул, что приводит даже для простейшего парного потенциала взаимодействия между молекулами к многочастичным эффектам: исключенный объем есть функция от локальных конфигураций ближайших соседей, а учет колебаний меняет парную природу потенциалов взаимодействия на многочастичную. Наличие многочастичных эффектов резко усложняет расчет ТФ паро-жидкостных систем (раздел 4), так как к ним не применим прямой метод расчета статистической суммы системы Q в силу сложности их построения. Поэтому для паро-жидкостных систем активно используется метод корреляционных функций (КФ), который исключает из прямого рассмотрения статсумму Q, что приводит к проблеме неоднозначности путей расчета ТФ-системы. На неоднозначность путей расчета свободной энергии $F = -kT \ln Q$ и энтропии S через корреляционные функции флюида было указано в известной книге И.З. Фишера [11]. В отсутствие выражения для О расчет *F* и энтропии *S* возможен косвенно по термодинамическим связям, либо сложными процедурами по КФ. Использование приближенных выражений при расчете КФ приводит к отсутствию автоматических гарантий эквивалентности обоих путей. Позже это вопрос нигде не анализировался. Неэквивалентность путей расчета ТФсистемы недавно была продемонстрирована в рамках дискретных КФ [12], применяемых в модели решеточного газа (МРГ) [13–15]. В разделе 5 проанализированы существующие пути расчета $T\Phi$, включая использование кинетической теории для получения равновесных распределений и концепцию о модельной свободной энергии, построенной на рассматриваемом произвольном множестве КФ, используемых в конкретном приближении.

2. УЧЕТ КОЛЕБАНИЙ В ТРЕХАГРЕГАТНЫХ СИСТЕМАХ

На необходимость учета колебательных движений в плотных газах и относительно разреженной жидкости указывало экспериментальное измерение теплоемкости С_V при постоянном объеме атомов аргона как функции температуры [16] (см. также [17], где приведены эти данные, а также другие примеры процессов димеризации атомов и молекул в газе и жидкости). При высоких температурах величина теплоемкости приближается сверху к 3 кал/(моль К), как для газа; при низких температурах C_V приближается снизу к 6 кал/(моль К), как для твердых тел. При этом в критической температуре C_V равна 4.5 кал/(моль K). Впоследствии величина С_и в критической области была уточнена при изучении критических явлений [13, 14]. Но самый главный результат [16] заключается в том, что данные по температурной зависимости С_V в широком диапазоне плотностей однозначно трактуются как экспериментальное доказательство необходимости учета межмолекулярных колебаний в плотных газах и жидкостях, помимо поступательного движения атомов.

Лишь в 1939 г. появились работы [18-20], в которых впервые обратили внимание на то, что в используемой теории неидеальных газов Урселла-Майера [21-23] колебания отсутствуют. Теория Урселла–Майера отражала влияние потенциальных взаимодействий молекул, находящихся в поле действия соседней частицы, на вероятности их относительных смешений, которые никак не связаны с колебательными движениями связанных в ассоциат молекул. Эти различия очевидны при рассмотрении времен релаксаций поступательного и колебательного движений: для газа характерное время равно 10⁻¹³-10⁻¹² с (для колебательного) и 10⁻¹⁰-10⁻⁹ с (для поступательного движений). Позже к этому вопросу возвращались в работах [13, 24-26]. В указанных работах было отмечено, что в неидеальных газах присутствуют реальные физические группы молекул (ассоциаты) с их внутренними свойствами, описываемыми внутренними статистическими суммами, т.е. в паровой фазе молекулы по мере увеличения плотности формируют связанные между собой димеры, тримеры, и т.д. разные ассоциаты (или кластеры), вплоть до малых капель или аэрозолей. Этот фактор играл важную роль в кинетических процессах и привел к появлению так называемых газо-кинетических моделей, в которых учитывались заселенности отдельных колебательных уровней и эволюция их заселенностей.

На сегодняшний день можно выделить три направления, как правило, не связанных между собой, кроме области разреженных газов, из-за различий в интересах исследований и методах расчета, в которых используется теория газов с учетом колебаний ассоциатов: А) уравнение состояния разреженных газов (см. например, [27–29]), Б) кинетическая теория газов (на основе уравнения Больцмана и метода Чепмена-Эскога [30-32]) с газо-кинетическими моделями, В) теория аэрозолей [33]. В направлении А рассматриваются равновесные распределения, Б – процессы переноса с использованием функции распределения скоростей и В – перераспределение масс (без детализации распределения скоростей). Общим для них является аддитивное рассмотрение смеси компонентов, состоящих из ассоциатов, отличающихся своими размерами и внутренней структурой.

В жидкости характерное время колебательного движения сохраняется, а для поступательного движения оно увеличивается на 3–5 порядков, что связано с резким уменьшением возможного трансляционного перемещения молекул вследствие резкого уменьшения свободного объема, доступного центру масс молекулы. Понятие свободного объема было введено еще в 1896 г. Эгером [34] на основе работ Ван-дер-Ваальса (1873) (вместо "свободного объема" часто используется обратное понятие "исключенный объем").

В трактовке Френкеля [35] жидкость рассматривается как разрыхленное состояние твердого тела: локальные колебания атомов и их перескоки со сменой координат. В жидкой фазе все частицы находятся в связанном состоянии, и колебания — главный вид их теплового движения. Учебник [17] отражает оба направления: теория свободного объема в модели Леннард-Джонса— Девоншайра [36] и осцилляторные модели жидкости Френкеля.

В подходе [37, 38] идеи о колебаниях для жидкого состояния были основаны на методах нелинейной механики [39]. Известно [40, 41], что в связанном состоянии частицы могут совершать разнообразные колебательные движения (периодические, апериодические и хаотические). Сложность траекторий резко увеличивается с ростом числа связанных частиц. В работах [37, 38] новые результаты, полученные в механике сильно нелинейных систем, были соотнесены со сложным типом движения молекул в жидкой фазе. Это позволило выразить характерные времена локальных структурных перестроек в жидкостях через "активационную" температурную зависимость. Однако, все результаты [39, 41] относятся к изолированным системам с малым числом степеней свободы. Для реальных флюидов это означает рассмотрение изолированных ансамблей (кластеров). Для них запрещен обмен как энергией, так и частицами с другими окружающими молекулами, поэтому аналогия с реальной жидкостью возможна только на очень малых интервалах времени порядка одного столкновения между молекулами.

Общеизвестно, что колебания — основной вид движения в твердых телах [42—44]. Этому вопросу посвящены многие монографии. Поэтому здесь обратим внимание только на одну специфику [45], заключающуюся в том, что учет колебательных движений приводит к *нелокальности* химического потенциала в плотных фазах. Выражение для химического потенциала твердого тела содержит вклад от коллективных колебаний атомов [45]:

$$\mu(K) = (\partial F / \partial N_K)_{T, V_K} = E_0 - \beta^{-1} \left\{ \ln(Q_K) - \int_{V_K^{\min}}^{V_K^{\max}} g(v, K) \ln[1 - \exp(-\beta h\omega)] dv \right\},$$

где $Q_{\rm K}$ — локальный вклад решеточной части (без колебаний), g(v, K) — функция распределение частот. Традиционно фактор нелокальности химического потенциала не обсуждается в физико-химической литературе, хотя в практических целях давно используют аппроксимации колебательного спектра в виде суперпозиции вкладов от эйнштейновского (локального) и дебаевского (коллективного) спектров [43].

Сегодня расчеты функции распределения частот g(v, K) проводятся достаточно активно, но они, в основном, ограничены объемными упорядоченными структурами. Уже для простейшего разупорядоченного бинарного сплава симметрия пропадает, и решение задачи сталкивается с большими вычислительными сложностями [46]. Неупорядоченные системы, в том числе и дефектные твердые тела, по-прежнему остаются с качественной интерпретацией колебательных спектров.

Расчеты колебательных спектров в гармоническом приближении традиционно рассматриваются при обсуждении термодинамики разреженных газов [47, 48] и в твердых телах [42–46]. Методы решений уравнений для определения частот гармонических колебаний одинаковы как для изолированных молекул, так и для твердого тела, рассматриваемого как большая многоатомная молекула. Промежуточные плотности отвечают наличию в системе неидеального газа и жидкости, а также неупорядоченных твердых тел.

Недавно был разработан приближенный подход с аппроксимацией полного спектра колебательных движений в дефектном кристалле и жидкости, учитывающий влияние локальных конфигураций на колебательный спектр вещества [49] как в гармоническом, так и в ангармоническом приближениях. Это позволяет практически полностью перенести на жидкое состояние учет колебаний с разбиением на коллективные и локальные колебания, как в твердых телах. Ранее ангармоничные колебательные вклады были учтены в разработках для бездефектных твердых тел в работах [50–52].

Отметим специфику расчетов с учетом колебательных движений стохастическими методами Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). Она заключается том, что априори формально указанные методы могут включать в свои алгоритмы расчет колебательных спектров, но это настолько увеличивает время расчетов, что традиционно метод МК не учитывает колебания практически во всех своих вариантах, кроме специально ориентированных задач на колебания [53]. Ситуация с методом молекулярной динамики аналогичная. хотя он может специально использоваться для расчета колебательного спектра в твердых телах. При этом вводят специальные техники построения функций распределений частот для расчета ТФ бездефектного кристалла или кластера [54-56].

Наконец, в рамках использования МРГ для описания конденсированных фаз (адсорбционных, абсорбшионных, твердых и жидких растворов и т.д.) традиционно считается [13, 15, 57-63], что внутренние колебательные движения отделяются от конфигурационных состояний частиц системы, и колебания разделяются на внутри- и межмолекулярные. Мотивацией для такого разделения служит различие указанных частот, как правило, на порядок и больше. Однако, при таком разделении сами межмолекулярные колебания, как правило, исключаются из рассмотрения. Этот прием позволяет использовать параметры внутренних статсумм компонентов в качестве подгоночных параметров модели, но физический смысл таких аппроксимаций требует уточнений. В работе [64] впервые поставлен вопрос о необходимости явного учета влияния межмолекулярных колебаний на конфигурационные состояния частиц смеси, что изменило вид уравнений в кластерном подходе (КП) на равновесное распределение компонентов смеси.

Но ключевыми в теории паро-жидкостных систем были подходы без учета колебаний: неидеальные газы на основе статсуммы (Урселл–Майер), и цепочка Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) на основе метода КФ.

Таким образом, существующее мнение об активном и адекватном учете колебательных движений в статистических теориях конденсированных сред (для трехагрегатных состояний) в равновесии и в кинетике не соответствует действительности. Между учетом колебаний в молекулах, ассоциатах, аэрозолях в разреженном газе и в твердом бездефектном теле существует пробел для всех промежуточных состояний по плотности и по температуре. Чтобы исключить этот пробел, была предложена новая ассоциативная модель флюида [10].

3. АССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДА

Традиционно состояние паро-жидкостной системы описывается гамильтонианом с парным потенциалом взаимодействия между частицами [11, 21–23, 27, 45]:

$$H = \sum_{1 \le i \le N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{1 \le i < j \le N} \varepsilon_{ij} \left(\left| \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \right| \right), \tag{1}$$

где $\mathbf{p}_i u m_i$ — импульс и масса *i*-й частицы, $1 \le i \le N$, N — число частиц системы, ε_{ij} — энергия парного взаимодействия частиц с координатами \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j .

Уравнения для неидеального газа получаются интегрированием по импульсам всех частиц системы. Это позволяет отделить конфигурационный интеграл $Q_N(con)$, и дает выражение для статистической суммы системы Q_N :

$$Q_{N} = \langle \exp[-\beta H(\{p,r\})] \rangle =$$

$$= \left(\frac{2\pi m k T}{h^{2}}\right)^{3N/2} \frac{Q_{N}(conf)}{N!},$$

$$Q_{N}(con) = \int_{V} \cdots \int_{V} dr_{1} \cdots dr_{N} \times$$

$$\times \exp\left(-\beta \sum_{1 \le i < j \le N} \varepsilon_{ij}(|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|)\right),$$
(3)

где h – постоянная Планка, $\beta = (k_{\rm B}T)^{-1}$, $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана; сомножитель $(2\pi m k_{\rm B}T/h^2)^{3/2}$ в степени числа частиц N представляет собой результат интегрирования по импульсам каждой поступательно движущейся частицы в объеме системы V, при заданной температуре T; фигурные скобки {...} означают полную совокупность величин.

Аналогично для жидкости при построении цепочки уравнений ББГКИ [11, 27, 65—68] сначала проводится усреднение по всем импульсам системы, затем вводят К Φ и исключают статсумму Q_N .

Для учета присутствия ассоциатов вследствие притяжения между собой молекул пара, приводящих к появлению димеров, тримеров и т.д. вплоть до расслаивания фаз, в зависимости от температуры и давления, необходимо перегруппировать слагаемые гамильтониана (1), чтобы внутренние связи в ассоциатах были учтены явным образом. Молекулы пара участвуют в трех типах движения (поступательном, вращательном и колебательном), и каждое из них вносит свой вклад в ТФ. Тогда гамильтониан (1) для паро-жидкостной системы разбивается на группы ассоциатов разного размера:

$$H = \sum_{n=1}^{n_{\text{max}}} H_n + H_{\text{phase}},$$

$$H_n = \sum_{1 \le i \le n} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{1 \le i < j \le n} \varepsilon(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) =$$
(4)

$$: H_{\text{tran}}(n) + H_{\text{rot}}(n) + H_{\text{vib}}(n) + H_{\text{lat}}(n),$$

=

здесь H_n — гамильтониан ассоциата размера n (n число частиц мономера), H_{phase} – гамильтониан жидкой фазы; n_{max} – максимальный размер ассоциатов ($n_{\text{max}} = 1 + z$), учитываемых в дискретном виде [10]. Слагаемые $H_{tran}(n)$, $H_{rot}(n)$, $H_{vib}(n)$ представляют собой, соответственно, вклады поступательного, вращательного и колебательного движений ассоциата *n*; $H_{\text{lat}}(n) = \sum_{1 \le i < j \le n} \varepsilon_0(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ – "решеточный" вклад в полную энергию ассоциата К, состоящий из межчастичных потенциалов, нижний символ 0 означает. что рассматривается только основное состояние системы при T = 0 K. Отдельные вклады равны: $H_{\text{tran}}(n) = \mathbf{P}_n / 2M_n$, \mathbf{P}_n и M_n – импульс и масса кластера $n, H_{rot}(n) =$ $= 1/2 \sum_{\delta} I_{\delta} \Omega_{\delta}, I_{\delta}$ – главный момент инерции, $\delta =$ = x, y, z; Ω_δ – компонента δ угловой скорости; *H*_{vib}(*n*) – классический гамильтониан колебательного движения ассоциата К, состоящий из членов кинетической и потенциальной энергии частиц. Эти вклады хорошо известны для разреженного газа [23, 27-29], но главный вопрос в том, чтобы они согласовались между собой при любой плотности системы.

Ассоциативная модель [10] служит дискретноконтинуальной версией модели МРГ, в которой есть одновременный учет исключенного объема и колебательных движений молекул в связанном состоянии со своими соседями [69]. В ней вводятся эффективные движения ассоциатов по аналогии с движением в газовой фазе:

$$Q_{f}^{i}(r_{i}|k,\sigma) = Q_{f}^{i}(r_{i}|k,\sigma)_{\text{tran}}Q_{f}^{i}(r_{i}|k,\sigma)_{\text{rot}} \times Q_{f}^{i}(r_{i}|k,\sigma)_{\text{vib}},$$
(5)

где символ (k, σ) отражает число узлов, занятых соседями k, и их конфигурацию σ относительно центральной частицы сорта i в узле f. Изменение состояния занятости любого из соседних узлов k, σ меняет потенциал, в котором движется центральная частица i, и соответственно меняются ее три типа эффективных движений. Описание моделей для сомножителей (5) приведены в работе [69].

При расчете поступательного движения $Q_f^i(r_i|k,\sigma)_{tran}$ учитывается размер ассоциата через число связанных соседей k, участвующий в данном движении вместе с центральной частицей (это отражается через сомножитель $(2\pi(1+k)mk_{\rm B}T/h^2)^{3/2}$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

вместо $(2\pi m k_{\rm B} T/h^2)^{3/2}$), а также влияние конфигурации соседних частиц σ на свободный объем $v(\theta)$, доступный центральной частице. В работе [70] была предложна геометрическая (пирамидальная) схема учета влияния соседей на величину исключенного объема, которая приводит к многочастичному характеру величины доступного объема. В зависимости от способа расположений соседей средняя величина $v(\theta)$ выражается как $v(\theta) = \sum_{k,\sigma} b(k,\sigma) v(k,\sigma) \Lambda'_A(k,\sigma)$, где $b(k,\sigma)$ и $v(k,\sigma)$ – весовой фактор и величина доступного объема конфигурации $(k, \sigma), \Lambda'_{A}(k, \sigma)$ – вероятность появления конфигурации (k, σ) , которая зависит от используемого приближения учета эффектов корреляции. В квазихимическом приближении (КХП) функции $\Lambda'_{A}(k) = [t_{AA}(k)]^{k} [t_{AV}(k)]^{z-k}$ выражаются через условные парные вероятности $t_{ii} = \theta_{ii}/\theta_i$, где θ_{ii} – вероятность нахождения двух частиц сорта і и ј на соседних узлах. Это приводит к тому, что статсумма трансляционного движения ассоциата $Q_{tran}(v(k,\sigma))$ является многочастичным параметром модели МРГ [69, 70]. Аналогично вводится статсумма вращательного движения

$Q_{f}^{\prime}(r_{i}|k,\sigma)_{\rm rot}$ [69].

Расчет колебательного движения осуществляется на основе квазидимерной модели колебаний в связанном состоянии [69, 71]. Эта модель обобщает модель Ми для жидкой фазы [72] на случай произвольных плотностей флюида вплоть до пара. В квазидимерной модели первая частица димера представляет собой центральную частицу ассоциата, а вторая частица квазидимера относится ко всей первой координационной сфере (к.с.) со своими массами m_A , расположенными в неприводимой конфигурации (k, σ). Из всех соседних узлов к.с. выделена одна частица А, которая формирует димер, относящийся при малых плотностях к k = 1. Остальные частицы к.с. $1 \le k \le z - 1$ изменяют эффективную массу димера по мере роста плотности (при k = 0 колебания отсутствуют, k = z отвечает бездефектному твердому телу). Данная модель отражает локальное колебание центральной частицы в поле фиксированных соседей. В этой схеме эффективная масса димера запишется как [49, 69, 71]

$$\left(\mu_f^A(k,\sigma)\right)^{-1} = \left(m_f^A\right)^{-1} + \left[m_{g(1)}^A + \sum_{\alpha^*} m_g^A(k,\sigma)\right]^{-1}, \quad (6)$$

где нижние индексы *g* указывают на положение соседей вокруг центрального узла *f*; символ α^* означает, что указанный ближайший узел *g*(1) исключен из полного перечня соседних конфигураций (k, σ) – он относится к димеру, соответствующему k = 1.

Аналогично строится механический модуль деформации для конфигурации $W_f^A(k,\sigma)$, составленной из вкладов от взаимодействий центральной частицы со всеми своими соседями $W_f^A(k,\sigma) = W_{fg(1)}^{AA} + \sum_{\alpha^*} W_{fg}^{AA}(k,\sigma)$, где справа каждое из слагаемых по всем парам связей представляет собой вторую производную от используемой потенциальной функции Ми (n-m) [49, 71].

Статсумма колебательного движения $Q_f^i(r_i | \sigma)_{vib}$ рассчитывается через частоту колебаний $v_f^i(k, \sigma)$ в квазидимерной модели в виде

$$Q_A^{\text{vib}}(k,\sigma) = \left(2sh[\beta hv_f^i(k,\sigma)/2]\right)^{-\phi_f},$$

$$v_f^A(k,\sigma) = \frac{1}{2\pi} \left(W_f^A(k,\sigma)/(d(\theta)\mu_f^A(k,\sigma))\right)^{1/2},$$
(7)

где функция $\varphi_f^A = 1 + 2(n_f^A - 1)/(z - 1)$ характеризует число колебательных степеней свободы молекулы *i* в узле *f* [73], а функция $d(\theta) = 1 + 2t_{AA}(\theta)$ представляет собой корректировочную функцию, описывающую переход от димера к объемной фазе в выражении для частоты колебаний (при использовании КХП она в первом приближении может быть заменена на $d(\theta) = 1 + 2k_A/z$), $t_{AA}(\theta)$ – условная вероятность нахождения частицы A рядом с другой частицей A.

По построению $Q_{\rm vib}(k, \sigma)$ зависит от многочастичной конфигурации z соседей для каждой центральной частицы в группе связанных мономеров. Дополнительно учитывается влияние колебательного движения в связанных ассоциатах на среднее значение энергии взаимодействия с соседними частицами - учет ангармоничности колебаний [10], меняющих величину параметра решеточной структуры [49]. Исходный парный потенциал Ми или Леннард-Джонса (Л-Д) поразному для каждого кластера (k, σ) перенормируется к многочастичным параметрам $\varepsilon_i(k, \sigma)$ [15]. Этот эффект одинаково важен как для малых плотностей, так и для больших, особенно по мере увеличения температуры. В общем случае в плотных фазах следует более детально учитывать природу колебательных движений, которые можно аппроксимировать через локальные и коллектив-

ные вклады [74], т.е. величина $\varphi_f^A(k)$, выше отражающая только локальные степени свободы, должна модифицироваться с учетом коллективных колебаний.

Таким образом, все молекулярные параметры ассоциативной модели флюида при дискретноконтинуальном описании фазы в МРГ являются многочастичными, учет которых невозможен без использования многочастичных КФ.

4. ПРОБЛЕМА РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПАРО-ЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ С МНОГОЧАСТИЧНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Основной принцип работы статистической теории с многочастичными КФ состоит в том. что, если в равновесных или кинетических уравнениях справа появляются КФ более высокого порядка, чем размерность КФ слева, то для них необходимо построение новых дополнительных vpавнений большей размерности [65, 75] (см. также [11, 13–15, 31, 66–69]). Данный принцип одинаково распространяется на континуальные и дискретные распределения частиц. Поэтому построенные многочастичные параметры асссоциативной модели флюида требуют применения методов расчета, обеспечивающих учет корреляции порядка k не меньше, чем порядок n для многочастичных молекулярных параметров МРГ. В противном случае при k < n возможно рассогласование при описании ТФ разными методами.

На неоднозначность путей расчета энтропии *S* и, соответственно, свободной энергии (F = U - TS) через КФ давно указано в книге [11]. Суть в том, что исключение статистической суммы *Q* в методе КФ исключает возможность прямого расчета *F* по формуле $F = -k_B T \ln Q$. Это требует обходных путей расчета *F* и *S* на основе КФ. Оказалось, что ТФ разделяются на два типа: первые ТФ напрямую связаны с КФ, а вторые ТФ – через термодинамические связи или через полную функцию распределений, работа с которой невозможна в силу ее большой размерности. Поэтому в силу необходимости использования приближенных выражений для КФ задача расчета энтропии *S* и *F* становится неоднозначной.

Первый путь расчета энтропии S связан с использованием предварительного расчета внутренней энергии U или давления $P \equiv P_{vir}$ на основе парной K $\Phi g(r)$. Эти две функции напрямую связаны с K Φ . Тогда, если известна зависимость парной К Φ от температуры, то

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}k_{\rm B}T + \frac{2\pi N}{v} \int_{0}^{\infty} \varepsilon(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^{2} dr \quad \text{или}$$
$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{k_{\rm B}}{v} - \frac{2\pi}{3v^{2}} \int_{0}^{\infty} \varepsilon(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^{3} dr,$$

где $\varepsilon(r)$ — потенциал Ми или Л-Д, v — удельный объем. После этого энтропия может быть подсчитана интегрированием одного из известных термодинамических соотношений:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$
 или
 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$

Второй путь основан на том, что энтропия может быть выражена только через самую старшую $K\Phi \ \theta_N$, которая относится ко всей системе из N частиц [1, 76, 77]: $S = S_0 - k_B \langle \ln \theta_N(r_1 \dots r_N) \rangle$, где S_0 – энтропия идеального газа, а угловые скобки – усреднение по распределению Гиббса. Данная формула отражает все корреляции в системе. Для нее можно явно выразить все вклады корреляций с помощью так называемых "корреляционных потенциалов" [11]:

$$-k_{\rm B}T \ln \theta_N(r_1,...,r_N) = \Psi_N(r_1,...,r_N) + \\ + \sum_{1 \le i \le N} \Psi_N(r_1,...,r_{i-1},r_{i+1},...,r_N) + ... + \\ + \sum_{1 \le i < j \le N} \Psi_2(r_i,r_j) + \sum_{1 \le i \le N} \Psi_1(r_i),$$

где определены следующие связи:

$$\begin{split} \Psi_{1}(r) &= -k_{\rm B}T\ln\theta_{1}(r_{1}),\\ \Psi_{2}(r_{1},r_{2}) &= -k_{\rm B}T\ln[\theta_{2}(r_{1},r_{2})/\theta_{1}(r_{1})\theta_{1}(r_{2})],\\ \Psi_{3}(r_{1},r_{2},r_{3}) &= -k_{\rm B}T\ln[\theta_{3}(r_{1},r_{2},r_{3})\theta_{1}(r_{1})\theta_{1}(r_{2})\times\\ &\times\theta_{1}(r_{3})/(\theta_{2}(r_{1},r_{2})\theta_{2}(r_{1},r_{3})\theta_{2}(r_{3},r_{2}))] \end{split}$$

и т.д. Вклады в энтропию идут от всех корреляций между разными группами частиц, что позволяет записать следующее выражение для расчета энтропии:

$$TS = TS_0 + N \sum_{2 \le i \le N} \frac{1}{i! v^{i-1}} \times$$

$$\times \int \dots \int \Psi_i(r_1, \dots, 0) \theta_i(r_1, \dots, 0) dr_1 \dots dr_{i-1}.$$
(8)

В конкретных расчетах всегда приходится иметь дело с выбранным приближением по точности учета эффектов корреляции. Если ограничиться случаем однородной фазы, то выражение (8) для энтропии существенно упрощается, так как оно зависит только от парных корреляций

[11]:
$$S = S_0 - \frac{2\pi k}{V} N \int_0^\infty g(r) \ln g(r) r^2 dr.$$

Точно также расчет свободной энергии *F* может быть выполнен через внутреннюю энергию (как обратная операция к получению величины *U* из *F*: $U = -T^2(\partial (F/T)/\partial T)_{V,N}$ либо через *S*, так как

 $S = -(\partial F / \partial T)_{V,N}$). В силу приближенности используемых урав-

нений на парную КФ, получаемых из разных решений на молекулярные распределения, конечные значения ТФ по двум способам могут быть разными.

Следствие κ [11]: указанная неоднозначность расчета функций *S* и *F* в [11] присуща всем другим корреляторам размерности больше двух. В литературе этот вопрос не обсуждался из-за сложности решений интегральных уравнений (ИУ) на молекулярные распределения.

Замечания к [11]: 1) не указана важная термодинамическая связь для поиска F через химпотенциал: $\mu = \partial F / \partial N_{|T,V}$; 2) автор почему-то утверждает, что в уравнениях ББГКИ есть учет колебаний. Данное утверждение повторено также в [67], хотя в тексте раздела 3 [65] однозначно указано, что цепочка уравнений ББГКИ при малых плотностях переходит в уравнения для неидеальных газов Урселла–Майера, только более простым путем без сложных комбинаторных операций. (Выше подчеркнуто, что теория Урселла–Майера не включает в себя колебания.)

Анализ дискретных распределений молекул на основе КФ в МРГ проводится много проще, и здесь проблему_неоднозначности расчета ТФ исследовать легче. В настоящее время получены первые оценки [12] по сравнению использования аналитических выражений для свободной энергии, которые построены в КХП на жесткой решетке, и при отказе от условия жесткости решетки. Сравнивались величины F, полученные напрямую через КФ и через значения химпотенциала, полученного из КФ с помощью термодинамических связей. Эти сравнения показывают, что отличия в численных значениях F существуют, и степень их отклонения зависит от температуры, плотности и других молекулярных параметров модели. Если отказаться от учета исключенного объема и колебаний, то отличия невелики, если же учитывать специфику жидкого состояния, включая исключенный объем и колебаний, то даже для жесткой решетки отличия становятся большими. Этот пример показывает, что указанная ранее проблема неоднозначности расчета ТФ реально существует, и ею нельзя пренебрегать в теориях любых неидеальных систем.

Из данного факта следуют также вопросы по смежным ситуациям, в частности, проблема обоснования типа используемого потенциала или что означают эффективные парные потенциалы [66, 78, 79] (такие потенциалы получаются путем усреднений по многочастичным конфигурациям), и как размерность конфигураций, по которым проводится это усреднение, влияет на точность расчета S и F и соответственно поверхностного натяжения о (как избытка свободной энергии на границе фаз). Выше отмечено, что энтропия определяется по максимальному числу частиц в системе, и это автоматически переносится на размерность ансамблей частиц в конкретных приближениях (от того, сколько частиц в ансамбле должно быть при данном учете корреляций, зависит расчет энтропии).

Другой вопрос – сохраняется ли известное равенство давлений $P_{vir} = P_{ther}$ в теории жидкости [65, 75], полученное в отсутствие учета колебаний, или при учете связанных состояний $P_{vir} \neq P_{ther}$. Для решения этого вопроса необходим выход на двухмасштабные шкалы процесса усреднений.

Указанные проблемы возникли вследствие использования метода $K\Phi$, и они не обсуждались из-за сложности решения интегральных уравнений. Но их решение необходимо для дальнейшего развития теории конденсированных систем во всех агрегатных состояниях.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ С УЧЕТОМ КОЛЕБАНИЙ

Сформулированная проблема расчета ТФ разупорядоченных систем с учетом колебаний компонентов имеет широкую область приложений: она относится не только к ассоциативной модели флюида, но и ко всем твердым разупорядоченным фазам и ко всем границам раздела в трехагрегатных системах. В данном разделе дана сводка существующих методов расчета равновесных характеристик и их ограничений, чтобы сформулировать пути построения выражений для корректных расчетов ТФ. Можно выделить следующие существующие методы: метод статической суммы, метод КФ, использование кинетической теории путем приравнивания скоростей элементарных стадий в противоположных направлениях, чтобы получить уравнения на равновесные распределения молекул, и численные методы статфизики МК и МД.

Метод статсумм. Выше уже обсуждался метод статсумм [1, 14, 23, 28, 57]. Его основное ограничение заключается в сложности самой процедуры построения статсуммы, чтобы она явным образом отражала все необходимые особенности изучаемой системы. (Именно поэтому появились обходные пути для изучения ТФ: к ним относятся метод КФ [65-68] и так называемый метод "неравновесного потенциала" Ландау [80-85].) Для идеальных систем примеры статсумм приведены во всех учебниках [23, 28, 29, 71]. Для неидеальных газов этим методом построена теория Урселла-Майера [21-23, 27]. Метод может быть использован, как для континуального описания распределений частиц, так и для дискретных моделей [13, 57-62] с учетом и без учета парных эффектов корреляции.

Учет эффектов корреляции — одна из основных проблем использования метода статсумм. Следует указать на так называемый, "кластерный вариационный метод" (КВМ), который был предложен специально для расширения возможностей учета эффектов корреляции [86—91]. До настоящего времени КВМ имеет ограниченную распространенность. Расчет данным методом резко усложняется с ростом размера кластера, который выбирается за "базисный", и который аппроксимирует минимальный размер области, внутри которой учитываются все корреляции. Это позволяет использовать КВМ для корректного приближенного расчета ТФ, так как размер базисного кластера соответствует правилу расчета энтропии через максимальную КФ системы, согласно формуле (8). Этим методом недавно получены решения в модели Изинга во всем диапазоне плотностей и температур [92], которые с точностью 2% отличаются от точного решения Онсагера [93].

Метод КФ. Метод КФ имеет три версии: 1) исходная цепочка ББГКИ [65, 66], 2) уравнение Орнштейна-Цернике и ИУ [66-68, 94-99], 3) кластерный подход [15, 63, 64, 79]. Отсутствие статсуммы не позволяет провести прямой расчет свободной энергии F. Но исключение этапа построения статсумм делает этот метод более гибким, что во многих случаях облегчает решение задачи на распределение частиц в пространстве. Поэтому он активно используется как в континуальном (для ИУ), так и дискретном (для МРГ) описаниях пространственного распределения частиц. С помощью КФ развита вся современная теория жидкого состояния на базе ИУ. Важную роль в развитии теории ИУ сыграли работы Г.А. Мартынова [68, 94–99], который активно использовал их в решении многочисленных задач теории жидкого состояния.

Метод КФ в дискретной решеточной модели был введен С.В. Тябликовым и В.К. Федяниным [100–103] в традиционной версии при условии отделимости внутренних движений от конфигурационных состояний соседей [57–63]. Работа с КФ в дискретном варианте МРГ много проще, чем в теории ИУ, что позволило исследовать многие проблемы не доступные в теории ИУ. Было показано, что КФ и метод статсумм дают эквивалентные результаты для объемной фазы в приближении среднего поля (ПСП) и КХП.

Кластерный подход (КП) в методе КФ был предложен в работе [104] для МРГ как альтернативный подход к методу ББГКИ. В его основе сравнительный анализ вероятностей многочастичных КФ, включающих в себя все соседние узлы в к.с. вокруг центральных узлов. Такая структура корреляторов отражает мгновенное состояние кластера, в котором все соседи одновременно действуют на центральную частицу, что необходимо для корректного описания кинетики в плотных фазах. КП изначально был ориентирован на описание микронеоднородных систем при любых плотностях в равновесии и в кинетике [15]. С его помощью была показана принципиальная роль эффектов корреляции во всех задачах кинетики от расчета скоростей отдельных стадий до диссипативных коэффициентов и флуктуационных потоков. На основе кластерного подхода была разработана теория расслаивания молекул в сложных микронеоднородных системах и микроскопическая гидродинамика [69], а также были исправлены основы термодинамики искривленных границ и дано описание малых систем [2]. КП допускает описание как дискретного [15], так и континуального распределения молекул [2, 79]. Этот метод позволил расширить учет эффектов парных корреляций на произвольные типы неоднородных систем [15, 105].

Использование кинетической теории для получения равновесных распределений. Равновесные распределения получаются в ходе приравнивания скоростей элементарных стадий в прямом и обратном направлениях для каждой обратимой стадии любого многостадийного процесса. Данный путь может быть реализован только при наличии самосогласованности уравнений. Самый распространенный пример — уравнения для кинетики и равновесия в законе действующих масс. (Гульдберг и Вааге сначала сформулировали закон действующих масс для кинетики и через пять лет для равновесия [9, 106].)

Другой хорошо известный пример — уравнение изотермы Ленгмюра [107], которое было получено автором из приравнивания скоростей адсорбции и десорбции. Этот же путь использован и для получения уравнения Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) в полислойной адсорбции [108]. Этот же принцип был основным в работах М.И. Темкина [109—111].

Принцип самосогласованности был реализован в КП – он заложен в основе его процедур усреднений [104]. С его помощью был получен принципиальный результат: условие самосогласования не реализуется во всех приближениях, в которых отсутствует учет эффектов корреляции ближнего порядка [2, 15, 104, 112], т.е. когда есть только унарные КФ.

Данный подход не является активно обсуждаемым в литературе. Это связано со сложностью построения кинетических уравнений и выражений для элементарных стадий многостадийных процессов в конденсированных фазах. Поэтому разработка в последнее время единого подхода для самосогласованного описания трехагрегатных систем в равновесии и кинетике открывает такую возможность [2, 15, 69, 104, 112]. Более того требование самосогласованности равновесных моделей с кинетическими по своей сути является приоритетным в силу естественной необходимости перехода к равновесию через релаксационный этап эволюции любой изучаемой системы.

Численные методы статфизики. Сегодня методы МК и МД — распространенные методы статистической физики для расчета Т Φ многих систем. По своей сути, оба метода не оперируют напрямую со статистическими суммами, а работают с пространственными распределениями молекул. Поэтому они, в известной мере, аналогичны методу КФ и отличаются от него способом генерации распределений молекул в пространстве и последующими процедурами усреднений. В методе МД разыгрывают траектории смещений всех частиц системы по ньютоновским траекториям, а в методе МК случайным образом перебирается координатное пространство многократных интегралов (3). В принципе, предлагались варианты алгоритмов МК [113, 114], в которых напрямую строились энергетические распределения, через которые выходят на расчет свободной энергии, но они не получили широкого распространения из-за большой затраты времени (тем более в них нет учета колебаний, см. последние версии МК [115, 116]). Сегодняшние алгоритмы в обоих методах подстраивались под существовавшие в то время решения теории неидеальных газов и жидкости в суперпозиционном приближении [11, 66, 95, 96]. Как следует из анализа состояния всех существующих подходов статфизики, ни один из методов не позволяет проводить расчет $T\Phi$ с учетом колебаний неупорядоченных систем, поэтому и численные алгоритмы методов МК и МД также должны контролироваться и адаптироваться к усреднениям, в которых разделяются шкалы смещений и колебаний.

Более того, существующие пособия по расчетам методами МД сконструированы на основе информации о процедурах усреднения прошлого века (см. например, [117]), в которых не отражены принципиальные результаты термодинамики по необходимости учета времен релаксаций процессов переноса импульса и массы [2], что делает их заведомо непригодными для расчета величин поверхностного натяжения. Такое же некорректное отношение дается к процедурам расчета свободной энергии, а для расчета химического потенциала вообще не нашлось никаких процедур усреднений [117].

Тот факт, что стохастические методы расчета не имеют явного преимущества перед методом КФ продемонстрировано в [69] на разных примерах сравнения с методом МД, причем имеется ряд систем, которые недоступны для описания в методе МД, но решаемые методом КФ в МРГ. (Например, это относится к расчету фазовой диаграммы аргона на втором монослое CdCl₂, расчет критического размера MCM-41, при котором начинается конденсация, и к расчету тангенциальной компоненты коэффициента теплопроводности.)

Необходимые условия для метода расчета $T\Phi$ с учетом колебаний. Для выполнения расчетов по ассоциативной модели флюида и для других неупорядоченных систем в трехагрегатных состояниях необходимы: 1) возможность описания эффективного многочастичного потенциала (с КФ размерности больше двух), 2) самосогласование построенных выражений для равновесного распределения с кинетическими уравнениями. Перечисленные выше существующие методы показывают, что нет такого известного метода, поэтому была необходима его формулировка.

Метод модельной свободной энергии. Чтобы обойти указанные выше проблемы расчета ТФ, воспользуемся априорным построением выражения для свободной энергии F_{mod} через КФ, которые необходимы для описания молекулярных свойств системы. Этот новый путь был предложен в [10] на примере для парных КФ в КХП. Использование концепции модельной свободной энергии $F_{
m mod}$, основанной на К Φ , исключает сложные комбинаторные построения сомножителей в статсуммах. Общий подход с использованием КФ произвольной размерности отличает его от предылуших подходов, в которых использовались КФ первого порядка. Среди них хорошо известный так называемый "неравновесный потенциал" Ландау [80-83], в котором учитываются деформационные смещения и разные виды потенциалов, а также вариационный принцип Боголюбова [65], использованный в теории ангармонических кристаллов [51, 52]. Указанные подходы были ориентированы на ПСП, полностью пренебрегающего эффектами корреляции. (Выше отмечено, что использование ПСП нарушает условие самосогласованности.)

Отметим, что работа с выражениями для свободной энергии также проводится в методе возмущения для теории ИУ (см., например, [66]). Однако в теориях ИУ возмущения проводятся по варьированию вида межчастичного потенциала, а не по конфигурациям частиц в пространстве. Реперным состоянием флюида является система с твердыми сферами. В такой системе нет и не может быть никаких связанных состояний. Возмушения включают в себя только поправки к потенциальным взаимодействиям, как в теории неиде-Урселла-Майера. Поэтому газов альных связанные состояния не могут появиться в результате включения притягивающих ветвей потенциала. Соответственно, не могут появиться колебания и ангармонизм.

Предложенный вариант расчета Т Φ с помощью модельной свободной энергии отражает указанные выше необходимые условия для метода расчета Т Φ с учетом колебаний, если используется следующее построение F_{mod} – выражение для модельной свободной энергии должно иметь следующую структуру:

$$F_{\rm mod} = U_{\rm mod} - TS_{\rm mod} = U_{\rm mod}^{\rm pot} + U_{\rm mod}^{\rm kin} - TS_{\rm mod}, \quad (9)$$

где $U_{\text{mod}}^{\text{pot}}$ допускает любой вид потенциальных функций, включая многочастичные вклады, слагаемое $U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$ для кинетического вклада внутренней энергии строится на основе КП, обеспечивающего условие самосогласованности, и S_{mod} – модельная энтропия, которая рассчитывается на основе КВМ. В этом случае выражения для химпотенциала ($\mu = \partial F_{\text{mod}}/\partial N_{|T,V}$) и давления ($P = -\partial F_{\text{mod}}/\partial V_{T,N}$) должны быть применимы как в неравновесных условиях, когда эволюция КФ описывается кинетическими уравнениям [2, 15, 69, 112], переходящим в уравнения для равновесия при выполнении принципа самосогласованности, так и в состоянии равновесия.

Приведем выражение для F_{mod} в ассоциированной модели флюида при учете непрямых корреляций, которые соответствуют КФ размера $K_1 = 1 + z$. Этот размер является размером минимального базисного кластера, отвечающего условию самосогласованности в КП. Модельная свободная энергия выражается через полную совокупность всех КФ $\theta_i(k, \sigma)$. Выражение для F_{mod} , нормированное на один узел системы, запишется как

$$F_{\text{mod}} = \sum_{i=A}^{V} \left[\theta_i (v_i(ef) + kT \ln \theta_i) \right] + U_{\text{mod}}^{\text{pot}} - TS_{\text{con}}.$$
(10)

Первое слагаемое $v_i(ef)$ описывает эффективный кинетический вклад частицы *i* в свободную энергию:

$$v_i(ef) = \sum_k \sum_{\sigma} v_i(k,\sigma) b(k,\sigma) \theta_i(k,\sigma),$$

где $v_i(k,\sigma) = -k_{\rm B}T \ln(Q_i(k,\sigma))$ определено в (5), $b(k,\sigma)$ – статвес конфигурации (k,σ) , $\sum_{\sigma} b(k,\sigma) = C_z^k$; $U_{\rm mod}^{\rm pot} = -\sum_i \sum_k \sum_{\sigma} \varepsilon_i(k,\sigma) b_z^{k,\sigma} \theta_i(k,\sigma)$ включает в себя многочастичные энергетические вклады $\varepsilon_i(k,\sigma)$ [15]. Вероятности многочастичных конфигураций $\theta_i(k,\sigma)$ рассчитываются в КВМ.

Выражение для энтропии соответствует структуре (8): отделено слагаемое $kT \ln \theta_i$, описывающее одночастичный вклад S_I в энтропию $S = S_1 + S_{con}$, слагаемое S_{con} для конфигурационной энтропии оставлено в общем виде в соответствии с аналогом (8) для КВМ в МРГ [92]. Выражение S_{con} является функцией полной совокупности всех КФ $\theta_i(k, \sigma)$ и включает в себя все возможные группы корреляций между частицами для заданного размера базисного кластера равного K_1 . В отсутствие взаимодействия между частицами $S_{con} = 0$.

Для практической работы в KBM от выражения (8) переходят к другим переменным (см. [92]), которые дают более эффективную процеду-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

ру расчета энтропии. В данном случае минимизация (10) по всем КФ $\theta_i(k,\sigma)$ с учетом их нормировочных связей: от $\theta_{f_1...f_{n-1}}^{i_1...i_{n-1}} = \sum_{i_n} \theta_{f_1...f_{n-1}f_n}^{i_1...i_{n-1}f_n}$ до $\sum_{i_2} \theta_{f_1f_2}^{i_1} = \theta_{f_1}^{i_1}$ и $\sum_{i_1} \theta_{f_1}^{i_1} = 1$, здесь n – размер базисного кластера, заменяется на минимизацию F_{mod} по новым переменным.

Уравнение (10) дает аналогичный вид модельной свободной энергии F_{mod} (9) при промежуточных размерностях учета эффектов корреляции от 3 до K_1 , которые более точные, чем КХП. В работе [10] рассмотрено построение F_{mod} с учетом парных корреляции в КХП и альтернативные способы расчета F (см. Приложение).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующие статистические теории неидеального газа и жидкости не учитывают колебательные движения связанных групп частиц. Это потребовало обобщения КП для учета колебательных движений молекул в связанных состояниях (в ассоциатах) для паро-жидкостных систем. С учетом возможности применения нового подхода для описания колебаний в неупорядоченных твердых телах, можно сделать вывод о разработке общего подхода для трехагрегатных систем.

Традиционное использование метода КФ приводит к неоднозначности расчета ТФ энтропии, свободной энергии и, следовательно, к расчету поверхностного натяжения сосуществующих фаз. Концепция модельной свободной энергии F_{mod} позволяет решить проблемы неоднозначного расчета ТФ, если совмещаются учет любых КФ высокой размерности, необходимых для решения данной задачи, и принцип самосогласованности. В конечном итоге, расчет ТФ будет определяться точностью получаемых решений.

Важное достоинство новой ассоциативной модели - возможность учета влияния межмолекулярного взаимодействия на частоты межчастичных колебаний. Такая характеристика важна для расчета скоростей элементарных реакций в жидких фазах в зависимости от концентраций компонентов. В перспективе можно обсуждать и взаимное влияние внутренних и межмолекулярных колебаний в ассоциированных растворах. Данный подход может быть переформулирован на смеси компонентов и на описание границ раздела фаз в трехагрегатных системах. Для границ раздела фаз это исключает так называемые метастабильные состояния в теории конденсации и ее аналогов в разных агрегатных состояниях, а также разделяет понятия полного фазового равновесия и механического равновесия любого текущего механически устойчивого состояния твердого тела.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

Новый подход в теории физико-химических процессов приводит к необходимости пересмотра существующих молекулярных теорий и алгоритмов стохастических методов моделирования, что должно повысить точность математического моделирования и позволит прогнозировать изучаемые процессы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Для перехода к уравнениям [10] следует положить $\theta_i(k, \sigma) = \theta_i C_z^k \Lambda'_A(k)$. В рамках КХП для ассоциативной модели имеем два варианта расчета ТФ [10]: основе КП с последующим использованием термодинамических связей или используя концепцию F_{mod} . Во втором случае нужно минимизировать выражение типа (10) по искомым унарным и парным КФ: $\partial F_{mod}/\partial \theta_A = 0$ и $\partial F_{mod}/\partial \theta_{AA}(k) = 0$. Это приводит к новым уравнениям на унарные и парные КФ, отличающихся от аналогичных уравнений для унарных и парных КФ [10, 64], полученными в КП за счет дополнительных вкладов от функций $\partial \Lambda_i(k)/\partial \theta_A$ и $\partial \Lambda_i(k)/\partial \theta_{AA}(k)$. Совмещение этих дополнительных членов с условием самосогласования требует проверки.

В первом варианте расчета на основе КП для бинарной системы A + B получаются уравнения типа (17) из [10], имеющие вид

$$\theta_n^B = \theta_A \sum_{k=0}^{z-n} C_{z-n}^k \exp\left(-\beta v(n+k)\right) \times \\ \times \exp\left[-\beta(n+k)\varepsilon_{AA}(n+k)\right] \times \\ \times \left[t_{AA}(n+k)\right]^k \left[t_{AB}(n+k)\right]^{z-n-k}.$$
(II1)

Слева находится коррелятор с центральной частицей *B* и *n* соседними частицами *A* общей размерности (1 + n), а справа парные корреляторы, зависящие от числа соседей *n* частиц *A* в первой к.с. Символ $v(n) = \mu_A(n) - \mu_B(n)$ означает разность между химпотенциалами частиц *A* и *B* с учетом вкладов внутренних статсумм для *n* соседей *A* [10, 64].

Начинается цепочка уравнений (П1) с величины n = 0 – локальная изотерма. Для нее $\theta_0^B = \theta_B = 1 - \theta_A$. Это дает

$$\theta_{B} = \theta_{A} \sum_{k=0}^{z} C_{z}^{k} \exp\left(-\beta v(k)\right) \times$$

$$\exp\left[-\beta(k)\varepsilon_{AA}(k)\right] \left[t_{AA}(k)\right]^{k} \left[t_{AB}(k)\right]^{z-k},$$
(II2)

здесь справа присутствуют все парные функции с разным числом соседей А. Сохраним для иден-

X

тичности записи все функции с их индексами – не будем выносить за сумму величину $\exp(-\beta v(0))$, которую обычно выносят за знак суммы, и учтем $t_{AB}(k) = 1 - t_{AA}(k)$.

Первая парная функция появляется для n = 1, здесь $\theta_1^B(1) = \theta_{BA}(1) = \theta_{fg}^{BA}(1) = \theta_B t_{fg}^{BA}(1)$. Нижние индексы фиксируют номера узлов *fg*, на которых находятся частицы (верхние индексы *BA*).

$$\theta_{1}^{B} = \theta_{A} \sum_{k=0}^{z-1} C_{z-1}^{k} \exp\left(-\beta v(1+k)\right) \times \exp\left[-\beta(1+k)\varepsilon_{AA}(1+k)\right] \times (\Pi 3) \times \left[t_{AA}(1+k)\right]^{k} \left[t_{AB}(1+k)\right]^{z-1-k}.$$

В сумме справа в (П3) отсутствует вклад от слагаемого для частицы A, окруженной только частицами B. Сумма (П3) начинается с вклада от одной соседней частицы A и содержит все другие парные функции до z соседей A включительно. Данное уравнение можно считать уравнением на функцию t_{AA} (1) из первого слагаемого суммы справа.

Для замыкания уравнения нужно определить, как действовать с корреляторами слева: $\theta_B t_{fg}^{BA}(1) = \theta_g^A t_{gf}^{AB}(av)$, т.к. запись корреляторов определена от центра *f* к соседу *g*, а относительно состояния узла *g* в данной системе ничего не определено, т.к. по его соседям проведено полное усреднение. Поэтому единственным способом определения состояния данного узла является использование его среднего значения.

Тот же принцип продолжается дальше для всех соседей, $n \ge 2$ – имеем уравнения (П1). Правая часть (П1) имеет формально тот же вид – в нем уменьшается число слагаемых с разными числами соседей, и акцент внимания переносится на левую часть.

В общем случае получается, что $\theta_n^B(n) = \theta_{BAA...A_n}(n) = \theta_{gBAA...A_n}(n) = \theta_{gBAA...A_n}(n) - это дает связь типа <math>t_{fg_1}^{BA}(n) = \theta_{g_1}^A t_{g_1 f}^{AB}(av)/\theta_f^B$ для любого *n* или $\theta_n^B(n) = [\theta_{g_1}^A t_{g_1 f}^{AB}(av)]^n/(\theta_f^B)^{n-1}$. И так далее, до последнего уравнения цепочки n = z. Всего имеем *z* уравнений на *z* неизвестных парных функций.

Уравнения на основе КП удовлетворяют принципу самосогласованности, но для расчета величины свободной энергии *F* нужно использовать термодинамические связи. Решение замкнутой системы уравнений (П1)–(П3) определяет химический потенциал, который используется для нахождения *F* по термодинамическим связям $F = F(\mu)$:

$$F(\theta, v) = F(\theta_0, v_0) + \int_{F(\theta_0, v_0)}^{F(\theta, v)} dF =$$

= $F(\theta_0, v_0) + \int_C \left(\frac{\partial F}{\partial \theta_{|v|}} d\theta + \frac{\partial F}{\partial v_{|\theta|}} dv\right) = (\Pi 4)$
= $F(\theta_0, v_0) + \int_C \mu(\theta, v) d\theta - P(\theta, v) dv,$

где первый член необходим в силу произвольности точки отсчета ТФ, символ *C* означает незамкнутый контур $C(\theta, v)$ от начальной (θ_0, v_0) до конечной (θ, v) точки криволинейного интеграла; здесь v = V/M – объем элементарной ячейки в МРГ, символом *P* обозначено P_{GD} – давление из уравнения Гиббса–Дюгема $dP_{GD} = \theta_A d\mu/v$.

Путь интегрирования может быть выражен из дифференциального уравнения Гиббса—Дюгема в следующем виде [12]

$$\frac{d_V}{d\theta_A} = \frac{\theta_A (\partial \mu / \partial \theta_A)_{|_V} - v (\partial P / \partial \theta_A)_{|_V}}{-\theta_A (\partial \mu / \partial v)_{|_{\theta_A}} + v (\partial P / \partial v)_{|_{\theta_A}}}, \tag{\Pi5}$$

что определяет концентрационную зависимость объема ячейки от плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (*Tovbin Yu.K.*, Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, Fl, 2019).
- 3. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 483.
- 4. Товбин Ю.К. // Там же. 2020. Т. 94. № 8. С. 1131.
- 5. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // Там же. 2020. Т. 94. Т. 94. № 12. С. 1889.
- 6. Товбин Ю.К. // Там же. 2021. Т. 95. № 4. С. 655.
- 7. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- Жданов Г.С. Физика твердого тела. М.: Изд. МГУ, 1961. 502 с.
- 9. *Киреев В.А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
- 10. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1304.
- Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
- 12. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 11. С. 1304.
- Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: Mc-Graw-Hill Book Comp.Inc., 1956.)
- *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966.
 520 с. (Huang K. Statistical Mechanics. New York-London: Wiley, 1966)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

- 15. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of Physical Chemistry Processes at a Gas-Solid Surface Processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1991.)
- Eucken A., Hauck F. // Z. Phys. Chem. A. V. 134. S. 161. 1928.
- Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. С. 657. (Moelwyn-Hughes E.A. Physical Chemistry. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961)
- 18. Frenkel J. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 200.
- 19. Band W. // Ibid. 1939. V. 7. P. 324.
- 20. Band W. // Ibid. 1939. V. 7. P. 927.
- 21. Ursell H. D. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. V. 23. P. 685.
- 22. Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 67.
- 23. *Майер Дж., Гепперт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир, 1980. (Mayer J.E., Mayer M.G., Statistical Mechanics, New York, 1940.)
- 24. Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 617.
- 25. *Stogryn D.E., Hirschfelder J.O.* // J. Chem. Phys. 1959. **31**, 1531.
- Семенов А.М., Шпильрайн Э.Э. // Уравнения состояния газов и жидкостей / Редактор И.И. Новиков. М.: Наука, 1975. С. 77.
- 27. *Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. 3. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: John Wiley and Sons, Jnc, 1954.
- Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
 452 с. (Kubo R., Statistical Mechanics. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1965.)
- Шиллине Г. Статистическая физика в примерах. М.: Мир, 1976. 432 с.
- Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
- 31. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 610 с.
- 32. *Ferziger J.H., Kaper H.G.* Mathematical Theory of Transport Processes in Gases. Amsterdam-London: North-Holland publisishing Company, 1972.
- Лушников А.А., Загайнов В.А., Любовцева Ю.С. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 501.
- 34. Jager G. // Wien. Ber. 1896. V. 105. S. 15.
- Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей, М.-Л., 1945. 594 с.
- Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F. // Proc. Roy. Soc. 1939. V. 169A. P. 317.
- Сырников Ю.П. // Физика многочастичных систем. Киев: Наукова думка, 1987. Вып. 11. С. 83.
- Сырников Ю.П. // Межвуз. сб. науч. тр. "Растворы – электролитные системы", Иваново, 1988. С. 10.
- Заславский Г.М. Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984. 271 с.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Механика. Т. 1. М.: Наука, 1965.
- 41. Лихтенберг А., Либерман М. Регулярная и стохастическая динамика. М.: Мир., 1984. 528 с.

- 42. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических структур. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.-Л.: ГИФМЛ, 1963. 313 с.
- 44. Жирифалько Л. Статистическая теория твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с. (L.A. Girifalco Statistical Physics of Materials / Jonh Wiley and Sons, New York–London–Sidney–Toronto. 1973)
- 45. *Хир К.*, Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976. 600 с.
- Дин П. // Вычислительные методы в теории твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 209. [Dean P., Rev. Mod. Phys. 1972. V. 44. P. 127.]
- 47. *Герцбере Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 648 с.
- Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
- 49. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1097.
- Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 231 с.
- 51. Плакида Н.М. // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 238.
- 52. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М.: Изд-во МГУ, 1972. 118 с.
- 53. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К.М. Биндера. М.: Мир, 1982. 400 с.
- 54. Heino P. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 144 302.
- 55. Turney J.E., Landry E.S., McGaughey A.J.H., Amon C.H. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 064301.
- Белащенко Д.К., Сиренко А.Н., Тытик Д.Л. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 9–10. С. 64.
- Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
- 58. *Guggenheim E.A.* Mixtures: The Theory of the Equlibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys. Oxford: Clarendon Press, 1952. 271 p.
- 59. Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
- 60. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с. (Prigogine I.P. The Molecular Theory of Solutions. Interscience Publishers Inc., Amsterdam, New York, 1957).
- 61. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
- 62. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982, 334 с.
- *Товбин Ю.К* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 775.
- 64. Товбин Ю.К. // Там же. 2019. Т. 93. № 4. С. 485.
- 65. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.

- 66. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. (Croxton C.A. Liquid State Physics – A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.)
- 67. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория разновесных систем: Статистическая физика: Учебное пособие. Изд. 2-е, сущ. перераб. и доп. М.: Едиториал УРСС, 2002. 432 с.
- Мартынов Г.А. Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
- Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (Tovbin Yu.K. Moleculat Theory of Adsorption in Porous Solids. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2017.)
- 70. Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 304.
- 71. *Товбин Ю.К.* // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 1. С. 83.
- 72. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1.
- 73. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1666.
- 74. Товбин Ю.К. // Там же. 2014. Т. 88. № 7-8. С. 1266.
- Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965. 308 с.
- 76. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Т. 5. М.: Наука, 1964. 568 с.
- 77. *Климонтович Ю.Л.* Турбулентное движение и структура хаоса. М.: Наука, 1990. 318 с
- Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1972. 592 с.
- 79. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2140.
- Ландау Л.Д. // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 97.
- Ландау Л.Д. // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 123.
- 82. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 128.
- Ландау Л.Д. // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 234.
- *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
- 85. *Толедано Ж.-К., Толедано П.* Теория Ландау фазовых переходов. М.: Мир, 1994. 462 с.
- 86. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
- Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods /Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez/ New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
- 88. Hijmans J., de Bour J. // Physica. 1955. V. 21. P. 471.
- Хониг Дж. // Межфазная граница газ—твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 316.
- 90. *Mohri T., Morita T., Kiyokane N., Ishii N. //* J. Phase Equilibria and Diffusion. 2009. V. 30. No. 5. P. 553.

- 91. *Yamada Y., Mohri T.* // Materials Transactions. 2016. V. 57. № 4. P. 481.
- 92. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
- 93. Onsager L. // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
- 94. *Martynov G.A., Salem R.R.* Electrical Double Layer at a Metal-Dilute Electrolyte Solution Interface/ Lecture Notes in Chemistry 33. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1983. 170 p.
- 95. *Martynov G.A.* Fundamental Theory of Liquids: Method of Distribution Functions. Bristol: A. Hilger, 1992.
- 96. *Martynov G.A.* Classical Statistical Mechanics (Fundamental Theories of Physics. V. 89). Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1997.
- 97. Мартынов Г.А. // УФН. 1996. Т. 166. С. 1105.
- 98. *Мартынов Г.А.* // Теоретическая и математическая физика. 2004. Т. 139. № 2. С. 307.
- 99. *Мартынов Г.А.* // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 3. С. 353.
- Тябликов С.В., Федянин В.К. // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 23. С. 193.
- 101. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Там же. 1968. Т. 26. № 4. С. 589.
- 102. *Федянин В.К.* Метод корреляционных функций в модели Изинга. Тарту: Тарт. универ. 1971. 71 стр.
- 103. Федянин В.К. // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 238.
- 104. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 284.
- 105. Товбин Ю.К. // Там же. 1992. Т. 66. С. 1395.
- 106. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. М.: Высш. школа, 1976. 374 с.
- 107. Langmuir I. // J. Amer. Chem. Soc. 1916. V. 38. P. 2217.
- 108. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
- 109. *Темкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. С. 169.
- 110. Темкин М.И. // Там же. 1941. Т. 15. № 3. С. 296.
- 111. Темкин М.И. // Там же. 1950. Т. 23. С. 169.
- 112. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. P. 1–236.
- 113. Зряков И.Н., Болотин Н.К. // Теплофизика высоких температур. 1976. Т. 14. № 1. С. 63.
- 114. Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.
- 115. *Шевкунов С.В.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 561.
- 116. Шевкунов С.В. // Там же. 2019. Т. 81. № 3. С. 382.
- 117. Abraham M.J., van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., and the GROMACS Development Team, GRO-MACS User Manual version 2018, www.gromacs.org (2018).

УДК 539/193

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АРГОНА И НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ АРГОН–ВОДА

© 2022 г. Г. Г. Маленков^{а,*}

^{*а*}Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия **e-mail: Egor38@mail.ru* Поступила в редакцию 07.11.2021 г. После доработки 07.11.2021 г. Принята к публикации 10.11.2021 г.

Проведено моделирование аргона вблизи критической точки. Установлено, что при понижении температуры при постоянной плотности ниже критической происходит формирование капли жидкого аргона в окружении газа; эта капля имеет не сферическую, а цилиндрическую форму. Проведено также моделирование жидкого аргона вблизи температуры плавления (110 K, плотность 1.513 г/см³). Рассчитаны значения объемов многогранников Вороного (OMB) вокруг атомов аргона и построено их распределение; значения OMB лежат в пределах 34–55 Å³ при среднем значении 43.6 Å³. Показано, что атомы аргона с маленькими значениями OMB стремятся объединиться друг с другом, образуя ветвящиеся кластеры; то же характерно для атомов с большими значениями OMB. Кластеры, образованные атомами с большими и с маленькими значениями OMB, вставлены друг в друга. Рассмотрены также некоторые вопросы, связанные с поведением атомов аргона в системах аргон–вода.

Ключевые слова: молекулярная динамика, аргон, вода, многогранники Вороного **DOI:** 10.31857/S0044453722070214

Согласно просьбе Г.А. Мартынова, я произвел молекулярно-динамическое моделирование аргона вблизи критической точки и проследил за расслоением однородной системы на пар и жидкость при понижении температуры ниже критической для нескольких значений температур ниже критической и для нескольких значений плотностей. В данной работе обсуждены результаты для температуры 110 К (-163°С) и плотности 0.3 г/см³. Мною выполнены некоторые расчеты для жидкого аргона, для клатратного гидрата и для водной пленки в атмосфере аргона. Большая часть результатов была опубликована, но мне хотелось бы в этой статье коснуться некоторых их аспектов, недостаточно освещенных в опубликованных работах.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Системы, состоящие только из атомов аргона, моделировались при помощи программы, предоставленной Н.К. Балабаевым. Моделирование проводилось в *NTP*-ансамбле. Для подбора параметров леннард-джонсова потенциала, описывающего взаимодействия, проводились пробные расчеты кристаллического и жидкого аргона при T = 100 K и выбирались такие параметры, чтобы плотности этих фаз были близки к экспериментальным значениям. Плотность кристаллического аргона при давлении 92 МПа оказалась равной 1.699 г/см³, а плотность жидкого аргона при давлении 73 МПа оказалась равной 1.489 г/см³. Эти



Рис. 1. Фазовая диаграмма аргона.



Рис. 2. Расслоение аргона при 110 К (плотность 0.3 г/см³) на жидкость и пар в течение времени; шаг интегрирования 1 фс. промежутки между кадрами десятки пикосекунд.

величины очень близки к экспериментальным данным [1]. Численные значения параметров потенциальных функций приведены в [2, 3]. Системы, содержащие атомы аргона и молекулы воды, моделировались в микроканоническом ансамбле с помощью программы, составленной Е.А. Желиговской и модифицированной автором. Взаимодействия между молекулами воды описывались с помощью потенциальной функции, предложенной в [4]. Параметры потенциальных функций аргон – кислород и аргон – водород подбирались автором [2, 3]. Для расчета объемов многогранников Вороного использовалась программа, разработанная В.П. Волошиным и любезно предоставленная автору.

Моделирование аргона при температуре несколько ниже критической

На рис. 1 показана фазовая диаграмма аргона в координатах температура–плотность. Данные, которые мы будем обсуждать, получены для температуры 110 К (–163°С) и плотности 0.3 г/см³ (точка на фазовой диаграмме).

Моделирование аргона (4000 атомов в периодической кубической ячейке) начиналось при температуре чуть выше критической (150.3 К), исходя из однородного флюида (атомы равномерно распределялись в пространстве). Затем температура резко понижалась до 110 К. Система начинала постепенно расслаиваться на пар и жидкость



Рис. 3. Начало образования сферической капли.



Рис. 4. Мгновенный снимок жидкого аргона (T = 110 К, плотность 1.513 г/см³): 4000 атомов в периодической кубической ячейке.



Рис. 5. Распределение объемов многогранников Вороного (OMB) в мгновенной конфигурации жидкого аргона из 4000 атомов. Показана аппроксимация гауссовой кривой.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022



Рис. 6. а – Аргон 110 К, d = 1.513 Å, 4000 атомов; окраска атомов по объему многогранников Вороного (OMB): черные шары – OMB < 41.37 Å³, серые шары – OMB > 45.97 Å³; по 1000 атомов каждого сорта; б – та же конфигурация, показаны атомы с OMB > > 45.97 Å³, имеющие соседей, удаленных не более, чем на 4 Å (такие атомы соединены связями, их 904); в – та же конфигурация, показаны атомы с OMB < < 41.37 Å³; имеющие соседей, удаленных не более, чем на 4 Å (такие атомы соединены связями, их 942).



Рис. 7. Два атома аргона в большой полости клатратного гидрата.

(рис. 2а–2в). В результате образовывалась цилиндрическая капля, окруженная паром (рис. 2г).

После длительного времени моделирования начала намечаться тенденция к превращению этой капли в сферическую (рис. 3). Но образования сферической капли мы так и не дождались.

Моделирование жидкого аргона

Обсудим результаты моделирования аргона вблизи температуры плавления (температура 110 К, плотность 1.513 г/см³). На мгновенном снимке (рис. 4), можно увидеть, что аргон при этих условиях неоднороден по плотности. Для изучения этой неоднородности были рассчитаны объемы многогранников Вороного (ОМВ) [5]. Чем больше ОМВ у данного атома, тем меньше локальная плотность в том месте, где этот атом расположен. Значения величин ОМВ жидкого аргона лежат в пределах 34–58 Å³ (рис. 5).

На рис. ба показана одна мгновенная конфигурация, атомы аргона в которой окрашены в серый и черный цвета, в зависимости от значений OMB. На рис. ба показаны 25% (1000 атомов) с самыми маленькими значениями OMB (черный цвет) и 25% (1000 атомов с самыми большими значениями OMB (серый цвет). Видно, что черные атомы группируются с черными, а серые с серыми. На рис. 6б и бв атомы каждого сорта соединены для удобства рассмотрения условными связями не длиннее 4 Å. Видно, что атомы каждого сорта образуют трехмерные сетки, вставленные одна в другую.

Системы аргон-вода

При сравнительно низких давлениях аргон образует клатратный гидрат со структурой КС II [6, 7]. В крупных 14-гранных полостях размещается по два атома аргона (рис. 7) [6, 7].



Рис. 8. а — Зависимость расстояния между атомами аргона, находящимися в большой полости клатратного каркаса КС II от времени, T = 267 К, среднее расстояние 3.45 Å; б — зависимость координаты *x* одного из атомов аргона в большой полости каркаса КС II от времени; в — зависимость координаты *x* одного из атомов аргона в большой полости каркаса КС II от координаты *y* того же атома.

Другие гидраты аргона рассмотрены в [3]. Согласно результатам нашего компьютерного моделирования, эти атомы движутся внутри полости, при этом расстояние между ними колеблется вокруг среднего значения 3.45 Å с периодом ~0.3 пс (рис. 8а). В полости имеются две области, в которых предпочитают находиться атомы аргона. Иногда эти атомы меняются местами (рис. 8б и



Рис. 9. Окружение молекулами воды (серые шарики – атомы кислорода) контактной пары атомов аргона в водном растворе аргона.

8b). Такое перемещение атомов из одной области в другую никак не сказывается на зависимости расстояния между атомами от времени. В малых (додекаэдрических) полостях находится по одному атому аргона. Мы ни разу не наблюдали перемещения атомов аргона из одной полости в другую.

Контактные пары атомов аргона встречаются и в жидких водных растворах аргона, и в водных

пленках [8], находящихся в атмосфере аргона (рис. 9). При низких температурах образуется аморфный лед или аморфные пленки, в которых содержатся одиночные атомы аргона, контактные пары, а иногда и более крупные группы атомов аргона [3, 8]. Движение атомов аргона в контактных парах, захваченных аморфным льдом, носит такой же характер, как и в клатратном гидрате.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Crawford R.K., Daniels W.B.J. // J. Chem. Phys. 1969, V. 50. P. 3171.
- Malenkov G.G., Zheligovskaya E.A. // J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem. 2004. V. 48. № 1. P. 45.
- 3. *Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии, 2013, Т. 54. Приложение 2. С. S258.
- 4. *Poltev V.I., Grokhlina N.A., Malenkov G.G.* // J. Biomolec. Struct. Dynam. 1984. V. 2. № 2. P. 421.
- Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследованиях структуры некристаллических систем. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2000. 209 с.
- Manakov Yu.A., Voronin V.I., Kurnosov V.A. et al. // J. Inc. Phen. Macrocyclic Chem. 2004. V. 48. № 1. P. 11.
- 7. *Маленков Г.Г., Аверкиев А.А., Бобрович-Сарга Л. и др. //* Кристаллография 1999. Т. 44, № 1. С. 67–73.
- Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 7. С. 1388.

УДК 539.193

ПЕРЕХОД В СТЕКЛО В МОНОАТОМНЫХ СИСТЕМАХ: РАЗМЫВАНИЕ ОДНОЙ СТРУКТУРЫ ИЛИ КОНКУРЕНЦИЯ ДВУХ СТРУКТУР?¹

© 2022 г. Ю. Д. Фомин^{а,b,*}, Е. Н. Циок^а, В. Н. Рыжов^а, В. В. Бражкин^а

^аИнститут физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Россия ^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный Московской области, Россия *e-mail: fomin314@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2021 г. После доработки 07.11.2021 г. Принята к публикации 10.11.2021 г.

Обсуждены свойства многогранников Вороного в нескольких одноатомных стеклообразующих системах. Проведено сравнение их со свойствами смеси Коба—Андерсена. Показано, что возможны два механизма стеклования: размытие многогранников Вороного или образование многогранников двух разных форм. Оба механизма приводят к снижению кристаллического порядка в системе и стеклованию.

Ключевые слова: переход в стекло, многогранники Вороного, локальная структура **DOI:** 10.31857/S0044453722070123

введение

Обычно стекла рассматриваются либо как просто сверхвязкие жидкости, либо как результат истинного термодинамического фазового перехода в твердое состояние [1–15]. Стекло – общее состояние вещества, и стеклование – обычное явление в многочастичных системах. Витрификация наблюдается на различных масштабах, начиная от коллоидных суспензий и гранулированных материалов для клеточных культур и заканчивая металлическими стеклами. Поэтому понимание механизмов перехода в стекло является принципиально важным для различных областей науки – физики конденсированного состояния, физической химии и т.д.

В самом общем смысле стеклование — это переход системы многих тел из равновесного жидкого состояния в неравновесное неупорядоченное твердое состояние [6], который не является фазовым переходом в термодинамическом смысле. Скорее, это — кинетическое явление, при котором аморфное твердое тело не достигает равновесного состояния за время проведения эксперимента.

Важно отметить, что структура кристаллических твердых тел принципиально отличается от структуры жидкости [11]. В то же время стекла, являясь твердыми, не демонстрируют каких-то сильных структурных отличий от жидкостей. Известный характерный признак перехода в стекло расщепление второго пика радиальной функции распределения, но даже этот эффект встречается не всегда. В то же время переход в стекло может сопровождаться более тонкими структурными изменениями (формирование динамических гетерогенностей, икосаэдрических кластеров и др).

В данной работе проведен анализ свойств многогранников Вороного нескольких систем, демонстрирующих переход в стекло, а также показано, что существует, по меньшей мере, два механизма, приводящих к этому переходу.

ИЗУЧАЕМЫЕ СИСТЕМЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

Методом молекулярной динамики изучено несколько простых систем, демонстрирующих переход в стекло.

> Система полидисперсных частиц, взаимодействующих посредством потенциала Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^6 \right),$$

где є задает масштаб энергии системы, а σ_i – диаметр *i*-й частицы. Диаметры частиц распределе-

¹ Доклад на заседании "Всероссийского семинара по исследованию жидкостей и растворов" (12 октября 2021 г.), посвященном памяти Г.А. Мартынова.

ны по Гауссу вокруг значения $\langle \sigma \rangle = 1.0$. Изучена система при нескольких значениях дисперсии распределения: 0.0 (монодисперсная система), 0.05, 0.1, 0.15 и 0.2.

В данной части работы применялись безразмерные единицы измерения, основанные на параметрах потенциала (энергии измерялись в единицах ε , расстояния — в единицах (σ) и т.д.).

Во всех случаях моделировалась система, состоящая из 32000 частиц в кубической коробке и периодическими граничными условиями. Плотность системы была фиксирована на N/V = 1.0. В качестве начальной конфигурации использовалась конфигурация, полученная для высокотемпературной жидкости. Потом система мгновенно охлаждалась до температуры из интервала от 0.1 до 1.5 (шаг по температуре 0.1). Система моделировалась 5 × 10⁷ шагов в каноническом ансамбле, а потом еще столько же в микроканоническом. На последнем этапе производилось вычисление свойств системы. Шаг по времени составлял 0.001.

Аморфный кремний

Аморфный кремний моделировался потенциалом Стиллинджера-Вебера в параметризации из [16]. Изучалась система из 8000 частиц в кубической коробке с периодическими граничными условиями. Эта система изучалась при атмосферном давлении и температурах от 300 до 1500 К. Начальная конфигурация получалась плавлением кристаллического кремния при температуре 8000 К. При каждой температуре система сначала моделировалась при постоянном давлении (1 × × 10⁷ шагов) для достижения равновесной плотности, потом при фиксированных объеме и температуре (1×10^7 шагов), а затем в микроканоническом ансамбле (постоянная энергия, 1 × 10⁸ шагов). Свойства системы вычислялись на последнем этапе. Шаг по времени на всех этапах составлял 1 фс.

Система сглаженных коллапсирующих сфер (СКС)

СКС-система, частицы которой взаимодействуют посредством потенциала:

$$U(r)/\varepsilon = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + 0.5(1 - \tanh(k(r - \sigma_1))),$$

где k = 10, $\sigma_1 = 1.35$. Аналогично случаю полидисперсной системе Леннарда-Джонса, параметры є и σ выбраны в качестве масштабов энергии и длины.

В работах [17, 18] была вычислена фазовая диаграмма этой системы. Оказалось, что она может формировать несколько кристаллических фаз. Кроме того, было показано, что эта система может претерпевать переход в стекло. Этот результат впоследствии был подтвержден в работе [19].

Нами моделировалась система СКС при плотности N/V = 0.53 и ряде температур (от 0.06 до 0.2 с шагом 0.01). Протокол моделирования аналогичен случаю полидисперсной системы Леннарда-Джонса.

Смесь Коба-Андерсона

Смесь Коба—Андерсона [6] служит модельной системой для изучения перехода в стекло. Это – смесь частиц, взаимодействующих посредством потенциала Леннарда-Джонса с параметрами $\varepsilon_{AA} = 1.0$, $\sigma_{AA} = 1.0$, $\varepsilon_{AB} = 1.5$, $\sigma_{AB} = 0.8$, $\varepsilon_{BB} = 0.5$, $\sigma_{BB} = 0.88$. Концентрация частиц типа A составляет 80%, а типа B – 20%.

Смесь Коба–Андерсона моделировалась при температурах 0.1, 0.2–1.2 (с шагом 0.2). Плотность системы составляла $(N_A + N_B)/V = 1.2$. Протокол моделирования был аналогичен случаю системы полидисперсных леннард-джонсовских частиц.

Во всех случаях в моделировании вычислялись уравнения состояния, радиальные функции распределения, среднеквадратичные смещения и промежуточные функции рассеяния. Из анализа радиальных функций распределения было видно, что системы не претерпевали спонтанной кристаллизации. Среднеквадратичные смещения и промежуточные функции рассеяния показали, что в системах имеет место переход в стекло. В данной статье мы не приводим эти результаты, чтобы не перегружать ее техническими подробностями.

Во всех случаях производилось построение многогранников Вороного для каждой частицы. Были построены распределения вероятностей объема многогранников Вороного. Кроме того, для более подробного анализа их свойств, вычислялся параметр "сферичности" многогранника:

$$\mathrm{Sp} = \frac{\left(\frac{1}{4\pi}S\right)^{3/2}}{\frac{3}{4\pi}V},$$

где S — площадь многогранника, а V — его объем. Для сферы параметр Sp равен единице. Соответственно, отклонение Sp от единицы может характеризовать искажение формы многогранника. Мы рассмотрели распределение вероятностей сферичности многогранников Вороного разных систем.



Рис. 1. Уравнение состояния полидисперсной системы Леннарда-Джонса для разных степеней полидисперсности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система полидисперсных леннард-джонсовских частиц

Начнем обсуждение этой системы с уравнения состояния для разных значений полидисперсности, т.е. дисперсии распределения размеров частиц (рис. 1). Из рис. 1 видно, что для монодисперсной системы и системы с $\sigma = 0.05$ происходит "обвал" уравнения состояния, соответствующий кристаллизации. При больших значениях полидисперсности система не кристаллизуется, а претерпевает переход в стекло. Эти выводы подтверждаются также анализом радиальных функций распределения и временных корреляционных функций (не приводятся). На рис. 2 приведены распределения вероятностей объема и сферичности для полидисперсной системы Леннарда-Джонса с разными степенями полидисперсности при T = 0.1. Видно, что оба распределения представляют собой высокий узкий пик для монодисперсной системы, который размывается при увеличении степени полидисперсности. Таким образом, при кристаллизации ячейки Вороного оказываются примерно одинаковыми по форме и объему, тогда как в случае перехода в стекло форма и объем ячеек могут находиться в достаточно широком интервале, что не дает системе выстроить упорядоченную структуру и приводит к переходу в стекло.

Аморфный кремний

Аналогичные вычисления были проведены для аморфного кремния. На рис. 3 показаны распределения вероятности объема и сферичности многогранников Вороного аморфного кремния при T = 800 К. Видно, что, аналогично случаю полидисперсных леннард-джонсовских частиц, они представляют собой один широкий пик.

Система сглаженных коллапсирующих сфер

В этом случае распределение вероятностей объема и сферичности многогранников Вороного имеют принципиально иной вид (рис. 4). На рис. 4а приведено распределение вероятности объема многогранников Вороного. Видно, что его нельзя описать одним пиком. На кривой отчетливо видно плечо на правой ветви пика. Менее ярко выраженное плечо присутствует и на левой ветви.

Плотность вероятности сферичности в системе СКС представляет собой двухпиковую функцию. Из этого можно заключить, что в данной системе присутствует два типа многогранников Вороного, которые достаточно близки по объему, но



Рис. 2. а – Распределение вероятности объема многогранников Вороного для полидисперсной системы Леннарда-Джонса с разными степенями полидисперсности; б – распределение вероятности сферичности для тех же систем.

944



Рис. 3. а – Распределение вероятности объема многогранников Вороного для аморфного кремния при *T* = 800 K; 6 – распределение вероятности сферичности для того же случая.



Рис. 4. а – Распределение вероятности объема многогранников Вороного для СКС при *T* = 0.06 и плотности 0.53; 6 – распределение вероятности сферичности для того же случая.

отличаются формой. В результате система получается квазибинарной, что приводит к возникновению в ней перехода в стекло.

Смесь Коба-Андерсона

Рассматривая распределение вероятностей для разных свойств многогранников Вороного системы сглаженных коллапсирующих сфер, мы пришли к выводу, что они похожи на свойства, которые должны проявляться в бинарной смеси. Мы проводим аналогичные вычисления для настоящей бинарной смеси, чтобы удостовериться в полученных результатах.

Полученные результаты приведены на рис. 5. Видно, что в случае настоящей бинарной смеси и плотность вероятности объема многогранников Вороного, и плотности вероятности сферичностей демонстрируют два пика. Следовательно, в бинарной системе присутствует два типа многогранников Вороного, что делает ее способной легко переходить в стекло. Отметим, в случае настоящей бинарной смеси ячейки Вороного разного типа отличаются друг от друга гораздо сильнее, чем в случае СКС. Это делает смесь Коба– Андерсона более склонной к переходу в стекло, чем однокомпонентная система СКС.

Таким образом, из анализа четырех разных систем, демонстрирующих переход в стекло, следует, что в них могут реализовываться два разных механизма изменения локальной структуры. В некоторых системах происходит размывание ячейки Вороного частиц. Характеристики этих ячеек приобретают широкий диапазон значений, что не дает создать из них кристалл, так как для этого требуются примерно одинаковые ячейки для всех частиц. В других системах происходит разделение на два типа ячеек Вороного, из которых тоже не получается составить кристалл. Такой механизм характерен для бинарных и квазибинарных систем.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса" НИЦ



Рис. 5. а – Распределение вероятности объема многогранников Вороного для смеся Коба–Андерсона при T = 0.1 и плотности 1.2; б – распределение вероятности сферичности для того же случая.

"Курчатовский институт", http://ckp.nrcki.ru" и при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых докторов наук МД-6103.2021.1.2.

- СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
- 1. Angell C.A. // Sci. 1995. V. 267. P. 1924.
- Ediger M., Angell C., and Agel S. // J. Phys. Chem. 1996.
 V. 100. P. 13200.
- Angell C.A., Ngai K.L., McKenna G.B. et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. P. 3113.
- Debenedetti P.G. and Stillinger F.H. // Nature 2001. V. 410. P. 259.
- 5. Lubchenko V. and Wolynes P.G. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2007. V. 58. P. 235.
- Kob W. and Binder K. Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics, Singapore: World Scientific Publishing, 2005.
- Berthier L., and Biroli G. // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. P. 587.
- 8. Dyre J.C. // Rev Mod. Phys. 2006. V. 78. P. 953.

- Biroli G. and Garrahan J.P. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 12A301.
- Kirkpatrick T.R. and Thirumalai D. // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87. P. 183
- 11. Structural Glasses and Supercooled Liquids: Theory, Experiment, and Applications/ Ed. by *P.G. Wolynes, and V. Lubchenko*. New York: Wiley, 2012.
- 12. Parisi G., Urbani P., Zamponi F. Theory of Simple Glasses. Exact Solutions in Infinite Dimensions. Cambridge University Press, 2020.
- 13. Brazhkin V.V. // JETP Letters 2020. V. 112. P. 745751.
- 14. *Biroli G., Bouchaud J.-P., Ladieu F. //* J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. P. 7578.
- Albert S., Bauer Th., Michl M. et al. // Sci. 2016. V. 352. P. 1308.
- Vink R.L.C., Barkema G.T., van der Weg W.F., Mousseau N. // J. Non-Crysl. Solids. 2001. V. 282. P. 248.
- Fomin Yu.D., Gribova N.V., Ryzhov V.N. et al. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 064512.
- Fomin Yu.D., Tsiok E.N., and Ryzhov V.N. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 044523
- Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M., and Ryzhov V.N. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 025701.

— ПАМЯТИ Г.А. МАРТЫНОВА —

УДК 531.19

ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

© 2022 г. Э. А. Аринштейн^{а,*}

^а Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия *e-mail: earin@inbox.ru Поступила в редакцию 04.01.2022 г. После доработки 04.01.2022 г. Принята к публикации 10.01.2022 г.

Изложена идеология построения теории конденсированных систем, основанная на переходе от разложения по потенциалам к разложению по корреляциям. Показано, что зависимость термодинамического потенциала от корреляций при этом преобразовании определяется вариационным принципом.

Ключевые слова: корреляции, уравнение Боголюбова, вариационный принцип **DOI:** 10.31857/S0044453722070056

Развитие современной физики, ядерной, атомной и молекулярной, начиналось в конце XIX – начале XX века. Ее важным разделом является теоретическая база молекулярной физики – статистическая физика, развитие которой остается актуальным и в настоящее время. (Термин "статистическая механика" ввел Гиббс в 1884 году) В XIX веке термодинамика и гипотетическая в то время молекулярная теория развивались практически независимо, хотя распределение Максвелла-Больцмана было весьма убедительной молекулярной интерпретацией термодинамических свойств идеальных газов. Проблему расширения этой интерпретации на системы взаимодействующих молекул за несколько лет до экспериментального подтверждения реального существования атомов и молекул решил Джозайя Вилард Гиббс: в 1901 г. он опубликовал вывод распределения вероятностей состояний $P_N(E_n)$ макроскопической системы N взаимодействующих молекул в зависимости от значения ее энергии E_n . Термодинамическая свободная энергия F_N пропорциональна, как следствие, логарифму нормировочного коэффициента - статистической суммы Z_N . Эти соотношения в современных обозначениях имеют вид ($\beta = 1/kT$):

$$P_N(E_n) = Z_N^{-1} \exp(-\beta E_n); \quad Z_N = \sum \exp(-\beta E_n);$$

$$F_N(V,T) = -kT \ln Z_N.$$

После экспериментального подтверждения молекулярной структуры вещества стала актуальной проблема практического использования теории Гиббса при анализе свойств конденсированного состояния. Исследование молекулярной структуры конденсированного вещества начина-

лось с изучения кристаллов, их симметрии, спектра колебаний, а затем и электронных состояний. Моделирование структуры жидкости — задача гораздо более сложная, так как нет параметров, которые могли бы служить основой теории, подобно кристаллической решетке. Поэтому до сих пор для большинства работ по статистической теории жидкости исходной служит сферически симметричная модель молекул, что ограничивает сравнение с экспериментальными данными, и инертными газами.

Из теории Гиббса непосредственно следует вириальное разложение. Для некоторых моделей потенциала взаимодействия были рассчитаны несколько (до 4–5) вириальных коэффициентов. Однако это разложение не дает достаточной информации о свойствах потенциала и структуры жидкости, о связи радиуса сходимости разложения и фазовых переходов. Для решения этих и ряда других задач были разработаны методы расчета распределений в малых группах частиц термодинамической системы.

В 1914 г. Л. Орнштейн и Ф. Цернике (ОЦ) ввели представление о "прямой" C(r) и "полной" h(r) корреляции для расстояний между парами частиц при описании рассеяния рентгеновских лучей жидкостью. Первое приближение работы ОЦ – это модель прямой корреляции – прямоугольный выступ, его высота, ширина и расстояние от центра определялись данными о радиусе молекул и плотности жидкости. Полная корреляция – это следующее приближение, она дополнительно содержит связь двух частиц через третью, что приводит к соотношению ОЦ:

$$h(r_{1,2}) = C(r_{1,2}) + \int h(r_{1,3})C(r_{2,3})\rho_1(3)d^3r_3.$$

В 1935 г. Ивон ввел в рассмотрение систему частичных плотностей $\rho_{s}(\{s\})$ и частичных функций распределения $F_{s}(\{s\})$:

$$\rho_{S}(\{s\}) = \int \rho_{N}(\{N\}) d\{N-s\} = \prod \rho_{1}(i)F_{s}(\{s\})$$

Так как уравнение для функции F_s содержит F_{s+1} , для F_{s+1} содержит F_{s+2} , и т.д., то при $N \to \infty$ возникает проблема бесконечной "цепочки ББГКИ" (Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона).

В 1946 г. Н.Н. Боголюбов показал, что преобразованием цепочки удается обосновать кинетическое уравнение Больцмана и объединил все уравнения цепочки в единое функциональное уравнение.

В 1952 г. Т.D. Lee и С.N. Yang [1, 2] выделили из цепочки уравнение, содержащее соотношение ОЦ и дополнительно, в его правой части, последовательность некоторых элементов цепочки. В результате исходное соотношение ОЦ в последующих работах было представлено как "незамкнутое" уравнение, которое можно решить, выполнив некоторую процедуру замыкания, т.е. определив дополнительную связь между прямой и полной корреляциями. Критерия качества замыкания нет, поиск эффективного способа – метод проб. Это уравнения РУ (J.K. Percus, G.J. Yevik, 1958 г.), T. Morita, K. Hiroike (1960 г.), HNC (гиперцепное, J.G. Kirwood 1935 г.) и ряд других. Их можно назвать моделями (вариантами) уравнения ОЦ. Это – нелинейные интегральные уравнения, (аналитическое решение существует только для модели твердых сфер уравнения РУ – единственное исключение). Численные решения этих уравнений позволяют определить внутреннюю энергию и давление модели, при сравнении с экспериментом они дают наглядную иллюстрацию зависимости некоторых свойств жидкостей от параметров бинарной корреляции. Подробности, различные варианты и область их применимости изложены в курсе Р. Балеску [1], в монографии и статье И.З. Фишера [2, 3], в публикациях Г.А. Мартынова [4].

Проблема всех (кроме HNC) вариантов в том, что они не дают возможности найти свободную энергию или другой термодинамический потенциал модели и построить термодинамически согласованную теорию. Это специально подчеркивал И.З. Фишер [3].

Проблема термодинамической согласованности определяет необходимость исследования других вариантов теории частичных функций распределения, отличных от "уравнения ОЦ". Таким возможным вариантом является уравнение Боголюбова и основанный на этом уравнении вариационный метод.

УРАВНЕНИЕ БОГОЛЮБОВА. ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП

В квазиклассическом приближении вклад кинетической энергии молекул в термодинамические функции системы совпадает с теми же функциями идеального газа, поэтому в теории функций распределения этот вклад известен, его можно учитывать без изменений в конечном результате. (Исключение составляет задача о системе осцилляторов, но ее рассмотрение не требует использования функций распределения.)

Исходная структура теории — производящий функционал Боголюбова L(u), который определяет частичные функции распределения F_n , либо частичные плотности $\rho_n = \rho^n F_n$:

$$\rho_n(\{n\}) = \frac{\delta^n L(u)}{\delta u(1) \dots \delta u(n)};$$

$$L(u) = \int \exp(-\beta U_N) \prod (1 + u(i)) d\{N\} / Z_N(0) = (1)$$

$$= Z_N(u) / Z_N(0),$$

 $Z_N(u)$ — конфигурационный интеграл в поле $\varphi(q)$: 1 + $u(i) = e^{-\beta \varphi(i)}$.

Исключив $Z_N(0)$ из (1) и его функциональной производной, получим уравнение Боголюбова [5, 6]:

$$\rho(q) = (1 + u(q))\delta L(u)/L(u)\delta u(q) =$$

= (1 + u(q))\delta ln L(u)/\delta u(q) = (2)
= (1 + u(q))\delta W(u)/\delta u(q) = -\delta W(u)/\beta \delta \varphi(q).

Решение уравнения (2) для функционала W(u) == ln L(u) имеет смысл термодинамического потенциала *F*, так как W(u) - W(0) определяет изменение потенциала *F* при включении поля $\varphi(q)$; W(u) является производящим функционалом для корреляций:

$$g_n(\{n\}) = \prod \rho(i)h_n(\{n\}) =$$

= $\prod (1 + u(i))\delta^n W(u) / \prod \delta u(i),$ (3)

осуществляющих разложение Урсела–Майера функций ρ_n.

Ограничивая в выражениях (2) и (3) число членов разложений, т.е. число корреляций, мы пренебрегаем корреляциями более высоких порядков и получаем термодинамически согласованные приближенные уравнения для оставшихся корреляций. Формально (2) является уравнением вида: $y = \frac{\partial \Phi}{\partial x}$, определяющим *у* в зависимости от *х*. Преобразование Лежандра:

$$\Phi(x, y) \rightarrow \Psi(x, y) = (xy) - \Phi(x, y)$$

сводит это уравнение к вариационной задаче $\partial \Psi / \partial x = 0$. Обратное преобразование $\Psi(x, y) \rightarrow \Phi(x, y) = (xy) - \Psi(x,y)$ при $\partial \Phi / \partial y = 0$ также эквивалентно вариационной задаче. Это позволяет решать исходную задачу в разных переменных, как при переходе от лагранжиана к гамильтониану в механике, либо найти связи между переменными, упрощающие решение.

Переменные *x* и *y* могут принадлежать любому множеству, что позволяет использовать вариационный метод для исследования структуры и термодинамики конденсированного состояния, исходя из уравнения (2) при $x \to \phi(q), y \to \rho(q),$ $(xy) \to \int \rho(q) \ln(1 + u(q)) dq + f(\rho)$. При этом условие экстремума $\partial \Phi/\partial y \to W_1(q) = 0$ для обратного преобразования является соотношением ОЦ, которое определяет "прямую" корреляцию ОЦ и ее связь с g_2 . Это позволяет упростить развернутое выражение уравнения (2) [7].

Дальнейшее преобразование уравнения Боголюбова основано на том, что конфигурационный интеграл зависит не только от внешнего поля, но и от потенциалов взаимодействия молекул $\varphi_n(\{n\})$, причем не только парного, но и тройного, и более сложного.

Соответствие $x \to \bigcup \phi_n(\{n\}), y \to \bigcup g_n(\{n\})$ позволяет упростить подлежащие минимизации выражения, содержащие полные g_n и "прямые" корреляции $W_n(\{n\}) = \delta^{n-1} W_1(1)/\delta \rho_1(2)...\delta \rho_1(n)$ последовательно до 4-го порядка (второе приближение), затем до 6-го (третье), и т.д. [8–10]. Эти выражения весьма громоздки даже после упрощения, их аналитическая минимизация прямым вариационным методом требует использования предельно упрощенных пробных функций – моделей корреляций. Тем не менее, современная вычислительная техника при уточнении этих моделей может оценить вклад высших корреляций и многочастичных взаимодействий.

Основной вывод: построен функционал, минимальное значение которого является свободной энергией системы F, что определяет все ее термодинамические параметры.

Подчеркну еще раз: свободная энергия — это минимальное значение функционала, но не исходный неминимизированный функционал.

Если этот функционал имеет несколько минимумов, то стабильное состояние определяется самым глубоким минимумом, остальные определяют метастабильные состояния. Фазовое равновесие определяется равенством глубины двух (или больше) минимумов. Исчезновение минимума при изменении термодинамических параметров — это потеря устойчивости состояния, граница его существования.

Существование стабильных и метастабильных состояний и фазовых переходов следует из теории Гиббса. Доказательство этого вывода опубликовал в 1954 г. Б.Т. Гейликман [11]. Он свел конфигурационный интеграл к интегралу по замкнутому контуру в комплексной плоскости дополнительной переменной, равной сумме значений подынтегральной функции в точках перевала при $N \gg 1$, что соответствует минимумам функционала вариационного метода. Привел пример возможного поведения членов вириального ряда. Но построить общий метод расчета или оценки параметров рассматриваемых состояний и условий фазовых переходов ему не удалось. Для этого необходимо использовать теорию частичных функций распределения.

ПРЯМОЙ ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

Для многих задач, сводимых к вариационной, весьма эффективен *прямой вариационный метод*, особенно в иллюстративных примерах и при использовании вычислительной техники. Предлагаемый вариационный метод решения уравнения Боголюбова позволяет построить последовательность приближений возрастающей точности, термодинамически согласованных, при том, что можно оценить смысл предлагаемых упрощений.

Вариационный принцип справедлив не только для свободной энергии, но и для термодинамического потенциала большого канонического ан-

самбля $\Omega = F - V\partial F/\partial V = F + pV = \int_{V} \omega(\rho) d(q)$ (в переменных (p, T)). Это удобно при исследовании системы с переменным числом частиц или двухфазной системы. Пример – модель поверхностного слоя простой жидкости. Полагаем, что условия равновесия, определяющие плотности жидкости ρ_1 и пара ρ_2 , выполнены. Тогда

$$\Omega_S = \Omega(\rho) - \Omega_1(\rho_1) - \Omega_2(\rho_2),$$

$$\rho(q) = \rho_1(1 - f(q)) + \rho_2 f(q),$$

функция f(q), определяющая профиль плотности поверхностного слоя, удовлетворяет граничным условиям $f \to 0, q \in V(2), f \to 1, q \in V(1)$ и требованием минимума функционала $\Omega_{S}(f)$.

В работе [12] явный вид функционала $\Omega_{s}(f)$ был получен в первом приближении прямым разложением функционала Боголюбова. В работе [13] была представлена техника преобразования операторов, которая позволяет находить следующие приближения, к сожалению, очень громоздкие. Получено общее выражение функционала от

f(x), минимум которого равен поверхностной энергии. В первом приближении и в случае плоской границы раздела оно достаточно обозримо:

$$\sigma = \frac{\Omega_s}{s} = \frac{(\Delta \rho)^2}{4} \int \left((f(x)(1-f(x)))^2 \times \left(\frac{k_2}{\rho_2} f(x) + \frac{k_1}{\rho_1} (1-f(x)) \right) dx + \frac{(\Delta \rho)^2 T}{4} \times \right) \right) dx + \frac{(\Delta \rho)^2 T}{4} \times \frac{\int (f(x+h) - f(x))^2 \times ((1-f(x))K_1(h) + f(x)K_2(h)) dh dx,$$

где $k_i = (\rho dp/d\rho)_{T,i}$ – обратная изотермическая сжи-

маемость фаз, $K_i(h) = 2\pi \int_h^\infty W_2(r|\rho_i) r dr$, $W_2(r)$, – прямая корреляция ОЦ.

Уже в первом приближении поверхностная энергия нелокальна: она существенно зависит от корреляций частиц в объеме – прямой бинарной в первом приближении и старших в следующих.

Из выражения для о следует уравнение Эйлера для функции f(x). Это нелинейное интегральное уравнение не имеет аналитического решения, но его можно решить методом проб и оценить поведение этой функции с любой точностью. Сравнение результатов с экспериментальными данными для жидкого аргона показало хорошее согласие уже для первого приближения.

Важность учета старших корреляций, "полных" и "прямых" демонстрирует задача определения особенностей их поведения в окрестности критической точки жидкости [14].

Расходимость сжимаемости в критической точке требует расходимости фурье-образа полной корреляции и конечного значения фурье-образа прямой. Это приводит к "очевидной" критической асимптотике классической теории: $h(r) \approx$ ≈ $a \exp(-\xi r)/r$, $\xi \to 0$. Однако анализ уравнения Боголюбова с точностью до членов 4-го порядка дает $a \rightarrow 0$, и это выражение обнуляется. Остается степенная асимптотика, показатели совпадают с результатами флуктуационной теории критических явлений [15].

Можно назвать еще несколько задач, обсуждение которых оказалось возможным без привлечения сложного математического аппарата.

Условия устойчивости моделируемого состояния

Для модели кристалла с дефектами в виде вакантных узлов условие устойчивости первого порядка совпадает с условием положительности сжимаемости, бездефектный кристалл не может иметь отличную от нуля положительную сжимаемость.

Второе приближение позволяет определить теплоемкость.

Условие устойчивости второго порядка – требование положительности квадратичной формы произвольной функции двух переменных Y(i, k):

$$\frac{1}{4} \int (h_4(1,2,3,4) + h_2(1,2)h_2(3,4))Y(1,3)Y(2,4)d\{4\} + \\ + \int h_3(1,2,3)\frac{Y(1,2)Y(1,3)}{\rho_1(1)}d\{3\} > 0.$$

При $Y(i,k) = \phi_2(i,k)$ это выражение совпадает с выражением для вклада энергии взаимодействия атомов в теплоемкость. Условие устойчивости совпадает с требованием положительности этого вклада. Полная теплоемкость содержит также вклад кинетической энергии.

Модель фазового перехода жидкость-кристалл и квазикристаллическая модель жидкости [16] уточняет значения параметров, определяющих устойчивость кристалла для стабильной гранецентрированной и метастабильных – объемно-центрированной и простой кубической структур, в том числе температуру потери устойчивости этих структур при равном нулю давлении, что близко к температуре плавления аргона.

Вариационный метод применим также к системам, поведение которых определяется законами квантовой механики. Разработана техника производящих функционалов для матричных элементов, входящих в статистическую сумму [17]. Дальнейшие преобразования аналогичны классической технике, но во многом не совпадают [18, 19].

Основы и техника применения вариационного метода, а также приведенные примеры подробно изложены в монографии [20] и во втором ее издании [21], расширенном за счет дополнительных приложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основная цель данной публикации – привлечь внимание к этому направлению развития статистической физики. Различные варианты вариационной техники используются в физических теориях довольно давно: в геометрической оптике - принцип наименьшего времени при преломлении, в механике - принцип наименьшего действия, минимума потенциальной энергии при равновесии, в неравновесной термодинамике принцип минимальной генерации энтропии...

Оказывается, эта техника применима и в статистической физике. Использование прямых вариационных методов иногда требует большого объема вычислений, что препятствовало их применению. Но развитие современной вычислительной техники позволяет успешно решать такие проблемы. Нерешенные, или недостаточно проработанные проблемы статистической физики конденсированных состояний относятся к их числу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Пер. с англ. Т. 1. М.: Мир, 1978.
- 2. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. 1961.
- 3. Коваленко Н.П., Фишер И.З. // УФН. 1972. Т. 108. № 2. С. 209.
- 4. Мартынов Г.А. // Там же. 1999. Т. 169. № 6. С. 595.
- 5. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л.: ОГИЗ, Гостехиздат, 1946.
- Боголюбов Н.Н. Метод функциональных производных в статистической механике. Избранные труды. Т. 2. Киев: Наукова думка, 1971. С. 197–209.
- 7. Аринштейн Э.А. // ТМФ. 2004. Т. 142. № 1. С. 152.
- 8. Аринштейн Э.А. // Там же. 2000. Т. 124. № 1. С. 136.
- 9. Аринштейн Э.А., Ганопольский Р.М. // Там же. 2002. Т. 131. № 2. С. 278.

- 10. *Arinshteyn E.A.* // J. Stat. Phys. 2011. V. 144. P. 831. https://doi.org/10.10077/s10955-011-0275y
- 11. Гейликман. Б.Т. Статистическая теория фазовых превращений. М.: ГИТТЛ, 1954.
- Аринштейн Э.А., Шабаева Н.И. // Изв. вузов. Физика. 1981. № 7. С. 81.
- 13. Аринштейн Э.А. // ТМФ. 2006. Т. 148. № 2. С. 323.
- 14. *Аринштейн Э.А. //* Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 5. С. 502.
- 15. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
- 16. Аринштейн Э.А. // ТМФ. 2007. Т. 151. № 1. С. 155.
- 17. Аринштейн Э.А. // Там же. 2002. Т. 130. № 1. С. 54.
- 18. Аринштейн Э.А. // Там же. 2009. Т. 161. № 2. С. 243.
- 19. Arinshtevn E.A. // J. Modern Phys. 2014. V. 5. P. 1272.
- Аринштейн Э.А. Вариационный принцип в теории функций распределения статистической физики. Москва-Ижевск: РХД, 2008.
- 21. Аринштейн Э.А. Вариационный принцип в статистической физике. Lambert Academic Publishing, 2014.

УДК 536.4

О ПРИМЕНЕНИИ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ К СИСТЕМАМ С ПОТЕНЦИАЛОМ МОДЕЛИ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА

© 2022 г. Д. К. Белащенко^{а,*}

^аНациональный исследовательский технологический университет "Московский институт стали и сплавов", Москва, Россия

> *e-mail: dkbel75@gmail.com Поступила в редакцию 22.12.2021 г. После доработки 22.12.2021 г. Принята к публикации 10.01.2022 г.

Рассмотрен вопрос о выполнимости следствий из уравнения Боголюбова–Борна–Грина (ББГ) для жидкостей и аморфных тел с гибридными потенциалами определенного вида ("теоремы **B**"). На примере жидкого таллия показано, что в случае жидкости с многочастичным потенциалом модели погруженного атома (EAM) теорема **B** выполняется при не слишком больших значениях параметра гибридизации, как и должно быть при парных потенциалах. Причина выполнимости заключается в том, что у жидкостей с плотной структурой потенциал EAM при данной температуре эквивалентен некоторому эффективному парному потенциалу, подотчетному уравнению ББГ.

Ключевые слова: жидкость, уравнение ББГ, парная корреляционная функция, модель погруженного атома

DOI: 10.31857/S004445372207007X

Как известно, классическая теория жидкостей [1-6] описывает системы с самыми разными потенциалами межчастичного взаимодействия. Однако большинство результатов теории относится к системам с парным взаимодействием, когда потенциал имеет вид $\varphi(r)$, где r – межчастичное расстояние. Часто применяемый в настоящее время потенциал модели погруженного атома (Embedded atom model – EAM) не является парным, так как зависит от координат многих окружающих атомов. В этой модели потенциальная энергия системы описывается уравнением [7]:

$$U = \sum_{i} \Phi(\rho_i) + \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}).$$
(1)

Здесь первая сумма содержит $\Phi(\rho_i)$ — потенциал погружения *i*-го атома, зависящий от эффективной электронной плотности ρ в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов содержит обычный парный потенциал. "Эффективная электронная плотность" ρ_i в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \Psi(r_{ij}), \qquad (2)$$

где $\psi(r_{ij})$ — вклад в эффективную электронную плотность атома *i* от соседа номер *j*. В целом ЕАМ — всего лишь вычислительная схема, в которой ис-

пользуются функции, не обязательно точно соответствующие своему названию.

В расчетах используются три подгоночные функции $\Phi(\rho)$, $\phi(r)$ и $\psi(r)$, так что возможности согласования расчетных свойств с экспериментальными значениями очень широки. В случае кристаллов, где набор ближайших межатомных расстояний в состоянии равновесия невелик. удается правильно подогнать к опытным данным плотность, энергию, упругие постоянные, энергию образования вакансии, поверхностные свойства и т.д., а также относительную устойчивость различных кристаллографических модификаций данного металла. Схема ЕАМ позволяет обобщить ее на случай двойных металлических систем. Потенциалы ЕАМ считаются "трансферабельными", т.е. для пар 11, 22 и т.д. их можно переносить (по определенным правилам) на кристаллический раствор или соединение. Требуется лишь определить дополнительно парные потенциалы для перекрестных пар (12, 13, 23...).

Если потенциал погружения не является просто числом, то энергия U не равна просто сумме по парам атомов, и взаимодействие не будет парным. Поэтому ряд уравнений теории жидкостей, полученных в приближении парного взаимодействия, может оказаться некорректным в случае потенциалов EAM. В частности, сюда относится уравнение, связывающее основную структурную функцию жидкости — парную корреляционную функцию (ПКФ) g(r) — с парным межчастичным потенциалом $\phi(r)$. Это уравнение Боголюбова— Борна—Грина (ББГ) имеет вид:

$$kT\nabla_{1} \ln R_{2}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2}) = -\nabla_{1}u(|\mathbf{r}_{1}-\mathbf{r}_{2}|) - \int \nabla_{1}u(|\mathbf{r}_{1}-\mathbf{r}_{3}|)\frac{R_{3}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2},\mathbf{r}_{3})}{R_{2}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2})}d\mathbf{r}_{3}.$$
(3)

Здесь $R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_0^2 g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) - двухчастичная$ корреляционная функция (n_0 – число частиц в единице объема), $g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) = g(r)$ – парная корреляционная функция, описывающая вероятность нахождения двух частиц в заданных точках пространства r_1 и r_2 , R_3 (\mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 , \mathbf{r}_3) – трехчастичная (тернарная) корреляционная функция, описывающая вероятность встречи трех частиц в трех заданных точках пространства, $u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i)$ – парный потенциал взаимодействия двух частиц, находящихся в точках \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_i ; ∇_1 – градиент по координатам первой частицы. Вид трехчастичной функции обычно неизвестен, и применялось несколько аппроксимаций, в которых эта функция выражалась через ПКФ, например, суперпозиционное приближение Кирквуда:

$$R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \sim R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) R_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3).$$
(4)

При использовании приближений такого рода уравнение ББГ можно решить и получить ПКФ в зависимости от действующего парного потенциала. Выражения типа (4) подразумевают, что при одинаковых плотностях и температурах в системах с одинаковыми ПКФ совпадают их трехчастичные функции. Назовем это предположение теоремой **A**.

Как показано в работе [8], уравнение ББГ остается справедливым и при низких температурах вплоть до абсолютного нуля. В этом случае оно имеет смысл уравнения механического равновесия системы под действием внутренних сил (см. также [9]) и принимает вид:

$$0 = -\nabla_1 u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - \int \nabla_1 u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) \frac{R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{R_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_3.$$
 (5)

В случае реализации парного потенциала справедливо следующее. Предположим, что теорема **A** выполняется и что существуют два парных межчастичных потенциала $u_1(r)$ и $u_2(r)$, первый из которых генерирует данную структуру при некоторой температуре T > 0, а второй генерирует при T = 0 ту же структуру с такой же плотностью и с теми же функциями g(r) и $R_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$. Тогда первый удовлетворяет уравнению ББГ (3) при T > 0, а второй левой частью. Тогда, очевидно, суммарный потенциал $u(r) = u_1(r) + \lambda u_2(r)$ будет также удовлетворять уравнению ББГ с той же ПКФ при любом коэффициен-

те λ . Для устойчивости системы требуется лишь, чтобы величина λ была положительной.

Таким образом, должно существовать семейство гибридных парных потенциалов

$$u(r) = u_1(r) + \lambda u_2(r),$$
 (6)

которое может *генерировать при различных* λ *одну и ту же структуру некристаллической (жидкой или аморфной) системы* [10, 11]. Назовем этот результат теоремой **В**.

Следует учесть, что теорема **A** может не выполняться при значительных преобразованиях структуры вследствие изменений температуры или плотности. Кроме того, ПКФ определяются из дифракционных экспериментов с некоторой неточностью. Все же можно полагать, что для простых жидкостей практически полное совпадение ПКФ при одинаковой плотности числа частиц обеспечивает хорошее согласие трехчастичных корреляционных функций. Тогда указанная выше теорема **B** будет верна, по крайней мере, при не очень больших λ .

За степенью согласия между двумя ПКФ моделей **H1** и **H2** можно следить, вычисляя стандартное отклонение ("невязку") между ними по формуле:

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_2(r_j) - g_1(r_j)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (7)$$

где $g_1(r_j)$ – гистограмма исходной ПКФ (т.е. ПКФ модели **H1**), $g_2(r_j)$ – гистограмма ПКФ модели **H2**, n_1 и n_2 – границы суммирования табличных данных, а j – номер элемента гистограммы. В качестве n_1 выбирали номер первого ненулевого элемента обеих ПКФ, а n_2 определялось радиусом обрыва взаимодействия. Шаг гистограммы равнялся 0.05 Å. Если величина R_g составляет несколько сотых, то графики функций $g_1(r)$ и $g_2(r)$ визуально практически неразличимы.

Приведенные соображения поддаются экспериментальной проверке в компьютерном эксперименте. В [10] теорема В была проверена на примере системы с потенциалом

$$u_1(r) = \varepsilon \left(\frac{r_0}{r}\right)^4, \qquad (8)$$

и на примере двухкомпонентной системы с парными межчастичными потенциалами Леннард-Джонса. Поскольку до 2016 г. не были предложены алгоритмы построения модели *аморфной* фазы по заданной ПКФ, то в [10] был использован следующий алгоритм. Вначале при T = 0 построили модель аморфной фазы (модель **H2**) с потенциалом (8) методом непрерывной статической релаксации (см. ниже), а затем с помощью алгоритма Шоммерса [12] построили методом молекулярной динамики (МД) при 300 К модель **H1** с такой

же ПКФ, как у модели Н2. В обозначениях теоремы В межчастичный потенциал модели Н1 представляет собой u_1 из (6), а потенциал модели **H2** – соответственно и2. Далее была построена серия моделей (НЗ) при 300 К с потенциалами вида (6) и коэффициентами $1 < \lambda < 500$. Согласно теореме **В**. ПКФ серии моделей **H3** функция g(r) должна совпадать с ПК $\Phi g_1(r)$ моделей **H1** и **H2**. За степенью согласия между двумя ПКФ моделей Н1 и Н3 следили, вычисляя стандартное отклонение ("невязку") R_{o} между ними. Если величина R_{o} составляет не более нескольких сотых, то графики функций $g(\mathbf{r})$ и $g_1(\mathbf{r})$ визуально практически неразличимы. В работе [10] было показано методом молекулярной динамики, что указанная выше теорема В о семействе гибридных потенциалов справедлива в пределах ошибки расчета. Например, при температуре 300 К и $\lambda = 100$ невязка R_{g} составляла всего 0.05-0.06. Это означает также (что очень важно), что теорема А о совпадении трехчастичных функций при одинаковых ПКФ справедлива даже вблизи абсолютного нуля.

В настоящей работе проведена дополнительная проверка теоремы **В** методом МД на примерах жидкости с парным потенциалом, а также с потенциалом EAM с учетом того, что в 2016 г. был предложен универсальный алгоритм построения модели аморфной фазы по известной ПКФ при T = 0 [13]. В этом случае модель **M1** строится при T > 0 с известным потенциалом $\varphi_1(r)$, а модель **M2** строится при T = 0 по ПКФ уже построенной модели **M1**. Следовало выяснить, выполняется ли теорема **B** в случае жидкостей с многочастичным взаимодействием – с потенциалом EAM.

ПРОВЕРКА ТЕОРЕМ НА ПРИМЕРЕ ЖИДКОГО ТАЛЛИЯ

Исходная модель жидкого таллия при 1073 К. В работе [14] была построена серия моделей таллия в состояниях на бинодали при температурах 588–3000 К методом молекулярной динамики (МД) [15]. Потенциал ЕАМ этой серии (ниже обозначен как **P0**) был подобран по ПКФ жидкого таллия при 588 К и по зависимости плотности и энергии жидкого таллия от температуры. Для дальнейших расчетов выбрали модель таллия при 1073 К (модель **M0**). На рис. 1 показаны ПКФ реального таллия при 1073 К [16] в сравнении с ПКФ модели **M0**. Ее генерирует потенциал ЕАМ **Р0**. Невязка между двумя ПКФ невелика ($R_g = 0.0516$). При 588 К невязка еще меньше: $R_g = 0.0358$.

Для проверки теоремы **В** в случае парных потенциалов требуется построить модель **М1** с *парным* межчастичным взаимодействием при 1073 К и с ПКФ, совпадающей с ПКФ модели **М0** жидкого таллия с потенциалом ЕАМ **Р0**. Назовем мо-



Рис. 1. Парные корреляционные функции ПКФ жидкого таллия при 1073 К и нормальном давлении. Метод МД; *1* – реальный таллий [16], *2* – модель М0 с потенциалом ЕАМ **Р0** [14].

делями пара-таллия молекулярно-динамические модели жидкого или аморфного вещества, полученные из модели жидкого таллия вариацией межчастичного потенциала и температуры, но имеюшие такую же, как у него, парную корреляционную функцию. Модель пара-таллия М1 с ПКФ реального жидкого таллия при 1073 К была построена при 1073 К алгоритмом Шоммерса. Этот алгоритм восстанавливает парный потенциал по заданной ПКФ. При этом удалось достигнуть очень низкой невязки $R_{\rm g} = 0.0083$ между ПКФ моделей М0 и М1. При такой невязке график ПКФ модели М1 совпадает с графиком ПКФ модели М0 (кривая 2 на рис. 1). Полученный парный потенциал **P1** (т.е. $\phi(r)$, не EAM!!) и силовая функция $F(r) = -d\phi(r)/dr$ показаны на рис. 2.

Кроме модели **М1** *пара*-таллия, для проверки теоремы **В** необходимо также построить модель аморфной фазы при T = 0 с парным потенциалом и с ПКФ, совпадающей с ПКФ моделей **М0** и **M1**. Модели аморфной фазы при T = 0 можно строить методом непрерывной статической релаксации (HCP) [17]. Этот метод похож на метод МД, но смещение атомов на каждом шаге МД проводится на одну и ту же величину Δr в направлении равнодействующей силы. Предлагавшиеся ранее алгоритмы (например, [18, 19]) не позволяли получить хорошее усреднение функции ПКФ.

Если просто применить потенциал **P1** и построить модель при T = 0 с плотностью модели **M1** 10.6827 г/см³ методом HCP, то получается модель аморфной фазы (**M2**) с очень высоким первым пиком ПКФ (рис. 3). Характерная рябь на ПКФ обусловлена недостаточным усреднением в методе статической релаксации.

Искомую модель **M3** при T = 0 с ПКФ моделей **M0**–**M1** можно построить с помощью *универсаль*-


Рис. 2. Парный потенциал Р1 (1) и силовая функция F1(r) = -d(P1)/dr (2) модели М1 *пара*-таллия, восстановленные алгоритмом Шоммерса по ПКФ жидкого таллия при 1073 К. Невязка между ПКФ моделей М0 и М1 равна $R_g = 0.0083$.



Рис. 3. ПКФ аморфного *пара*-таллия при T = 0. Модель **M2**, потенциал **P1**. Непрерывная статическая релаксация с шагом 0.01 Å.



Рис. 4. ПКФ модели **M1** жидкого таллия при 1073 К(*I*), ПКФ модели **M3** аморфного *пара*-таллия при T = 0 (*2*). Невязка между ними равна $R_g = 0.0314$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

ного алгоритма сравнения координационных чисел [13]. Он заключается в том, что для исходной модели **M1** рассчитываются средние числа соседей в координационных сферах с радиусами $r_m =$ $= m\Delta r \ (m = 1, 2, 3, ..., m_c)$, где шаг $\Delta r = 0.05$ Å, 0 < $< r_m < r_c$, и радиус обрыва взаимодействия $r_c =$ = 7.65 Å. Для искомой модели **M3** такой расчет проводится на каждой итерации алгоритма. Обозначим эти числа соседей через $n_1(m)$ и $n_2(m)$, а парную силу, действующую на атом *i* со стороны атома *j*, через $F(r_{ij})$. Числа $n_1(m)$ гистограммы координационных чисел от времени не зависят. На каждом шаге универсального алгоритма таблица значений парной силы $F(r_m)$ модели **M3** корректируется по формуле:

$$\Delta F(r_{\rm m}) = \alpha [n_2(m) - n_1(m)], \quad m = 1, 2, 3, \dots, m_{\rm c}. \quad (9)$$

Коэффициент α подбирается так, чтобы добавки $\Delta F(r_m)$ были невелики. В итоге парная сила $F(r_m)$ на заданном межчастичном расстоянии увеличивается, если в сфере радиуса r_m число соседей модели **M3** больше, чем в модели **M1**, и уменьшается в обратном случае. На каждой итерации алгоритма коррекция (9) выполняется на каждом расстоянии гистограммы r_m .

Шаг смещений атомов указанного алгоритма равнялся 0.01 Å. Размер модели **M3** составлял 2000 атомов в основном кубе. Плотность модели равнялась 10.6827 г/см³. За 162 итерации была построена методом НСР модель **M3** аморфного *пара*-таллия при 0 К с невязкой между ее ПКФ и ПКФ жидкого таллия при 1073 К с той же плотностью (модели **M0–M1**) всего $R_g = 0.0314$ (рис. 4). Ввиду малости R_g графики ПКФ моделей **M1** и **M3** практически совпадают.

На рис. 5 показан парный потенциал $\varphi(r)$ модели **МЗ** *пара*-таллия при T = 0, рассчитанный интегрированием силовой функции $F(r) = -d\varphi(r)/dr$. Назовем этот потенциал (парный) **РЗ**. Следует учитывать, что рассчитанные при T = 0 силовая функция и потенциал определяются с точностью до умножения на любое положительное число [20].

ПРОВЕРКА СПРАВЕДЛИВОСТИ ТЕОРЕМЫ В В СЛУЧАЕ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Итак, построены модель жидкого *пара*-таллия (**M1**) при 1073 К и плотности 10.6827 г/см³ с парным потенциалом **P1** и модель аморфного *пара*таллия (**M3**) при T = 0 К с парным потенциалом **P3**. ПКФ этих моделей практически совпадают с ПКФ жидкого таллия при 1073 К. Для проверки теоремы **B** следует провести моделирование жидкостей с гибридными потенциалами вида:

$$\varphi = \varphi_1 + \lambda \varphi_3(r), \tag{10}$$

где $\phi_1 -$ *парный* потенциал модели жидкого *пара*таллия **М1**, а $\phi_3(r)$ – парный потенциал **Р3** аморф-



Рис. 5. Парный потенциал РЗ модели аморфного пара-таллия при T = 0 (модель МЗ), чья ПКФ совпадает с ПКФ жидкого таллия при 1073 К.

ного *пара*-таллия (модель **M3**), восстановленный универсальным алгоритмом при 0 К и показанный на рис. 5. Расчеты проводили методом МД на моделях размером 2000 атомов в основном кубе при постоянной температуре 1073 К и плотности 10.6827 г/см³. Применяли алгоритм Л. Верле. Результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что невязка между ПКФ модели **М4** с гибридным потенциалом и ПКФ модели с $\lambda = 0$ (т.е. с ПКФ модели **M1**) остается очень низкой даже при $\lambda = 10$, хотя энергия при этом уже на 20% выше, чем при $\lambda = 0$. С ростом λ коэффициент самодиффузии очень слабо убывает. На рис. 6 показана ПКФ **М4** модели с $\lambda = 10$.

Это означает, что теорема **В** выполняется вплоть до $\lambda \sim 10$. При более высоких значениях λ теоремы **A** и **B** уже не выполняются.

ПРОВЕРКА СПРАВЕДЛИВОСТИ ТЕОРЕМЫ В В СЛУЧАЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ЕАМ

В этом случае гибридный потенциал может включать потенциал EAM **P0** модели жидкого таллия **M0** при 1073 К и потенциал **P3** модели **M3**. Построение моделей **M5** с потенциалами

$$\varphi = \varphi_{\text{EAM}} + \lambda \varphi_3(r) \tag{11}$$

проводили методом МД при 1073 К и плотности 10.6827 г/см³. При этом в качестве ϕ_{EAM} выбрали потенциал EAM модели таллия **M0** из [14]. Потенциал $\phi_3(r)$ выбрали так же, как в предыдущем случае (10). Модели содержали по 2000 атомов в основном кубе. При расчете невязок в качестве исходной выбрали ПКФ модели **M0** жидкого таллия при 1073 К. Результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при увеличении λ вплоть до ~10 невязки $R_{\rm g}$ между ПКФ моделей **М0** и **М5** невелики, т.е. парная корреляционная функция таллия практически не изменяется (см. рис. 7), хотя давление и энергия заметно увеличиваются,



Рис. 6. ПКФ модели с гибридным потенциалом (10) при $\lambda = 10$. Штриховая линия — модель М1 с парным потенциалом Р1. Маркеры — модель М4 с потенциалом (10). При невязке $R_g = 0.0286$ два графика ПКФ практически сливаются.

а коэффициент самодиффузии убывает. Это означает, что выполняются теоремы A и B. При более высоких значениях λ теоремы A и B перестают выполняться.

Таким образом, при не слишком высоких значениях λ жидкости и аморфные системы с потенциалами EAM ведут себя в отношении теоремы **B** аналогично системам с парными потенциалами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Можно обсудить причины такого согласия между системами с парным и многочастичным характером межчастичного взаимодействия. Объединим уравнения (1) и (2) ЕАМ:

$$U = \sum_{i} \Phi \left[\sum_{j \neq i} \Psi(r_{ij}) \right] + \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}).$$
(12)

Таблица 1. Модели *пара*-таллия М4 с гибридными парными потенциалами (10); температура 1073 К, плотность 10.6827 г/см³ (p – давление, E – полная энергия, D – коэффициент самодиффузии)

λ	R _g	<i>р</i> , ГПа	− <i>Е</i> , кДж/моль	$D \times 10^5,$ cm ² /c
0	0.0000	-0.0576	61.99	6.03
0.2	0.0054	-0.0381	61.78	6.27
0.4	0.0051	-0.0234	61.50	6.05
0.7	0.0054	0.0131	61.10	5.86
1.0	0.0054	0.0444	60.71	5.97
2.0	0.0074	0.1471	59.34	6.00
5.0	0.0164	0.4288	55.40	5.92
10.0	0.0286	0.9391	48.70	5.84
20.0	0.0546	1.9444	35.44	5.53

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

Таблица 2. Модели М5 *пара*-таллия с гибридными потенциалами (11), температура 1073 К, плотность 10.6827 г/см³ (*p* – давление, *E* – энергия, *D* – коэффициент самодиффузии)

λ	R _g	<i>р</i> , ГПа	− <i>Е</i> , кДж/моль	$D \times 10^5,$ cm ² /c
0	0.0047	0.0040	148.74	5.90
0.2	0.0059	0.0130	148.49	6.18
0.4	0.0069	0.0423	148.22	6.27
0.7	0.0050	0.0601	147.88	5.83
1.0	0.0060	0.0854	147.44	5.81
2.0	0.0076	0.1799	146.14	5.86
5.0	0.0137	0.4629	142.13	6.08
10.0	0.0256	0.9543	135.43	5.71
20.0	0.0495	1.9129	122.08	5.21

Предположим, что потенциал погружения всех атомов одинаков и равен просто числу, зависящему от температуры, т.е. $\Phi(\rho) = a_0(T)$. Тогда при данной температуре

$$U = \sum_{i < j} [2a_0(T)\psi(r_{ij}) + \phi(r_{ij})].$$
(13)

Видно, что в этом случае взаимодействие оказывается парным с зависящим от температуры эффективным парным потенциалом $\varphi_{\text{eff}}(r) =$ $= 2a_0(T)\psi(r) + \varphi(r)$, так что теорема **В** должна выполняться. В реальности потенциал погружения зависит от ρ , но важно, что в жидких металлах при не очень низких плотностях разброс значений ρ от атома к атому обычно невелик. Например, в жидком таллии при 1073 К и нормальном давлении среднее значение $\langle \rho \rangle = 0.949 \pm 0.083$ [14].



Рис. 7. ПКФ модели **М5** с гибридным потенциалом (11) при $\lambda = 10$. Штриховая линия — модель **М0** с потенциалом ЕАМ **Р0**. Маркеры — модель с потенциалом (11). При невязке $R_{\rm g} = 0.0256$ две ПКФ практически сливаются.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

В жидком индии при 433 К и нормальном давлении среднее значение $\langle \rho \rangle = 1.000 \pm 0.053$ [21]. В жидком натрии при 378 К и нормальном давлении среднее значение $\langle \rho \rangle = 1.001 \pm 0.072$ [22]. С ростом температуры и уменьшением плотности стандартное отклонение (разброс) значений р атомов от среднего (р) модели увеличивается. Например, в жидком таллии при 3000 К и нормальном давлении среднее значение $\langle \rho \rangle = 0.590 \pm 0.154$ [14]. С ростом давления, наоборот отклонение убывает. В случае жидкого таллия при $\langle \rho \rangle > 0.93$ и 588 К потенциал погружения равен $\Phi(\rho) = -1.000 +$ $+ 1.02844(\rho - 1)^2$ [14], т.е. мало отличается от единицы, и мы приходим к выражению (13). В этом и заключается причина выполнимости теоремы В для жилких металлов с потенциалами ЕАМ.

Более заметные отклонения от теорем **A** и **B** следует ожидать в состояниях жидкости с более широким разбросом значений эффективной электронной плотности, т.е. при повышенных температурах и пониженных плотностях. Например, в случае модели таллия при 3000 К и близком к нулю давлении $\langle \rho \rangle = 0.5905 \pm 0.1538$ [14]. При таком широком разбросе величин ρ_i теорема **B** может перестать выполняться при меньших значениях λ .

Возвращаясь к универсальному алгоритму, следует иметь в виду, что задача построения модели аморфной фазы при T = 0 с заданной ПКФ не всегда имеет решение. Например, в случае модели таллия при 3000 К не удается построить указанным алгоритмом аморфную модель при T = 0с ПКФ жидкого таллия при 3000 К. Плотность таллия при 3000 К и близком к нулю давлении равна 6.676 г/см³ и составляет всего 62.5% от плотности при 1073 К [14]. Поэтому, если бы такую модель удалось построить, то она была бы сильно растянута, имела бы отрицательное давление и оказалась бы неустойчивой относительно образования в ней внутренних полостей. Модель же с иной плотностью не отвечала бы условиям теорем А и В – идентичностью плотностей и структуры моделей с исходным и гибридным потенциалами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Ростехиздат, 1946.
- Физика простых жидкостей. Статистическая теория. Пер. с англ. Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. М.: Мир, 1971.
- Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир. 1978.
- 4. *Hansen J.-P., McDonald I.R.* Theory of Simple Liquids. Univ. Cambridge. Academic Press, 2006.
- 5. *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981.

- Мартынов Г.А. Классическая статистическая механика. ника. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011.
- Daw M.S., Baskes M.I. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. P. 6443.
- Белащенко Д.К., Менделев М.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 543.
- Johnson M.D., Hutchinson P., March N.H. // Proc. Roy. Soc. (L). A. 1964. V. 282. P. 283.
- 10. *Белащенко Д.К. //* Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1621.
- 11. *Belashchenko D.K.* Liquid Metals. From Atomistic Potentials to Properties, Shock Compression, Earth Core and Nanoclusters. Nova Science Publ., 2018.
- 12. Schommers W. // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 3599.
- Белащенко Д.К. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 483.

- 14. Белащенко Д.К. // Там же. 2022. Т. 96. № 3. С. 390.
- 15. Norman G.E., Stegailov V.V. // Math. Models and Computer Simulations. 2013. V. 5. № 4. P. 305.
- Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. 325 p.
- Белащенко Д.К. // Физ. мет. и металловед. 1985. Т. 60. № 6. С. 1076.
- 18. Bennet Ch.H. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. C. 2727.
- 19. *Boudreaux D.S., Gregor J.M.* // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 1. P. 152.
- Белащенко Д.К. // Физ. мет. и металловед. 1987. Т. 63. № 4. С. 665.
- 21. *Белащенко Д.К. //* Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 12. С. 1804.
- 22. Белащенко Д.К. // Там же. 2021. Т. 95. № 1. С. 80.

УДК 536.7

ЛИНИИ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ И ИДЕАЛЬНОЙ ЭНТАЛЬПИИ НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ ЖИДКОСТЕЙ

© 2022 г. Е. М. Апфельбаум^{*a*,*}, В. С. Воробьев^{*a*}

^аОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия *e-mail: apfel_e@mail.ru Поступила в редакцию 23.11.2021 г. После доработки 23.11.2021 г. Принята к публикации 15.12.2021 г.

Рассмотрено поведение идеальных линий для давления и энтальпии и связанные с ними законы подобия на фазовой диаграмме плотность—температура для различных жидкостей, которые ранее были подтверждены для многих реальных и модельных систем. На основе новых данных и численного моделирования показано, что эти соотношения выполняются и для сложных органических веществ и двумерных систем соответственно, за исключением соотношения Тиммерманса.

Ключевые слова: фазовая диаграмма жидкостей, законы подобия, линия единичного фактора сжимаемости, линия идеальной энтальпии

DOI: 10.31857/S0044453722070044

Изучение уравнения состояния и фазовых диаграмм различных систем и веществ продолжается уже более 100 лет [1, 2]. Корректное качественное, а иногда и количественное, описание этих объектов для жидкого, газового и закритического состояний было получено еще в 19-м столетии с помощью знаменитого уравнения Ван-дер-Ваальса [3]. Позже был построен метод ансамблей Гиббса [1, 2], который позволяет вычислять макроскопические термодинамические величины, такие как давление, внутреннюю энергию и другие, задавая только силы межчастичного взаимодействия на микроуровне. Развитие численных методов и прогресс в компьютерной технике позволил реализовать различные ансамбли Гиббса как для классических, так и для квантовых систем [4–8]. Таким образом, может показаться, что проблемы расчета термодинамических величин ограничиваются только мощностью компьютеров, если известны силы (потенциалы) межчастичного взаимодействия. Но это не так. Помимо неоднозначностей в описании самих межчастичных потенциалов, есть еще целый круг вопросов, связанный именно с физикой.

В частности, давно замечено, что различные вещества в определенных областях фазовой диаграммы демонстрируют совершенно одинаковое поведение, которое не зависит явно от конкретного вида межчастичного потенциала. Такое поведение получило названия "подобия". Одним из первых проявлений подобия было обнаружено для того же уравнения Ван-дер-Ваальса (ВдВ) в виде закона или принципа соответственных состояний [2, 9]. Напомним, что он заключается в том, что, если обезразмерить в уравнении ВдВ плотность ρ , давление *P* и температуру *T* на их значения в критической точке, то само уравнение перестает зависеть от индивидуальных констант конкретного вещества и становится универсальным. Следствием этого, очевидно, будет полное совпадение фазовых диаграмм для любых систем, описываемых уравнением ВдВ. Еще один известный пример подобия – закон прямолинейного диаметра бинодали жидкость-газ, полученный в одно время с уравнением ВдВ [10, 11]. Заметим, что при дальнейшем исследовании эти два примера подобий оказались не столь общими (они верны для отдельных групп веществ и нарушаются для других). Кроме того, оказалось возможным в отдельных случаях показать их явную связь с формой потенциала взаимодействия [1, 2, 9]. Более яркий пример подобия - поведение практически всех реальных веществ в окрестности критической точки фазового перехода жидкость-газ [1, 2], где критические индексы являются универсальными величинами, одинаковыми для всех до сих пор изученных веществ. Это относится, например, как к газам [12], так и к металлам [13], которые, очевидно, обладают совершенно разным межчастичным взаимодействием. Указанное явление было изначально обнаружено в экспериментах, а далее на протяжении уже нескольких десятилетий изучается в рамках теории критических явлений и известно как "скэйлинг" [12, 13].

И именно экспериментальное наблюдение скэйлинга наиболее очевидно демонстрирует независимость поведения произвольной статистической системы от конкретного вида потенциала взаимодействия (пусть, и в очень малой окрестности критической точки). Попытки получить эту "независимость" непосредственно из формализма Гиббса предпринимаются теоретиками с самого появления теории скэйлинга с переменным успехом [12]. И поэтому неудивительно, что эта задача привлекла внимание и нашего друга, коллеги и соавтора — Георгия Александровича Мартынова, памяти которого посвящена эта статья.

Г.А. Мартынов на протяжении многих десятилетий занимался фундаментальными проблемами статистической физики, о чем свидетельствуют его статьи, обзоры и монографии [14-17]. В особенности его интересовали флуктуации в окрестности критической точки. Поэтому, конечно, он не мог пройти мимо скэйлинга. Но, обладая нестандартным мышлением, он предположил, что универсальное поведение может распространяться и за пределы ближайшей окрестности критической точки, и поэтому следует поискать там какое-нибудь подобие и связать его с критическими индексами. Сразу укажем, что эта связь до сих пор не найдена, а вот само подобие существует. Оно проявляется в универсальной геометрической форме так называемых идеальных линий на фазовой плоскости плотность-температура. И, хотя сами линии пока не удалось связать прямо с критическими индексами и флуктуациями, их положение явно коррелирует с фазовым переходом жидкость-газ, несмотря на то, что сами идеальные линии находятся целиком в однофазной области. В результате, начав с задач теории критических явлений, Мартынов нашел новый интересный класс задач, связанных с идеальными линиями. И к этим задачам он и привлек авторов настоящей статьи.

В данной статье мы изложим ряд результатов по подобию идеальных линий, полученных в рамках нашей совместной с Мартыновым работе ранее, а также приведем новые, недавно полученные результаты, связанные с двумерными системами. Введем стандартные обозначения: температура – *T*, давление – *P*, объем – *V*, число частиц — N, концентрация частиц — n = N/V, массовая плотность – $\rho = mn$, масса частицы – m. Перед тем как приступить к основному изложению, напомним, что идеальной линией или линией идеальных значений для какой-либо термодинамической величины $A(\rho, T)$ какой-либо системы называется контур $\rho(T)$ (или $T(\rho)$) такой, $A(\rho, T) =$ $= A_{id}(\rho, T)$, где A_{id} – значение величины A для идеального газа (вместо р и *Т* могут быть выбраны и другие аргументы, но именно в этих переменных универсальность видна наиболее явно). Первой из таких линий привлекла к себе интерес линия

для идеального давления, или единичного фактора сжимаемости $Z = Z_{id} = 1$ (Z = P/nT, T - в единицах энергии). Бачинский [18] в 1906 г. применил уравнение ВдВ для описания своих экспериментов с органическими веществами и обнаружил, что для жилкости и закритического флюида эта линия является прямой в координатах $\rho - T$ во всем диапазоне плотностей - от разреженного газа до начала кристаллизации. Это любопытное свойство контура Z = 1 было найдено и другими исследователями (см. обзор в [19]), но приписано оно было исключительно частным особенностям уравнения ВдВ. И на последующие полвека об этой линии почти забыли. Однако потом такое же линейное поведение было обнаружено в измерениях и для веществ, которые не описываются уравнением ВдВ, а именно – для благородных газов и различных органических и многоатомных молекул [19-33]. Кроме того, аналогичный линейный контур был обнаружен и для ряда металлов (в низкотемпературной области) и ряда ионных систем (см. [34-37] и ссылки там). Сейчас в базе данных NIST [38] содержится информация по ~ 70 веществам и лишь у пяти из них линия непрямая. В итоге, эта линия стала известна как линия единичного фактора сжимаемости, линия Бачинского, а в англоязычной литературе – как Zeno-line (от "Z equal one" [19]). Мы далее будем называть ее Z-линией.

Помимо Z-линии аналогичным образом были построены идеальные контуры и для других термодинамических величин [31], которые в большинстве своем нелинейны. Однако линия идеальной энтальпии (Н далее обозначает энтальпию) все же оказалась прямой как для системы ВдВ, так для ряда реальных веществ [28, 29] во всей области жидкости, хотя и расположена она при заметно более высоких температурах. чем Z-линия. Идеальную линию для энтальпии мы будем далее назвать Н-линией. Заметим, что обе эти линии можно построить и в области кристалла [39], но там они уже не будут иметь универсальной формы. Также заметим, что и в жидкости, помимо линейной формы, они обладают целым рядом интересных свойств [33], на описание которых одной статьи не хватит. Поэтому здесь мы сосредоточимся только на корреляции между положением идеальных линий и бинодалью.

Далее статья построена следующим образом. Сначала мы проиллюстрируем свойства изучаемых линий на примере системы Ван дер Ваальса и других модельных 3D-систем. Потом рассмотрим эти свойства для реального вещества на примере новых данных для декаметилтетрасилоксана. Затем мы опишем новые результаты, полученные для 2D-систем на примере системы с модельной системы с Юкавовским притяжением и степенным отталкиванием. И в заключение подведем некоторые итоги нашей работы.

ИДЕАЛЬНЫЕ ЛИНИИ ДАВЛЕНИЯ И ЭНТАЛЬПИИ ДЛЯ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ И В РАМКАХ ВИРИАЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Наиболее просто продемонстрировать изучаемое подобие и показать его свойства на примере уравнения ВдВ. Давление и энтальпия для этого случая имеют вид (*T* дается в единицах энергии) [1, 2]:

$$P = \frac{nT}{(1-bn)} - an^{2} \Rightarrow Z \equiv \frac{P}{nT} = \frac{1}{(1-bn)} - \frac{an}{T},$$

$$\frac{H}{NT} = \frac{2.5 - 1.5bn}{(1-bn)} - \frac{2an}{T}.$$
 (1)

В (1) *a*, *b* – стандартные материальные константы. У идеального газа $Z_{id} = 1$, $H_{id}/(NT) = 5/2$. Решением каждого из уравнений $Z = Z_{id}$, $H/(NT) = H_{id}/(NT)$ являются линейные зависимости n(T):

$$\frac{n}{n_B} + \frac{T}{T_B} = 1, \quad n_B = 1/b, \quad T_B = a/b,$$

$$\frac{n}{n_H} + \frac{T}{T_H} = 1, \quad n_H = n_B = 1/b, \quad T_H = 2T_B = 2a/b.$$
(2)

Таким образом, ВдВ напрямую дает линейные зависимости T(n) для исследуемых линий. Параметры (n_B, T_B) и (n_H, T_H) соответствуют значениям плотностей и температур, в которых эти прямые пересекают оси *n* и *T*. Первые из них, с индексом "В", известны также как бойлевские параметры (Boyle parameters) и соответствуют Z-линии, ниже станет ясно происхождение этого названия. Индекс "Н" соответствует Н-линии. Так как координаты критической точки (индекс "с") для ВдВ также выражаются через a и b [1, 2], то легко можно видеть, что $n_B = 3n_c$, $T_B = 27 T_c/8$. Бойлевские параметры будут далее использованы для обезразмеривания, т.е. $n \rightarrow n/n_B$, $T \rightarrow T/T_B$. Фазовая диаграмма системы ВдВ в этих безразмерных переменных вместе с рассматриваемыми идеальными линиями представлена на рис. 1.

На рис. 1 помимо идеальных линий представлена и бинодаль перехода жидкость-газ с критической точкой, отмеченной кружком. Можно видеть, что Z-линия касается бинодали при $T \rightarrow 0$. На первый взгляд, это свойство – тоже особенность лишь системы ВдВ. Более того, для реальных систем бинодаль при понижении температур заканчивается тройной точкой газ-жидкостькристалл, а состояния при $T \rightarrow 0$, $n \sim n_B$ лежат уже в области кристалла. Тем не менее, как мы увидим ниже, именно это асимтотическое свойство Z-линии сохраняется и в этом случае и носит даже более общий характер, чем геометрическая форма линии Z = 1. Это же касается и бойлевских параметров. В частности, в [20] на основе доступных тогда экспериментальных данных было предложено еще одно соотношение подобия, связан-



Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ван-дер-Ваальса с идеальными линиями.

ное со значением фактора сжимаемости в критической точке:

$$Z_c \equiv \frac{P}{n_c T_c} \approx \frac{n_c}{n_B}.$$
 (3)

Оно известно как соотношение Тиммерманса. Для системы ВдВ $Z_c = 3/8$, а (3) дает 1/3, что отличается от точного значения ~10%, а для реальных веществ может иметь как большую, так и меньшую погрешность [32]. Еще одно соотношение подобия для бойлевских и критических параметров было предложено нами [25]:

$$\frac{n_c}{n_B} + \frac{T_c}{T_B} = S_1 \approx \text{const.}$$
(4)

Для системы ВдВ $S_1 = 0.63$, но для многих модельных и реальных систем оказалось, что $S_1 \approx 0.67$ [25, 32]. Ниже мы вернемся к этим соотношениям. Пока же обратим внимание на то, что при $n \rightarrow 0$, любая статистическая система переходит в идеальный газ, а значит, при низких плотностях геометрическая форма идеальных линий должна стремиться к (2), независимо от типа системы. Чтобы это проверить, можно использовать вириальное разложение, которое как раз применимо при $n \rightarrow 0$.

Вириальное разложение представляет собой разложение в ряд физической величины по степеням плотности [1, 2]. В случае давления *P* или фактора сжимаемости *Z* коэффициенты при степенях плотности называются вириальными. Для других термодинамических величин аналогичные коэффициенты выражаются через вириальные и их производные. Начнем с фактора сжимаемости. Соответствующий ряд имеет вид:

$$Z = \frac{P}{nT} = 1 + B_2(T)n +$$

$$B_3(T)n^2 + \dots + B_s(T)n^{s-1} + \dots, \quad s > 3,$$
(5)

+

где $B_s(T)$ — упомянутые вириальные коэффициенты. Приравняем (5) к 1 и устремим $n \rightarrow 0$. Сохранение лишь первой степени по n дает условие $B_2(T) = 0$, которое есть ни что иное как определение температуры Бойля $T_B[1, 2]$ (отсюда и название "бойлевские параметры"). А учет следующего слагаемого позволяет получить уравнение для Z-линии как раз в форме прямой линии, с параметрами, выраженными через вириальные коэффициенты [26, 28, 33]:

$$\frac{n}{n_B} + \frac{T}{T_B} = 1, \quad B_2(T_B) = 0; \quad n_B = T_B \frac{B'_2(T_B)}{B_3(T_B)}.$$
 (6)

Штрихи здесь и далее означают производную по температуре соответствующих порядков. Сама же температура Бойля T_B выражается из неявного уравнения. Аналогично, ряд для H имеет вид [29, 33]:

$$\frac{H}{NT} = \frac{5}{2} + \sum_{s \ge 2} \left(B_s(T) - \frac{1}{s-1} T \frac{\partial B_s}{\partial T} \right) n^{s-1}.$$
 (7)

Если в (7) оставить только члены с n и n^2 , то таким же образом появится линейная зависимость для H-линии как и в (2). А ее параметры тоже выражаются через вириальные коэффициенты и их производные, причем T_H – тоже через неявное уравнение [29, 33]:

$$\frac{n}{n_H} + \frac{T}{T_H} = 1, \quad B_2(T_H) - T_H B_2'(T_H) = 0;$$

$$n_H = -\frac{T_H B_2''(T_H)}{B_3(T_H) - 0.5T_H B_3'(T_H)}.$$
(8)

В случае ВдВ все вириальные коэффициенты выражаются аналитически, а именно

$$B_2^{VdW} = b - a/T, \quad B_s^{VdW} = b^{s-1} \quad (s > 2).$$
(9)

Поэтому подстановка (7) в (6) и в (4) сразу дает те же параметры идеальных линий для системы ВдВ, что и в (2).

Таким образом, вириальное разложение вплоть до квадратичных членов при сравнительно небольших плотностях позволяет напрямую получить линейную форму рассматриваемых линий. Так как вириальное разложение можно построить для большинства реальных и модельных систем, то это дает обоснование прямолинейной формы линий при сравнительно низких плотностях. Однако, при увеличении плотности *n* ситуация уже не столь проста.

При больших плотностях в (5) и (7) требуется учесть следующие степени плотности. Но легко видеть, что дальнейший учет любого конечного числа старших членов в разложениях (5) и (7) ведет уже к нелинейным уравнениям для Z- и H-линий. Кроме того, вопрос о применимости вириального разложения и его радиуса сходимости остается открытым [40]. Между тем, как мы уже упоминали выше, исследуемые идеальные линии остаются прямыми и при сравнительно высоких плотностях, но это уже нельзя объяснить напрямую через вириальное разложение. Для решения этой проблемы Г.А. Мартынов в своей монографии [17] предлагал модифицировать вириальные коэффициенты для работы с большими *n*. Недавно, мы попытались реализовать такой подход [41], но наткнулись на ряд сложностей, связанных с неопределенностью старших вириальных коэффициентов. Поэтому для исследования более высоких плотностей вириальное разложение пока не применимо.

Однако, для модельных систем с известными потенциалами взаимодействия можно использовать методы численного моделирования [4, 5]. В этом случае ситуация облегчается еще и тем, что для таких систем B_2 , B_3 сравнительно просто выражаются через эти самые потенциалы [1, 2, 40]. Поэтому можно напрямую проверить, совпадают ли идеальные линии, задаваемые вириальными разложениями (5)-(8), с данными численных расчетов. Такое исследование было проделано нами ранее в [26, 29, 30] для целого ряда модельных потенциалов. И в целом качественно картина соответствовала той, что представлена на рис. 1. Однако, обнаружились и интересные особенности, связанные с тем, что потенциал взаимодействия известен в явной форме. Сразу же следует подчеркнуть, что, если частицы в системе исключительно отталкиваются (нет сил притяжения), то всегда Z > 1 [1, 2, 40]. Поэтому, по меньшей мере, поведение Z-линии обусловлено силами притяжения. Если они есть в системе, то при малых плотностях исследуемые линии остаются прямыми, как это следует из вириальных разложений (5)-(8). Но при повышении плотности они могут отклоняться в сторону больших или меньших температур. Это происходит в случае, если потенциал взаимодействия оказывается слишком длиннодействующим или слишком короткодействующим. Заметим, что во втором случае сам переход жидкость-газ может становиться метастабильным по отношению к кристаллизации, если радиус притягивательной части потенциала очень мал [1, 40]. Поэтому можно было а priori ожидать каких-либо аномалий для идеальных линий в этом случае. Но, независимо от того, является ли Z-линия прямой, она во всех случаях остается касательной к продолжению жидкой бинодали в область низких температур за тройную точку, т.е. асимптотическое свойство Z-линии относительно жидкой ветви бинодали, наблюдаемое для системы ВдВ, сохраняется и для других систем. Ниже мы вернемся к этому вопросу. Более детально поведение Z- и H-линий для модельных систем представлено в наших работах [26, 29, 30]. Здесь же мы заметим, что именно случай промежуточного значения радиуса взаимодействия для модельных потенциалов наиболее близко соответствует реальным системам. Это, по-видимому, и является причиной того, что обе линии сохраняют свою линейную форму для реальных веществ, пример чего и будет приведен ниже.

Перед этим отметим еще, что приведенные выше соотношения подобия, связывающие бойлевские и критические координаты — соотношение Тиммерманса (3) и предложенное нами соотношение (4) — также лучше выполняются для случая промежуточного радиуса взаимодействия.

ИДЕАЛЬНЫЕ ЛИНИИ ДАВЛЕНИЯ И ЭНТАЛЬПИИ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРИМЕРЕ ДЕКАМЕТИЛТЕТРАСИЛОКСАНА

Для реальных веществ удобней вернуться к массовой плотности $\rho = mn$, где m – масса отдельной частицы вещества. Фазовые диаграммы с идеальными линиями, качественно воспроизводящие фазовую диаграмму для системы ВдВ на рис. 1, ранее были построены для реальных многих веществ как нами, так и другими исследователями [25, 27, 35, 36]. Но появляются новые экспериментальные данные для новых, весьма сложных по составу, материалов. В частности, недавно такие данные были использованы для построения так называемого референтного уравнения состояния (reference equation of states) для такого вещества как декаметилтетрасилоксан (химическая формула C₁₀H₃₀O₃Si₄), которое кратко обозначается как MD₂M [42]. Такого рода уравнения состояния – чисто эмпирические и содержат десятки подгоночных параметров. Но они максимально точно воспроизводят все имеющиеся (на момент их создания) экспериментальные данные и допускают интерполяцию. Поэтому они используются как при построении различных термодинамических баз данных, например, [6]. Таковым является и уравнение состояния, предложенное в [42]. Оно описывает, в частности, давление паров с точностью 0.5%. Кроме того, оно позволяет рассчитать практически любые термодинамические величины для MD₂M, включая бинодаль и интересующие идеальные линии, причем для бинодали получено отдельное эмпирическое уравнение. Это позволяет использовать его для наших целей. Фазовая диаграмма для MD₂M представлена на рис. 2. Область применимости используемого уравнения состояния в [42] была ограничена сверху по температуре $T_{\rm Tr} \leq T \leq$ ≤ 600 К и давлению $0 \leq P \leq 130$ МПа; $T_{\rm Tr} = 205.2$ К – тройная точка газ–жидкость–кристалл для MD_2M , а максимальное ограничивающее давление 130 МПа соответствует плотности ~ 1 г/см³. В этой области мы и построили Z- и Н-линии



Рис. 2. Фазовая диаграмма системы MD₂M с идеальными линиями.

вместе с бинодалью. Критические параметры для MD_2M : $T_c = 599.4$ K, $\rho_c = 0.268$ г/см³, $P_c = 1.144$ МПа, температура кипения (при P = 1 атм) 467.59 K, а плотность жидкости в тройной точке 0.942 г/см³ [42].

Для того чтобы определить точность, с которой каждая из идеальных линий является прямой, мы использовали метод наименьших квадратов. Для Z-линии максимальное отклонение от линейного соотношения (4) с $T_B = 1239$ К и $\rho_B = 1.132$ г/см³ составляло 1% и достигалось в тройной точке. Для Н-линии максимальное отклонение от (6) с $T_H = 1852$ К и $\rho_H = 1.188$ г/см³ составляло 2.5% и достигалось при T = 350 К. Таким образом, и для такого сложного вещества эти линии являются прямыми с большой точностью. Так же можно проверить и точность, с которой Zлиния будет касательной к жидкой ветви бинодали при $T \rightarrow 0$. Для Z-линии производная $d\rho/dT =$ $= \rho_B / T_B$ при любой температуре. Для полученных выше бойлевских параметров, это $\rho_B/T_B = 9.136 \times$ $\times 10^{-4}$ г/(см³ K). Уравнение же для жидкой ветви бинодали, полученное в [42], дает величину, большую лишь на 2%, т.е. оба контура действительно касаются (с указанной точностью) друг друга при $T \rightarrow 0$.

Заметим, что продемонстрированное выше асимптотическое свойство Z-линии относительно жидкой ветви бинодали сохраняется и в случае, когда эта линия — непрямая. В этом случае при $T \rightarrow 0$ обе линии имеют общую касательную. И было показано [21–24], что и это свойство Z-линии напрямую следует из общих термодинамических соотношений, и при этом оно не зависит от размерности системы. Ниже мы проиллюстрируем его для двумерных систем. А сейчас проверим еще, насколько выполняются соотношение

Тиммерманса (3) и соотношение (4) для MD₂M. Фактор сжимаемости в критической точке $Z_c = 0.266$, а отношение $\rho_c/\rho_B = 0.237$ – на 11% меньше, т.е. точность такая же, как и в случае системы ВдВ. Значение же параметра $S_1 = 0.72$ в (4) для MD₂M, что отличается от 0.67 на 7%. Это также соответствует общей точности для соотношения (4), полученной ранее в [32] при анализе вещества из базы данных NIST [38].

Посмотрим теперь, как работают исследуемые соотношения подобия для двумерных систем.

ИДЕАЛЬНЫЕ ЛИНИИ ДЛЯ 2D-СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ОТТАЛКИВАНИЕМ В ФОРМЕ МЯГКИХ СФЕР И ПРИТЯЖЕНИЕМ В ФОРМЕ ЮКАВЫ

Влияние размерности на физические закономерности проявляется в разных физических задачах. Например, критические индексы в теории скэйлинга различны для трех- и двумерных систем (далее 3D и 2D соответственно) [1, 2, 12]. Поэтому представляет интерес посмотреть, как ведут себя рассмотренные здесь соотношения подобия и сами идеальные линии для 2D-систем. Следует отметить, что, хотя число исследований различных свойств для 2D-систем достаточно велико, оно все же заметно меньше, чем для 3Dслучая. Это относится и к исследованию фазовых диаграмм. В частности, можно найти многочисленные данные по бинодалям модельных 3D-систем (см., например [26] и ссылки там). А вот аналогичные данные для тех же моделей в 2D-случае зачастую отсутствуют. Это же относится и к исследованию рассматриваемых здесь Z- и H-линий. На данный момент в 2D-случае были рассмотрены только идеальные линии для систем, взаимодействующих с потенциалом Леннард-Джонса (который вообще служит тестовой моделью для численных расчетов в разных задачах статистической физики [4]) и потенциалом Джугутова [27, 36]. Кроме того, нами в [43] исследованы потенциалы прямоугольной и треугольной ям (Square Well potential и Triangle Well potential в англоязычной литературе). Эти потенциалы характеризуются тем, что в них можно менять ширину "ямы", меняя тем самым радиус действия потенциала. Это позволяет проверить закономерности, связанные с влияеием радиуса потенциала на форму идеальных линий. В итоге, как и ожидалось Z-линия меняла свою форму в зависимости от радиуса действия как и в 3D-случае, но всегда оставалась касательной к жидкой ветви бинодали при $T \rightarrow 0$. При этом соотношение Тиммерманса (3) не выполнялось, а вот соотношение (4) выполнялось, но значение S_1 могло быть другим. Но

чтобы установить эти факты точнее, необходимо исследовать и другие 2D-системы.

Такое исследование и проводилось в настоящей работе для еще одной модельной 2D-системы, для которой есть данные по бинодалям и критическим точкам. Сам модельный потенциал (парно-аддитивный и центрально-симметричный) возник из задач физики коллоидов. Его зависимость от расстояния между двумя частицами *r* имеет вид:

$$u(r)/\varepsilon = \left(x^{-a} - \frac{\exp(-k(x-1))}{x}\right)f, \quad x = r/r_0.$$
(10)

Здесь r_0 – характерный радиус, а ε – характерная длина. Они будут использованы далее для построения безразмерных единиц, как это обычно делается для модельных систем [4], т.е. $T \rightarrow T/\epsilon$, $n \rightarrow$ nr_0^2 , $P \to Pr_0^2/\epsilon$, $H \to H/\epsilon$. Потенциал (8) задает систему, в которой частицы притягиваются по закону Юкавы, а отталкиваются через потенциал мягких сфер. Далее для краткости обозначим эту систему как МСЮП2D (от "Мягкие сферы и Юкава с Притяжением в 2D"). Радиус действия притяжения варьируется параметром k (при $k \rightarrow 0$ притяжение дальнодействующее, а при $k \to +\infty - \kappa o$ роткодействующее). Жесткость же отталкивания регулируется показателем степени *a*; *f* – дополнительный параметр. Фазовые диаграммы для потенциала (10) в 3D-случае были исследованы (включая смеси) в [44, 45], а в 2D – в [46]. И именно бинодали и критические точки, полученные в [46], потребуются нам в дальнейшем. Параметры, использованные в [46], были следующие: k = 1, 1.8, 3, 4, 6 при одних и тех же a = 225, f = 1.075. Для этих параметров в потенциале (8) мы рассчитали параметры n_B, T_B и n_H, T_H через вириальные коэффициенты по (4) и (6) соответственно. Прямые линии, построенные по этим параметрам, мы далее тоже будем называть "вириальными". Кроме того, мы рассчитали с помощью моделирования методом Монте-Карло в обычном каноническом ансамбле положение точек, для которых Z = 1 и H/(NT) = 2. Напомним, что для 2D число степеней свободы уменьшается, поэтому $H_{id}/(NT) = 2$, а не 2.5, как в 3D [1, 2]. Это позволило сравнить "вириальные" и реальные идеальные контуры и проверить исследуемые закономерности.

Метод Монте-Карло (далее МК) в обычном каноническом ансамбле используется уже более 60 лет и описан во многих монографиях (см., например, [4]). Поэтому здесь мы приведем только параметры моделирования, которые были аналогичны полученным в наших предыдущих расчетах [26, 43]. Использовали N = 1000-2000 частиц, которые приводили в равновесие за 300 конфигураций. Каждая конфигурация соответствует смещению или несмещению всех N частиц. Следую-



Рис. 3. Фазовая диаграмма системы МСЮП2D с идеальными линиями для k = 1; 1 – бинодаль с критической точкой по данным [46], 2 - Z-линия, полученная в МК-расчете, 3 - "вириальная" Z-линия, 4 - Hлиния, полученная в МК-расчете, 5 - "вириальная" H-линия.

щие 700 конфигураций использовали для усреднения. Радиус обрезания потенциала $r_c = L/2$, где $L = (N/n)^{1/2}$ – длина ребра квадратной ячейки для моделирования. За пределами этого радиуса, как обычно, парная корреляционная функция полагалась равной 1. Максимальная ошибка для давления составляла 1.5%, а для внутренней энергии – 0.5%, так что для энтальпии ошибка была менее 2%.

Отметим, что в [46] для $k \ge 3$ были представлены лишь бинодали без критических точек. Но данных на бинодалях достаточно, чтобы оценить их координаты с помощью стандартных соотношений теории скэйлинга [1, 12], что и было сделано в настоящей работе. Далее расчеты идеальных линий были проведены для всех случаев, представленных в [46]. Здесь, мы представим данные для двух из них, которых достаточно, чтобы продемонстрировать исследуемые закономерности. На рис. 3 и 4 представлены фазовые диаграммы МСЮП2D с идеальными линиями для k = 1 и k = = 3 соответственно.

Фазовая диаграмма на рис. 3 соответствует качественно, той, что наблюдалась ранее для ВдВ и MD_2M на рис. 1 и 2 соответственно. А вот при уменьшении диапазона притяжения на рис. 4 видно, что обе линии отклоняются от линейной



Рис. 4. Фазовая диаграмма системы МСЮП2D с идеальными линиями для k = 3. Обозначения те же, что на рис. 3.

зависимости. При этом Z-линия остается касательной к бинодали при $T \rightarrow 0$ и в этом случае. Таким образом, закономерности, связанные с формой идеальных линий и корреляцией между Z-линией и бинодалью, ранее наблюдаемые для модельных 3D-систем и реальных веществ, остаются верны и для 2D-систем. Заметим, что расчет для k = 1.8 также показал, что обе идеальные зависимости все еще линейны, а при $k \ge 3$ они еще больше отклоняются от "вириальных" контуров в область низких температур. Чтобы проверить, как выполняются соотношения (3) и (4), связывающие бойлевские и критические параметры, мы собрали все необходимые данные в табл. 1.

Как видно из табл. 1, соотношение Тиммерманса $Z_c \approx n_c/n_B$ не выполняется или, точнее, отношение n_c/n_B систематически выше, чем реальный фактор сжимаемости. А вот значение параметра S_1 для тех случаев, когда Z-линия прямая, близко или совпадает со значением 0.67, которое ранее наблюдалось для многих реальных веществ и модельных 3D-систем [32]. Оно начинает систематически расти с ростом k, но в этом случае и Z-линия начинает менять свою форму. Таким образом, расчеты для системы МСЮП2D подтверждают ранее обнаруженные закономерности [43], связанные с идеальными линиями для 2D-систем.

Таблица 1. Критические, бойлевские и параметры H-линии, соотношение Тиммерманса и $S_1 = n_c/n_B + T_c/T_B$ для системы МСЮП2D

k	T_c	n _c	P _c	Z_c	T_B	n _B	T_H	n_H	n_c/n_B	S_1
1	0.838	0.344	0.0650	0.229	2.352	1.086	4.591	1.134	0.33	0.67
1.8	0.550	0.377	0.0516	0.249	1.406	1.261	2.698	1.383	0.30	0.69
3	0.386	0.427	0.0298	0.181	0.934	1.540	1.750	1.778	0.28	0.69
4	0.340	0.446	0.0247	0.163	0.754	1.778	1.390	2.119	0.25	0.70
6	0.291	0.493	0.0282	0.196	0.571	2.240	1.024	2.792	0.22	0.73

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрены законы подобия, связанные с идеальными линиями для давления и энтальпии на фазовой плоскости плотность—температура, прямолинейная форма этих линий, корреляция положения Z-линии и бинодали, а также соотношения между бойлевскими и критическими параметрами, установленные ранее для многих реальных веществ и модельных 3D-систем. Кроме того, рассмотрены новые данные для еще одного сложного органического вещества (MD_2M) и показано, что указанные законы подобия выполняются и там. На примере модельной 2D-системы (МСЮП2D) показано, что эти соотношения выполняются и в этом случае, за исключением соотношения Тиммерманса.

Эта статья посвящена памяти нашего друга и коллеги Георгия Александровича Мартынова, который и стимулировал эти исследования около 17 лет назад. Так же мы бы хотели выразить благодарность В.И. Недоступу за предоставление нам своей книги (ссылка [33]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. М.: Физматлит, 2005.
- Van der Waals J.D. Over de Continuiteit van den Gasen Vloeistoftoestand. PhD Thesis (Excerpt), Leiden, The Netherlands, 1873.
- Frenkel D., Smit B. Understanding of Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. N.Y.: Academic Press, 2002.
- 5. *Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* // Мат. модел. 2012. Т. 24. № 6. С. 3.
- 6. *Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 2. P. 024205.
- Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. // High Temp. – High Press. 2020. V. 49. № 1. P. 211.
- Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. № 18. 184204.
- 9. Смирнов Б.М. // УФН. 2001. Т. 171. № 12. С. 1291.
- 10. *Cailletet L.P., Mathias E.C.* // J. Phys. Theor. Appl. 1886. V. 5. № 1. P. 549.
- 11. *Reif-Acherman S.* // Quim. Nova. 2010. V. 33. № 9. P. 2003.
- 12. Barmatz M., Hahn I., Lipa J.A., Duncan R.V. // Rev. Mod. Phys. 2007. V. 79. № 1. P. 1.
- Hensel F., Hohl G.F., Schaumlöffel D., Pilgrim W.C. // Z. Phys. Chem. 2000. V. 214. № 6. P. 823.
- 14. *Мартынов Г.А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1735.
- 15. Мартынов Г.А. // Там же. 2016. Т. 90. № 7. С. 1000.
- 16. Мартынов Г.А. // УФН. 1999. Т. 169. № 6. С. 595.
- 17. *Martynov G. A.* Fundamental Theory of Liquids. Bristol, Philadelphia, New York: A. Hilger, 1992.

- 18. Batschinskii A. // Ann. Phys. 1906. V. 324. № 2. P. 310.
- 19. *Ben-Amotz D., Herschbach D.R.* // Isr. J. Chem. 1990. V 30. № 1–2. P. 59.
- 20. *Timmermans J.* Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1950.
- 21. Филлипов Л.П. // ТВТ. 1984. Т. 22. № 4. С. 679.
- 22. *Филлипов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988.
- Kutney M.C., Reagan M.T., Smith K.A., Tester J.W., Herschbach D.R. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 40. P. 9513.
- 24. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S., Martynov G.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 16. P. 8474.
- 25. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 11. P. 3521.
- Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 21. 214111.
- 27. Kulinskii V.L. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 2852.
- 28. Недоступ В.И. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 1. С. 79.
- 29. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. № 25. P. 7750.
- Воробьев. В.С., Апфельбаум Е.М. // ТВТ. 2016. Т. 54 № 2. С. 186.
- 31. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 121. № 37. P. 8802.
- 32. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. № 1. P. 14.
- Недоступ В.И. Идеальные кривые, термодинамика, геометрия использование. Одесса: "Издательскій центр", 2021.
- 34. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 113. № 11. P. 3521.
- 35. Desgranges C., Widhalm L., Delhommelle J. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 23. P. 5255.
- Desgranges C., Huber L., Dellhommelle J. // Phys. Rev. E (2016) V. 94. P. 012612.
- 37. Апфельбаум Е.М. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 4. С. 507.
- Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G. NIST Standard Reference Database #69. In: NIST Chemistry WebBook / Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard. NIST: Gaithesburg, MD, 2004. http://webbook.nist.gov
- 39. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. № 24. P. 5021.
- 40. *Ruelle D.* Statistical Mechanics, W.A. Benjamin, New York, 1969.
- 41. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. // Russ. J. Math Phys. 2021. V. 28. № 2. P. 147.
- 42. *Thol M., Dubberke F.H., Baumhogger E., Vrabec J., Span R.* // J. Chem. Eng. Data 2017. V. 62. № 9. P. 2633.
- 43. Apfelbaum E.M. // J. Mol. Liq. 2021. V. 334. P. 116088.
- 44. Gonzalez-Melchor M., Tapia-Medina C., Miery-Teran L., Alejandre J. // Cond. Matt. Phys. 2004. V. 7. № 4. P. 767.
- 45. *Gonzalez-Melchor M. et al.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 15. P. 154702.
- 46. Mendez-Maldonado G.A., Gonzalez-Melchor M., Alejandre J. // Cond. Matt. Phys. 2012. V. 15. № 2. 23002.

= ПАМЯТИ Г.А. МАРТЫНОВА =

УДК 554.032

СДВИГОВАЯ ВЯЗКОСТЬ И САМОДИФФУЗИЯ В ВОДЕ

© 2022 г. Н. П. Маломуж^{а,*}

^аОдесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, 65082, Украина *e-mail: mnp@onu.edu.ua Поступила в редакцию 11.01.2022 г. После доработки 11.01.2022 г.

Принята к публикации 17.01.2022 г.

Представлен анализ двух важнейших процессов переноса в жидкой воде — кинематической сдвиговой вязкости и самодиффузии. Наш подход к сдвиговой вязкости основан на учете эффектов трения между двумя ближайшими молекулярными слоями, смещающимися друг относительно друга. В этом отношении характер сдвиговой вязкости в воде полностью аналогичен таковому в аргоне. Вклад, обусловленный перемещением молекул и импульса от одного слоя к другому, является пренебрежимо малым. Детально исследовано поведение кинематической сдвиговой вязкости воды для двух характерных ситуаций: на кривой сосуществования жидкость—пар и изотермах. Как и в аргоне, предполагается, что самодиффузия в воде формируется двумя основными факторами: переносом молекул наноскопическими вихревыми гидродинамическими модами и их коллективным перемешиванием на молекулярных масштабах. Механизм второго типа с приемлемой точностью описывается формулой Эйнштейна с фиксированным значением радиуса молекулы, определяемым из анализа сдвиговой вязкости воды.

Ключевые слова: кинематическая сдвиговая вязкость, коэффициент самодиффузии, вода **DOI:** 10.31857/S0044453722070226

введение

Вода демонстрирует множество необычных свойств, отличающих ее от аргона и других аргоноподобных жидкостей. Это связано, прежде всего с наличием водородных связей (Н-связей), которые стимулируют процессы кластеризации [1–7]. Однако кластеры имеют конечное время жизни, определяемое временем жизни водородных связей $\tau_{\rm H}$ [8–10]. Фактически, $\tau_{\rm H}$ пропорционально периоду вращательного движения молекул воды и может быть удовлетворительно оценено с помощью времени дипольной релаксации [1, 11–14].

Дипольное время релаксации в воде

Температурная зависимость времени дипольной релаксации τ_d представлена на рис. 1.

Как видим, поведение $\tilde{\tau}_d$ существенно отличается одно от другого в двух температурных интервалах: 1) $0.35 < \tilde{t} < 0.5$, $\tilde{t} = T/T_c$, где $\tilde{\tau}_d(t) > (>>)$ 1 и 2) $0.5 < \tilde{t} < 0.95$, где $\tilde{\tau}_d(t) \sim 1$. При этом, экспоненциальный рост τ_d соответствует случайным последовательностям кратковременных вращательных и колебательных изменений ориентаций молекул воды, что должно проявляться определенным образом и в поведении сдвиговой вязкости.

Необходимо отметить, что зависимость $\tilde{\tau}_d(t)$ от температуры в первом температурном интервале



Рис. 1. Температурная зависимость безразмерного времени дипольной релаксации: $\tilde{\tau}_d(t) = \tau_d(t)/\tau_r$, где τ_r – период вращения изолированной молекулы воды, $\tau_r = 2\pi/(k_{\rm B}T/I)^{1/2} \sim 5 \times 10^{-13}$ с, значения τ_d взяты из: [1] – 1, [12] – 2, [13] – 3, [14] – 4. Точки представляют интерполированные значения τ_d .



Рис. 2. Значения \tilde{v} в зависимости от \tilde{v} для воды и аргона: сплошная линия соответствует аргону, пунктирная – воде.

удовлетворительно аппроксимируется экспоненциальной функцией:

$$\tilde{\tau}_d = \tilde{\tau}_d^{(0)} \exp\left(\epsilon_{\rm H}/t\right), \quad \tau_d^{(0)} = 5.1 \times 10^{-4}, \quad (1)$$
$$\epsilon_{\rm H} = 4.71,$$

где $\varepsilon_{\rm H} = E_{\rm H}/k_{\rm B}T_c$, а энергия активации $E_{\rm H}$ вращательного движения практически совпадает с энергией H-связи [1, 15–19]. Этот вклад изображен пунктирной линией на рис. 1. По порядку величины: $\tau_{\rm H} \sim \tau_d$.

В температурном интервале: $0.5 < \tilde{t} < 0.95$ молекулы воды вращаются квазисвободно, поэтому можно сразу заключить, что основные термодинамические и кинетические свойства воды определяются усредненными потенциалами, имеющими аргоноподобный характер [20, 21]. Примером здесь могут служить уравнение состояния воды, а также ее статическая сдвиговая вязкость и коэффициент самодиффузии молекул. Они формируются сравнительно медленными процессами, для которых характерные времена $\tau_{conf} > \tau_d$ (τ_{conf} – время жизни типичных молекулярных конфигураций). Поскольку усредненный межчастичный потенциал взаимодействия в воде подобен таковому для аргона [20, 21], мы ожидаем, что физическая природа и основные свойства их статических кинематических сдвиговых вязкостей аналогичны друг другу.

При $\tilde{t} < 0.5$ период типичных колебаний кластеров $\tau_{cl} << \tau_d$, поэтому роль тепловых возбуждений кластеров существенно возрастает. Это обстоятельство отчетливо иллюстрируется поведением энтропии воды и ее теплоемкости.

Аргоноподобное поведение кинематической сдвиговой вязкости воды

Перейдем к переменным, используемым в случае аргона [16, 22, 23]: $\tilde{v} = v/v_R$ и комбинации: $\tilde{v} = \frac{v - v_{tr}}{v_R - v_{tr}}$, где v — кинематическая сдвиговая вязкость, v — удельный объем на одну молекулу. Индексы "tr" и "R" обозначают значения соответствующих величин на кривой сосуществования в тройной точке и точке регуляризации: $v_{tr} = v(T_{tr}), v_R = v(T_R)$ и $v_R = v(T_R)$. Температура регуляризации T_R — характеристическая температура, разделяющая состояния воды на два интервала, свойства которых определяются термодинамическими и масштабно-инвариантными флуктуациями, т.е. роль T_R эквивалентна температуре Гинзбурга [24].

Сравнительное поведение \tilde{v} в зависимости от \tilde{v} для воды и аргона представлено на рис. 2. Видно, что значения нормированных кинематических сдвиговых вязкостей для аргона и воды становятся отличными друг от друга только при $\tilde{v} < 0.3$, что соответствует $T/T_c < 0.5$, т.е. наблюдается в области, где время дипольной релаксации в воде становится экспоненциально возрастающим.

Использование более привычных переменных:

$$\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v}/\mathbf{v}_R, \quad \tilde{t} = T/T_c \quad \mathbf{u} \quad \tilde{\mathbf{v}} = \frac{\mathbf{v}}{\mathbf{v}_R},$$
 (2)

соответствующих принципу подобия [21, 22, 25, 26], не приводит к столь впечатляющему сходству.

Вращательное движение небольших молекулярных групп

Небольшие смещения молекул в жидком состоянии, окружение которых образует подобие клетки, могут осуществляться как повороты небольших молекулярных групп на некоторые углы (см. рис. 3а).

Возможны и скачкообразные смещения, но их вклад в самодиффузию ожидается быть пренебрежимо малым, поскольку объемы флуктуационных пустот оказываются значительно меньшими по сравнению с объемом молекул. Только вблизи критической точки становится возможным трансляционное движение молекул (рис. 3б). Отметим, что подобная ситуация характерна и для передвижения людей в плотной толпе (в этом случае скачкообразные смещения отсутствуют!).

Таким образом, 1) тепловой дрейф молекул воды аналогичен таковому в аргоне и в обоих случаях не имеет активационного характера; 2) локальное перемешивание молекул обусловлено поворотами небольших молекулярных групп. Этот механизм самодиффузии был впервые сформулирован в [27–29]. Ниже мы покажем, что вклад описываемого механизма перемешивания в коэффициент самодиффузии описывается формулой Эйнштейна с фиксированным значением радиуса частицы.

Настоящая работа посвящается подробному описанию кинематической слвиговой вязкости и самодиффузии молекул в воде. Особое внимание обращается на их сходство с таковыми в случае аргона. Важное значение придается определению эффективного радиуса молекул воды. Этот вопрос очень важен для обеспечения самосогласованного воспроизведения кинематической сдвиговой вязкости и коэффициента самодиффузии воды. Обсуждаются значения радиусов молекул воды, полученные с помощью: 1) усредненного межчастичного потенциала; 2) исключенного объема, определяющего кинематическую сдвиговую вязкость воды и 3) бинарной корреляционной функции. Подробно обсуждается поведение кинематической сдвиговой вязкости воды на изотермах и изобарах. Учитывается, что коэффициент самодиффузии молекул воды должен рассматриваться как сумма двух вкладов:

$$D_s = D_c + D_r, \tag{3}$$

первый из которых вызван наноразмерными вихревыми гидродинамическими модами, а второй перемешиванием на молекулярных масштабах.

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ СДВИГОВАЯ ВЯЗКОСТЬ ВОДЫ

В этом разделе основное внимание будет сосредоточено на поведении кинематической сдвиговой вязкости жидкой воды на кривой сосуществования жидкость—пар и изотермах, где сдвиговая вязкость рассматривается как функция давления. В обоих случаях наше рассмотрение основывается на представлениях, развитых в работе [22].

Кинематическая сдвиговая вязкость аргона

Начнем наше рассмотрение с кинематической сдвиговой вязкости простейшей жидкости – аргона. Далее будет учтено, что согласно [15, 16] вода относится к классу аргоноподобных жидкостей.

В соответствии с [20] кинематическая сдвиговая вязкость жидкого аргона на его кривой сосуществования описывается формулой:

$$v(v,t) = v_{tr} \frac{(v_{tr} - v_0)^{1/3}}{(v - v_0)^{1/3}},$$
(4)

где v_{tr} , v_{tr} – кинематическая сдвиговая вязкость и удельный объем, приходящийся на молекулу в



Рис. 3. Схематическое движение частиц вблизи точек плавления или тройных (а) и критической (б).

тройной точке, v_0 — исключенный объем. С высокой точностью

$$\upsilon_0 \approx \upsilon_{tr} \quad \mathbf{u} \quad \upsilon_{tr} > \upsilon_0. \tag{5}$$

Численные значения всех параметров, входящих в (4), равны:

$$v_{tr} = 0.2081 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{c}, \quad v_{tr} = 47.05 \text{ Å}^3,$$

 $v_0 = 46.10 \text{ Å}^3.$ (6)

Следует отметить, что формула (4) отличается от соответствующей формулы в [20] другим характером нормировки. Здесь используется нормировка удельного объема и кинематической сдвиговой вязкости на их значения в тройной точке, в то время как ранее, на их значения в точке регуляризации. Обе эти возможности полностью эквивалентны. Очень важно, что формула (4) успешно описывает кинематическую сдвиговую вязкость всех атомарных жидкостей (благородных газов) и тех низкомолекулярных жидкостей, для которых усредненные межчастичные потенциалы имеют аргоноподобную форму, т.е. описываются формулами типа Леннарда-Джонса [20].

Формула (4) также верна для описания зависимости кинематической сдвиговой вязкости аргона от давления на изотермах (см. рис. 4). Как видим, отличия расчетных и экспериментальных данных [30] не превышают экспериментальной ошибки.

Необходимо подчеркнуть, что исключенный объем аргона $v_0^{(Ar)}(p) = 43.62$ Å³ на изотерме T = 90 K чуть меньше, чем $v_0^{(Ar)} = 46.1$ Å³ на кривой сосуществования.

Весьма удивительно, но отклонения значений кинематической сдвиговой вязкости воды от таковых для аргона, обусловленные водородными связями, являются весьма незначительными.



Рис. 4. Кинематическая сдвиговая вязкость аргона в зависимости от давления при T = 90 K.



Рис. 5. Зависимость v/v_{tr} от v/v_0 для воды, где v_0 дается формулой (9): точки описывают экспериментальные значения, сплошная линия рассчитана по формуле (7).



Рис. 6. Исключенный объем $v_0(t)$ (в Å³) в зависимости от температуры.

Кинематическая сдвиговая вязкость воды на кривой сосуществования жидкость—пар

Аргоноподобное поведение межчастичных потенциалов и кинематической сдвиговой вязкости воды становится понятным, если принять во внимание вращательное движение молекул воды. В этом случае свойства воды, вызванные поступательными движениями молекул, изменяются медленнее по сравнению с вкладами вращательных движений. Следовательно, кривые сосуществования воды и аргона с вполне удовлетворительной точностью оказываются подобными одна другой [20, 21]. Такой же вывод необходимо сделать и по отношению к статическим значениям их кинематических сдвиговых вязкостей.

Как следствие, мы ожидаем, что кинематическая сдвиговая вязкость воды описывается формулой:

$$v_{w}(v,t) = v_{tr} \frac{(v_{tr} - v_{0}(t))^{1/3}}{(v - v_{0}(t))^{1/3}},$$
(7)

где

$$v_{tr} = 1.7916 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{c}, \quad v_{tr} = 29.88 \text{ Å}^3, \quad (8)$$

она отличается от таковой для аргона только слабой температурной зависимостью исключенного объема $\upsilon_0(t)$. При этом молекулы воды можно рассматривать как частицы сферической формы вследствие их вращательного движения. Вращение существенно проявляется при $t > t_{\rm H}, t_{\rm H} \approx 1.2$ (см. [31]), поэтому для интервала температур $t_{\rm H} < t < t_c, t_c = T_c/T_{tr} \approx 2.4$ мы ожидаем, что исключенный объем должен быть постоянным. Определяя его методом наименьших квадратов, получаем:

$$v_0 = 29.88 \text{ Å}^3.$$
 (9)

Согласие экспериментальных данных с рассчитанными по (7) показано на рис. 5.

В температурном интервале: $1 < t < t_H$ вращение молекул существенно замедляется [12–14], вследствие чего влияние водородных связей приводит к слабой зависимости v_0 от температуры. Непосредственно учесть это влияние довольно сложно, поэтому мы ограничиваемся здесь оценкой, основанной на экспериментальных значениях сдвиговой вязкости. В соответствии с (7) $v_0(t)$ должно удовлетворять уравнению:

$$\upsilon_0(t) = \frac{\upsilon_{tr} - (\nu(t)/\nu_{tr})^3 \,\upsilon(t)}{1 - (\nu(t)/\nu_{tr})^3},\tag{10}$$

приводящему к кривой на рис. 6.

Как видим, небольшие отклонения от $v_0 = 29.88 \text{ Å}^3$ наблюдаются только вблизи тройной точки и не превышают 3% (точность экспериментальных данных [32] составляет около 1%). При этом в его узкой окрестности профиль $v_0(t)$ напоминает поведение плотности воды слева от ее минимума при 4°C.

Радиус молекулы воды, определяемый из исключенного объема

Естественно предположить, что эффективный радиус молекулы воды [23] определяется выражением:

$$r^{(w)}(t) = \left(\frac{3}{16\pi}\upsilon_0(t)\right)^{1/3},\tag{11}$$

полученным в теории вириальных разложений. Соответствующая температурная зависимость

 $r^{(w)}(t)$ представлена на рис. 7.

Необходимо отметить, что значения исключенных объемов, определенные из кинематической сдвиговой вязкости и уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, отличаются друг от друга [33]. Первый из них определяется в основном отталкивающей частью межчастичного потенциала, а второй — суммой отталкивающего и притягивающего потенциалов. Это означает, что $v_0(v) < v_0(vdW)$. Следует подчеркнуть, что точность определения $v_0(t)$ и $r^{(w)}(t)$ по значениям кинематической сдвиговой вязкости существенно выше.

Кинематическая сдвиговая вязкость воды на изотермах

В принципе, общий характер зависимости кинематической сдвиговой вязкости от нормированной температуры $t = T/T_{tr}$ и удельного объема υ , приходящегося на одну частицу, остается прежним. Однако следует учитывать зависимость основных параметров, входящих в (7), от давления:

$$v_w(t,p) = v_m(p) \frac{(v_m(p) - v_0(p))^{1/3}}{(v(t,p) - v_0(p))^{1/3}},$$
(12)

где $v_m(p)$ – удельный объем воды при температуре плавления $t_m(p)$, соответствующей давлению p, $t = T/T_m(p)$ – переопределенная безразмерная температура. При этом $t_m(p_{tr}) = 1$, $v_m(p_{tr}) = v_{tr}$.

Зависимость удельного объема от температуры и давления различна в области:

$$1 < t < 1.2, \quad p_{tr} < p < 150 \text{ M}\Pi a,$$
 (13)

и за ее пределами. В этой области удельный объем как функция температуры на изобарах уменьшается, что также приводит к уменьшению кинематической сдвиговой вязкости. Вне ее восстанавливается стандартное поведение, т.е. v уменьшается с увеличением давления, а v возрастает с увеличением давления.

Рассмотрим зависимость кинематической сдвиговой вязкости от давления для p > 150 МПа, где можно применить уравнение Тейта [34]:



Рис. 7. Температурная зависимость $r^{(w)}(t)$ (в Å) для воды.

$$\frac{\zeta_0 - \upsilon}{\zeta_0} = \frac{A(p - p_0)}{B + p - p_0},$$

где A, B и ζ_0, p_0 — константы. В соответствии с [35]

$$A = 0.14, \quad B = 276.3 \text{ M}\Pi a.$$

Значения $p_0 = 0.1 \text{ M}\Pi a$, $\zeta_0 = 29.88 \text{ Å}^3$ соответствуют удельному объему молекул воды в тройной точке при атмосферном давлении.

Исключенный объем v_0 можно оценить как предельное значение v для $p - p_0 >> (>)B$. Из уравнения Тейта получаем:

$$\frac{\mathbf{U}_0}{\boldsymbol{\zeta}_0} = 1 - A.$$

Как результат,

$$\frac{\upsilon(p,t)-\upsilon_0(p)}{\zeta_0}=\frac{AB}{B+p-p_0},$$

И

$$v_{w}(t,p) = v_{m}(p) \frac{\left(v_{m}(p) - v_{0}(p)\right)^{1/3}}{\left(AB\zeta_{0}\right)^{1/3}} \left(B + p - p_{0}\right)^{1/3}.$$
(14)

Чтобы найти разность $v_m(p) - v_0(p)$, в соответствии с вышеизложенным мы возьмем значение $v_m(p)$ вместо $v_0(p)$ и воспользуемся оценкой: $v_m(p) - v_0(p) = v_m(p) - v_m(2p)$, принимая 200 МПа < p < 400 МПа. Удивительно, что эта разность принимает такое же значение и при 0.1 МПа < p < 150 МПа. Значение $v_m(p) = 1.523 \times 10^{-2}$ см²/с предполагается равным сдвиговой вязкости при T = 278 К и p = 1 МПа.

Сравнение значений сдвиговой вязкости, рассчитанных по формуле (14), и экспериментальных данных представлено на рис. 8.

Как видим, области применимости уравнения Тейта и стандартной зависимости кинематической сдвиговой вязкости от давления согласуются друг с другом для p > 150 МПа.



Рис. 8. Кинематическая сдвиговая вязкость воды как функция давления на изотерме T = 283 К: светлые кружки — экспериментальные данные из [30], пунктирная линия — расчет по (14), тонкие черные линии обозначают коридор экспериментальных ошибок (5%).

Теперь рассмотрим особенности кинематической сдвиговой вязкости в пределах области, задаваемой неравенствами (13). В этом случае значения $v_m(p)$ определяются экспериментальными данными [30], а $v_0(p)$ – температурными зависимостями кинематической сдвиговой вязкости на каждой из изобар. В результате на изотерме T = 283 К находим:

$$\upsilon_m(p) - \upsilon_0(p) = 0.0161 + 0.00021p,$$

где *р* измеряется в МПа. Далее учитываем, что разность $\upsilon_m(p) - \upsilon_0(p)$ изменяется в небольших пределах, поэтому ее можно аппроксимировать линейной функцией давления. Используя экспериментальные значения $\upsilon(t, p)$ на каждой из изотерм и $\upsilon_0(p)$, определенные выше на той же изотерме, получаем:

$$v(t, p) - v_0(p) = 0.01581 + 0.00019 p.$$

Сравнение теоретических значений кинематической сдвиговой вязкости с соответствующими экспериментальными данными представлено на рис. 9.

Таблица 1. Значения параметров $\upsilon_0(v)$, $\upsilon_0(vdW)$ и υ_{tr} [33] (в Å³)

Образец	v_{tr}	$v_0(v)$	$\upsilon_0(vdW)$
Ar	47.05	46.50	53.47
Ne	26.93	26.04	28.19
Kr	56.91	56.16	66.13
H ₂ O	29.89	29.88	50.70
N_2	53.86	52.62	65.00
O ₂	40.67	39.81	52.61
В	145.09	153.35	191.69
NB	167.78	225.34	255.81



Рис. 9. Кинематическая сдвиговая вязкость воды в зависимости от давления на изотерме T = 283 К: светлые кружки — экспериментальные данные, пунктирная линия рассчитана по формуле (12) со значениями числителя и знаменателя, определенными выше.

Для $T_m(p) < T_{tr}$ и $p > p_{tr}$ ситуация, фактически, не изменяется.

ДРУГИЕ ОЦЕНКИ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Существует несколько подходов к определению размеров молекул, основанных на использовании: 1) уравнения Ван-дер-Ваальса; 2) значений кинематической сдвиговой вязкости; 3) структурного фактора и 4) усредненных межчастичных потенциалов. Рассмотрим полученные с их помощью радиусы молекулы воды.

Значения исключенных объемов, которые используются для определения молекулярных радиусов в соответствии с (11), представлены в табл. 1. В ней $\upsilon_0(v)$ определяются по значениям кинематической сдвиговой вязкости и $\upsilon_0(vdW)$ — по уравнению состояния Ван-дер Вальса (vdW). Как видим, во всех случаях выполняется неравенство:

$$\upsilon_0(vdW) > \upsilon_0(v) \approx \upsilon_{tr}$$

Уточним здесь, что значения $v_0(vdW)$ получены по уравнению Ван-дер Вальса, применяемому к парообразной фазе воды. Еще одно неравенство

$$v_{tr} > v_0(v),$$

также имеет место, за исключением бензола (В) и нитробензола (NB).

Подчеркнем, что молекулы благородных газов Ar, Ne, Kr имеют сферическую форму, а небольшие молекулы воды и N_2 , O_2 становятся квазисферическими вследствие своего теплового вращения. В результате их значения $v_0(v)$ и v_{tr} оказываются близкими друг другу. Особенности вращения для более крупных несферических молекул B и NB приводят к нарушению этого условия.

Используя (11) и исключенные объемы из табл. 1, находим следующие значения молекулярных радиусов (табл. 2).

Сравнение $r_{\rm H_2O}^{(v)}$ с радиусом твердого кора молекулы воды свидетельствует об их полном совпадении:

$$r_{\rm H_2O}^{(v)} \approx r_{\rm H_2O}^{(hc)} \approx 1.21 \text{ Å}$$

Здесь радиус $r_{\rm H_2O}^{(hc)} \approx \frac{l}{2}$, где длина *l* пунктирного отрезка на рис. 10.

Обратим внимание, что значение $r^{(w)}$, соответствующее рис. 7, очень близко к $r_{H,\Omega}^{(hc)}$.

Полученные значения радиуса молекулы воды целесообразно сравнить с таковыми, следующими из уравнения:

$$r_{\rho}^{(w)}(t) = \left(\frac{3}{16\pi} \frac{m_{w}}{\rho_{w}(t)}\right)^{1/3},$$
(15)

где m_w — масса молекулы воды, $\rho_w(t)$ — массовая плотность воды. Численные значения $r_{\rho}^{(w)}$, рассчитанные согласно (15), представлены на рис. 11. Как видим, значения $r_{\rho}^{(w)}$ отклоняются от $r_{\rm H_2O}^{(v)}$ только далеко от тройной точки.

Усредненный межчастичный потенциал в жидкой воде и ее паре

По определению, усредненный межчастичный потенциал $U(r_{12})$, действующий между двумя молекулами воды, равен (см. [18, 20]):

$$\exp(-\beta U(r_{12})) = \oint_{\Omega_1 = 4\pi} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \oint_{\Omega_2 = 4\pi} \frac{d\Omega_2}{4\pi} \times \exp(-\beta \Phi(1.2)),$$
(16)

где $\Phi(1.2) = \Phi(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ — микроскопический потенциал, зависящий от расстояния между ча-



Рис. 10. Бинарная корреляционная функция $g_{OO}(r)$ от *r* для жидкой воды при *T* = 296 K [36, 37].

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

Таблица 2. Значения молекулярных радиусов (в Å), определенные по значениям кинематической сдвиговой вязкости и уравнению Ван-дер-Ваальса

Параметр	Ar	Ne	Kr	H ₂ O	N ₂	O ₂	В	NB
$r_i^{(v)}$	1.41	1.16	1.50	1.21	1.46	1.33	2.09	2.38
$r_i^{(vdW)}$	1.47	1.19	1.58	1.45	1.57	1.46	2.25	2.48

стицами r_{12} и двух углов Ω_1, Ω_2 , описывающих пространственную ориентацию молекул. Потенциал $\Phi(1.2)$ имеет структуру:

$$\Phi(r,\Omega) = \Phi_R(r,\Omega) + \Phi_D(r,\Omega) + + \Phi_F(r,\Omega) + \Phi_H(r,\Omega),$$
(17)

где $\Phi_R(r, \Omega)$, $\Phi_D(r, \Omega)$, $\Phi_E(r, \Omega)$, $\Phi_H(r, \Omega)$ – слагаемые, обусловленные вкладом отталкивающих, дисперсионных и электростатических взаимодействий, а также неприводимой составляющей водородных связей соответственно.

Определение (16) гарантирует выполнение фундаментальной связи между свободной энергией и конфигурационным интегралом в двухчастичном приближении:

$$F_2 = -T \ln Q_2,$$
 (18)

где

$$Q_{2} = \int_{V} d\vec{r}_{1} \int_{V} d\vec{r}_{2} \oint_{\Omega_{1}=4\pi} d\Omega_{1} \oint_{\Omega_{2}=4\pi} d\Omega_{2} \exp(-\beta \Phi(1.2)) =$$

= $\frac{(4\pi)^{2}}{2!} \int_{V} d\vec{r}_{1} \int_{V} d\vec{r}_{2} \exp(-\beta U(r_{12})).$

Компоненты $\Phi_R(r, \Omega)$, $\Phi_D(r, \Omega)$, $\Phi_E(r, \Omega)$ микроскопического потенциала будем моделировать



Рис. 11. Радиус воды $r_{\rho}^{(w)}$, рассчитанный по (15), в зависимости от температуры.

Параметр	SPC	TIPS	SPC/E	TIP3P
$\varepsilon_{\rm LJ}/(k_{\rm B}T_{tr})$	2.13	1.71	2.39	2.14
σ_{LJ} (Å)	2.70	2.73	2.68	2.69

Таблица 3. Параметры ϵ_{LJ} и σ_{LJ} , соответствующие $\epsilon_{\infty} = 2.4$

Таблица 4. Параметры ϵ_{LJ} и $\sigma_{LJ},$ соответствующие $\epsilon_{\infty}=3$

Параметр	SPC	TIPS	SPC/E	TIP3P
$\varepsilon_{\rm LJ}/(k_{\rm B}T_{tr})$	1.43	1.42	1.42	1.42
σ_{LJ} (Å)	2.78	2.78	2.77	2.77

соответствующими составляющими стандартных модельных потенциалов [38–42]:

$$\Phi_E = \begin{cases} \Phi_E^{(i)}, & i = SPC, TIPS, ..., \\ \Phi_M, & \text{multipole series.} \end{cases}$$
(19)

В жидкой воде, а также в достаточно плотной паровой фазе энергия электростатического взаимодействия между молекулами воды уменьшается вследствие влияния поляризационных эффектов. Последние учитываются простейшим образом:

$$\Phi_E(r,\Omega) \rightarrow \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} \Phi_E(r,\Omega)$$
, где ε_{∞} – диэлектрическая

проницаемость на частотах $\omega \sim 1/\tau_r \approx 10^{-12} s$, соответствующих вращательному движению. В соответствии с экспериментальными работами [43, 44]: $\varepsilon_{\infty} = 2.4$. Численные значения $U(r_{12})$, рассчитанные с помощью (16), вполне удовлетворительно аппроксимируются выражением Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{6} \right].$$
(20)

Значения параметров ε_{LJ} и σ_{LJ} , полученные таким образом для $\varepsilon_{\infty} = 2.4, 3$, представлены в табл. 3 и табл. 4 соответственно.

Как видим, значения $\sigma_{LJ}/2$ для потенциалов SPC, SPC/E, TIPS и TIP3P удовлетворяют неравенству:

$$r_w^{(hc)} < \sigma_{LJ}/2 < l_{\rm H}/2,$$

где $l_{\rm H}$ — длина H-связи. По порядку величины: $l_{\rm H} \approx l + \Delta_{\rm H}$, где $\Delta_{\rm H}$ — уширение пика бинарной корреляционной функции (см. рис. 10). Для парообразных состояний значение $\sigma_{\rm LJ}$ сдвигается вправо, а для жидких — влево.

САМОДИФФУЗИЯ В ВОДЕ

Основное внимание в этом разделе уделяется анализу коэффициента самодиффузии D_s молекул воды на кривой сосуществования жидкость пар и изотермах, где D_s рассматривается как функция давления.

Самодиффузия молекул воды на кривой сосуществования

В соответствии с (3) мы предполагаем, что коэффициент самодиффузии молекул воды есть сумма двух коллективных составляющих:

$$D_c = \frac{k_{\rm B}T}{10\pi\eta\sqrt{\nu\tau_M}},\tag{21}$$

где τ_M — время максвелловской релаксации (MRT) для высокочастотных вязких напряжений, а коллективная составляющая другого типа:

$$D_r = \frac{k_{\rm B}T}{6\pi\eta r^{(\nu)}},\tag{22}$$

описывается формулой Эйнштейна с фиксированным эффективным радиусом, определенным по значениям кинематической сдвиговой вязкости воды.

Здесь необходимо сделать несколько важных замечаний. Оба эти вклада в коэффициент самодиффузии жидкой воды носят коллективный характер, т.е. они связаны с одновременным перемещением некоторых молекулярных групп.

Формула (21) отражает дрейф молекулы вместе с окружающей ее жидкой частицей в поле скоростей, порождаемых гидродинамическими флуктуациями. Размер этой жидкой частицы оценивается как гидродинамический радиус корреляции: $r_c = 2\sqrt{vt}$, соответствующий вихревым модам поля скоростей. Максимальный вклад в коэффициент самодиффузии вносят мельчайшие частицы жидкости, имеющие размер $r_L = 2\sqrt{v\tau_M}$. Такие частицы принято называть Лагранжевыми части-

частицы принято называть Лагранжевыми частицами. Их вклад в коэффициент самодиффузии подробно обсуждается в [26–28].

В то же время, осциллирующие продольные гидродинамические моды к систематическому переносу частиц не приводят.

Оценки MRT

MRT можно приблизительно оценить с помощью модификации формулы Максвелла:

$$\tau_M = \eta/G.$$

Поскольку $G/\rho = c_t^2$, где G – высокочастотный модуль сдвига, а c_t – скорость поперечного звука в жидкой воде, мы можем записать:

$$\tau_M = \nu/c_t^2 > \nu/c_l^2, \qquad (23)$$

где c_l — скорость продольного звука. Здесь нами используется неравенство: $c_l > c_t$ [23]. Фактически, неравенство (23) дает нам положение нижней границы для значений MRT.

В дальнейшем мы будем предполагать, что

$$\tau_M^{(a)} \approx (3/2) \nu / c_l^2,$$
 (24)

где предполагается, что объемный модуль упругости превышает модуль сдвига примерно в 3/2 раза (см. [22]).

Имеет место также следующее дополнительное неравенство:

$$\zeta >> (>)l, \quad \zeta = 2\sqrt{\nu \tau_M^{(a)}}/3r^{(w)},$$
 (25)

отражающее тот факт, что радиус Лагранжевой частицы должен превышать радиус водного комплекса, образованного дрейфующей молекулой и ее ближайшим мономолекулярным окружением.

Другие оценки MRT ($\tau_M^{(MS)}$) для воды были получены с помощью методов молекулярной динамики в [26, 45].

Значения τ_M , рассчитанные с помощью (24) и полученные в [45], приведены в табл. 5. Область применимости $\tau_M^{(a)}$ и $\tau_M^{(MS)}$, определяемая (23) и (25), ограничена температурой t < 1.3.

Как видим, коллективный дрейф в жидкой воде оказывается возможным только при температурах: t < 1.3.

В соответствии со сказанным выше, сквозное поступательное смещение молекул воды вблизи тройной точки невозможно. Из-за отсутствия пустот подходящего объема активационное движение также невозможно. Таким образом, основные вклады в самодиффузию воды возникают благодаря систематическому перемешиванию частиц на молекулярных масштабах. Как ни удивительно, но именно таким механизмом обусловлена самодиффузия и в твердых телах, как было показано в [29].

Обоснование формулы (22)

Из размерных соображений следует, что этот вклад имеет структуру:

$$D_r \sim \frac{k_{\rm B}T}{\eta r_p^{(\nu)}},$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

Таблица 5. Зависимости MRT от температуры, удовлетворяющие неравенствам (23) и (25)

$t = T/T_{tr}$	$\begin{matrix} \tau_M^{(a)} \times 10^{13}, \\ c \end{matrix}$	$ \begin{aligned} \tau_M^{(MD)} \times 10^{13}, \\ c \end{aligned} $	$D_c/D_{\rm exp}$	ζ
1.00	11.58	9.8	0.04	7.87
1.09	5.97	8.66	0.09	4.01
1.21	3.37		0.24	2.15
1.30	2.44	6.12	0.38	1.65
1.40	1.79	4.89	0.51	1.21

где комбинация $\frac{k_{\rm B}T}{\eta}$ отражает свойства жидко-

сти, а $r_p^{(v)}$ — свойства молекул, прежде всего неизменность их размеров. Это требование должно проявляться согласованным образом как при описании самодиффузии, так и при описании сдвиговой вязкости. Значения D_r в двухкомпонентной смеси должны удовлетворять соотношению подобия:

$$D_r(1)/D_r(2) \sim r_p^{(v)}(2)/r_p^{(v)}(1).$$

Так как для достаточно крупных частиц можно использовать формулу Эйнштейна:

$$D_r = \frac{k_{\rm B}T}{6\pi\eta r_{\rm B}},$$

то это сразу же приводит к выражению (22).



Рис. 12. Температурные зависимости экспериментальных значений коэффициента самодиффузии D_s (светлые кружки), составляющей D_r , описывающей перемешивание на молекулярных масштабах (крестики), и суммы $D_r + D_c$ (штриховая линия) в области применимости 1 < t < 1.2 вклада D_c . Нами используются $\tau_M^{(a)}(t)$ и $r^{(w)} = 1.21$ Å.



Рис. 13. Зависимость коэффициента самодиффузии D_s молекул воды от температуры при t > 1.25: светлые кружки — экспериментальные данные, сплошная линия — значения D_r , рассчитанные при $r_{\rm H_2O}^{(v)} = 1.21$ Å.

Сравнение с экспериментальными данными

Сравнение теоретических и экспериментальных результатов в области применимости MRT: $t_{tr} < t < t_{\zeta}$, $t_{\zeta} \approx 1.2$, представлено на рис. 12. Волновая линия изображает верхнюю границу применимости $\tau_M^{(a)}$.

Как видно из табл. 5, соотношение D_c/D_{exp} меняется в пределах: $0.04 < D_c(t)/D_{exp}(t) < 0.24$. При этом оценки, полученные с помощью $\tau_M^{(a)}$ и $\tau_M^{(MD)}$, отличаются друг от друга не более чем в 1.4/1.5 раза. При t > 1.25 коллективный перенос молекул воды, описываемый вкладом (21), становится невозможным, так как понятие Лагранжевой частицы теряет смысл и

$$D_s \rightarrow D_r$$
.

Степень согласия между рассчитанными по формуле (22) значениями коэффициента самодиффузии и их экспериментальными данными при t > 1.3 представлена на рис. 13.

Коэффициент самодиффузии молекул воды на изотермах

Общие формулы, определяющие поведение коэффициента самодиффузии молекул воды, остаются прежними. Здесь основное внимание уделяется немонотонной зависимости сдвиговой вязкости от давления для всех изотерм в температурном интервале: 273 К $< T_i < 323$ К [30]. В нем динамическая сдвиговая вязкость, как функция давления, уменьшается пока p < 2000 атм, достигает своего минимума и только после этого начи-



Рис. 14. Самодиффузия молекул воды как функция давления при разных температурах. Заполненные и незаполненные кружочки и треугольники описывают экспериментальные значения, пунктирные линии – значения D_r , сплошные линии – значения $D_r + D_c$. Вертикальные отрезки отмечают 5% экспериментальную ошибку.

нает увеличиваться аналогично вязкости простых жидкостей.

Поскольку основной вклад в коэффициент самодиффузии определяется вкладом D_r , описываемым формулой (22), предположим, что именно он определяет зависимость $D_r = D_r(p,T_i)$ от давления (см. рис. 14).

Как видим, степень отклонения рассчитанных по формулам (3), (21) и (22) значений коэффициентов самодиффузии от экспериментальных значений не превышает экспериментальных ошибок (5%).

Радиус Лагранжевой частицы при p = 0.1 МПа и T = 333 К равен 7.7 Å и практически не меняется с ростом давления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разносторонний анализ теплового движения молекул в воде приводит к выводу, что ее коэффициенты — кинематическая сдвиговая вязкость и самодиффузии имеют аргоноподобный характер. Последнее характерно также для большинства низкомолекулярных жидкостей. Это означает, что сдвиговая вязкость в воде возникает благодаря эффектам трения, возникающим между молекулярными слоями, смещающимися друг относительно друга. Подобие между аргоном и водой возникает вследствие вращательного движения молекул последней. В результате молекулы волы проявляются эффективно как квазисферические частицы. В обобщенных термодинамических переменных сдвиговая вязкость воды отличается от таковой для аргона на их кривых сосушествования жидкость-пар только слабой температурной зависимостью ее исключенного объема. Этот эффект проявляется только вблизи тройной точки, где наблюдается и аномальное поведение плотности. Необходимо подчеркнуть, что особенности поведения кинематической сдвиговой вязкости воды согласованно проявляются также в поведении удельного объема, рассматриваемого как функция давления и температуры, изменяющихся в пределах: 1 < t < 1.2, $p_{tr} .$

Очень важно, что сдвиговая вязкость и самодиффузия в воде не имеют активационного характера как и прямого отношения к ее кластерной структуре. Размеры молекул воды, проявляющиеся в этих важнейших кинетических процессах, одинаковы, и этот размер сводится к радиусу твердого кора молекулы воды. Он заметно отличается от значений, определяемых по усредненному межчастичному потенциалу И **у**равнениям состояния.

В то же время, калорические и поляризационные свойства воды, прежде всего энтропия, теплоемкость и поляризуемость молекул, определяются, главным образом, тепловыми возбуждениями кластеров [46, 47]. Кластерная структура проявляется также в поведении структурного фактора [36, 47].

Расстояние между ближайшими оксигенами в кластерах превышает то, которое возникает между оксигенами вращающихся молекул в структурно-разупорядоченной жидкой воде. Вместе с тем. разрушение кластерной структуры связано также с уменьшением эффективного размера молекул воды (см. рис. 7).

Мы хотели бы выразить свое искреннее удовлетворение предоставлением возможности посвятить нашу статью доброй памяти крупного советского и российского ученого Г.А. Мартынова.

Сердечно благодарим М.Н. Родникову и Г.Г. Маленкова за очень заинтересованное обсуждение на семинарах и в многочисленных двусторонних письмах всех поднимаемых в статье вопросов. Хочется поблагодарить также Ю.К. Товбина за усилия по организации специального выпуска Журнала физической химии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.

2. Franks F. Water: A Comprehensive Treatise. Plenum, New York, USA, 1982.

- 3. Magazu S., Maisano G., Migliardo P. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P 1170. https://doi.org/10.1063/1.476662
- 4. *Magazù S., Villari V., Migliardo P. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 9. P. 1851. https://doi.org/10.1021/jp002155z
- 5. Magazù S., Migliardo F., Telling M.T.F. // Ibid. 2007. V. 36. P. 163. https://doi.org/10.1007/s00249-006-0108-0
- 6. Magazù S., Migliardo F., Telling M.T.F. // Food Chemistry. 2008. V. 106 (4). P. 1460. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.05.097
- 7. Magazù S., Migliardo F., Telling M.T.F. // European biophysics journal. 2007. V. 36 (2). P. 163. https://doi.org/10.1007/s00249-006-0108-0
- 8. Malenkov G.G. // Phys. A Stat. Mech. Its Appl. 2002. V. 314. P. 477.
- 9. Волошин В.П., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 1. С. 84.
- 10. Voloshin V.P., Naberukhin Y.I., Malenkov G.G. // Electron. J. "Structure Dyn. Mol. Syst." 2011. V. 10. P. 12. http://old.kpfu.ru/sdms/sod 10a 2011. htm.
- 11. Маломуж Н.П., Махлайчук В.Н., Махлайчук П.В. и др. // Журн. структур. химии. 2013. Т. 54. Supplement1. S24-S39.
- 12. Okada K., Yao M., Hiejima Y. et al. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 3026.
- 13. Pruppacher H.R. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 101. https://doi.org/10.1063/1.1676831
- 14. Simpson K., Karr M. // Phys. Rev. 1958, V. 111, P. 1201. https://doi.org/10.1103/PhysRev.111.1201
- 15. Булавин Л.А., Маломуж Н.П., Панкратов К.М. // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. № 1. С. 52.
- 16. Bulavin L.A., Fisenko A.I., Malomuz N.P. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 453. P. 183. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.01.028
- 17. *Жиганюк І.В., Маломуж М.П.* // Український фізичний журнал. 2019. V. 60. № 9. С. 960. https://doi.org/10.15407/ujpe60.09.0960
- 18. *Тімофєєв М.В.* // Український фізичний журн. 2019. V. 61. № 10. С. 893. https://doi.org/10.15407/ujpe61.10.0893
- 19. Malomuzh N.P., Zhyganiuk I.V., Timofeev M.V. // J. Mol. Liq. 2017. V. 242. P. 175. https://doi.org/. 127. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06
- 20. Makhlaichuk P.V., Makhlaichuk V.N., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liq. 2017. V. 225. P. 577. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.101
- 21. Malomuzh N.P., Makhlaichuk V. N. // J. Mol. Lig. 2019. V. 295. P. 111729. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111729
- 22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Физ. мат. лит., 1964. 447 с.
- 23. Маломуж Н.П., Олейник А.В. // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. № 6. С. 1093. https://doi.org/10.1007/s10947-008-0178-1

https://doi.org/10.1134/S0022476613080039

https://doi.org/10.1063/1.477897

977

- 24. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 381 с.
- 25. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: Физ. мат. лит., 1961. 280 с.
- Маломуж Н.П., Шакун К.С. // Успехи физ. наук. 2021. Т. 191. С. 163. https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.05.038759
- Локотош Т.В., Маломуж М.П., Панкратов К.М. и др. // Український фізичний журнал. 2019. Т. 60. № 8. С. 697. https://doi.org/10.15407/ujpe60.08.0697
- Bulavin L.A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liq. 2008. V. 137. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2007.05.003
- Belonoshko A., Lukinov T., Fu J. et al. // Nature Geosci 2017. V. 10. P. 312. https://doi.org/10.1038/ngeo2892
- NIST Chemistry WebBook. SRD 69. Thermophysical Properties of Fluid Systems https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/.
- Chechko V.E., Gotsulskiy V.Ya., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liq. 2020. V. 318. P. 114096 https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114096
- 32. IAPWS, Revised Release on the IAPS Formulation 1985 for the Viscosity of Ordinary Water Substance, International Association for the Properties of Water and Steam, Erlangen, Germany, 1997, 15, retrieved from http://www.iapws.org/relguide/visc.pdf.
- Никольский Б.П. Справочник химика (в 7 томах) Л.: Химия, 1971 г.
- Dymond J.H., Malhotra R. // International Journal of Thermophysics 1988. V. 9. № 6. P. 941. https://doi.org/10.1007/BF01133262
- Sotani T., Arabas J., Kubota H. et al. // High Temperatures – High Pressures. 2000. V. 32. P. 433. https://doi.org/10.1068/htwu318

- 36. Soper A.K., Benmore C.J. // Physical Review Letters. 2008. V. 101. P. 065502. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.065502
- Zheng L., Chen M., Sun Z. et al. // The J. of Chemical Physics. 2018. V. 148. P. 164505. https://doi.org/10.1063/1.5023611
- Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. Intermolecular Forces, edited by B. Pullman. Reidel, Dordrecht, 1981. 331 p.
- 39. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269. https://doi.org/10.1021/j100308a038
- 40. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926. https://doi.org/10.1063/1.445869
- Vrabec J., Stoll J., Hasse H. // J. Phys. Chem. B. 2001.
 V. 105. № 48. P. 12126. https://doi.org/10.1021/jp0125420
- 42. Wilhelm E., Battino. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 4012. http://dx.doi.org/. 1676694. https://doi.org/10.1063/1
- 43. *Beneduci A*. // J. Mol. Liq. 2007. V. 138. P. 55. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2007.07.003
- 44. Yada H., Nagai M., Tanaka K. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 473. P. 279. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.03.075
- 45. *Malomuzh N.P., Shakun K.S.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 293. P. 111413.
- https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111413
 46. Makhlaichuk V.N., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liq. 2018. V. 253. P. 83.

https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.018

- 47. *Маломуж Н.П.* // РЭНСИТ. 2020. Т. 12. № 1. С. 39. https://doi.org/10.17725/rensit.2020.12.039
- Eggert J.H., Weck G., Loubeyre P. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 11385. https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/487

УДК 538.91

АВТОКОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ И ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ ВОДЫ

© 2022 г. В. П. Волошин^{а,*}, Ю. И. Наберухин^а

^аИнститут химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия *e-mail: voloshin@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 13.01.2022 г. После доработки 18.01.2022 г. Принята к публикации 18.01.2022 г.

Методом молекулярной динамики рассчитаны автокорреляционные функции поступательной и вращательной скорости жестких молекул воды с разными потенциалами межатомного взаимодействия. Для всех функций построены спектральные распределения. Поступательные спектры каждой модели имеют максимумы на характерных частотах 46 и 260 см⁻¹, вращательные на 533 и 900 см⁻¹. Однако слабая корреляция поступательного и вращательного движений приводит к проявлению характерных поступательных частот также и на вращательных спектрах.

Ключевые слова: автокорреляционные функции поступательной и вращательной скорости, молекулярная динамика воды

DOI: 10.31857/S0044453722070354

Помимо общих закономерностей статистической теории жидкого состояния. подробно изложенных в книге Г.А. Мартынова [1], имеется много характеристик коллективного движения молекул, предложенных в теории жидкости [2-4], которые сейчас можно рассчитывать методом молекулярной динамики для различных модельных систем. Это дает возможность выяснять тонкие особенности структуры и динамики, характерные для разных типов жидкостей. "Простейшей, но наиболее важной" [4] из таких характеристик можно считать автокорреляционную функцию скорости выбранной частицы, v(t), которая задается формулой ACFV(t) = $\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle$. Угловые скобки означают здесь усреднение по всем частицам. Эту функцию, АКФС (ACFV), невозможно измерить в реальном эксперименте, но она легко рассчитывается методом молекулярной динамики (МД). Со времени первого расчета АКФС в модели жидкого аргона [5] опубликовано несчетное количество статей, в которых использовалась АКФС для описания свойств коллективного движения молекул в чистых жидкостях разного типа, а также молекул воды в гидратных оболочках биологических систем (укажем только на недавние статьи [6, 7], в которых можно найти множество ссылок на такие работы). Основоположники метода молекулярной динамики Олдер и Вэйнрайт уже в одной из первых работ [8] установили, что далекий хвост АКФС жидкости твердых сфер спадает не по экспоненте, как естественно было

предполагать, а по степенному закону ACFV(t) = $At^{-3/2}$. Только потом теоретики установили, что этот закон является общим для "простых" жидкостей. Позже была обнаружена группа жидкостей с асимптотой вида ACFV(t) = $-At^{-5/2}$ [7, 9]. К таким жидкостям принадлежит и вода [7], что обнаруживает еще одну ее аномалию, выделяющую воду из ряда простых жидкостей. Мы в работе [10] под-твердили это аномальное свойство воды. В данной статье мы не занимаемся обсуждением физической сущности явлений, обусловливающих эти свойства, а хотим только подчеркнуть, что исследование конкретного вида АКФС позволяет увидеть много интересных особенностей динамики жидкостей.

Целью же данной работы является тщательный расчет автокорреляционной функции скорости воды для трех популярных моделей потенциала взаимодействия. При этом мы исследовали не асимптоту, а ее главную часть при малых временах в пределах нескольких пикосекунд. Впервые АКФС воды была рассчитана в работе [11], но с большим интервалом между сравниваемыми скоростями. Отличительная особенность нашего расчета заключается в использовании скоростей на каждом МД-шаге. Это позволило описать АКФС максимально подробно, не упуская даже самые короткоживущие корреляции. Кроме того, мы проследили функцию до 20 пс, т.е. до времен, заметно превышающих все предполагаемые временные корреляции в жидкой воде. Кроме корреляторов поступательной скорости, мы также исследовали автокорреляторы *вращательной* скорости молекул. Все полученные автокорреляционные функции мы подвергли спектральному анализу с помощью дискретного преобразования Фурье. Все это оказывается полезным для интерпретации наблюдаемых деталей в полученном материале.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использованы молекулярно-линамические модели воды, приготовленные с помощью пакета молекулярно-динамического моделирования LAMMPS [12]. Каждая модель содержит 8000 молекул в кубическом боксе с периодическими граничными условиями. Рассматривались модели с потенциалами взаимодействия молекул ТІР4Р/2005 [13], ТІР3Р/Е [14] и SPC/Е [15], шаг моделирования 2 фс, давление 1 бар, температура 300 К. Предварительная релаксация длилась не менее 1 нс. длительность основного моделирования составляла от 0.2 до 2 нс, во время которого после каждого МД-шага сохранялись текущие координаты и скорости, то есть для каждой модели было записано от 100 тысяч до 1 миллиона мгновенных положений и скоростей атомов.

Автокорреляторы поступательных скоростей атомов кислорода молекул воды рассчитывались как зависимости средних скалярных произведений скоростей этих атомов от времени между сравниваемыми конфигурациями. Поскольку шаг по времени составлял всего лишь 2 фс, мы получили автокорреляционные функции максимальной детализации.

Вычисление угловых скоростей выполнялось при помощи алгебры кватернионов по методике, подробно изложенной нами в работе [16]. Вращение молекулы описывается кватернионом, который содержит в явном виде вектор оси вращения и угол поворота вокруг этой оси. Вначале для каждой молекулы в каждой мгновенной МД-конфигурации мы определяли кватернион ее текущей ориентации. Сравнивая ориентации молекулы в соседних конфигурациях, мы находили ось и угол вращения, совершенного этой молекулой на МД-шаге, разделяющем сравниваемые конфигурации. В результате мы получили векторы угловой скорости каждой молекулы воды на каждом МД-шаге основного моделирования. Автокоррелятор угловых скоростей молекул воды представлял собой среднее скалярное произведение векторов угловых скоростей молекул как функцию от времени между МД-шагами.

С помощью дискретного Фурье-преобразования полученных автокорреляционных функций мы рассчитали их спектры. Чтобы избежать искажений, связанных с обрывом преобразуемой функции, мы проводили расчет вплоть до 20 пс, где их значения уменьшаются более чем в 10000 раз. Сравнение спектров автокорреляторов поступательного движения кислородов в модели TIP4P/2005 длительностью 5, 20 и 50 пс показало, что первый из них очень слабо отличается от второго, тогда как последний практически совпадает с ним. Обращаем внимание, что все использованные нами модели воды жесткие, не описывающие внутримолекулярные колебания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны результаты наших МД-расчетов автокорреляционных функций поступательной скорости воды и их спектров для трех моделей TIP4P/2005, SPC/E и TIP3P/E при T == 300 K и P = 1 бар. Тщательное усреднение позволило получить очень гладкие распределения, шум на которых заметен только при сильном увеличении (см. врезку на рис. 1б). Автокоррелятор поступательной скорости в воде отличается от такой функции в жидком аргоне, где он, плавно уменьшаясь, пересекает ось абсцисс примерно при t = 0.25 пс и потом, пройдя через минимум в отрицательной области при $t \sim 0.4$ пс, приближается к нулю [5, 10]. В воде же такое поведение модулируется квазипериодическим функции процессом. Амплитуда осцилляций наибольшая в модели TIP4P/2005 и наименьшая в модели ТІРЗР/Е (рис. 1а). Эти осцилляции обусловлены, очевидно, затухающими колебательными движениями молекулы воды в сетке водородных связей.

В спектрах автокоррелятора (рис. 16) в модели TIP4P/2005 наблюдаются два резких максимума на частотах 46 см⁻¹ (1.38 nc^{-1}) и 260 см⁻¹ (7.8 nc^{-1}), но в других моделях второй максимум на ~260 см⁻¹ размыт, превращаясь в плечо, так же как в модели TIP4P при высоких температурах.

На рис. 2 показаны автокорреляционные функции *вращательной* скорости молекул воды для трех моделей. Осцилляции у этих автокорреляторов выражены более отчетливо, чем у автокорреляторов поступательных скоростей (на рис. 1а), и легко увидеть, что при t > 0.1 пс их период составляет 0.036 пс. Эти особенности автокоррелятора вращательной скорости еще лучше проявляются в спектрах (рис. 26). Здесь мы видим широкую полосу с двумя резкими максимумами на частотах 533 см⁻¹ (16 пс⁻¹) и 900 см⁻¹ (27 пс⁻¹). Все эти свойства обсуждаемого автокоррелятора сохраняются в трех моделях воды.

Важно отметить, что в спектре автокоррелятора *вращательной* скорости кроме широкой интенсивной вращательной полосы наблюдается очень слабое плечо на частоте около 40 см⁻¹, оно особенно хорошо видно на врезке на рис. 26. Это не что иное, как проявление первого максимума



Рис. 1. Автокорреляционные функции поступательной скорости воды в трех ее моделях TIP4P/2005, SPC/E и TIP3P/E (а) и их спектры (б).



Рис. 2. Автокорреляционная функция вращательной скорости молекул воды в трех моделях TIP4P/2005, SPC/E и TIP3P/E (а) и их спектры (б).

спектра автокоррелятора поступательной скорости (рис. 1б). Второй максимум этого спектра на частоте $\sim 260 \text{ см}^{-1}$ также проявляется в спектре автокоррелятора вращательной скорости в изменении наклона левого склона полосы. Это демонстрирует наличие слабой корреляции поступательного и вращательного движений. В работе [16] мы предположили, что вращательные движения нередко представляют собой "качание" молекулы на двух наиболее сильных водородных связях, обычно донорных. Наоборот, никаких следов влияния вращательного движения на спектр автокоррелятора поступательной скорости не наблюдается: на рис. 1а и рис. 3 спектральные кривые на частотах, больших 400 см⁻¹, совершенно гладкие.

Оба полученных нами спектра объединены на одном рис. 3. Он показывает, что в движениях мо-



Рис. 3. Спектры автокорреляционных функций поступательной (*1*) и вращательной скорости (*2*). Модель TIP4P/2005.

лекул воды имеется четыре характерные частоты: 46, 260, 533 и 900 см⁻¹.

Частоты, подобные найденным нами в автокорреляторах скоростей, уже давно известны в колебательной спектроскопии воды. Они исследованы в спектрах комбинационного рассеяния воды в многочисленных работах Дж. Волрафена (см., в частности [17, 18], и авторский обзор [19]). Волрафен дал и интерпретацию спектров, которая сейчас общепринята (см., например, [20, § 3.2.2]). Низкие частоты соответствуют межмолекулярным колебаниям молекул воды. Частота 170 см^{-1} (у нас 260 см $^{-1}$) характеризует изменения длин водородных связей, т.е. это заторможенное трансляционное колебание молекулы воды вдоль связи. Частота вблизи 60 см⁻¹ – это тоже заторможенное, но деформационное (изгибное) колебание участка сетки водородных связей. Частоты в области 400-900 см⁻¹ образуют в спектрах КР широкую полосу с неразрешенной структурой. которую относят к заторможенным вращательным движениям (либрациям) отдельных молекул воды. Таким образом, частоты полос в КР-спектрах включают все четыре найденные нами частоты. Конкретные значения частот, разумеется, несколько отличаются от частот в спектрах автокорреляторов скорости. Ведь наши автокорреляторы описывают движения "в чистом виде", тогда как спектры КР управляются изменениями поляризуемости молекул в процессе движения.

Полученные нами спектры дают более подробную информацию о межмолекулярных колебаниях в воде по сравнению со спектрами КР. Вопервых, они позволяют полностью разделить поступательные и вращательные движения. Во-вторых, в наших спектрах видно больше деталей. Четыре характерные частоты проявляются в виде отдельных пиков. Особенно интересно появление двух пиков на полосе врашательных движений. Либрации могут относиться не только к движению свободных молекул воды, как это обычно подразумевается, но и к молекулам, включенным в сетку водородных связей. Молекулы с разным количеством и силой водородных связей колеблются с разными частотами, образующими широкую полосу. По нашему мнению, левый пик с частотой 533 см⁻¹ формируется молекулами со слабыми водородными связями. Острый пик на частоте 900 см⁻¹ относится к выделенному сорту молекул, все Н-связи которых являются сильными, совершенными. В работе [21] мы назвали такие связи *правильными*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Мартынов Г.А.* Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2011. 328 с.
- 2. *Egelstaff P.A.* An Introduction to the Liquid State. London: Academic Press, 1967.
- 3. *Boon J.P., Yip S.* Molecular Hydrodynamics. New York: Dover Publ, 1991. P. 183.
- 4. *Hansen J.P., McDonald I.R.* Theory of Simple Liquids. London: Academic Press, 2008.
- 5. Rahman A. // Phys. Rev. A. 1964. V. 136. P. 406.
- Capponi S., White S.H., Tobias D.J., Heyden M. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 480.
- Straube A.V., Kowalik B.G., Netz R.R., Höfling F. // Commun. Physics. 2020. V. 3. P. 126.
- Alder B.J., Wainwright T.E. // Phys. Rev. A. 1970. V. 1. P. 18.
- Williams S.R., Bryant G., Snook I.K., van Megen W. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 087801.
- Наберухин Ю.И., Аникеенко А.В., Волошин В.П. // РЭНСИТ. 2021. Т. 13. № 2. С. 149. https://doi.org/10.17725/rensit.2021.13.149
- 11. Balucani U., Brodholtz J.P., Vallauri R. J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 6139.
- 12. *Plimpton S.J.* // Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1. URL: http://lammps.sandia.gov.
- Abascal J.L.F., Vega C. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 234505. https://doi.org/10.1063/1.2121687
- 14. Price D.J., Brooks C.L. // Ibid. 2004. V. 121. P. 10096.
- Berendsen H.J., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269. https://doi.org/10.1021/j100308a038
- 16. Волошин В.П., Наберухин Ю.И. // РЭНСИТ. 2020. Т. 12. № 1. С. 69. https://doi.org/10.17725/rensit.2020.12.069
- 17. Walrafen G.E., Fisher M.R., Hokmabadi M.S., Yang W.-H. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 6970.
- 18. Walrafen G.E. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 2837.
- 19. *Walrafen G.E.* // Water. A Comprehensive Treatise. V. 1. *Franks F.*, ed.; Plenum: New York. 1972.
- 20. Amann-Winkel K., Bellissent-Funel M.-C., Bove L.E., et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2570.
- 21. Волошин В.П., Наберухин Ю.И. // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 3. С. 515.

УДК 543.31

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И ПОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНЫХ ПИКОВ В НИЗКОЧАСТОТНЫХ СПЕКТРАХ ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2022 г. Л. Н. Галль^{*a*,*}, А. С. Бердников^{*a*}, И. Р. Галль^{*a*}, С. И. Максимов^{*a*}, Н. Р. Галль^{*b*}

^аИнститут аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия ^bФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия *e-mail: lngall@yandex.ru Поступила в редакцию 18.01.2022 г. После доработки 18.01.2022 г. Принята к публикации 20.01.2022 г.

Структурные изменения в водных растворах солей электролитов в диапазоне концентраций 10^{-2} – 10^{-6} М исследованы методом низкочастотной диэлькометрии высокого разрешения и регистрируются по изменению тангенса угла диэлектрических потерь tg δ , отражающего реактивные процессы в растворе. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Экспериментальные результаты в частотном диапазоне 50–1000 кГц представлены в виде зависимостей тангенса диэлектрических потерь от логарифма частоты ω возбуждения колебательного контура, в катушку индуктивности которого помещена стеклянная пробирка с исследуемым раствором соли электролита. Наблюдаемые зависимости носят выраженный спектральный характер, положения пиков в спектрах достоверно воспроизводятся и характеризуют катионный и анионный состав растворы. Концентрационные изменения наблюдаемых спектров позволяют отнести водные растворы солей электролитов к классическим растворам.

Ключевые слова: вода, структура растворов электролитов, низкочастотная диэлькометрия, реактивные потери, тангенс угла диэлектрических потерь

DOI: 10.31857/S0044453722070135

Важная роль, которую соли электролитов играют в живых системах и в технике, уже много десятков лет стимулирует изучение физико-химических свойств их водных растворов. При этом значительный интерес представляют разбавленные и высоко разбавленные растворы солей электролитов, о структуре которых имеется относительно немного информации. Наиболее информативным экспериментальным методом ло последнего времени оставался метод ИК-спектроскопии высокого разрешения [1], однако область исследований этим методом ограничена ближним окружением раствора вблизи возмущающих центров – ионов электролитов [2]. В последнее время появляется все больше теоретических исследований, в которых предполагается, что заряд иона в водном растворе формирует не только ближнюю сферу сольватированных молекул воды, но и участвует в самоорганизации всей системы раствора [3-5]. Для получения экспериментальной информации, отражающей возможные структурные изменения раствора в расширенной области гидратации, необходимы экспериментальные методы, чувствительные K низкоэнергетическим структурным возмушениям. Эффективным методом исследования растворов в существенно более низкочастотной области, чем ИК-методы, является диэлектрическая спектроскопия, и диэлектрические методы исследования свойств воды и водных растворов в последнее время интенсивно развиваются [5, 6]. Основной сложностью при их введении в экспериментальную практику является интерпретация полученных данных, и этому вопросу посвящено большое число экспериментальных и теоретических исследований [5, 7, 8].

Существенный сдвиг в низкочастотную область измерений позволяет реализовать L-диэлькометрия — метод, предложенный в 80-х годах, в котором раствор для измерений помещается не в емкость колебательного контура, а в его катушку индуктивности [8]. В этом случае электропроводность раствора влияет на результаты исследований значительно слабее, чем при использовании емкостной ячейки, что позволяет передвинуть частотную границу измерений водных и водосодер-



Рис. 1. Измерительная L-ячейка в колебательном контуре и принцип измерений: а – колебательный контур с измерительной соленоидальной ячейкой: 1 – пробирка с исследуемым раствором, 2 – катушка индуктивности, 3 – образцовый конденсатор переменной емкости, 4 – суммарное активное сопротивление элементов контура, 5 – генератор, задающий напряжение $\tilde{U} = U_0 \cos 2\pi f t$ в широком диапазоне частот f, 6 – детектирующий усилитель; 6 – резонансные кривые $U_C(f)$ колебательного контура Q-метра с L-ячейкой при величине настроечной емкости C = 58 пФ: 1 – без пробы, 2 – после внесения пробирки с бидистиллятом, 3 – после внесения пробирки с раствором NaCl в концентрации 1×10^{-4} M.

жащих растворов в килогерцовый диапазон частот [9].

Целью настоящей работы является получение методом L-диэлькометрии информации о структурных изменениях в водных растворах солей электролитов, проявляющихся при их достаточно высоких разбавлениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод L-диэлькометрии применительно к получению структурной информации о разбавленных и высокоразбавленных водных растворах [8, 9] – это метод, в котором диэлектрические объекты и жидкости с низкой электропроводностью помещаются в слабое высокочастотное электромагнитное поле, создаваемое соленоидом (Lячейкой). Схема устройства для реализации метода представлена на рис. 1а. Пробирка с раствором (1) помещается внутрь соленоида (2) с индуктивностью L, который является частью последовательного колебательного LC-контура, вторым элементом которого является образцовый конденсатор С переменной емкости (3), обеспечивающий для заданной частоты настройку контура в резонанс, определяемый по максимальному значению добротности контура Q.

В качестве устройства использован специализированный диэлькометр высокого разрешения с L-ячейкой, описанный в [10], с набором катушек индуктивности – измерительных ячеек, обеспечивающих диапазон измерений 50 КГц–1 МГц. Объекты и жидкости (1) с низкой электропроводностью помещаются в слабое высокочастотное электромагнитное поле, создаваемое соленоидом (L-ячейкой). Соленоид (2) с индуктивностью L входит в последовательный колебательный LCконтур высокоточного Q-метра Тесла BM-560 (Чехословакия), вторым элементом которого является образцовый конденсатор С переменной емкости (3), обеспечивающий для заданной частоты настройку контура в резонанс, определяемый по максимальному значению напряжения на емкости контура. Радиотехническая сторона измерительной цепи обсуждается в [11, 12].

Принцип измерений продемонстрирован на рис. 16, где представлены зависимости добротности контура Q от подстроечной емкости C при настройке контура в резонанс: ввод пробирки с жилкостью внутрь катушки индуктивности (Lячейки) колебательного контура О-метра нарушает условие резонанса на используемой частоте за счет дополнительных активных и реактивных составляющих, и для достижения резонанса контура с пробой необходимо изменить (уменьшить) подстроечную емкость С. Добротность контура Q при этом также уменьшается, что свидетельствует об изменении как активного, так и реактивного сопротивления L-ячейки, которые могут быть вычислены из полученных данных. Информацию удобно представлять в виде изменения тангенса угла диэлектрических потерь tg $\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$, где ε'' реактивная часть диэлектрической константы для раствора, помещенного в катушку индуктивности, а ε' – ее активная часть. Такое представление позволяет избежать проблем с абсолютной калибровкой измерений.

Величина tg δ , характеризующая реактивные потери в растворе, определяется из экспериментальных данных по общепринятой формуле [8]:

$$\operatorname{tg} \delta = (Q_1 C_1 - Q_2 C_2) / Q_1 Q_2 (C_1 - C_2), \quad (1)$$

где добротности $Q_{1,2}$ и подстроечные емкости $C_{1,2}$ являются величинами, непосредственно измеряемыми на Q-метре BM-560, а индексы 1 и 2 относятся: первый — к резонансу в колебательном контуре без пробы, а второй — к резонансу на той же частоте в контуре с пробой. При величинах $Q_{1,2} \ge 20$ и значениях собственной емкости катушек C_0 , много меньшей величин подстроечной емкости: $C_0 \ll C_{1,2}$ ошибка в определении tg δ не превышает 5%. Оба перечисленных условия соблюдались во всех проведенных нами измерениях.

Для приготовления растворов электролитов использовали бидистиллированную воду, ХЧ-соли металлов 1 группы – Li, Na, K и Cs, а также физиологический раствор NaCl с концентрацией 0.15 М. Измерения проводились в диапазоне концентраций растворенных веществ 10⁻²–10⁻⁷ М. Концентрации растворов изменялись последовательным разбавлением. Все приводимые далее зависимости воспроизводимо измерялись не менее 10–50 раз. Чистота бидистиллята и отсутствие



Рис. 2. Зависимость тангенса диэлектрических потерь от частоты для бидистиллированной воды в диапазоне частот 50–160 кГц.

структурирующих дефектов в пробирках контролировались на той же установке по форме кривой тангенса диэлектрических потерь от частоты для бидистиллята в частотном диапазоне проводимых измерений 50—260 кГц. Для данного устройства и в данном частотном диапазоне величина тангенса диэлектрических потерь (tg δ) для бидистиллированной воды (рис. 2) с увеличением частоты плавно уменьшается от 0.8 до нескольких сотых без каких-либо структурных нарушений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения частотных положений пиков в спектрах тангенса диэлектрических потерь от частоты для водных растворов хлоридов электролитов показало, что эти пики имеют строго определенное положение в спектрах, индивидуальное для каждого металла. Измерения, проводимые в диапазоне концентраций 10⁻²–10⁻⁷ М, показывают, что для растворов всех солей форма зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты существенно изменяется при изменении концентрации соли [10], что отражает изменение проводимости растворов (соответствующие рисунки в зависимости от концентрации для перечисленных здесь солей приводятся в [10]). При концентрации 10⁻² М проводимость раствора для растворов всех измеряемых солей еще слишком велика, и зависимость тангенса диэлектрических потерь от частоты не имеет никаких спектральных особенностей и потому не информативна. При уменьшении концентрации значение тангенса диэлектрических потерь увеличивается и уже при 10⁻³ М в этой зависимости проявляются спектральные особенности. Наиболее информа-



Рис. 3. Зависимости тангенса диэлектрических потерь от логарифма частоты (a, б) для водных растворов NaCl (*1*), HCl (*2*) и NaOH (*3*) в концентрациях $\sim 2 \times 10^{-4}$ M (кривые сдвинуты по оси tg δ для наглядности сравнения): сравнение растворов NaCl (*1*) и HCl (*2*) (вертикальными линиями отмечены совпадающие пики, связанные со структурами воды для ионов Cl⁻), сравнение растворов NaCl (*1*) и NaOH (*3*) (вертикальными линиями отмечены совпадающие пики, связанные со структурами воды для ионов Cl⁻).

тивным для наблюдений структурных изменений в растворе в данном случае является изменение тангенса диэлектрических потерь от частоты в диапазоне средних концентраций: 5×10^{-4} — 10^{-5} M, где эти зависимости демонстрируют спектральное поведение с четко выраженными пиками. При разбавлениях более высоких, чем 10^{-4} M, пики не изменяют своего положения по частоте, хотя их амплитуды уменьшаются и частотные зависимости как бы "сглаживаются". При концентрации 10^{-6} M пики становятся слабо заметными, и при 10^{-7} M исчезают полностью, а сама зависимость тангенса диэлектрических потерь от частоты для всех растворов приближается по форме и положению к зависимости для бидистиллята.

Но следует особо отметить, что хотя форма пиков (их амплитуды и ширины) сильно и по-разному для различных пиков и катионов изменяются при изменении концентрации соли в растворе, но положение их максимумов по частоте воспроизводится с большой точностью независимо от концентрации, благодаря чему индивидуальности спектров для различных электролитов неизменно сохраняются.

Для идентификации пиков ионов Na⁺ и Cl⁻ было проведено измерение зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для растворов NaCl, NaOH и HCl одинаковой концентрации (рис. 3). Сравнение зависимостей тангенса диэлектрических потерь от частоты для NaCl и NaOH показывает в этих спектрах группу совпадающих пиков, которые, по всей видимости, являются пиками катионов Na⁺, а сравнение аналогичных зависимостей NaCl и HCl показывает группу совпадающих пиков, которые, видимо, являются пиками анионов Cl⁻. В дальнейшем эти пики, идентифицированные как пики Cl⁻, обнаруживались во всех спектрах хлоридов электролитов и во всем диапазоне концентраций.

На рис. 4 представлены зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для солей LiCl, NaCl, KCl и CsCl при концентрациях 10⁻⁴ М. Пики. отнесенные к лействию аниона Cl⁻ на этих спектрах выделены вертикальными линиями. Частоты, на которых в этих зависимостях наблюдаются пики катионов Li, Na, K и Cs, представлены в табл. 1, куда также внесены частоты, на которых в спектрах определяется анион Cl⁻. Отметим, что частотные положения пиков воспроизводятся достаточно хорошо, как в разных экспериментах, так и для растворов разных солей. Несколько хуже воспроизводятся относительные высоты пиков и их форма, они могут отличаться на 15–20% от эксперимента к эксперименту даже при одинаковых степенях разбавления раствора. При этом нельзя быть полностью уверенными, что какието пики не накладываются друг на друга, особенно с учетом того факта, что пики натрия могут присутствовать в спектрах всех растворов - он является основной технологической примесью для элементов первой группы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интерпретация наблюдаемых результатов очень затруднена, хотя их достоверность не вызывает никаких сомнений: диэлькометрические измерения солей электролитов по L-методике по-



Рис. 4. Характерные кривые зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для водных растворов солей: LiCl (a), NaCl (b), KCl (b) и CsCl (Γ) при концентрациях 10⁻⁴ M.

вторялись, как тестовые, практически уже в течение пяти лет. Также не вызывает сомнений, что наблюдаемые особенности спектров тангенса диэлектрических потерь от частоты связаны с особенностями структурирования растворителя-воды заряженными ионами электролитов и галогенов, и собственно элементные свойства проявляются здесь косвенно.

В общепринятых на сегодня представлениях о строении разбавленных растворов электролитов [4, 5] в качестве ключевой рассматривается роль геометрического размера иона: именно он обеспечивает структуру ориентированных дипольных молекул воды, выстраивающихся вокруг иона в координационные сферы. Теория предсказывает различия в координационных числах молекул воды в первой сфере для ионов Li⁺, Na⁺, K⁺ и Cs⁺, и это представление о гидратации хорошо подтверждается измерениями методом ИК-спектрофотометрии высокого разрешения [2]. Что же касается диэлектрических характеристик, наблюдаемых в данных экспериментах, то они с большой вероятностью характеризуют проявление тех же индивидуальных особенностей ионов. Однако, относятся они к отклику в ближнем их окружении – первой координационной сфере, или же на большем удалении от иона, структурирующего водурастворитель – это определить затруднительно, но в последнем случае это может свидетельствовать о наличии дальнодействующих электростатических взаимодействий в сильно поляризуемой среде, какой являются молекулы воды с большим дипольным моментом.

Отметим, что вихревые электрические и магнитные поля, генерируемые в используемых катушках, пространственно неоднородны и облада-

Таблица 1. Положение пиков на шкале частот для разных элементов

Элемент	ω, κΓιι
Li ⁺	90, 115, 140, 200, 280, 350
Na ⁺	130, 180, 300, 340
K^+	100, 120, 180, 250, 350
Cs^+	110, 140, 190, 220, 280, 360
Cl ⁻	70, 170, 450, 550

ют очень сложной формой, особенно в присутствии диэлектрика. На сегодня отсутствует последовательная теория, описывающая процессы в L-ячейке. В связи с этим авторы затрудняются выдвинуть предположение о природе наблюдаемых пиков. Они могут быть информацией об удаленных искажениях структуры воды электростатическим полем иона, или же следствием, например, искажения длины водородных связей в первой координационной сфере из-за действия электромагнитного поля соленоида, или же каких-либо более сложных эффектов.

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие краткие выводы.

1. Зависимости тангенса диэлектрических потерь от частоты для водных растворов солей металлов первой группы в диапазоне частот 50— 1000 КГц носят спектральный характер; положение пиков на шкале частот зависит только от химической природы катиона или аниона, но не от состава соли.

2. Положение пиков достоверно воспроизводится в интервале концентраций $10^{-3}-10^{-6}$ М, что свидетельствует о независимости наблюдаемого структурированного характера растворов от концентрации.

3. Использование L-диэлькометрии, возможно, позволило впервые экспериментально наблюдать эффекты дальнодействия электростатических взаимодействий в жидкостях, ранее предсказанных только теоретически [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Жуковский А.П., Ровнов Н.В., Петров Л.Н., Сорвин С.В., Вукс Е.М. // ЖСХ, 1992. № 4. С. 100–104.
- 2. Жуковский А.П. Дисс. докт. физ.-мат наук. Л.: ЛПИ, 1995.
- Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. Коллективная монография. Отв. ред. А.М. Кутепов. М.: Наука, 2003.
- 4. Лященко А.К., Дуняшев В.С. // ЖСХ, 2003. Т. 44. № 5. С. 909-915.
- Лященко А.К., Новскова Т.А. Коллективная монография "Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз". Серия: Проблемы химии растворов. Отв. редактор – ак. А.Ю. Цивадзе. М.: Изд. ЛКИ, 2008.
- 6. Barthel J., Krienke H., Kunz W. // Topics in Physical Chemistry. 1998. V. 5. 401p.
- 7. Gaiduk V.I. Singapure: World Scientific, 1999, 517 p.
- 8. *Семихина Л.П.* Диэлектрические и магнитные свойства воды в водных растворах и биообъектах в слабых электромагнитных полях (Монография). Тюмень. ТГУ. 2006.
- Киселев В.Ф., Салецкий А.М., Семихина Л.П. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 1990. Т. 31. № 2. С. 53–58.
- 10. Галль Л.Н., Максимов С.И., Скуридина Т.С., Галль *Н.Р.* // Научное приборостроение, 2016. Т. 26. № 1. С. 19–24.
- 11. Потапов А.А. Молекулярная диэлькометрия. Н. Наука, 1994, 285 с.
- 12. Бланк Т.А., Экспериандова Л.П., Сидлецкий О.П., Касян Н.А., Острась К.С. // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2. № 2. С. 156–161.

——— ПАМЯТИ Г.А. МАРТЫНОВА ——

УДК 544.353.3:535.36

О КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА РАСТВОРАМИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2022 г. А. В. Орлова^{*a*,*}, Т. В. Лаптинская^{*b*}, Л. О. Кононов^{*a*}

^аИнститут органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия ^bМГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия *e-mail: zzzoka@gmail.com Поступила в редакцию 18.01.2022 г. После доработки 18.01.2022 г. Принята к публикации 20.01.2022 г.

На примере раствора метил(фенил-5-трифторацетамидо-4,7,8,9-тетра-*O*-ацетил-3,5-дидезокси-2тио-D-глицеро-β-D-галакто-нонулопиранозид)оната в ацетонитриле показана корректность измерения и обработки унимодальных корреляционных функций, полученных в экспериментах динамического рассеяния света растворами низкомолекулярных веществ.

Ключевые слова: динамическое рассеяние света, наноразмерные светорассеивающие частицы, структура растворов, растворы низкомолекулярных веществ, унимодальная корреляционная функция, неводные растворы

DOI: 10.31857/S0044453722070238

Недавно стали появляться работы [1–6], посвященные динамическому рассеянию света (ДРС) растворами низкомолекулярных веществ, с описанием и обсуждением наноразмерных светорассеивающих частиц. Эти наблюдения проводились как в водных растворах [1, 3, 5], так и в неводных [2, 4, 6]. В настоящей работе мы рассмотрим корректность измерения и обработки унимодальных корреляционных функций (КФ), полученных в экспериментах ДРС растворами низкомолекулярных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетонитрил (MeCN) перегоняли в атмосфере аргона над P_2O_5 , а затем над CaH_2 и хранили над молекулярными ситами 3 Å в атмосфере аргона. Метил(фенил-5-трифторацетамидо-4,7,8,9-тетра-О-ацетил-3,5-дидезокси-2-тио-D-глицеро-β-D-галакто-нонулопиранозид)онат (1) получен согласно опубликованным методикам [7]. Растворы для физико-химических исследований были приготовлены непосредственно перед измерением растворением навески в MeCN в мерной колбе (2 мл) и дальнейшим фильтрованием (4 раза) полученного раствора через мембранный фильтр (0.45 мкм, PTFE, диаметр 13 мм, Chromafil (Macherey-Nagel, ФРГ); для каждого образца использовали отдельный фильтр).

Измерения интенсивности рассеянного света выполняли с помощью гониометра-коррелятора

ALV 5000/6010 (Ланген, Германия) при угле рассеяния $\theta = 150^{\circ}$ с использованием стеклянных (Ругех) кювет диаметром 1 см и НеNe-лазера (633 нм) в качестве источника света. Мощность лазера составляла 23 мВт. Рассеивающую ячейку термостатировали при 20 ± 0.2°С. Чтобы получить корреляционные функции интенсивности $g^2(\tau)$, данные были усреднены по 20 независимым измерениям (общее время эксперимента составило 20 мин).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ниже приведены полученные в эксперименте КФ рассеяния растворами производного нейраминовой кислоты **1** в MeCN при различных концентрациях (рис. 1а).

Все представленные КФ являются унимодальными в соответствии с результатами подбора, полученными с помощью программного обеспечения CONTIN [8, 9]. Для случая, когда распределение частиц по размерам узкое, время затухания τ_0 можно определить простой линеаризацией функции, если ординату представить в логарифмическом масштабе (рис. 16). Как видно, даже для самой маленькой концентрации 0.035 М мы имеем два десятка экспериментальных точек (t < 3 мкс) для того, чтобы вычислить время τ_0 методом наименьших квадратов.

Таким образом, как показывает практика, возможность измерения наименьшего характерного времени не является ограничением метода.



Рис. 1. Данные динамического рассеяния света (ДРС), корреляционные функции для растворов **1** в безводном MeCN с концентрациями: черные квадраты — 0.035 моль/л, красные круги — 0.086 моль/л, зеленые треугольники — 0.2 моль/л, синие обратные треугольники — чистый ацетонитрил.

Ограничением является интенсивность рассеяния (статического) от частиц I по сравнению с интенсивностью рассеяния от растворителя I_{solv} .

В случае, если частицы движутся независимо (броуновское движение), время затухания КФ поля $G_1(\tau)$ следующим образом [10, 11] связана с коэффициентом диффузии *D*

$$G_{l}(\tau)_{a=\text{const}} = \exp(-\Gamma\tau) = \exp(-Dq^{2}\tau).$$
(1)

В стандартных установках измеряют КФ не поля, а интенсивности рассеянного света

$$G_{2}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{(\langle I(t) \rangle)^{2}}.$$
 (2)

Эта функция связана с функцией корреляции поля соотношением Зигерта

$$G_2(\tau) = 1 + \beta_0 G_1^2(\tau).$$
 (3)

В формуле (3) β_0 традиционно называют параметром когерентности. В современных установках по ДРС производитель доводит когерентность до единицы

$$g_2(\tau) = \frac{G_2(\tau) - G_2(\infty)}{G_2(\infty)} = \frac{G_2(\tau)}{G_2(\infty)} - 1.$$
 (4)

Функция $g^2(\tau)$ изменялась бы от нуля до единицы, если бы $G_2(\infty)$ было равно интенсивности рассеяния только от частиц. Однако рассеяние от растворителя и от частиц разделить нельзя, и КФ: нормируется на квадрат среднего от суммы интенсивностей:

$$g_{2}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\left(\langle I(t) \rangle + \langle I_{solv}(t) \rangle \right)^{2}} - 1 =$$

$$= \beta \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\left(\langle I(t) \rangle \right)^{2}} - 1,$$
(5)

где β — нормировочная константа, определяющая как бы контраст КФ. Например, если $\langle I(t) \rangle =$ = $\langle I_{solv}(t) \rangle$, то КФ будет равна 0.25 при $\tau \rightarrow 0$, т.е. β = = 0.25, а если $\langle I(t) \rangle \gg \langle I_{solv}(t) \rangle$, то $\beta = 1$ (β , как и β_0 , часто тоже называют параметром когерентности).

Возможность измерения радиусов самых малых частиц ограничивается тем, что интенсивность рассеяния от них обычно слишком мала по сравнению с интенсивностью рассеяния от растворителя. Обратившись к рис. 1, мы можем видеть, что контраст КФ при понижении концентрации от 0.2 до 0.035 М уменьшается от 0.55 до 0.20. При меньших концентрациях измерения становятся некорректными, так как получается большая ошибка из-за шумов.

Таким образом, на примере нами показана возможность применения ДРС для растворов низкомолекулярных веществ с унимодальной корреляционной функцией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sedlák M.// J. Phys. Chem. B 2006. V. 110. P. 13976.
- Kononov L.O., Malysheva N.N., Orlova A.V. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2012. P. 1926.
- 3. Orlova A.V., Andrade R.R., da Silva C.O. et al. // ChemPhysChem 2014. V. 15. P. 195.
- 4. Orlova A.V., Laptinskaya T.V., Malysheva N.N., Kononov L.O. // J. Solution Chem. 2020. V. 49. P. 629.
- Troncoso J., Zemánková K., Jover A. // J. Mol. Liq. 2017. V. 241. P. 525.
- 6. Орлова А.В., Ахиадорме Д.А., Лаптинская Т.В., Кононов Л.О. // Изв. АН. Сер. Хим. 2021. № 11. С. 2214.
- Tanaka H., Adachi M., Takahashi T. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 849.
- Provencher S.W. // Comput. Phys. Commun. 1982. V. 27. P. 213.
- 9. Provencher S.W. // Ibid. 1982. V. 27. P. 229.
- 10. Pecora R. // J. Nanopart. Res. 2000. V. 2. P. 123.
- 11. *Schärtl W.* // Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions, 1 ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ AI(NO₃)₃ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В НИТРАТЕ ЭТИЛАММОНИЯ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2022 г. М. Убович^{а,*}, А. В. Егоров^а, В. И. Чижик^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия *e-mail: ubovich.milosh@yandex.ru

> Поступила в редакцию 14.01.2022 г. После доработки 14.01.2022 г. Принята к публикации 18.01.2022 г.

С помощью молекулярно-динамического моделирования предпринята попытка выявить механизмы изменения молекулярной подвижности при добавлении нитрата алюминия в нитрат этиламмония. Основной целью было не только количественно оценить кинетические характеристики компонентов исследуемой смеси при их разном соотношении, но и выявить связь между возникающей при увеличении концентрации соли перестройкой локальной структуры и процессами вращательной переориентации ионов. Рассчитаны модельные системы, функции радиального распределения, величины коэффициентов самодиффузии и времен переориентации внутримолекулярных векторов нитрат-аниона. Показано, что с увеличением концентрации нитрата алюминия в системе замедляются процессы переориентации нитрат-аниона и трансляционные движения компонент системы. С помощью функций радиального распределения продемонстрировано, что ион алюминия не проникает в ближайшее окружение катиона этиламмония. Однако появление трехзарядных ионов алюминия оказывают заметное воздействие на упорядочение нитрат-анионов, в том числе входящих в окружение катиона этиламмония. Это и приводит к замедлению вращательной переориентации нитрат-аниона.

Ключевые слова: ионные жидкости, молекулярная динамика, компьютерное моделирование, молекулярная подвижность, самодиффузия, функция радиального распределения **DOI:** 10.31857/S0044453722070342

За последние десятилетия значительно вырос интерес к изучению ионных жидкостей (ИЖ), характерная особенность которых заключается в том, что они состоят из ионов, но при этом, в отличие от "классических" солей, находятся в жидком состоянии при относительно низкой температуре (примерно до 100°С) [1-5]. ИЖ привлекают внимание исследователей своими замечательными свойствами, такими как высокая термальная стабильность, высокая температура кипения, низкое давление паров и др. Благодаря этим свойствам, ионные жидкости могут применяться в различных электрохимических приложениях (например, в ионно-литиевых батареях, суперконденсаторах, топливных ячейках и т.д.) [6–16]. Одной из актуальных проблем современной физической химии является получение ИЖ С требуемыми для конкретной задачи свойствами. Однако, многообразие возможных модификаций ИЖ (подбор аниона, добавление к катиону различных функциональных групп, добавление примесей и др.) и, соответственно, необходимость приготовления большого числа образцов и проведения множества экспериментов серьезно усложняет решение этой задачи. Несмотря на то, что в этой области проведено множество исследований, существуют заметные пробелы в понимании природы ионных жидкостей. В данном случае одним из наиболее перспективных подходов является компьютерное моделирование, позволяющее описывать ИЖ на микроуровне. Понимание механизмов формирования локальной структуры и выявление ее связи с особенностями молекулярной подвижности способствовало бы оптимизации процесса поиска новых вариантов ИЖ.

К одному из наиболее интересных классов объектов относятся системы на основе ионов аммония. Аммониевые ИЖ привлекают внимание исследователей необычным сочетанием свойств (в частности, обладают относительно невысокой стоимостью и низкой токсичностью). Характерным представителем данной группы является нитрат этиламмония (ЭАН). В работе в качестве основного объекта исследования были выбраны

$C_{\mathrm{Al}(\mathrm{NO}_3)_3},\%$		Число ионов в модельной ячейке				
	<i>m</i> , моль/кг	$\Im A^+$	NO ₃	Al ³⁺		
0	0	300	300	0		
5	0.489	500	578	26		
10	1.028	500	668	56		

Таблица 1. Состав модельных систем

Обозначения: $C_{Al(NO_3)_3}$ – мольная доля нитрата алюминия, *m* – моляльность.

смеси ЭАН ($[C_2H_5NH_3^+][NO_3^-]$) и нитрата алюминия (Al(NO₃)₃). Добавление неорганических солей металлов является одним из перспективных способов получения ИЖ с нужными свойствами. Добавление соли алюминия перспективно с нескольких точек зрения. В настоящее время в качестве потенциальной замены солей на основе лития (Li⁺) рассматриваются соли с более высокой валентностью, такие как соли, содержащие магний (Mg²⁺) или алюминий (Al³⁺), поскольку их использование может привести к более эффективным системам хранения энергии. Для алюминия характерна гораздо более высокая теоретическая плотность энергии, чем для лития (1060 Вт ч/кг и 406 Вт ч/кг, соответственно) [17]. Кроме того, алюминий более распространен в природе по сравнению с литием, а это означает, что стоимость продукта будет более низкой [17]. Ранее смеси ЭАН и нитрата алюминия в диапазоне концентраций от 0 до 25 мол. % соли уже были исследованы в работе [17]. Авторы подробно рассмотрели влияние добавки Al(NO₃)₃ на особенности локальной микроструктуры смеси, однако никаких оценок величин, характеризующих молекулярную подвижность, сделано не было.

В данной работе с помощью метода молекулярной динамики (МД) предпринята попытка выявить механизмы изменения молекулярной подвижности при добавлении нитрата алюминия в ЭАН. При этом основной целью ставилось не только количественно оценить кинетические характеристики компонентов смеси при их разном соотношении, но и выявить связь между возникающей при добавлении соли перестройкой локальной структуры и процессами вращательной переориентации ионов.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе с помощью метода МД промоделированы три системы: чистая ИЖ ЭАН без добавок и две смеси с содержанием 5 и 10 мол. % нитрата алюминия. Данные о составе модельных систем приведены в табл. 1. Моделирование проводилось в кубической ячейке с периодическими граничными условиями в *NPT*-ансамбле при 298 К и атмосферном давлении с помощью программного пакета MDynaMix v5.0 [18]. Температура поддерживалась постоянной с помощью термостата Нозе-Хувера [19, 20], давление – с помощью баростата Хувера [21].

Для описания межмолекулярного взаимодействия между катионами этиламмония (ЭА⁺) был выбран потенциал, предложенный в работах [22, 23]. Ранее (см. [17, 22, 24–26]) было показано, что он достаточно хорошо воспроизводит плотность и основные структурные характеристики этой ионной жидкости. Нитрат-анион рассматривался как четырехцентровая плоская структура, в центре которой находится атом азота, а на расстоянии 1.22 Å от него расположены атомы кислорода, а причем все углы O–N–O равны 120° [27]. Взаимодействие между атомами модельного нитрат-аниона и другими частицами представляет собой сумму кулоновского и леннард-джонсовского (12–6) потенциалов:

$$U_{ij} = \sum_{l} \sum_{k} \frac{q_{k}q_{l}}{r_{kl}} + 4\mathscr{E}\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right].$$

В литературе предложено несколько вариантов соответствующих параметров [22, 28, 29], но на основании опубликованных данных не представляется возможным обоснованно выбрать какой-то один из них. Поэтому для оценки влияния величин параметров модельных потенциалов для нитрат-аниона на расчетные характеристики ИЖ и смесей в работе рассмотрено три различных варианта параметров [22, 28, 29], значения которых приведены в табл. 2. Для описания иона алюминия в литературе предложено около десятка потенциалов (см., например, [30-36]), но только в двух случаях авторы рассматривали сумму кулоновского и леннард-джонсовского (12-6) потенциалов [30, 31]. Предварительное тестовое моделирование показало, что вариант, предложенный в работе [31], предсказывает завышенный размер первой сольватной оболочки катиона алюминия и в дальнейшем в расчетах использовался только потенциал [30], параметры которого приведены в табл. 2.

Уравнения движения решались методом Верле с шагом 2 фс. Структура модельного нитрат-аниона сохранялась при помощи алгоритма SHAKE [37]. Потенциал электростатического взаимодействия рассчитывался методом Эвальда. Время уравновешивания системы каждой модельной системы составляло 2 нс, время последующего моделирования составило 1 нс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плотность модельных систем

В качестве первого критерия корректности данных моделирования были рассчитаны плотности как чистой ИЖ, так и смесей с нитратом алюминия. Соответствующие результаты приведены в табл. 3 вместе с экспериментальными данными, опубликованными в литературе [17, 24]. Очевидно, что значения потенциальных параметров нитрат-аниона оказывают заметное (до 11%) влияние на плотность моделируемой системы. На основании сопоставления расчетных данных с экспериментальными, можно сделать вывод, что все рассмотренные варианты могут быть использованы для анализа молекулярной подвижности рассматриваемых систем.

Молекулярная подвижность в смеси нитрата этиламмония и нитрата алюминия

Коэффициенты самодиффузии. Скорость трансляционного движения частиц вещества характеризуется коэффициентом самодиффузии (*D*). В данной работе он рассчитывался как отношение среднеквадратичного смещения молекул за определенный промежуток времени к длительности этого промежутка:

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \vec{r} \left(t \right) - \vec{r} \left(0 \right) \right|^2 \right\rangle,$$

где $\vec{r}(t)$ — это радиус-вектор, характеризующий положение частицы в момент времени t, $\vec{r}(0)$ радиус-вектор в начальный момент времени. Рассчитанные величины коэффициентов самодиффузии приведены в табл. 4.

Время моделирования недостаточно велико, для того чтобы рассчитывать характеристики модельной системы с высокой точностью, но позволяет оценить основные эффекты, возникающие при добавлении нитрата алюминия в ИЖ. Отметим, что хотя значения потенциальных параметров нитрат-аниона достаточно заметно влияют на величину *D*, но все три значения примерно одного порядка. Как уже упоминалось выше, основной целью численного эксперимента являлось выявление связи между возникающей при добавлении соли перестройкой локальной структуры ИЖ и процессами вращательной переориентации

Таблица 2.	Параметры	модельных	потенциалов	для
нитрат-ани	иона и катио	на алюминия	I	

Ион	Ион Центр		σ, Å	€, кДж∕моль
NO ₃ ⁻ , вари-	Ν	+0.860	3.9000	0.8370
ант I [28]	0	-0.620	3.1540	0.6490
NO ₃ ⁻ , вари-	Ν	+0.905	3.2500	0.7118
ант II [22]	0	-0.635	2.9600	0.8792
NO ₃ ⁻ , вари-	Ν	+1.310	3.1000	0.3077
ант III [29]	0	-0.770	3.0000	0.3077
$Al^{3+}[30]$	Al	+3.000	1.4472	0.9063

Таблица 3. Плотность рассмотренных систем (г/см³)

$C_{\mathrm{Al(NO_3)_3}},$ %	Mo	Экспери-		
	Потен- циал I	Потен- циал II	Потен- циал III	мент
0	1.198	1.294	1.214	1.206 [24]
5	1.230	1.338	1.206	1.26 [17]
10	1.267	1.383	1.280	1.31 [17]

Обозначения: $C_{Al(NO_3)_3}$ – мольная доля нитрата алюминия.

Таблица 4. Расчетные коэффициенты самодиффузии в рассмотренных системах

Потенциал	$C_{Al(NO_2)_2},$		10 ¹¹ <i>D</i> , м ² /с	;
NO_3^-	%	Al ³⁺	NO_3^-	$\Im A^+$
Ι	0	_	0.54	0.41
	5	0.16	0.46	0.38
	10	0.15	0.40	0.37
II	0	—	0.62	0.46
	5	0.13	0.52	0.42
	10	0.15	0.50	0.32
III	0	—	0.31	0.28
	5	0.09	0.34	0.33
	10	0.09	0.29	0.26

ионов. По данным моделирования, с увеличением мольной доли $Al(NO_3)_3$, трансляционное движение в системе замедляется, но эффект выражен достаточно слабо.

Вращательная переориентация нитрат-аниона. Другой важной характеристикой молекулярной подвижности являются функции автокорреляции вращательных переориентаций различных внутримолекулярных векторов, анализ которых позволяет получить информацию о вращательном



Рис. 1. Внутримолекулярные вектора в нитрат-анионе, для которых рассчитывались функции автокорреляции вращательных переориентаций.

движении ионов. Для описания переориентации нитрат-аниона могут рассматриваться четыре вектора (см. рис. 1): $\overrightarrow{NO_1}$, $\overrightarrow{NO_2}$ и $\overrightarrow{NO_3}$ направлены вдоль трех химических связей N–O, а вектор $\overrightarrow{N_n}$ – перпендикулярен плоскости аниона. Анализ данных моделирования показал, что в случае нитратаниона указанные функции могут быть с удовлетворительной точностью аппроксимированы одной экспонентой вида:

$$F(x) = \exp\left(\frac{x}{\tau_c}\right),$$

где τ_c — время вращательной переориентации рассматриваемого вектора. Оценки величин времен вращательной переориентации рассмотренных внутримолекулярных векторов иона NO_3^- приведены в табл. 5.

Во-первых, функции автокорреляции вращательных переориентаций векторов $\overrightarrow{NO_1}$, $\overrightarrow{NO_2}$ и $\overrightarrow{NO_3}$, как и можно было ожидать, практически одинаковы. Во-вторых, разница между величинами времен переориентации, полученными с использованием разных модельных потенциалов для нитрат-аниона выражена гораздо заметнее, чем в случае коэффициентов самодиффузии. Однако, характерные изменения в подвижности иона NO_3^- схожи: во всех случаях с увеличением мольной доли нитрата алюминия в системе на-

мольной доли нитрата алюминия в системе наблюдается существенное замедление процессов вращательной переориентации. В-третьих, во всех случаях время вращательной переориентации вектора $\overrightarrow{N_n}$ заметно превышает таковое для векторов, направленных вдоль химической связи N–O. Это свидетельствует о том, что частота вращательных движений в плоскости нитрат-аниона выше чем, частота поворотов самой плоскости. Заметим, что этот естественный эффект получил количественную оценку.

Изменения в микроструктуре нитрата этиламмония при добавлении нитрата алюминия

Как уже упоминалось, основной целью данной работы было выявление возможной связи между возникающей при добавлении соли перестройкой локальной структуры и процессами молекулярной подвижности. Для описания микроструктуры рассматриваемых систем были рассчитаны 16 функций радиального распределения (ФРР). Необходимо отметить, что существенных отличий в виде всех рассмотренных ФРР, полу-

Потогникат	C Ø	Времена переориентации соответствующих векторов, пс					
потенциал	$C_{Al(NO_3)_3}, \%$	$\overrightarrow{\mathrm{NO}_{\mathrm{l}}}$	$\overrightarrow{\mathrm{NO}_2}$	$\overline{\mathrm{NO}_3}$	$\overrightarrow{\mathbf{N}_n}$		
	0	160 ± 20	150 ± 20	160 ± 20	510 ± 50		
Ι	5	360 ± 30	360 ± 30	380 ± 30	650 ± 60		
	10	640 ± 60	640 ± 60	570 ± 60	680 ± 70		
	0	240 ± 20	240 ± 20	260 ± 20	610 ± 60		
II	5	440 ± 40	460 ± 40	460 ± 40	830 ± 80		
	10	820 ± 80	810 ± 80	820 ± 80	1100 ± 100		
III	0	920 ± 90	890 ± 90	910 ± 90	2400 ± 300		
	5	1400 ± 100	1300 ± 100	1300 ± 100	2900 ± 300		
	10	1900 ± 200	1900 ± 200	1900 ± 200	3300 ± 300		

Таблица 5. Времена вращательной переориентации внутримолекулярных векторов иона NO_3^- (см. рис. 1)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022



Рис. 2. ФРР атом азота в NO_3^- – атом азота группы NH_3 . Потенциал I.

ченных с использованием разных модельных потенциалов для нитрат-аниона, не наблюдалось.

Анализ данных моделирования показал:

1. Вид ФРР между атомами иона ЭА⁺ (атом углерода групп CH_2 и CH_3 – атом углерода групп CH_2 и CH_3 , атом углерода группы CH_3 – атом азота группы NH_3 , атом азота группы NH_3 – атом азота группы NH_3 – атом углерода групп CH_2 и CH_3) практически не меняется с добавлением нитрата алюминия. Это говорит о том, что добавление соли в диапазоне концентраций до 10 мольных процентов не приводит к каким-либо существенным изменениям в локальной упорядоченности катионов ЭА⁺.

2. В случае ФРР между атомами ионов ЭА⁺ и нитрат-аниона (атом азота в NO_3^- – атом углерода группы CH₃, атом кислорода в NO_3^- – атом углерода группы CH₃, атом азота в NO_3^- – атом азота группы NH₃, атом кислорода в NO_3^- – атом азота группы NH₃), частично представленных на рис. 2, наблюдается уменьшение интенсивности первого пика ФРР с ростом мольной доли нитрата алюминия. Это говорит о том, что локальные изменения связаны с перераспределением нитрат-анионов. Эти данные согласуются с результатами работы [17].

3. ФРР (атом азота в NO_3^- – атом азота в NO_3^-) представленные на рис. 3, наглядно демонстрируют существенные изменения в относительном положении нитрат-анионов при добавлении соли. Наличие в системе трехзарядных ионов алюминия приводят к существенному увеличению упорядоченности нитрат-анионов в рассматрива-





Рис. 3. ФРР атом азота в NO_3^- – атом азота в NO_3^- . Потенциал I.

емой системе, что проявляется в увеличении интенсивности пиков соответствующих ФРР. Наблюдаемые изменения хорошо согласуются с фактом существенного замедления вращательной переориентации нитрат-аниона.

4. Расположение ионов алюминия относительно иона $\Im A^+$, описываемое ΦPP (атом алюминия – атом углерода группы) отражено на рис. 4 и 5. Катионы Al^{3+} и $\Im A^+$ испытывают электростатическое отталкивание и оказывают слабое влияние друг на друга. ΦPP типа $\Im A^+ - Al^{3+}$ не изменяется значительно (что также продемонстрировано в работе [17]), поскольку ион алюминия не может проникнуть в ближайшее окружение катиона $\Im A^+$. При этом многозарядный ион алюминия выстраивает около себя оболочку из нитратанионов, в том числе и входящих в окружение $\Im A^+$, что приводит к замедлению вращательной

переориентации NO₃.

Таким образом, было промоделировано методом МД три системы: чистый ЭАН и две смеси данной ИЖ с нитратом алюминия (5 и 10 мольных процентов). Моделирование было выполнено для трех разных наборов параметров потенциала нитрат-аниона. В работе рассчитаны следующие характеристики: плотность модельных систем, различные функции радиального распределения, величины коэффициентов самодиффузии, времена переориентации внутримолекуляр-

ных векторов иона NO_3^- .

Оценка величины коэффициентов самодиффузии показала, что с увеличением мольной доли нитрата алюминия, трансляционное движение в системе замедляется, но эффект выражен относи-



Рис. 4. ФРР атом алюминия — атом углерода группы СН₃. Потенциал II.



Рис. 5. ФРР атом алюминия – атом азота NH₃-группы. Потенциал I.

тельно слабо. Продемонстрировано, что значения рассмотренных наборов потенциальных параметров для нитрат-аниона влияют на величину коэффициента самодиффузии, но при этом для всех вариантов порядок величин тот же. Кроме того, была проведена оценка времен переориентации нитрат-аниона. Показано, что с увеличением концентрации соли замедляются процессы переориентации нитрат-аниона, что приводит к уменьшению общей диффузии в рассматриваемых системах.

Показано также, что добавление нитрат алюминия в ИЖ слабо меняет вид функций радиального распределения типа: катион $\Im A^+$ – катион $\Im A^+$, AI^{3+} – катион $\Im A^+$. Данный факт свидетельствует о том, что ион алюминия не проникает в ближайшее окружение катиона ИЖ, т.е. присутствие Al³⁺ не оказывает существенного влияния на ближайших соседей катиона ЭА⁺. Тогда как для функций радиального распределения типа нитрат-анион — нитрат-анион при добавлении нитрата алюминия характерно появление ярко выраженного второго пика, что свидетельствует о том, что при добавлении соли Al(NO₃)₃ возникает упорядочение структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ionic Liquids Classes and Properties / Handy, S. Ed.: InTech, 2011. 344 p.
- 2. Ionic Liquids in Synthesis / *Wasserscheid P., Welton T.* Ed.: Wiley-VCH: Weinheim, 2008. 776 p.
- Ionic Liquids / Kirchner B., Clare B., Eds.: Topics in current chemistry; Springer Verlag: Heidelberg; New York, 2009. 345 p.
- Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, Second Edition / Ohno H., Ed.: Wiley: Hoboken, N.J, 2011. 504 p.
- 5. *Ghandi K.* // Green Sustain. Chem. 2014. V. 4. № 1. P. 44.
 - https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008
- 6. *MacFarlane D.R., Forsyth M., Howlett P.C. et al.* // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 11. P. 1165. https://doi.org/10.1021/ar7000952
- 7. *Armand M., Endres F., MacFarlane D.R. et al.* // Nat. Mater. 2009. V. 8. № 8. P. 621. https://doi.org/10.1038/nmat2448
- Lu X., Burrell G., Separovic F. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 30. P. 9160. https://doi.org/10.1021/jp304735p
- 9. *Fedorov M.V., Kornyshev A.A.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 5. P. 2978. https://doi.org/10.1021/cr400374x
- Menne S., Pires J., Anouti M. et al. // Electrochem. Commun. 2013. V. 31. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.02.026
- 11. *Mayrand-Provencher L., Lin S., Lazzerini D. et al.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 15. P. 5114. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.073
- Timperman L., Skowron P., Boisset A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 8199. https://doi.org/10.1039/C2CP40315C
- 13. *Timperman L., Galiano H., Lemordant D. et al.* // Electrochem. Commun. 2011. V. 13. № 10. P. 1112. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.07.010
- 14. Timperman L., Béguin F, Frackowiak E. et al. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 3. P. A228. https://doi.org/10.1149/2.016403jes
- 15. *Salanne M.* // Top. Curr. Chem. 2017. V. 375. № 3. P. 63.

https://doi.org/10.1007/s41061-017-0150-7

- Matsuoka H., Nakamoto H., Susan M.A.B.H. et al. // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. № 19. P. 4015. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.038
- 17. Gomez-Gonzalez V., Docampo-Alvarez B., Montes-Campos H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

№ 28. P. 19071.

https://doi.org/10.1039/C8CP02933D

- Lyubartsev A.P., Laaksonen A. // Comput. Phys. Commun. 2000. V. 128. № 3. P. 565. https://doi.org/10.1016/S0010-4655(99)00529-9
- 19. *Nose S.* // Mol. Phys. 1984. V. 52. № 2. P. 255. https://doi.org/10.1080/00268978400101201
- Martyna G.J., Tobias D.J., Klein M.L. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 5. P. 4177. https://doi.org/10.1063/1.467468
- 21. *Martyna G.J., Tuckerman M.E., Tobias D.J. et al.* // Mol. Phys. V. 87. № 5. P. 1117. https://doi.org/10.1080/00268979600100761
- 22. Umebayashi Y., Chung W.-L., Mitsugi T. et al. // J. Comput. Chem. Jpn. 2008. V. 7. № 4. P. 125. https://doi.org/10.2477/jccj.H2013
- 23. *Choe J., Kim K., Chang S.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2000. V. 21. P. 200.
- 24. Mendez-Morales T., Carrete J., Cabeza O. et al. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. № 3. 761. https://doi.org/10.1021/jp410090f
- Gómez-González V., Docampo-Álvarez B., Cabeza O. et al. // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. P. 124507. https://doi.org/10.1063/1.4931656
- Gómez-González V., Docampo-Álvarez B., Otero-Mato J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 12767. https://doi.org/10.1039/C8CP01180J
- 27. Ebner C., Sansone R., Hengrasmee S. et al. // Int. J. Quant. Chem. 1999. V. 75. P. 805. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1999)75:4/5<805::AID-QUA45>3.0.CO;2-Y

- Megyes T, Balint S., Peter E. et al. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 13. P. 4054. https://doi.org/10.1021/jp806411c
- Laaksonen A., Kovacs H. // Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 2278. https://doi.org/10.1139/v94-290
- Faro T.M.C., Thim G.P., Skaf M.S. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 11450. https://doi.org/10.1063/1.3364110
- Rappé A., Casewit C., Colwell K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 25. P. 10024. https://doi.org/10.1021/ja00051a040
- 32. *Martínez J.M., Pappalardo R.R., Marcos E.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 13. P. 3175. https://doi.org/10.1021/ja9830748
- Spångberg D., Hermansson K. // J. Chem. Phys. 2004.
 V. 120. P. 4829. https://doi.org/10.1063/1.1641191
- 34. Wasserman E., Rustad J.R., Xantheas S.S. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 9769. https://doi.org/10.1063/1.473866
- 35. *Hofer T.S., Randolf B.R., Rode B.M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 1382. https://doi.org/10.1039/B417491G
- 36. Lauenstein A., Hermansson K., Lindgren J. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2000. V. 80. P. 892. https://doi.org/10.1002/1097-461X(2000)80:4/5<892::AID-QUA39>3.0.CO;2-Q
- 37. *Ryckaert J.-P., Ciccotti G., Berendsen H.J.C.* // J. Comput. Phys. 1977. V. 23. № 3. P. 327. https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90098-5

——— ПАМЯТИ Г.А. МАРТЫНОВА ——

УДК 544.353.21

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ LiNO₃–NaNO₃–H₂O ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2022 г. М. И. Егорова^{*a*,*}, А. В. Егоров^{*a*}, В. Э. Баранаускайте^{*b*}, В. И. Чижик^{*a*}

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия ^bУниверситет имени Бен Гуриона в Негеве, Беэр-Шева, Израиль *e-mail: maryaverina@gmail.com Поступила в редакцию 18.01.2022 г. После доработки 18.01.2022 г. Принята к публикации 20.01.2022 г.

С помощью комплексного подхода исследована локальная структура и молекулярная подвижность в тройной системе $LiNO_3-NaNO_3-H_2O$. Методом ЯМР на ядрах ¹Н и ⁷Li измерены коэффициенты самодиффузии как для бинарного водного раствора $LiNO_3$, так и для двух серий тройного раствора. Обнаружено, что при добавлении 0.5 моль/кг NaNO₃ подвижность катиона лития и молекул воды практически не отличается от таковой в бинарном растворе $LiNO_3$. Детальное исследование этого эффекта было проведено с помощью метода молекулярной динамики. Подробно рассмотрена структура раствора на молекулярном уровне, в том числе количественно проанализированы варианты состава сольватных оболочек ионов. Установлено, что добавление в литиевый раствор соли NaNO₃ в изученном диапазоне концентраций достаточно слабо влияет на характер сольватации катионов лития. При добавлении 0.5 моль/кг NaNO₃ ближайшее окружение катиона лития практически не отличается от такового для бинарного раствора $LiNO_3$, а возникающий избыток нитрат-анионов преимущественно перераспределяется в структуры, формирующиеся в ближайшем окружении катионов натрия.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, водные растворы электролитов, тройные растворы, сольватация ионов, коэффициенты самодиффузии, локальная микроструктура

DOI: 10.31857/S0044453722070093

введение

В современной научной литературе особое внимание уделяется изучению расплавов и концентрированных водных растворов, содержащих соли лития. В первую очередь, этот интерес связан с широким использованием литий-ионных аккумуляторов и постоянным поиском путей их улучшения (повышения мощности, понижения температуры замерзания электролита, удешевления производства, упрощения утилизации и др.). Изучение водных растворов лития с примесями или сложного состава является одним из перспективных направлений исследований в поиске новых электролитов. Использование смешанных электролитов успешно применяется для разработки новых типов ионных аккумуляторов на водной основе [1-7]. Очевидно, что выбор состава и соотношения компонентов электролита оказывает существенное влияние на такие характеристики аккумулятора как емкость, рабочее напряжение и стабильность работы. Наличие

примесей также может приводить к существенному изменению характеристик аккумуляторов, в частности, к увеличению или уменьшению молекулярной подвижности. Работы в данном направлении начались относительно недавно и положительные результаты были получены лишь для ограниченного числа систем [8-11]. Дело в том, что многообразие возможных вариантов состава электролита, необходимость приготовления и экспериментальной проверки множества образцов делает задачу крайне трудоемкой. В данной ситуации понимание закономерностей формирования микроструктуры в системах, содержащих соли лития, и ее связи с подвижностью компонентов раствора позволило бы существенно оптимизировать процесс поиска новых потенциальных электролитов. В последние годы для этого все чаще привлекаются методы компьютерного моделирования, позволяющие описывать жидкие системы на молекулярном уровне. Однако, качество результатов таких исследований зависит от используемых модельных представлений. Поэтому, несмотря на все усилия, методы компьютерного моделирования не могут использоваться напрямую для предсказания свойств реальных систем без верификации экспериментом. Другими словами, необходимо использовать комплексный подход, основанный на согласованном применении нескольких методов исследования.

В рамках данной работы с помошью методов ЯМР-диффузометрии и моделирования молекулярной динамики (МД) рассмотрено влияние добавления нитрата натрия на молекулярную подвижность гидратированного иона лития в тройной системе LiNO₃-NaNO₃-H₂O. Пара катионов Li⁺/Na⁺ широко используется в гибридных аккумуляторных батареях нового типа (см., например. [1, 5]). В работе [9] было показано, что для смешанного электролита на основе пары Li⁺/Na⁺ наблюдается заметное увеличение ионной подвижности и электронной проводимости по сравнению с бинарным раствором, содержащим только катионы лития. В качестве противоиона был выбран нитрат-анион, соли которого обладают высокой растворимостью. Отметим также, что в работе [12] было показано, что водный раствор LiNO₃ обладает предпочтительными электрохимическими характеристиками по сравнению с раствором Li₂SO₄.

ЯМР-ДИФФУЗОМЕТРИЯ

Диффузионные измерения проводились на ядрах ¹Н на спектрометре Bruker 500 MHz Avance III, а на ядрах 7 Li – на спектрометре Bruker AVANCE III 400WB MHz, оснащенном 5 мм Bruker Diff/50 диффузионным датчиком. На спектрометре Bruker 500 MHz Avance III использовался метод стимулированного эха с импульсным градиентом синусоидальной формы, а на спектрометре Bruker AVANCE III 400WB MHz – сглаженные прямоугольные импульсы. Все измерения проводились при температуре 25°С. Стандартные параметры регистрации: длительность градиентного импульса от 1 до 5 мс, время задержки между импульсами от 20 до 1000 мс, величина градиента варьировалась в диапазоне от 2 до 95% от максимально возможной амплитуды. Аппроксимация данных осуществлялась с помощью метода наименьших квадратов. Погрешность измеренных коэффициентов самодиффузии не превышала 7% на ядрах 1 Н и 5% на ядрах 7 Li.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования МД использовался программный пакет MDynaMix 5.0 [13]. Расчеты проводились в NPT ансамбле в кубической периодической ячейке при атмосферном давлении и температуре 25°С. Температура и давление поддерживались постоянными с помощью термостата-баростата Хувера [14]. В работе использовалась SPC/Е модель молекулы воды [15]. Модельный нитрат-анион представлял собой плоскую структуру, в центре которой расположен атом азота и на расстоянии в 1.22 Å от него находятся три атома кислорода, все углы О-N-О составляют 120° [16]. Взаимодействия модельных частиц описывались суммой кулоновского и леннардджонсовского (12-6) потенциалов. Для Li⁺, Na⁺ и NO₃ были выбраны параметры леннард-джонсовского (12-6) потенциала из работ [17-19] соответственно. Геометрия модельных молекул сохранялась при помощи алгоритма SHAKE [20]. Уравнения движения решались методом Верле с шагом 2.0 фс. Потенциалы кулоновских взаимодействий рассчитывались методом Эвальда. Каждая из рассмотренных систем предварительно уравновешивалась 2 нс, последующее время моделирования составляло также 2 нс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изучении тройных систем типа LiNO₃-NaNO₃-H₂O возможно использовать два подхода. В первом случае часть катионов лития замещается на катионы натрия, при этом соотношение обшего числа ионных пар и молекул волы не меняется. Во втором случае концентрация одной из солей фиксирована, а концентрация второй меняется в заданном диапазоне. В данной работе использовался второй подход. Были рассмотрены две серии тройного раствора LiNO₃-NaNO₃-H₂O: концентрация NaNO₃ была постоянна (0.5 или 3.46 моль/кг соответственно, здесь и далее все концентрации выражены в молях на килограмм H₂O), а концентрация LiNO₃ менялась в диапазоне от 1.01 до 4.63 моль/кг. Для проведения сравнительного анализа был промоделирован бинарный раствор нитрата лития в том же диапазоне концентраций. Состав рассмотренных в данной работе растворов приведен в табл. 1. В связи с отсутствием литературных данных дополнительно были проведены диффузионные измерения на ядрах ¹Н и ⁷Li для семи водных растворов нитрата лития в концентрационном диапазоне от 0.95 до 6.68 моль/кг. Погрешность приготовления концентраций во всех рассмотренных случаях не превышала 1%. В табл. 1 приведены также расчетные и экспериментальные значения плотности исследуемых систем. Плотность измерялась весовым методом на химических весах при температуре помещения 20°С с погрешностью не выше 0.01%. Сопоставление показывает, что отклонение значений плотности, полученных методом молекулярной динамики, от экспериментальных составляет не более 2%.

-		-	-	-	
NaNO ₃ ,моль/кг	LiNO ₃ , моль/кг	Na ⁺ /Li ⁺ /NO ₃ ⁻ /H ₂ O	nH ₂ O	$ ho_{MД},$ г/см ³	$\rho_{ m эксп},$ г/см ³
0	1.01	0/20/20/1100	55	1.0379	1.0369
	2.22	0/20/20/500	25	1.0656	1.0798
	3.47	0/20/20/320	16	1.0990	1.1206
	4.63	0/20/20/240	12	1.1291	1.1552
0.5	1.01	20/40/60/2200	36.7	1.0556	1.0622
	2.22	20/88/108/2200	20.4	1.0893	1.0998
	3.47	20/138/158/2200	13.9	1.2200	1.1256
	4.63	20/185/205/2200	10.7	1.1491	1.1706
3.47	1.01	20/6/26/320	12.3	1.1800	1.1878
	2.22	20/13/33/320	9.7	1.2035	1.2138
	3.47	20/20/40/320	8	1.2259	1.2487
	4.63	20/27/47/320	6.8	1.2453	1.2648

Таблица 1. Состав модельных растворов, количество молекул воды *n*, приходящихся на одну ионную пару, а также рассчитанная на основании данных моделирования и экспериментально измеренная плотность

Примечание. Значения плотности для водного раствора LiNO₃ взяты из [21].

Измеренные значения коэффициентов самодифузии катионов лития и молекул воды представлены на рис. 1. При добавлении 3.47 моль/кг NaNO₃ и соответствующем уменьшении количества молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, как и ожидалось, подвижность молекул воды падает приблизительно на 25%, а катионов лития примерно на 20% по сравнению с бинарным раствором. При добавлении 0.5 моль/кг Na-NO₃ также наблюдается снижение подвижности молекул воды по сравнению с бинарным раствором (приблизительно на 10%), но при этом подвижность катионов лития остается практически неизменной. Таким образом, в тройной системе LiNO₃-NaNO₃-H₂О наблюдается повышение подвижности катионов лития с ростом концентрации раствора, обусловленное добавлением небольшого количества второй соли. Подобный эффект был отмечен и для тройной системы LiNO₃- $Ca(NO_3)_2 - H_2O$ в работе [22]. Однако однозначного объяснения молекулярного механизма повышения подвижности катионов лития авторы не привели.

Значения коэффициентов самодиффузии катионов лития и молекул воды, полученные на основании данных молекулярно-динамического моделирования, представлены на рис. 2. Следует отметить, что расчетные и экспериментальные данные близки по порядку величины и моделирование, в целом, воспроизводит основные тенденции изменения подвижности компонентов в рассмотренных системах. При добавлении 3.46 моль/кг NaNO₃ значения коэффициентов самодиффузии молекул воды уменьшаются приблизительно на 35%, а катиона лития примерно на 30% по сравнению с бинарным раствором. В этом случае моделирование предсказывает несколько большую степень замедления молекулярной подвижности. При добавлении 0.5 моль/кг NaNO₃ наблюдается небольшое возрастание величин коэффициентов самодиффузии катиона лития по сравнению с бинарным раствором (приблизительно на 8%). Но при этом подвижность молекул воды остается практически неизменной, то есть отмечается более ярко выраженный эффект повышения подвижности одного из компонентов тройной системы.



Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии катионов лития (\blacksquare) и молекул воды (\bullet) в бинарном LiNO₃ и тройном LiNO₃–Na-NO₃–H₂O водных растворах по данным ЯМР-диффузометрии.





Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии катиона лития (■) и молекул воды (●) для бинарного водного раствора LiNO₃ и тройных систем LiNO3-NaNO3-H2O по данным метода молекулярной динамики.

Для поиска возможного молекулярного механизма, объясняющего наблюдаемый эффект, были подробно проанализированы различия в микроструктуре тройных систем при различной концентрации нитрата натрия. Для этого были рассчитаны функции радиального распределения "катион – атом кислорода молекулы воды" и "катион – атом азота аниона нитрата", а также соответствующие координационные числа (КЧ). Полученные результаты для катиона лития представлены на рис. 3, для катиона натрия – на рис. 4. При этом необходимо учитывать, что вычисленное КЧ является интегральной характеристикой, и в растворе присутствует целый набор возможных конфигураций сольватных оболочек катионов, который, в общем случае, необходимо описывать в виде распределения. В данной работе, помимо КЧ для всех катионов, была оценена доля сольватных оболочек, включающих в свой состав только молекулы воды. В бинарном растворе LiNO₃ при концентрации соли 1.01 моль/кг эта доля составляет 88%. Соответствующее среднее координационное число близко к четырем, а доля оболочек, включающих в состав анион нитрата, невелика. Добавление нитрата натрия приводит к уменьшению числа молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, в 1.5 раза для 0.5 моль/кг NaNO₃ и в 4.5 раза для 3.47 моль/кг NaNO₃. Однако эффект, оказываемый при этом на сольватацию катиона лития, относительно невелик: доля полностью гидратированных оболочек катиона составляет соответственно 85% и 78%, а изменения КЧ не превышают 0.1. В то же время для катиона натрия (см. рис. 4) наблюдается существенное



Рис. 3. Концентрационные зависимости координационных чисел Li⁺, рассчитанных на основании функций радиального распределения "катион лития - атом кислорода молекулы воды" (■) и "катион лития – атом азота аниона нитрата" (●), для бинарного водного раствора LiNO₃ и тройных систем LiNO₃-NaNO₃-H₂O.

перераспределение состава сольватных оболочек: доля сольватных оболочек, включающих в свой состав только молекулы воды падает с 60 до 22%, а соответствующие КЧ меняются приблизительно на 1.0.

С увеличением концентрации LiNO₃ в тройной системе до 4.63 моль/кг, что сопровождается уменьшением числа молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, наблюдается сокращение доли полностью гидратированных катионов лития: до 70% в бинарном растворе, до 59% (добавка 0.5 моль/кг NaNO₃) и до 49% (добавка 3.47 моль/кг NaNO₃). Соответствующее изменение коорлинационных чисел составляет около 0.5. В то же время для катиона натрия наблюдается гораздо более высокая степень перераспределения состава сольватных оболочек: доля конфигураций, включающих в свой состав только молекулы воды, уменьшается до 18% (добавка 0.5 моль/кг NaNO₃) и до 5% (добавка 3.47 моль/кг NaNO₃). Соответственно, координационные числа изменяются примерно на 1.5.

Таким образом, на основании анализа данных моделирования складывается следующая картина. Добавление в раствор нитрата натрия, вызывающее уменьшение количества молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, достаточно слабо влияет на характер сольватации катионов лития. При добавлении 0.5 моль/кг NaNO₃ ближайшее окружение катиона лития практически не отличается от такового для бинарного раствора LiNO₃. Следствием этого является отсутствие су-



Рис. 4. Концентрационные зависимости координационных чисел Na⁺, рассчитанных на основании функций радиального распределения "катион натрия – атом кислорода молекулы воды" (■) и "катион натрия – атом азота аниона нитрата" (●), для и тройных систем LiNO₃-NaNO₃-H₂O.

щественных изменений в коэффициентах самодиффузии катионов лития. Возникающий избыток нитрат-анионов преимущественно перераспределяется в структуры, формирующиеся в ближайшем окружении катионов натрия. При добавлении 3.47 моль/кг NaNO₃, уменьшение количества молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, приводит к увеличению доли сольватных оболочек, содержащих один или несколько нитрат-анионов как у лития, так и у натрия, однако для натрия этот эффект выражен гораздо сильнее. Для дополнительной проверки был рассмотрен состав сольватных оболочек нитрат-аниона и оценена доля сольватных оболочек, включающих в свой состав молекулы воды и один или несколько катионов (соответствующие зависимости в случае натрия представлены на рис. 5). Для тройной системы с добавкой 0.5 моль/кг Na-NO₃ доля сольватных оболочек, содержащих один или несколько катионов натрия, практически не изменяется. При этом доля оболочек нитрат-аниона, содержащих один или несколько катионов лития, практически не отличается от таковой для бинарного раствора. Для тройной системы с добавкой 3.47 моль/кг NaNO₃ доля соответствующих структур уменьшается с 68 до 43%, но такой тип окружения остается доминирующим. Доля оболочек нитрат-аниона, содержащих один или несколько катионов лития, в любом случае не превышает 16%.

Таким образом, в работе методом ЯМР были измерены коэффициенты самодиффузии на ядрах ¹Н и ⁷Li для бинарного водного раствора LiNO₃



Рис. 5. Концентрационные зависимости доли сольватных оболочек нитрат-аниона, включающих в свой состав и молекулы воды, и катионы натрия, в расссмотренных тройных системах.

и двух серий тройного раствора LiNO₃-NaNO₃-H₂O с постоянной концентрацией NaNO₃. При добавлении 0.5 моль/кг NaNO₃ обнаружено, что, несмотря на уменьшение числа молекул воды, приходящихся на одну ионную пару, подвижность катионов лития и молекул воды практически не отличается от таковой в бинарном растворе LiNO₃. Для детального исследования этого эффекта методом молекулярной динамики были промоделированы как бинарный раствор нитрата лития, так и указанные тройные системы. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений коэффициентов самодиффузии показало, что моделирование воспроизводит основные тенденции изменения подвижности компонентов в рассмотренных системах. Для объяснения аномальной подвижности ионов лития и молекул воды в рассмотренных тройных системах была детально изучена структура раствора на молекулярном уровне. Были рассчитаны функции радиального распределения "ион-атом кислорода молекулы воды" и "катион-атом азота аниона нитрата", соответствующие координационные числа, и, что важно, количественно проанализированы модельные варианты состава сольватных оболочек ионов.

Результаты моделирования позволили выявить связь между характером перестройки структуры локального окружения ионов в тройной системе LiNO₃–NaNO₃–H₂O и особенностями трансляционной подвижности ее компонентов. На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: добавление в литиевый раствор соли NaNO₃ достаточно слабо влияет на характер сольватации катионов лития. При добавлении 0.5 моль/кг NaNO₃ ближайшее окружение катиона лития практически не отличается от такового для бинарного раствора LiNO₃. Следствием этого и является отсутствие существенных изменений в величинах экспериментально измеренных коэффициентов самодиффузии. При этом избыток нитрат-анионов преимущественно перераспределяется в структуры, формирующиеся в ближайшем окружении катионов натрия.

ЯМР-измерения были проведены в ресурсном центре "Магнитно-резонансные методы исследования" Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Chen L., Gu Q., Zhou X. et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1946.

https://doi.org/10.1038/srep01946

- Chen L., Zhang L., Zhou X., Liu Z. // Chem. Sus. Chem. 2014. V. 7. P. 2295. https://doi.org/10.1002/cssc.201402084
- Yao H.-R., You Y., Yin Y.-X. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 9326. https://doi.org/10.1039/C6CP00586A
- Zhao H.B., Hu C.J., Cheng H.W., Fang J.H. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 25809. https://doi.org/10.1038/srep25809
- Kong Y., Sun J., Gai L., Ma X. et al. // Electrochim. Acta. 2017. V. 255. P. 220.
- https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.006
 6. *Maletti S., Sarapulova A., Tsirlin A.A. et al.* // J. Pow. Sour. 2018. V. 373. P. 1.
- https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.086
- Liu Z., Pang G., Dong S., Zhang Y. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 311. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.130
- Stojkovicr I.B., Cvjeticranin N.D., Mentus S.V. // Electrochim. Commun. 2010. V. 12. P. 37. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.037

- 9. Zhou Y., Hou X., Shen K. Wang S. et al. // Ionics. 2018. V. 25. P. 51. https://doi.org/10.1007/s11581-018-2587-2
- Ma X., Wang D., Xu R., Lai Y. // Chem. Sus. Chem. 2021. V. 14. P. 5424. https://doi.org/10.1002/cssc.202101852
- Turgeman M., Wineman-Fisher V., Malchik F., Saha A. // Cell Rep. Phys. Sci. 2022. V. 3. P. 100688. https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100688
- Jiang J., Liu B., Liu G., Qian D. et al. // Electrochim. Acta. 2018. V. 274. P. 121. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.097
- Lyubartsev A.P., Laaksonen A. // Comput. Phys. Commun. 2000. V. 128. P. 565. https://doi.org/10.1016/S0010-4655(99)00529-9
- Martyna G.J., Tobias D.J., Klein M.L. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 4177. https://doi.org/10.1063/1.467468
- Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269. https://doi.org/10.1021/j100308a038
- Ebner C., Sansone R., Probst M. // Int. J. Quant. Chem. 1998. V. 70. P. 877. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1998)70:4/5<877::AID-QUA33>3.0.CO;2-W
- 17. *Dang L.X.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6970. https://doi.org/10.1063/1.462555
- Smith D.E., Dang L.X. // Ibid. 1994. V. 100. P. 3757. https://doi.org/10.1063/1.466363
- Megyes T., Bálint S., Peter E. et al. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 4054. https://doi.org/10.1021/jp806411c
- Ryckaert J.-P., Ciccotti G., Berendsen H.J.C. // J. Comput. Phys. 1977. V. 23. P. 327. https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90098-5
- 21. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др. Справочник химика. М.: Химия, 1965. 533 с.
- 22. Khripun M.K., Chervonenko K.Yu., Efimov A.Yu., Khripun V.D. // Russ. J. Gen. Chem. 2000. V. 70. P. 200.

УДК 532.74

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ДИНАМИЧЕСКИХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ВОДНОГО РАСТВОРА NaNO₂

© 2022 г. Е. В. Тарарушкин^{а,*}

^а Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, Москва, Россия

*e-mail: evgeny.tararushkin@yandex.ru Поступила в редакцию 05.01.2022 г. После доработки 05.01.2022 г. Принята к публикации 11.01.2022 г.

С помощью метода классической молекулярной динамики проведено исследование свойств водного раствора NaNO₂ на основе вновь выполненной параметризации потенциала взаимодействия иона NO₂⁻ с молекулами воды. Показано, что первая гидратная оболочка вокруг иона NO₂⁻ имеет радиус не менее 3.8 Å и наиболее слабые водородные связи возникают между молекулами H₂O и атомом азота иона NO₂⁻. Из-за более слабых водородных связей времена ориентационной релаксации у ионов NO₂⁻ в растворе имеют меньшие значения, чем у молекул H₂O. Коэффициент самодиффузии NO₂⁻ оказался больше, чем коэффициент самодиффузии Na⁺, что согласуется с экспериментальными данными. Колебательные свойства гидратированного иона NO₂⁻, исследованные с помощью спектра мощности колебаний атомов, показали небольшие отклонения от экспериментальных данных.

Ключевые слова: водный раствор NaNO₂, структурные, динамические и колебательные свойства, водородные связи, классическая молекулярная динамика **DOI:** 10.31857/S0044453722070317

Гидратированный ион нитрита, NO₂, достаточно широко распространен в природе, он встречается в продуктах питания и питьевой воде [1]. Также водный раствор нитрита натрия, Na-NO2, имеет широкое применение в различных областях промышленности. В частности, его применяют в сфере производства бетонных и железобетонных конструкций в качестве противоморозной добавки, а также ингибитора коррозии стальной арматуры в железобетонных конструкциях [2, 3]. Для прогнозирования долговременных свойств бетонных и железобетонных конструкций, имеющих в своем составе добавку NaNO₂, необходимо понимать свойства водного раствора NaNO₂ и механизмы его взаимодействия с цементными минералами на фундаментальном атомистическом уровне. Метод классической молекулярной динамики (МД) как раз позволяет получать информацию о свойствах водных растворов и растворенных в них ионах на таком уровне детализации.

Для атомистического моделирования глинистых и цементных материалов и их взаимодействия с водными растворами методом МД в последние 15-20 лет широко применяется силовое поле ClavFF [4, 5], которое обладает простотой и гибкостью в применении, но позволяет в то же время моделировать различные свойства материалов в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [6]. В данной работе мы предлагаем новую параметризацию потенциала взаимодействия иона нитрита с молекулами воды и гидратированными поверхностями для дальнейшего его применения совместно с силовым полем ClayFF при моделировании взаимодействия водных растворов нитрита с цементными материалами. В качестве основы для параметризации используется недавно полученные результаты расчетов методом теории функционала электронной плотности (DFT) иона нитрита растворенного воде [7, 8]. Используя вновь полу-

ченные параметры для NO_2^- мы, с помощью метода МД, исследуем структурные, динамические и колебательные свойства водного раствора Na-NO₂, в том числе количественно оцениваем свой-

Атом	$\sigma_{ii}, Å$	ε _{<i>іі</i>} , кКал/моль	<i>q_i</i> , e
On	3.2455	0.1554	-0.485
Ν	3.2610	0.2000	-0.030

Таблица 1. Параметры для ван-дер-ваальсового и кулоновского взаимодействий для NO_2^-

ства и поведение водородных связей в первой гидратной оболочке ионов.

МЕТОДЫ И МОДЕЛИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Потенциальная энергия системы взаимодействующих частиц моделируемых силовым полем ClayFF описывается следующей формулой [6]:

$$E_{Pot} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i\neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i\neq j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{ij \text{ bonded}} k_{r,ij} (r_{ij} - r_{o,ij})^2 + \sum_{ijk \text{ bonded}} k_{\theta,ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{o,ijk})^2,$$
(1)

где первое слагаемое описывает кулоновское взаимодействие между частицами; второе слагаемое описывает ван-дер-ваальсовое взаимодействие; последние два члена описывают внутримолекулярные взаимодействия между атомами в гармоническом приближении.

Для моделирования методом МД согласно формуле (1) для молекул Н₂О были приняты параметры в соответствии с моделью SPC/E [9], заряд и параметры потенциала Леннард-Джонса для гидратированного иона Na⁺ принимались из модели ClayFF [6]. Для иона NO₂, как было сказано выше, были заново оценены частичные заряды на атомах и параметры потенциала Леннард-Джонса для атомов азота и кислорода (далее N и On соответственно) на основе сопоставления радиальных функций распределения для пар N-Ow, N-Hw(Dw), On-Ow и On-Hw(Dw) (где Ow кислород молекулы $H_2O(D_2O)$, Hw(Dw) - водород/дейтерий молекулы H₂O(D₂O)) по результатам DFT-расчетов [7, 8]. Также, ориентируясь на данные рамановской спектроскопии [10], были определены величины упругих констант связей N-On и равновесных значений угла On-N-On для описания внутримолекулярных взаимодействий в ионе NO₂. Вновь полученные данные для иона NO_{2}^{-} указаны в табл. 1, 2.

Для получения и исследования структурных и динамических свойств водного раствора $NaNO_2$ была построена кубическая ячейка размером ~49 × × 49 × 49 Å³. Общее число атомов в ячейке составило 12256: по 16 ионов Na⁺ и NO₂⁻ на 4064 молекулы H₂O, что в итоге дало моляльность водного раствора ~0.22 М. Такая концентрация примерно

соответствуют экспериментально измеренным составам растворов в порах цементных бетонов [2]. Все расчеты методом МД проводились с помощью пакета LAMMPS [11] с применением периодических граничных условий. Классические уравнения движения численно интегрировались по алгоритму Верле [12] с временным шагом 1 фс. Радиус обрезания короткодействующих взаимодействий составлял 12.5 Å, а для учета дальнодействующих электростатических взаимодействий применялся метод Эвальда [12]. Параметры потенциала Леннард-Джонса между разными по природе атомами вычислялись по арифметиче-

скому правилу Лоренца—Бертло [6]. Построенная модель сначала приводилась к термодинамическому равновесию при нормальных условиях (*T* = 298 K, *P* = 1 бар) с применением термобаростата Нозе–Гувера для статистического *NPT*-ансамбля [12], затем равновесный расчет проводился в *NVT*-ансамбле. Длина МД-траекторий составляла 1 нс для каждого типа ансамблей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плотность водного раствора NaNO₂ после уравновешивания в *NPT*-ансамбле составила 1.042 г/см³, тогда как плотность чистой воды (модель SCP/E) при тех же условиях моделирования составила 0.997 г/см³. В работе [7] расчет методом DFT одного иона нитрита среди 496 молекул воды проводился при плотности раствора 0.997 г/см³.

Для исследования структурных свойств раствора $NaNO_2$ были получены радиальные функции распределения, g(r), для следующих пар частиц: N–Ow, N–Hw, On–Ow, On–Hw, а также Na–N, Na–On и Na–Ow. На рис. 1 показаны радиальные функции распределения для иона нитрита и молекул воды. Для пары N–Ow первый максимум функции расположен на расстоянии 3.19 Å, что отличается от позиции первого максимума полученного методом DFT (~3.5 Å) в работах [7, 8]. Первый же минимум для данной пары

Таблица 2. Упругие константы и равновесные расстояние и угол для N-On и On-N-On

Ат	ОМ	k_r , κ Å		Атом			$k_{ extsf{ heta}}$,	А град
i	j	кКал/(моль Å ²)	<i>i</i> ₀ , A	i	j	k	кКал/(моль рад ²)	0 ₀ , град
On	Ν	396.536	1.2539	On	Ν	On	293.589	116.80



Рис. 1. Радиальные функции распределения для пар N–Ow, N–Hw, On–Ow, On–Hw.

частиц на графике наблюдается на расстоянии 3.81 Å, что также отличается от результатов полученных методом DFT (~4.0 Å [8] и ~4.4 Å [7]), но при этом наблюдается также и расхождение такого ж порядка между двумя расчетами DFT [7, 8]. Для пары N-Hw также наблюдается различие в положение пиков полученной радиальной функции распределения по сравнению с результатами из DFT-расчетов. Так первый максимум функции для метода МД расположен на расстоянии 2.31 Å, что отличается от положения пиков из расчетов методом DFT (~2.6 Å [8] и ~3.0 Å [7]). Первый минимум радиальной функции распределения для рассматриваемой пары для метода МД из настоящего исследования расположен на расстоянии 2.90 Å, что также отличается от положения первого минимума (~3.6 Å) из работы [7], но лишь немного отличается от результата из работы [8] (~3.1 Å). Такое расхождение между результатами МДмоделирования и DFT-расчетов, несмотря на новую параметризацию на основе DFT-расчетов. можно объяснить тем, что при новой параметризации мы подбирали параметры ван-дер-ваальсовых радиусов атомов азота и кислорода иона нитрита исходя, прежде всего из условия воспроизвеначального контактного дения радиуса сольватной оболочки. Кроме того, проблема заключается также в неравномерном распределением электронной плотности на молекуле иона нитрита за счет наличия неподеленной электронной пары на атоме азоте. Воспроизвести такую неравномерность электронной плотности для данного типа модели иона не представляется возможным в классическом методе МД без существенного усложнения модели и введения дополнительных параметров. Необходимо также учитывать наличие существенных разногласий между результатами DFT-расчетов двух независимых групп [7, 8], которое можно объяснить различным выбором обменно-корреляционных функционалов, поправок на дисперсионное взаимодействие, а также недостаточной статистикой усреднения



Рис. 2. Радиальные функции распределения для пар Na–N, Na–On и Na–Ow.

при расчетах всего одним ионом нитрита среди молекул воды. Такие разногласия не позволяют использовать результаты DFT-расчетов для параметризации классических потенциалов взаимодействия, в качестве безусловных количественных ориентиров.

Для пар On–Ow и On–Hw наблюдается лучшее совпадение позиции пиков радиальных функций распределения из метода МД с позициями пиков из DFT-расчетов. Так первый максимум функции для пары On-Ow расположен на расстоянии 2.85 Å, что близко к позиции первого максимума (~2.8 Å) из работы [8] и немного дальше от позиции первого максимума (~3.1 Å) из работы [7]. Первый минимум функции из МД-расчета расположен на расстоянии 3.52 Å, что близко к первому минимуму (~3.6 Å) из работы [7] и немного дальше, чем первый минимум (~3.3 Å) из работы [8]. Для пары On–Hw первый максимум радиальной функции распределения для метода МД наблюдается на расстоянии 1.85 Å, что также близко к значениям положений первых максимумов (~1.8 Å [8] и ~2.0 Å [7]) из DFT-расчетов. Первый минимум функции для метода МД расположен на расстоянии 2.60 Å, что немного дальше по сравнению с положением минимума (~2.3 Å) из работы [8] и близок с положением минимума (~2.7 Å) из работы [7].

На рис. 2 показаны графики радиальной функции распределения для пар Na–N, Na–On и Na– Ow. Для пар Na–N и Na–On первые максимумы функций расположены на расстояниях 2.77 Å и 2.43 Å соответственно, а первые минимумы расположены на расстоянии 4.02 Å и 3.27 Å соответственно. Для пары Na–Ow первый максимум функции расположен на расстоянии 2.35 Å, а первый минимум расположен на расстоянии 3.15 Å, что схоже с результатами расчетов методом DFT и экспериментальными данными [13].

Также для понимания структурных и динамических свойств раствора было исследовано время жизни водородных связей между молекулами во-



Рис. 3. Непрерывные (continuous) автокорреляционные функции водородных связей для пар Hw…N, Hw…On и Hw…Ow.

ды и ионом нитрита и их ориентационная релаксация. Для молекул воды водородная связь между донором и акцептором определялись с помощью наиболее распространенного геометрического критерия [14]: $R_{OwOw} \leq 3.5$ Å, $R_{OwHw} \leq 2.45$ Å, ∠HwOwOw ≤ 30 град. Для донорно-акцепторных пар между молекулами воды и ионами нитрита расстояние между парами N-Hw и On-Hw принималось согласно работе [8]: $R_{\rm NHw} \leq 2.25$ Å и $R_{\text{OnHw}} \leq 2.35$ Å. Непрерывное (continuous) время жизни водородных связей, $au_{
m HB}$, определялось через интегрирование автокорреляционной функции водородных связей, С_{нв}, [8, 14]. Графики автокорреляционной функции для донорно-акцепторных пар Hw…N, Hw…On и Hw…Ow показаны на рис. 3. В табл. 3 приведены значения величин времени жизни водородных связей, а также указано среднее значение водородных связей, приходящихся на H₂O и акцепторы N и On.

Из рис. 3 и табл. 3 видно, что наименьшее время жизни наблюдается у донорно-акцепторной пары Hw[…]N, что также наблюдается и в DFT-расчетах. При этом между методами МД и DFT наблюдается значительная разница, которую, в том числе, можно объяснить тем, что в работе [8] исследовался ион нитрита, растворенный в тяжелой воде. Наименьшее среднее число водородных связей наблюдается для пары Hw[…]N, что также соответствует результатам расчетов DFT-метода [7]. Большую разницу для числа водородных связей акцептора по сравнению с DFT-методом можно объяснить разницей в структурных свойствах раствора, а именно, положение первого максимума радиальной функции распределения для МД-метода расположено несколько ближе к центру атома N, чем у метода DFT. Для пары Hw…On уже наблюдается лучшее согласие среднего значения водородных связей между методом МД и DFT-методом, приходящихся на акцептор, что обусловлено более лучшим совпадением положения первых максимума и минимума радиальных функций распределения методов МД и DFT. Время жизни водородных связей для пары Нw…Оп для метода МД также меньше по сравнению с методом DFT, но расхождение уже меньше. Для пары Hw…Ow (молекулы воды) для метода МД наблюдаются стандартные среднее число водородных связей на молекулу воды и время жизни водородных связей [15].

Ориентационная релаксация ионов NO_2^- и молекул H_2O определялась помощью автокорреляционной функции поворота единичного вектора направленного вдоль связи N–On/Ow–Hw, C_2 , при вычислении которой использовался полином Лежандра 2-й степени [8]. Графики автокорреля-

ционных функций для ионов NO_2^- и молекул H_2O показаны на рис. 4. Времена ориентационной корреляции определялись с помощью биэкспоненциальной аппроксимации [8]:

$$C_2(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2).$$
 (2)

Полученные времена релаксации составили следующие значения для иона NO_2^- : $\tau_1 = 0.13$ пс и $\tau_2 = 1.85$ пс. Время τ_1 обусловлено инерционными эффектами иона при повороте, а время τ_2 обусловлено переориентацией иона, которая вклю-

Значение времени τ_1 для иона NO₂⁻ несколько больше, чем время, полученное с помощью DFTрасчета ($\tau_1 = 0.07$ пс) [8], а время τ_2 , наоборот, меньше, чем значение в DFT-методе ($\tau_2 = 3.26$ пс) [8]. Эти разницы можно объяснить различием в

чает в себя большие скачки углов поворота [8].

Таблица 3. Среднее значение водородных связей на молекулу воды/акцептор иона нитрита, *n*_{HB}, и времена жизни водородных связей, τ_{HB}

Донорно-	n _{HB} .	, ШТ.	τ _{HB} , пс		
акцепторная пара	Наш расчет	Meтод DFT [7]	Наш расчет	Meтод DFT [8]	
Hw…N	1.52	0.5 ± 0.6	0.049	0.4	
Hw…On	2.74	2.05 ± 0.85	0.205	0.8	
Hw…Ow	3.53	—	0.539	2.35*	

* Указано значение без учета сольватных оболочек воды у иона нитрита.



Рис. 4. Автокорреляционные функции ориентационной релаксации ионов NO_2^- и молекул H_2O .

расчетных значениях времен жизни водородных

связей между молекулами воды и NO_2^- в методах МД и DFT, которые, в свою очередь, влияют на времена ориентационной релаксации иона NO_2^- . Для молекул H₂O наши расчеты показали следующие времена ориентационной релаксации: $\tau_1 = 0.35 \text{ пс } и \tau_2 = 3.53 \text{ пс}$. Эти значения превышают аналогичные значения для иона NO_2^- , что также обусловлено более продолжительным временем жизни водородных связей между молекулами воды.

Также исследования для динамических свойств раствора рассчитывались коэффициенты самодиффузии ионов Na^+ и NO_2^- и молекул H_2O . Для сравнения также определялся коэффициент самодиффузии молекул H₂O в чистой воде. Коэффициенты самодиффузии вычислялись через среднеквадратическое смещение атомов по соотношению Эйнштейна-Смолуховского [12, 16]. Для чистой воды коэффициент самодиффузии молекул H_2O составил $D_w^p = 1.75 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, тогда как для молекул H_2O в водном растворе NaNO₂ коэффициент самодиффузии ожидаемо оказался ниже и составил $D_w^n = 1.64 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Оба вы-численных значения оказались меньше, чем экспериментальное значение $D_{w}^{e} = 2.30 \times 10^{-5} \text{ см}^{2}/\text{c}$ [17], эту разницу можно объяснить применением гибкой модели SPC/Е для молекул H₂O. Коэффициент самодиффузии для иона NO_2^- составил $D_{NO_2} =$ $= 1.04 \times 10^{-5} \, \text{см}^2/\text{с}$, что меньше экспериментального значения $D_{\text{NO}_2}^{\text{e}} = 1.91 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{c}$ [18]. Для иона Na^+ коэффициент самодиффузии составил $D_{Na} =$ $= 0.75 \times 10^{-5}$ см²/с, что также меньше, чем экспериметальное значение $D_{\text{Na}}^{\text{e}} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{c}$ [18]. Меньшие значения коэффициентов самодиффузии ионов из МД по сравнению с эксперимен-



Рис. 5. Спектр мощности колебательных состояний ионов NO_2^- (сплошная линия), \blacklozenge – положение экспериментальных пиков.

тальными данными также можно объяснить применением гибкой модели молекул H₂O.

Колебательные свойства раствора исследовались с помощью спектров мощности колебательных состояний атомов, *PS*. Спектры вычислялись через косинус преобразование автокорреляционных функций скоростей атомов [12]. На рис. 5 показан спектр мощности колебательных состоя-

ний для иона NO₂ из МД-моделирования, а также приведены положения пиков валентных симметричных, v_s , ассиметричных, v_{as} , и деформационных, δ, колебаний, полученных из рамановской спектроскопии [10]. Положение пика деформационных колебаний из МД-моделирования составило 780 см⁻¹, что несколько меньше, чем экспериментальное значение (817 см⁻¹). Также несколько отличается положение пиков валентных симметричных и ассиметричных колебаний, так положение пика валентных колебаний из МДрасчета составляет 1370 см⁻¹, а экспериментальное значение составляет 1331 см⁻¹. Для валентного ассиметричного колебания положение пика составляет 1255 см⁻¹ для метода МД, тогда рамановская спектроскопия показала 1242 см⁻¹.

Таким образом, вновь выполненная парамет-

ризация гидратированного иона NO₂⁻ позволила заново исследовать структурные, динамические и колебательные свойства водного раствора NaNO₂ с помощью метода классической молекулярной динамики и произвести сравнение полученных результатов с результатами расчетов методом DFT и экспериментальными данными.

В итоге установлено, что первая гидратная оболочка вокруг иона NO_2^- имеет радиус не менее 3.81 Å, а вокруг иона Na^+ имеет радиус 3.15 Å. Водородные связи в гидратной оболочке вокруг иона NO_2^- молекулы H_2O создают как с атомом азота NO_2^- , так и с атомом кислорода NO_2^- . При-

том 96

2022

№ 7

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

чем наименьшее число водородных связей, приходящихся на акцептор, как и меньшее время жизни водородных связей, наблюдаются между

молекулами H₂O и атомом азота NO₂. Времена

ориентационной релаксации для иона NO_2^- показали меньшие значения, чем для молекулы H_2O , что обусловлено более слабыми водородными

связями вокруг иона NO_2^- . Коэффициент самодиффузии иона Na^+ оказался меньше, чем коэф-

фициент иона NO₂, что качественно совпадает с экспериментом. Положение пиков вычисленного спектра мощности колебательных состояний рас-

творенного иона NO_2^- показало лишь небольшие отклонения от положения пиков из рамановской спектроскопии.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2019— 2022 годах. Исследование выполнено с использованием суперкомпьютерного комплекса НИУ ВШЭ [19]. Автор выражает благодарность своему научному руководителю А.Г. Калиничеву за ценные советы при выполнении данной работы и В.В. Писареву за консультации при реализации вычислений некоторых свойств растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yadav S., Chandra A. // J. Comput. Chem. 2020. 41 (20). P. 1850. https://doi.org/10.1002/jcc.26356
- 2. *Tritthart J., Banfill P. //* Cem. Conc. Res. 2001. 31. P. 1093.

https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00532-4

- Xu P., Zhou J., Li G. et al. // Constr. Build. Mater. 2021. 228. 123101. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123101
- Kalinichev A.G., Kirkpatrick R.J. // Chem. Mater. 2002. 14. P. 3539. https://doi.org/10.1021/cm0107070
- Cygan R.T., Liang J.-J., Kalinichev A.G. // J. Phys. Chem. B. 2004. 108. P. 1255. https://doi.org/10.1021/jp0363287

- Cygan R. T., Greathouse J.A., Kalinichev A.G. // J. Phys. Chem. B. 2021. 125. P. 17573. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04600
- Vchirawongkwin S., Kritayakornupong C., Tongraarc A., Vchirawongkwin V. // Dalton Transactions. 2014. P. 12164. https://doi.org/10.1039/C4DT00273C
- Yadav S., Chandra A. // J. Phys. Chem. B. 2020. 124 (33). P. 7194. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.0c02221
- Berendsen H., Grigera J., Straatsma T. // J. Phys. Chem. 1987. 91 (24). P. 6269. https://doi.org/10.1021/j100308a038
- 10. Irish D.E., Thorpe R.V. // Can. J. Chem. 1975. 53. P. 1414. https://doi.org/10.1139/v75-196
- 11. *Plimpton S.* // J. Comput. Phys. 1995. 117 (1). P. 1. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039
- Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. 2nd Edition. Oxford University Press: New York, 2017. P. 626. https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001
- Galib M., Baer M.D., Skinner L.B. et al. // J. Chem. Phys. 2017.146(8):084504. https://doi.org/10.1063/1.4975608
- 14. *Антипова М.Л., Петренко В.Е.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1196. https://doi.org/10.7868/S0044453713070030
- 15. *Chowdhuri S., Chandra A.* // Phys. Rev. E. 2002. 66 (4). 041203.

https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.041203

- 16. Кондратюк Н.Д., Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // Высокомолекуляр. соединения. Серия А. 2016. Т. 58. № 5. С. 519. https://doi.org/10.7868/S2308112016050072
- Krynicki K., Green C.D., Sawyer D.W. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1978. 66. P. 199. https://doi.org/10.1039/DC9786600199
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th ed. / Lide D.R. Ed. CRC Press. 2004. https://doi.org/10.1021/ja0336372.
- Kostenetskiy P.S., Chulkevich R.A., Kozyrev V.I. // J. Phys.: Confer. Ser. 2021. T. 1740. № 1. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1740/1/012050

УДК 541.124

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ АССОЦИАЦИИ

© 2022 г. Б. Я. Стуль^{*a*,*}

 ^аΦГУП НИИ "Синтез", Москва, Россия *e-mail: b.st@mail.ru
 Поступила в редакцию 18.01.2022 г. После доработки 24.01.2022 г.
 Принята к публикации 25.01.2022 г.

Исследована кинетика реакции оксиэтилирования спиртов. Установлено, что константа скорости реакции оксиэтилирования бутилцеллозольва, рассчитанная исходя из константы скорости реакции оксиэтилирования *н*-бутанола, отнесенной к концентрации спиртовых ассоциатов, совпадает с экспериментально найденной константой. Обнаружен структурный переход в жидком метаноле при 107.5°C. Показано, что в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы выступает линейный спиртовой цепочечный ассоциат, состоящий, в среднем, из *n* молекул спирта. При исследовании кинетики данной реакции определены параметр ассоциации спирта, его температурная зависимость и поведение в различных растворителях.

Ключевые слова: оксиэтилирование спиртов, кинетика, ассоциации **DOI:** 10.31857/S0044453722070305

Ранее нами [1–4] была исследована кинетика реакции оксиэтилирования спиртов с учетом влияния ассоциации. Получающиеся при таком подходе, наряду с кинетическими параметрами, параметры ассоциации спиртов представляют самостоятельный интерес.

Цель настоящей работы – попытка обобщить полученные результаты и представить новый метод определения параметров ассоциации спиртов.

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

Реакция оксиэтилирования спиртов может быть представлена следующей схемой:

$$\text{ROH} \xrightarrow{C_2H_4O} \text{ROC}_2H_4\text{OH} \xrightarrow{C_2H_4O} \text{RO}(C_2H_4\text{O})_2\text{H} \xrightarrow{C_2H_4O}_{k_2,\text{набл}} \text{ и т.д.}$$

Это необратимая (скорость обратной реакции пренебрежимо мала по сравнению со скоростью прямой реакции), последовательная реакция, которая может иметь много стадий, но в данном случае рассматривается, в основном, первая стадия реакции, характеризуемая константой скорости $k_{0.$ набл.

Кинетика этой реакции была исследована в ряде работ, результаты которых обобщены в работе [5], в которой показано, что в условиях основного катализа, когда реакция проводится в избытке спирта, на начальном участке скорость реакции имеет первые порядки по концентрациям оксида этилена (ОЭ) и катализатора. Ожидающийся также первый порядок по концентрации спирта не наблюдается, а выявляется непонятная сложная зависимость от концентрации спирта. Предполагается [5], что отклонения от кинетики первого порядка по концентрации спирта, связаны с ассоциацией молекул спирта за счет образования водородных связей.

Ранее нами была изучена кинетика реакции оксиэтилирования первичных спиртов нормального строения состава C_4-C_7 [1], C_{10} [2], C_1 [3] и C_2-C_3 [4]. При этом было подмечено, что первый продукт реакции оказывает тормозящее влияние на скорость реакции. Исходя из этого было подобрано уравнение, которое описывает кинетику данной реакции. Для проточного реактора смешения указанное уравнение имеет вид

$$W = (C_0^{\circ} - C_0)/\tau = k_{0,\text{Hador}} C_{\kappa} C_0 (C_c^{\circ} - nC_1), \quad (1)$$

где W – скорость реакции, определяемая по убыли ОЭ; C_0° и C_0 – концентрации ОЭ в исходной

Таблица 1. Константы скорости и значения параметра *n*, полученные в реакторах вытеснения и смешения (в скобках) для *н*-бутанола

t, °C	100	150
$k_{0,\text{набл}} \times 10^3$, моль ² л ⁻² с	7.18 (8.13)	29.3 (30.2)
n	17 (16.5)	11 (10.8)

смеси и в реакторе соответственно; т – время пребывания реакционной смеси в реакторе; $k_{0 \text{ набл}}$ – наблюдаемая константа скорости первой стадии реакции; C_{κ} и C_1 – концентрации в реакторе катализатора и первого продукта реакции соответственно; C_c° – концентрация спирта в исходной смеси; n – константа, зависящая от температуры и от концентрации спирта, которая в дальнейшем будет интерпретирована как среднее число молекул спирта в линейном цепочечном спиртовом ассоциате. Следует отметить, что применение уравнения (1) ограничено областью концентраций и конверсий, для которых выполняется условие $C_{c}^{\circ} > nC_{1}$. При n = 1 уравнение (1) обращается в уравнение первого порядка по концентрации спирта. В реакторе смешения проводилась серия как минимум из четырех экспериментов. Статистическая обработка экспериментальных данных заключалась в том, что с использованием линейного метода наименьших квадратов подбиралось такое значение параметра *n*, при котором среднеквадратичный разброс значений константы скорости относительно среднего значения был минимальным, т.е. находился минимум функции *F*:

$$F = \sum_{i=1}^{N} (k_{0,\text{набл.}i} - k_{0,\text{набл.}i} k_{0,\text{набл.cp}})^2, \qquad (2)$$

где $k_{0,\text{набл.}i}$ — наблюдаемая константа скорости, полученная в *i*-м эксперименте данной реакционной серии при заданном значении *n*; $k_{0,\text{набл.ср}}$ среднеарифметическое значение констант скорости в этой реакционной серии при том же значении *n*; *i* — индекс, принимающий последовательные целочисленные значения от 1 до *N*; *N* — количество экспериментов в реакционной серии. Далее во всех случаях будут представлены значения *n*, при которых функция *F* имеет минимум, и, следовательно, среднеквадратичный разброс констант относительно среднего значения минимален.

Для проточного реактора идеального вытеснения наиболее удобной для интегрирования формой этого уравнения будет следующая:

$$W = dC_0/d\tau = k_{0,\text{Hafor}}C_0C_\kappa(nC_0 + \Delta), \qquad (3)$$

где $\Delta = C_c^{\circ} - nC_0^{\circ}$. Аналитическое решение уравнения (3) для целочисленных значений *n* имеет вид

$$\ln\{(nC_0 + \Delta)/C_0\} - \ln\{(nC_0^\circ + \Delta)/C_0^\circ\} = (4)$$

= $k_{0,\text{Hafo}n}C_\kappa \tau.$

Спрямление кинетических кривых должно происходить в координатах $\ln\{(nC_0 + \Delta)/C_0\} - \tau$ и оно действительно происходит [1], после чего могут быть найдены значения $k_{0,\text{набл}}$ и *n*. В этом реакторе достаточно одного эксперимента, чтобы определить *n* и $k_{0,\text{набл}}$.

Для окончательной идентификации уравнения необходимо было провести эксперименты в реакторах вытеснения и смешения на каком-нибудь одном спирте. Это было сделано при двух температурах на бутаноле-1 (см. ниже). Результаты эксперимента представлены в табл. 1. Как видно из представленных данных, результаты, полученные в реакторах смешения и вытеснения, в трех из четырех случаев практически совпадают, а в одном случае находятся в пределах погрешности измерений. Это совпадение служит веским аргументом в пользу того, что уравнение (1) адекватно описывает кинетику данной реакции. Но оно обладает существенным недостатком – параметр *п* по существу является подгоночным. Для того чтобы придать физический смысл параметру *п* и уравнению, необходимо выполнить следующие допущения [1–4]:

1) молекулы спирта связаны за счет водородных связей в линейные цепочечные ассоциаты со средним числом молекул, равным *n*;

 из всех молекул цепочечного ассоциата в реакцию вступает только одна из двух концевых молекул спирта (терминальная), атом водорода гидроксильной группы которой, не участвует в образовании водородной связи;

3) образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы и, обладая более низкой реакционной способностью, как бы "запирает" этот ассоциат и фактически превращает его в отдельную молекулу.

Пункты 1 и 2 не встречают особых возражений и являются общепринятыми, возражения касаются пункта 3. Он меняет стехиометрию данной реакции. В соответствии с пунктом 3, в реакцию вступает не единичная молекула спирта, а линейный цепочечный спиртовой ассоциат, состоящий в среднем из *п* молекул спирта. Остающиеся в составе ассоциата после реакции (*n* – 1) молекул спирта в заявленных условиях не принимают участия в дальнейшей реакции. Таким образом, в данной реакции в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы выступает спиртовой ассоциат. В связи с этим встает вопрос о времени жизни этого ассоциата, поскольку время жизни единичной водородной связи не превышает 10⁻¹¹ с. В работе [6] с использованием масспектрометрии экспериментально показано, что в газовой фазе ассоциаты метанола состава $(CH_3OH)_n$, где n = 5-20 имеют время жизни порядка $10^{-4}-10^{-5}$ с. При переходе к жидкой фазе, вследствие клеточного эффекта, время жизни ассоциата должно увеличиться на 1 порядок и быть не менее 10^{-3} с, что является достаточным для протекания элементарного химического акта. Таким образом это возражение снимается.

Далее в п. 3 указывается, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы. Как это может быть? Если время жизни водородной связи 10⁻¹¹ с, а время жизни ассоциата 10^{-3} с, то за это время происходит огромное количество разрывов и образований водородных связей. Оторвавшаяся молекула спирта не обязательно встает на свое прежнее место. Она мигрирует и может оказаться в любом месте как этой, так и любой другой соседней цепочки. Но это относится к спиртам, молекулы которых склонны в среднем к образованию двух межмолекулярных водородных связей. Как показывают ИК-спектроскопические исследования [7], молекулы моноэфиров этиленгликоля, в отличие от спиртов, склонны к образованию одной внутримолекулярной водородной связи, когда атом водорода гидроксильной группы замыкается на эфирный атом кислорода этой же молекулы, и одной межмолекулярной водородной связи. Таким образом, молекула моноэфира этиленгликоля не может находиться внутри цепочки водородных связей, а может лишь замыкать её. Следовательно, и это возражение снимается.

В п. 3 также указывается, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля менее реакционноспособна по сравнению с молекулой исходного спирта. Но хорошо известно, что для этих реакций отношение $k_{1,\text{набл}}/k_{0,\text{набл}} \approx 2.2$ [8]. Такой же результат получается и у нас, если пользоваться следующим уравнением:

$$k_{1,\text{набл}}/k_{0,\text{набл}} = C_{c}C_{2}/C_{1}(C_{1}+C_{2}).$$
 (5)

Но уравнение (5) не учитывает ассоциацию и принятые допущения. При их учете в знаменатель этого уравнения необходимо ввести множитель n, что делает отношение констант пренебрежимо меньшим по сравнению с единицей. Таким образом и это возражение снимается.

Необходимо отметить ещё одну особенность уравнения (1). С правой частью уравнения (1) можно провести тождественные преобразования, поделив и умножив её на *n*. В результате получим уравнение:

$$W = (C_0^{\circ} - C_0)/\tau = k_{0,\text{Hab}\pi} n C_{\kappa} C_0 (C_c^{\circ}/n - C_1). \quad (6)$$

Выражение в скобках в правой части полученного уравнения соответствует первому порядку по концентрации не прореагировавших спиртовых ассоциатов в реакторе, поскольку, согласно принятой модели, C_c°/n — концентрация спиртовых ассоциатов в исходной смеси; C_1 — концентрация прореагировавших спиртовых ассоциатов, равная концентрации первого продукта реакции; произведение ($k_{0,\text{набл}}n$) — константа скорости реакции в новом масштабе концентраций. Следовательно, можно написать

$$W = k_{0,\text{Hadd}} n C_{\kappa} C_0 C_{\text{acc}}, \tag{7}$$

где $C_{\rm acc}$ — концентрация линейных цепочечных спиртовых ассоциатов.

В соответствии с уравнением (7), одно из основных понятий физико-химической кинетики первый порядок — сохраняется, но применять его следует не к концентрации спирта, а к концентрации спиртовых ассоциатов. В этом состоит физический смысл уравнения (1), т.е. данное уравнение не выходит за рамки классических физикохимических представлений.

Таким образом, кинетика реакции оксиэтилирования спиртов описывается уравнением (1), в которое в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы входит концентрация спиртовых ассоциатов. Это дает возможность, исследуя кинетику этих реакций, находить параметры ассоциации спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовались коммерческие спирты C_1-C_7 , C_{10} , а также бутиловый эфир моноэтиленгликоля (бутилцеллозольв). Спирты сушились по известным методикам с помощью прокаленных цеолитов, сульфата натрия, оксида кальция и др. Использовался абсолютированный этанол. Содержание воды во всех спиртах не превышало 0.2 мас. %. Содержание основного вещества во всех спиртах было не менее 99 мас. %. В качестве катализатора использовался алкоксид натрия соответствующего спирта.

Кинетика реакции оксиэтилирования исследовалась в проточных реакторах смешения и вытеснения. Реактор вытеснения описан в [1]. Подавляющее большинство экспериментов выполнялось в реакторе смешения. Исследования велись в интервале температур 60–180, чаще 80– 150°С при давлении 1.4 МПа. Реактор смешения представлял из себя полый цилиндрический аппарат объёмом 15 см³, выполненный из титана, снабженный магнитной мешалкой, электрообогревом, карманом для термопары и трубками для ввода (внизу) и вывода (вверху) реакционной смеси. На выходе из реактора реакционная смесь охлаждалась с помощью водяного холодильника

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

No ottutto	7	Концентрация, моль/л					$k_{0, { m набл}}$	$\times 10^{3}$,		
Л№ ОПЫТА τ , мин C_0° C_o C_c°				$C_{ m c}^{\circ}$	C _c	C_1°	C_1	<i>C</i> ₂	л ² /(моль ² с) при	
									<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 16.5
1	18.5	0.885	0.549	9.47	9.16		0.294	0.018	4.21	8.35
2	18.5	0.885	0.586	9.38	9.10	0.085	0.334	0.024	3.53	8.31
3	27.6	0.983	0.581	9.37	8.99		0.340	0.028	3.25	7.78
4	27.6	0.485	0.223	9.86	9.64		0.224	0.013	5.15	8.05
									<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 10.8
5	25.5	0.822	0.459	8.80	8.46	0.081	0.374	0.032	16.5	29.3
6	25.5	0.839	0.452	8.86	8.50		0.324	0.029	17.8	28.2
7	21.0	0.487	0.244	9.21	8.98		0.214	0.014	23.2	31.0
8	14.0	0.527	0.313	9.17	8.96		0.192	0.010	24.6	31.0

Таблица 2. Экспериментальные результаты по оксиэтилированию *н*-бутилового спирта в реакторе смешения (в опытах 1–4: $t = 100^{\circ}$ С, $C_{\kappa} = 1.43 \times 10^{-2}$ моль/л; в опытах 5–8: $t = 150^{\circ}$ С, $C_{\kappa} = 3.7 \times 10^{-3}$ моль/л)

до комнатной температуры, после чего попадала в сборник, из которого могли отбираться пробы. Выход реактора на стационарный режим контролировался по анализу отбираемых проб, которые начинали отбирать при пропускании через него количества реакционной смеси, равного не менее шести объемов реактора. Как предварительно выполненные расчеты, так и проведенные эксперименты показали, что используемого давления было достаточно, чтобы практически предотвратить переход ОЭ из жидкой фазы в паровую, объем которой в установке был сведен к минимуму. Материальный баланс по ОЭ сводился в экспериментах с погрешностью не более $\pm 5\%$. Суммарная погрешность в определении параметров $k_{0, \text{набл}}$ и *п* в большинстве случаев не превышала ±10% отн. Заданная температура в реакторе поддерживалась с точностью ±0.5 К.

Анализ исходных смесей и продуктов реакции проводился методом ГЖХ. Поскольку во всех экспериментах реакция проводилась в большом избытке спирта, то изменением объема за счет протекания реакции пренебрегали. Мольные концентрации компонентов реакционной смеси рассчитывались с использованием коэффициентов объемного расширения для каждого компонента.

Методика эксперимента аналогична описанной в [2–4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спирты C_4-C_7 . В табл. 2 представлены две серии экспериментов по оксиэтилированию бутанола-1 при 100 и 150°С, полученные в реакторе идеального смешения. В этой таблице так же, как и в последующих, для сравнения показаны значения $k_{0,\text{набл}}$, рассчитанные при n = 1 (первый поря-

док по брутто-концентрации спирта) и при n > 1(первый порядок по концентрации линейных цепочечных ассоциатов). Как видно из представленных данных, во всех случаях наблюдается одна и та же закономерность — чем выше выход первого продукта реакции, тем ниже при прочих равных условиях, константа скорости, рассчитанная по уравнению первого порядка по концентрации спирта. Добавление в реакционную смесь небольших количеств первого продукта реакции также приводит к торможению. В то же время обработка экспериментальных данных по уравнению (1) с n > 1 приводит к удовлетворительному постоянству константы скорости.

На рис. 1 показаны результаты обработки экспериментальных данных в реакторе идеального вытеснения в соответствии с уравнением (4). Как видно из рис. 1, спрямление происходит в координатах, соответствующих решению уравнения (3). В табл. 1 показаны совпадающие результаты экспериментов по оксиэтилированию бутанола-1 при температурах 100 и 150°С, полученные в реакторах смешения и вытеснения.

В табл. З представлены значения параметра n для спиртов C_4-C_7 при температурах $80-180^{\circ}$ С. Как видно из этих данных, в ряду спиртов C_4-C_7 с ростом углеводородного радикала, при прочих равных условиях, параметр n уменьшается. Он уменьшается и для каждого спирта с ростом температуры.

В табл. 3 представлены также параметры ассоциации этих спиртов, полученные М.И. Шахпароновым [9] с использованием диэлектрической спектроскопии. Данные [9] при 20°С совпадают с нашими результатами, но полученными при 100°С. В работе [9] для *н*-бутанола приводится и значение кажущейся теплоты ассоциации $-\Delta H_{\rm acc}^* =$ = 11 кДж/моль, что совпадает с нашими данны1014



Рис. 1. Обработка кинетических кривых убыли оксида этилена в реакторе вытеснения в координатах, соответствующих решению уравнения (4); t = 100 (*I*), 125 (2), 150 (3) и 180°С (4); $C_{\rm K} = 1.35 \times 10^{-2}$ (*I*), 6.33 × 10^{-3} (2), 3.88 × 10^{-3} (3) и 2.32 × 10^{-3} моль/л (4).

ми. Если это совпадение будет наблюдаться и для других спиртов, то можно заключить, что наши данные отличаются от полученных в [9] лишь на коэффициент, являющийся отношением калибровочных коэффициентов этих методов.

На спиртах C_4-C_7 была проведена серия экспериментов в присутствии растворителей. На рис. 2 показаны результаты экспериментов по оксиэтилированию этих спиртов в *н*-додекане. Как видно, во всех случаях на начальном участке введения растворителя имеется плато, и только при концентрациях спирта ~3 моль/л начинается падение параметра *n*.



Рис. 2. Зависимости параметра *n* от средней концентрации спирта в додекане при 100° С; *1* – бутанол-1, *2* – пентанол-1, *3* – гексанол-1, *4* – гептанол-1.

На рис. 3 представлены результаты экспериментов на спирте C_5 в *n*-ксилоле и 1,4-диоксане. Как видно, здесь тоже имеются плато, но они меньше, чем в случае додекана. Отсюда следует, что для этих гидрофобных спиртов величина плато уменьшается с ростом гидрофильности растворителя.

Спирт C_{10} . В табл. 4 показаны первичные экспериментальные данные по оксиэтилированию спирта C_{10} и результаты их обработки по уравнению (1). В табл. 5 и на рис. 4 показаны зависимости параметра *n* и $k_{1,\text{набл}}$ от температуры. Как видно из представленных данных, основное отличие от спиртов C_4-C_7 состоит в том, что для спирта C_{10} зависимость параметра *n* от температуры в координатах $\ln n - 1/T$ представляется двумя прямыми линиями с точкой пересечения при ~87.5°C, тогда как для спиртов C_4-C_7 эта зависи-

Таблица 3. Значения параметров ассоциации спиртов при различных температурах и значения кажущейся теплоты ассоциации

Спирт	80°C	100°C	125°C	150°C	180°C	$-\Delta H^*_{ m acc},$ кДж/моль
C ₄	—	16.5(15)	13.0	10.8	9.0	11.0 ± 1.3
C_5	15.7	13.7(13)	11.0	9.7	—	8.6 ± 1.0
C_6	—	10.9(11)	10.3	9.4	8.6	5.0 ± 1.0
C ₇	10.4	9.6(10)	9.1	8.0	—	4.0 ± 0.8

Примечание. Значения в скобках – данные М.И. Шахпаронова при 20°С.



Рис. 3. Зависимости параметра *n* и $k_{0,\text{набл}}$ от средней концентрации пентанола-1 в *n*-ксилоле (*I*, *I'*) и в 1,4-диоксане (*2*, *2'*) при 100°С.

мость представляется одной прямой. Выше этой температуры параметр *n* остается постоянным. Для объяснения такого постоянства можно использовать известную из литературы [10] гипотезу "обрамления", согласно которой, углеводородные цепочки молекул спирта обматываются вокруг цепочки водородных связей гидроксильных групп, и последние оказываются в клетке из углеводородных цепей. Это затрудняет распад цепочки водородных связей. При t < 87.5°C наблюдается быстрый рост параметра n, и этот параметр приобретает значения, характерные для мицелл. При $t > 87.5^{\circ}$ С ассоциация, по-видимому, осуществляется только за счет водородных связей гидроксильных групп. При $t < 87.5^{\circ}$ C, наряду с этим взаимодействием, имеет место многочастичное ван-дер-вальсовское взаимодействие углеводородных спиртовых цепочек между собой. Такое взаимодействие известно для разных классов соединений, начиная с радикалов ~ $C_9 - C_{11}$.

Таким образом, одно из условий образования мицеллы, по-видимому, — в наличие двух типов взаимодействий. Переход при 87.5°С можно охарактеризовать как переход ассоциат ↔ мицелла. Интересно отметить, что этот переход не сильно отражается на константе скорости реакции — она падает всего в 1.5 раза от ожидаемого значения (рис. 4).

У нас нет данных по ассоциации спиртов C_8 и C_9 , но в работе [11] исследована теплопровод-



Рис. 4. Зависимости $\ln k_{0, \text{набл}}$ (*I*) и параметра ассоциации $\ln n$ (*2*) от обратной температуры для *н*-деканола.

ность спиртов C_6-C_{12} в зависимости от температуры. Показано, что эта зависимость для спиртов C_6-C_8 выражается одной прямой линией, а для спиртов C_9-C_{12} – двумя прямыми с точкой пересечения при 70–90°С. На рис. 5 показаны две такие зависимости для спиртов C_8 и C_{10} . Если аналогия с теплопроводностью правильная, то спирты C_6-C_8 образуют ассоциаты, а спирты C_9-C_{12} – мицеллы. Это приводит к интересным физиологическим последствиям. В [12] изучены анастетические свойства спиртов C_6-C_{12} на рыбках Goldfish. Показано, что спирты C_9 и C_{10} , которые образуют мицеллы, проникают в кровь рыбки в 2–3 раза быстрее, чем спирты C_6-C_8 , которые образуют просто ассоциаты. В соответствии с этим,



Рис. 5. Зависимости теплопроводности спиртов C_8 и C_{10} от температуры.

СТУЛЬ

	$k_{0 \text{ набл}} \times 10^3$,									
$C_{\rm k} \times 10^2$	C_0°	C _o	$C_{ m c}^{ m o}$	C _c	C_1	<i>C</i> ₂	л ² /(моль ² с) при			
75°C							<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 19.5		
4.96	0.932	0.794	4.754	4.619	0.124	0.007	1.48	2.94		
2.48	0.995	0.897	4.690	4.595	0.090	0.0035	1.88	2.94		
1.24	0.968	0.910	4.717	4.659	0.056	0.0015	2.16	2.78		
0.62	0.909	0.870	4.776	4.738	0.037	0.0005	2.99	3.49		
	I	I	87.5°C	I		I	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 12		
4.57	0.955	0.779	4.676	4.512	0.151	0.011	2.14	3.38		
2.28	0.955	0.841	4.676	4.566	0.104	0.005	2.55	3.40		
1.14	0.886	0.822	4.745	4.683	0.060	0.0017	2.86	3.33		
0.57	0.929	0.891	4.702	4.665	0.0366	0.0006	3.14	3.44		
	,	•	100°C	,		,	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 11.2		
4.96	0.899	0.632	4.677	4.431	0.211	0.026	3.74	7.22		
4.96	0.864	0.623	4.712	4.484	0.202	0.017	3.39	6.24		
2.48	0.956	0.752	4.620	4.431	0.169	0.016	4.82	7.86		
2.48	0.870	0.699	4.706	4.544	0.147	0.011	4.24	6.32		
1.24	0.893	0.776	4.683	4.571	0.107	0.004	5.21	6.84		
0.62	0.891	0.819	4.685	4.615	0.067	0.002	6.02	7.06		
	I	1	150°C	I		I	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 12.2		
1.24	0.857	0.615	4.501	4.274	0.199	0.020	14.5	30.0		
0.62	0.857	0.699	4.501	4.349	0.140	0.009	16.4	25.6		
0.31	0.873	0.760	4.486	4.376	0.103	0.004	19.6	29.1		
0.15	0.885	0.817	4.474	4.409	0.063	0.002	24.7	29.4		

Таблица 4. Экспериментальные результаты по оксиэтилированию н.деканола в реакторе смешения при различных температурах

Таблица 5. Значения константы $k_{0,\text{набл}}$ и параметра ассоциации *n* в реакции оксиэтилирования деканола-1 при различных температурах

t, °C	60	67.5	75	87.5	100	125	150
$k_{0,\text{набл}} \times 10^3$, π^2 моль ⁻² с ⁻¹	1.7 ± 0.15	2.3 ± 0.15	2.9 ± 0.1	3.4 ± 0.05	7.0 ± 0.5	15 ± 1	28.5 ± 2
п	44.2	28.5	19.5	12	11.2	12.6	12.2

спирты C₉ и C₁₀ обладают более сильным анастетическим действием.

Метанол. Как видно из представленных в табл. 6 и 7 данных, при температурах 80 и 100°С скорость реакции описывается обычным кинетическим уравнением с первыми порядками по концентрациям компонентов и катализатора, т.е. уравнением (1) с n = 1. Как видно, в каждой серии наблюдается постоянство константы скорости, причем добавление в исходную реакционную смесь небольших количеств первого продукта реакции не приводит к изменению константы скорости. Следует отметить, что первый порядок по брутто-концентрации спирта, за исключением данного случая, не наблюдался для всех исследованных в данной работе спиртов.

При 115–150°С наблюдается та же самая картина, что и в случае спиртов C_4-C_7 и C_{10} : чем выше выход первого продукта реакции, тем ниже, при прочих равных условиях, константа скорости, рассчитанная по уравнению первого порядка с n = 1. Добавление в исходную реакционную смесь небольших количеств первого продукта реакции приводит к дополнительному торможению. В то же время удовлетворительное постоянство константы скорости реакции достигается при обработке экспериментальных данных по уравнению (1) с $n \neq 1$, т.е. в этих условиях, как и в

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ

_	Концентрация, моль/л									$k_{0,\text{набл}} \times 10^3,$	
τ, мин	$C_{\rm K} \times 10^3$	C_0°	Co	$C^{\circ}_{ m c}$	C _c	C_1°	C_1	<i>C</i> ₂	л ² /(мол	ь ² с) при	
				80	°C				<i>n</i> = 1	п	
9.4	4.7	0.967	0.910	21.733	21.670	_	0.057	—	1.09		
9.4	9.8	0.947	0.835	21.735	21.642	_	0.111	_	1.12		
9.4	14.6	0.876	0.733	21.824	21.681	_	0.142	_	1.09		
9.4	19.5	0.919	0.731	21.781	21.597	_	0.184	_	1.08		
9.4	9.8	0.835	0.745	20.409	20.325	0.453	0.534	0.004	1.07		
9.4	9.8	0.915	0.769	20.924	20.781	0.261	0.400	0.003	1.11		
			I	100)°C		I	I	n = 1	п	
18.7	4.0	0.859	0.610	21.341	21.094	—	0.247	—	4.31		
10.4	4.0	0.832	0.675	21.367	21.212	_	0.155	_	4.39		
4.6	4.0	0.859	0.779	21.341	21.261	_	0.080	—	4.37		
9.2	4.0	0.866	0.715	21.334	21.181	_	0.149	—	4.52		
9.2	4.0	0.854	0.717	19.924	19.799	0.420	0.543	0.004	4.37		
11.5	4.0	0.688	0.552	20.660	20.524	0.215	0.347	0.002	4.35		
				115	°C				<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 19.2	
9.35	3.18	0.820	0.588	20.88	20.654	—	0.226	0.001	10.7	13.4	
5.8	3.18	0.814	0.640	20.886	20.710	—	0.171	0.002	11.9	13.9	
16.2	3.18	0.894	0.553	20.806	20.470	_	0.334	0.0017	9.75	13.9	
28.4	3.18	0.859	0.449	20.841	20.430	_	0.401	0.002	8.2	12.9	
				125	5°C				n = 1	<i>n</i> = 29.5	
9.3	3.7	0.42	0.248	21.18	21.00	—	0.177	—	16.0	21.0	
5.6	3.7	0.462	0.311	21.14	21.00	_	0.145	_	18.6	23.2	
3.9	3.7	0.454	0.343	21.15	21.04	_	0.108	_	17.8	20.8	
15.5	3.7	0.462	0.214	21.14	20.896	_	0.244	_	16.1	24.2	
28.0	3.7	0.458	0.175	21.142	20.857	—	0.281	0.001	12.5	20.2	
				137.	5°C				n = 1	<i>n</i> = 29.4	
8.8	5.3	0.861	0.367	20.240	19.753	—	0.483	0.004	24.4	79.6	
8.8	3.5	0.860	0.425	20.242	19.805	—	0.435	0.003	28.0	74.3	
8.8	2.0	0.865	0.502	20.238	19.872	—	0.360	0.0017	34.4	64.7	
8.8	0.9	0.865	0.615	20.243	19.993	—	0.242	0.0008	42.8	65.2	
8.8	1.2	0.870	0.640	19.730	19.510	0.210	0.410	0.0015	29.1	73.9	
				150)°C				n = 1	<i>n</i> = 33.2	
27.6	1.45	0.830	0.350	19.970	19.495	—	0.470	0.005	29.3	131	
16	1.45	0.822	0.381	19.978	19.539	—	0.428	0.004	42.6	144	
8.8	1.45	0.826	0.446	19.974	19.599	—	0.371	0.002	56.8	145	
5.7	1.45	0.811	0.489	19.989	19.669	—	0.316	0.002	67.5	140	
3.7	1.45	0.849	0.582	19.951	19.693	—	0.260	0.001	72.4	126	
4.2	1.45	0.832	0.712	19.008	18.887	0.360	0.478	0.001	24.4	147	

Таблица 6. Первичные экспериментальные данные по оксиэтилированию метанола

Таблица 7. Параметры ассоциации и константы скорости реакции оксиэтилирования метанола в зависимости от температуры

$k_{0,\text{набл}} \times 10^3,$ $\pi^2/(\text{моль}^2 \text{ c})$	1.09 ± 0.02	4.38 ± 0.07	13.5 ± 0.5	21.9 ± 1.7	71.5 ± 6.4	139 ± 8.5
п	1	1	19.2	29.5	29.4	33.2

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

случае спиртов C_4-C_7 и C_{10} , жидкий метанол существует в виде линейных цепочечных структур.

Полученный при 80-100°С результат (первый порядок по брутто-концентрации спирта) нельзя понимать в буквальном смысле. что при этих температурах жилкий метанол сушествует и вступает в реакцию в виде мономерных молекул. Это противоречило бы большинству имеющихся литературных данных. В указанных условиях метанол, по-видимому, существует в виде гребнеобразных разветвленных ассоциатов, в которых основная цепочка соединена с короткими боковыми цепочками [13]. Образующаяся в результате реакции с гребнеобразным ассоциатом молекула монометилового эфира этиленгликоля в силу стерических затруднений или по причинам энергетического порядка, выходит из состава ассоциата, т.е. не выполняется пункт 3 принятых допущений и наблюдается первый порядок по брутто-концентрации спирта.

Как видно из рис. 6, реакционная способность гидроксильных групп метанола не зависит от внутреннего строения метанольных ассоциатов, поскольку на зависимости $\ln k_{0,\text{набл}} - 1/T$ нет аномалий. Отличие в реакционной способности гребнеобразных и цепочечных ассоциатов проявляется только благодаря разной стехиометрии их реакций с ОЭ.

Некоторый рост параметра ассоциации с ростом температуры является, по-видимому, кажущимся. Данный метод определения параметров ассоциации позволяет определять лишь линейные цепочечные ассоциаты, в которых каждая молекула может быть максимально связана в среднем с двумя ближайшими молекулами, и не определяет в гребнеобразных, в которых аналогичная связь имеет место с тремя молекулами. Поэтому рост степени ассоциации в линейных цепочечных ассоциатах может быть компенсирован соответствующим падением степени ассоциации в объемных ассоциатах.

Винтервале температур 100-115°С происходит перестройка структуры ассоциатов жидкого метанола из гребнеобразных в цепочечные линейные структуры. В общем здесь, по-видимому, происходит то же самое, что часто имеет место в случае кристаллов. При низких температурах они имеют анизотропную упаковку с меньшим температурным градиентом плотности, которая существует благодаря заметному вкладу нецентральных сил и трехчастичному взаимодействию. С повышением температуры вклад центрального парного взаимодействия возрастает, что приводит к появлению изотропных упаковок с большим температурным градиентом плотности. Если такая перестройка структуры действительно имеет место, то это должно отражаться на поведении некоторых физико-химических и спектральных свойств



Рис. 6. Зависимости $\ln k_0$ (1) и $\ln n$ (2) от обратной температуры для метанола.

жидкого метанола в указанном температурном интервале.

В работе [14] исследованы ИК-спектры жидкого метанола в области первых обертонов валентных колебаний ОН-групп, начиная от температуры плавления и до критической. До 105°C в спектре наиболее интенсивна полоса при v = = 6849 см⁻¹. Выше 105°С наиболее интенсивна полоса при v = 7092 см⁻¹. Первую из этих полос относят к колебаниям энергетически ненасышенных, разрыхленных ОН-связей. Вторая полоса отнесена к свободным ОН-группам в концевых молекулах ассоциатов и в мономерных молекулах спирта. В данном случае важно отметить, что температура, при которой наблюдаются резкие изменения в ИК-спектре (105°С) находится почти в середине интервала температур, в котором наблюдается изменение параметра ассоциации. Работа [14] не только подтверждает существование перехода, но и фактически дает ключ к идентификации структуры до и после перехода. "Энергетически ненасыщенные, разрыхленные ОНсвязи" – это гребнеобразные ассоциаты до перехода и линейные цепочечные ассоциаты после перехода.

В работе [15] измерена плотность жидкого метанола при давлениях до 200 МПа и температурах 320–420 К с интервалом 20 К. Как следует из этих данных, при давлениях до 100 МПа каждая из этих изобар может быть представлена в виде двух пересекающихся прямых с точкой пересечения при ~380°С, что совпадает с серединой температурного интервала скачка параметра ассоциации, определенного кинетическим методом. На рис. 7 в качестве примера показана зависимость плотности жидкого метанола от температуры при давлении 5 МПа [15]. Таким образом, из данных [15]





Рис. 7. Зависимости плотности (*1*) и поверхностного натяжения (*2*) жидкого метанола от температуры по данным работ [14] и [15] соответственно.

следует, что при умеренных давлениях тренд зависимости плотности жидкого метанола от температуры меняется при 380°С, в согласии с результатами кинетических исследований.

На рис. 7 представлены также справочные данные по поверхностному натяжению жидкого метанола в зависимости от температуры [16]. Видно, что эта зависимость очень похожа на предыдущую, и точка пересечения находится в той же самой области.

В работе [17] методом протонного магнитного резонанса измерена разность химических сдвигов протонов гидроксильных и метильных групп жидкого метанола в зависимости от температуры при 297–392 К и давлениях до 103 МПа с интервалом ~20 МПа. Каждая из полученных изобар имеет изгиб, лежащей в интервале 378–383 К.

Таким образом результаты работ [14–17] подтверждают наличие структурного перехода в жидком метаноле при 100–115°С. Этанол и пропанол-1. Как видно из представленных данных [4], так же, как и в случае других ранее исследованных спиртов, наблюдается одна и та же закономерность: чем выше выход первого продукта реакции, тем ниже при прочих равных условиях константа скорости реакции, рассчитанная по уравнению (1) с n = 1. В то же время видно, что удовлетворительное постоянство константы скорости реакции достигается при значениях n > 1.

В табл. 8 представлены найденные таким образом значения *n* и *k*_{0.набл} при различных температурах. Как видно из представленных данных, для пропанола-1 параметр ассоциации п практически не зависит от температуры. Для этанола наблюдается небольшой рост параметра *n* с увеличением температуры. Следует отметить, что и для метанола в интервале температур 125-150°С также наблюдался небольшой рост параметра *n* с ростом температуры. Из этого следует, что для спиртов $C_1 - C_3$, в отличие от спиртов $C_4 - C_7$ с ростом температуры параметр *n* или не меняется, или слегка увеличивается. Но рост параметра *n* с ростом температуры – необычное явление и требует подтверждения и объяснения в дальнейших исследованиях.

На рис. 8 представлены зависимости параметра *п* от концентрации спирта в *н*-додекане для спиртов С₄-С₇ [1]. Как видно, для всех этих спиртов с добавлением растворителя зависимость начинается с плато и затем происходит падение параметра *n*. На рис. 8 также представлена зависимость параметра *n* от концентрации этанола, которая ожидалась исходя из зависимостей для спиртов $C_4 - C_7$ (пунктирная линия 5*). Но реальная зависимость (5) не имеет плато на начальном участке. Параметр *n* сразу падает с добавлением растворителя. Из этого, в частности, следует, что спирты С₄-С₇ в виде мономерно-димерной фракции существуют при разбавлении додеканом при концентрации спиртов ~10⁻¹-10⁻² моль/л, тогла как этанол сушествует в таком же состоянии при значительно более высоких концентрациях спирта (~10 моль/л).

Таблица 8. Параметры ассоциации и константы скорости реакции оксиэтилирования этанола и пропанола-1 в зависимости от температуры

Параметр	60°C	80°C	100°C	125°C	140°C	150°C				
Этанол										
п	22.7	23.6	25.7	27.4	28.5	30.4				
$k_{0,\text{набл}} \times 10^3, \pi^2/(\text{моль}^2 \text{ c})$	1.02 ± 0.06	3.14 ± 0.20	10.8 ± 0.8	46.1 ± 3.8	93.6 ± 10.6	127.2 ± 16.9				
	•	Про	панол-1			•				
п	28.6	28.3	28.2	28.0	27.5	29.9				
$k_{0,\text{набл}} \times 10^3, \pi^2/(\text{моль}^2 \text{ c})$	3.47 ± 0.13	5.57 ± 0.40	17.9 ± 1.4	43.2 ± 2.0	91.6 ± 3.5	117.7 ± 3.8				

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022



Рис. 8. Зависимости параметра *n* от концентрации этанола в *н*-додекане при $t = 100^{\circ}$ C; $1 - C_4$, $2 - C_5$, $3 - C_6$, $4 - C_7$, $5 - C_2$.

На рис. 9 показаны зависимости параметра n от концентрации этанола в растворителях: 1,4диоксане (I); n-ксилоле (2) и n-додекане (3). Как отмечалось ранее, аналогичные зависимости для спиртов C₄-C₇ в этих же растворителях имеют плато на начальном участке разбавления. В данном случае плато отсутствует. Падение параметра n начинается сразу с добавлением растворителя. Особенно хорошо это видно на примере наиболее гидрофобного из данных растворителей – n-додекана. Исходя из этого, можно сделать вывод, что ассоциаты спиртов C₁-C₃ менее устойчивы в растворителях по сравнению с ассоциатами спиртов C₄-C₇.

На рис. 9 показана также зависимость параметра *n* от концентрации этанола в 1,4-диоксане (кривая 4), рассчитанная на основании квазихимической модели при комнатной температуре [14]. Она в значительной степени совпадает с нашей зависимостью. Интересно отметить, что значение $n \approx 20$ в чистом этаноле почти совпадает с нашим значением, экстраполированным в координатах $\ln n - 1/T$ на эту температуру ($n \approx 18$). Ход зависимости более резкий, чем в нашем случае, что должно приводить к более узкому, "острому" распределению по олигомерам в зависимости от *n*.

Бутиловый эфир моноэтиленгликоля (бутилцеллозольв). При исследовании кинетики реакции оксиэтилирования спиртов наряду с константами скоростей этих реакций получают и отношение констант скоростей последовательных стадий. Для большинства спиртов отношение $k_{1,\text{набл}}/k_{0,\text{набл}}$ лежит в пределах 2.0–2.7, а отношение $k_{2,\text{набл}}/k_{1,\text{набл}}$ близко к единице [9]. Например, для *н*-бутанола при 100°С значение $k_{0,\text{набл}} = 8 \times 10^{-3} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \text{ с}),$



Рис. 9. Зависимости параметра *n* от концентрации этанола в растворителе (1 - n-ксилол, 2 - 1,4-диоксан, 3 - додекан, 4 - 1,4-диоксан) при $t = 25^{\circ}$ С по данным работы [17].

 $k_{1,\text{набл}}/k_{0,\text{набл}} = 2.25$. Следовательно, константа скорости реакции оксиэтилирования монобутилового эфира этиленгликоля (бутилцеллозольва) должна быть равна $k_{1,\text{набл}} = 1.8 \times 10^{-2} \, \text{л}^2 / (\text{моль}^2 \text{ c}).$ В связи с этим представляло интерес исследовать кинетику реакции оксиэтилирования данного соединения. В табл. 9 представлены первичные экспериментальные результаты. Их обработка приводит к значению $k_{1,\text{набл}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \text{ с}),$ т.е. в 9 раз меньше. Но это получается без учета ассоциации. Если учитывать ассоциацию, то в знаменатель уравнения (5) необходимо внести параметр *n*, тогда $k_{1,\text{набл}}/k_{0,\text{набл}} = 2.25/16.5 = 0.135$ и $k_{1,\text{набл}} = 0.135 \times 8 \times 10^{-3} \approx 1 \times 10^{-3} \, \pi^2/(\text{моль}^2 \, \text{с})$, т.е. только в 2 раза меньше. Но в этом расчете для бутилцеллозольва мы принимали значение n = 1. Если принять n = 1.4, то результаты расчета полностью совпадут. Такое совпадение рассчитанной на основании данной модели константы с экспериментально наблюдаемой, является веским аргументом в пользу корректности данной модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной вывод, который можно сделать из данной работы, состоит в том, что в реакции (1) в качестве основной кинетически независимой самостоятельной единицы выступает не мономерная молекула спирта, а линейный цепочечный ассоциат, состоящий, в среднем, из *п* молекул спирта. Это дает возможность по исследованию кинетики данной реакции определять параметр *n*.

Спирты $C_4 - C_7$ ведут себя ожидаемым предсказуемым образом. С ростом углеводородного радикала, при прочих равных условиях, параметр *n*

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ

-			$k_{1,\text{Haff}} \times 10^3$,					
τ, мин	$C_{\rm K} \times 10^2$	C_0°	C_o	C_1	<i>C</i> ₂	C_3	л ² /(моль ² с)	<i>к</i> _{2,набл} / <i>к</i> _{1,набл}
10.0	5.66	1.09	0.78	5.60	0.27	0.015	2.09	1.09
10.0	5.66	0.81	0.57	5.94	0.22	0.009	2.08	1.06
10.0	5.66	0.57	0.39	6.24	0.17	0.004	2.18	0.84
10.0	5.66	0.30	0.21	6.60	0.09	0.001	1.93	0.81
21.5	5.66	1.09	0.63	5.45	0.42	0.030	1.83	0.87
21.5	5.66	0.81	0.44	5.82	0.33	0.021	1.98	1.05
21.5	5.66	0.57	0.29	6.14	0.25	0.011	2.15	1.03
21.5	5.66	0.30	0.15	6.54	0.14	0.003	2.09	0.98
37.0	5.66	0.57	0.22	6.07	0.31	0.017	2.09	1.02
55.5	5.66	0.57	0.18	6.04	0.35	0.022	1.90	1.02
10.0	9.16	1.09	0.68	5.50	0.36	0.025	1.99	0.95
10.0	1.02	1.09	1.02	5.82	0.07	0.001	1.93	1.17
	I	С добавкой	<i>н</i> -бутиловог	о эфира диэ	гиленгликол	я 0.015 моль	/л	1
8.6	2.9	1.09	0.92	5.74	0.17	0.005	2.15	1.05
18.8	2.9	1.09	0.80	5.61	0.28	0.014	1.98	1.01
27.7	2.9	1.09	0.71	5.54	0.35	0.021	2.00	0.93
37.0	2.9	1.09	0.62	5.46	0.42	0.032	2.16	0.96
55.5	2.9	1.10	0.56	5.37	0.47	0.042	1.86	0.97

Таблица 9. Результаты экспериментов по оксиэтилированию бутилцеллозольва при 100°С

уменьшается. Он уменьшается для каждого спирта и с ростом температуры. При проведении реакции в растворителе во всех случаях на начальном участке разбавления имеется плато. Оно тем больше, чем больше гидрофобность растворителя.

Основное отличие спирта C_{10} от спиртов C_4 - C_7 состоит в том, что, если для последних зависимость параметра *n* от температуры выражается прямой линией, то для спирта C_{10} – двумя прямыми с точкой пересечения при ~87.5°С. Выше этой температуры параметр *n* постоянен (*n* = 11–12), ниже – начинается быстрый рост параметра до значений, характерных для мицелл. Указанный переход, по-видимому, можно охарактеризовать как переход ассоциат \leftrightarrow мицелла, в результате которого молекулы спирта связываются между собой не только за счёт гидроксильных групп, но и за счёт углеводородных цепочек.

Спирт C₁ – единственный из всех исследованных в данной работе спиртов, для которого скорость реакции при 80–100°С имеет первый порядок по концентрации спирта (n = 1). При более высоких температурах скорость реакции для этого спирта, как и для всех остальных спиртов, описывается уравнением с $n \neq 1$. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что при 80–100°С метанол существует в виде объемных гребнеобразных ассоциатов, а при 115–150°С – в виде линейных цепочечных ассоциатов; 100–115°С – переходная область. Наличие переходной области подтверждается изменением трендов температурных зависимостей ряда физико-химических и спектральных свойств жидкого метанола в указанном температурном интервале.

Спирты C_2-C_3 отличаются от спиртов C_4-C_7 тем, что, если для последних параметр *n* падает с ростом температуры, то для спирта C_2 он увеличивается с ростом температуры, а для спирта C_3 остается постоянным. Отличие проявляется и в поведении спиртов в присутствии растворителей. Спирты C_4-C_7 на начальном участке разбавления обнаруживают плато: параметр *n* не меняется. В случае спирта C_2 плато отсутствует – параметр *n* сразу падает, т.е. ассоциаты спиртов C_4-C_7 более устойчивы в растворителях по сравнению с ассоциатами спиртов C_1-C_3 .

С точки зрения ассоциации, поведение спиртов $C_4 - C_7$ и C_{10} отличается от поведения спиртов $C_1 - C_3$, поскольку первые гидрофобны, а вторые – гидрофильны.

Поскольку параметр n нельзя непосредственно измерить, то большое значение имеют предсказательные свойства модели. Наиболее успешно предсказание структурного перехода в жидком метаноле при 107.5°C, которое подтверждается изменением тренда температурных зависимостей ряда физико-химических и спектральных свойств жидкого метанола при этой температуре. Другое важное доказательство корректности данной модели — совпадение константы скорости реакции оксиэтилирования бутилцеллозольва, рассчитанной исходя из данной модели, с экспериментально наблюдаемой константой скорости.

Из изложенного материала, по-видимому, можно сделать вывод, что исследование кинетики реакции оксиэтилирования спиртов может быть новым методом определения параметров ассоциации спиртов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Стуль Б.Я., Чесноков Б.Б.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 5. С. 794.
- 2. *Стуль Б.Я.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 532.
- 3. Стуль Б.Я. // Там же. 2020. Т. 94. № 3. С. 411.
- 4. Стуль Б.Я. // Там же. 2021. Т. 95. № 10. С. 1514.
- Швец В.Ф., Цивинский Д.Н. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1192.
- Lu W., Yang S. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 825.
- 7. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.

- Швец В.Ф., Цивинский Д.Н., Макаров М.Г. // Хим. пром-сть. 1978. № 10. С. 737.
- 9. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 352 с.
- 10. *Тарасов Д.Н., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. и др.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 1. С. 32.
- 11. Bashirov M.M., Naziev Y.M. Novosti Azerbaydzhanskoy Nauchnoy Akademii, Seriya Fiziko-Matematicheskikh i Tekhnicheskikh Nauk. 2003. № 2. P. 124.
- Eshqaidef L., Wliamsen E., Sidie J. Departament of Chemistry and of Biology (*), Ursinus College. 601 E. Main St., Colegevile. PA 19426.
- Дуров В.А. Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36 (проблемы химии растворов).
- 14. Luck W.A.P., Ditter W. // Ber. Bunsenges Physik. Chem. 1968. V. 72. S. 365.
- Osada O., Sato M., Uematsu M. // J. Chem. Thermodyn. 1999. V. 31. P. 451.
- Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 708 с.
- Müßig S., Frank E.U., Holz M. // Z. Physik. Chem. 2000. V. 214. P. 975.

_ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА _ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547'1.186

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРПОЛИМЕРА МОНООКСИДА УГЛЕРОДА–ЭТИЛЕН–БУТЕН-1 С МОЛЬНОЙ ДОЛЕЙ БУТАНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ 35% В ОБЛАСТИ ОТ *T* → 0 ДО 525 К

© 2022 г. Н. В. Абарбанель^{*a*}, Н. Н. Смирнова^{*a*}, С. С. Сологубов^{*a*}, Л. В. Колесникова^{*a*}, А. В. Маркин^{*a*,*}

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия *e-mail: markin@chem.unn.ru Поступила в редакцию 12.10.2021 г. После доработки 25.12.2021 г. Принята к публикации 27.12.2021 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии в области 6–525 К изучены термодинамические свойства терполимера монооксида углерода с этиленом и бутеном-1 с содержанием бутановых звеньев 35 мол. %: температурная зависимость теплоемкости в области 6–350 К, термодинамические характеристики расстеклования, температуры и энтальпии плавления. По полученным данным вычислены стандартные термодинамические функции: C_p° , $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $S^\circ(T)-S^\circ(0)$ и $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ в области от $T \to 0$ до 350 К. На основе мультифрактальной модели обработки низкотемпературной теплоемкости сделаны некоторые заключения о топологической структуре терполимера. Полученные данные сопоставлены с имеющимися литературными значениями термодинамических свойств аналогичных терполимеров других составов.

Ключевые слова: адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции, теплофизические свойства, сополимеры **DOI:** 10.31857/S0044453722070020

Терполимеры, полученные в результате сополимеризации монооксида углерода и разных олефинов относятся к классу поликетонов [1]. Это относительно новый класс полимеров, имеющий значительный научный и практический интерес, вызванный комплексом их ценных свойств. Например, благодаря высокой химической стойкости к кислотам и щелочам, а также различного рода растворителям, их можно использовать как защитные покрытия для химических контейнеров, труб и шлангов [2, 3]. С целью улучшения такой технологической характеристики, как прочность, они могут использоваться в качестве компонентов модификации резин и резиновых смесей [4]. Благодаря низкой газопроницаемости [5], а также стойкости к УФ- и у-излучениям [6], из этих полимеров изготавливают детали медицинских принадлежностей.

Значительным преимуществом данного типа полимеров является их способность к фото- и биодеградации [7, 8]. Кроме того, их производство способствует утилизации весьма токсичного газа — монооксида углерода, который является сырьем для синтеза поликетонов [9].

Карбонильная группа, входящая в состав поликетонов, обладает высокой химической активностью. что способствует получению многочисленных химических соединений на их основе, например, полипирролов, полиспиртов, полиаминов и полифенолов, которые обычно демонстрируют новые свойства в отношении исходных поликетонов [10]. Введение в полимерную цепь третьего сомономера способствует улучшению их перерабатываемости [11]. Например, введение 5-10 мол. % пропиленовых или бутеновых звеньев в основную цепь приводит к заметному понижению температуры и энтальпии плавления, уменьшению кристалличности и повышению эластичности материала [12, 13]. Однако термодинамика терполимеров монооксида углерода с различными олефинами остается малоизученной, большая часть данных получена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и носит скорее качественный, а не количественный характер. В предыдущих наших работах методами адиабатической вакуумной (АВК) и ДСК были изучены термодинамические свойства терполимеров монооксида углерода с этиленом и бутеном-1 с содержанием бутановых звеньев 10.7, 14.6 и 46 мол. % [14–17]. Данная работа является продолжением исследований термодинамических свойств терполимеров на основе монооксида углерода, этилена и бутена-1.

Целью данной работы являлось изучение термодинамических характеристик терполимера с мольной долей бутановых фрагментов 35.0 мол. % в области 6–525 К: методом адиабатической вакуумной калориметрии изучение температурной зависимости теплоемкости в области от 6 до 350 К и расчет стандартных термодинамических функций C_p° , $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)$ и $G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$; методом дифференциальной сканирующей калориметрии определение термодинамических характеристик стеклования и плавления. Сопоставление полученных термодинамических свойств изученного терполимера с имеющимися литературными характеристиками терполимеров других составов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец терполимера "монооксид углерода– этилен–бутен-1" (СОЭБ) с мольной долей бутановых фрагментов 35.0 мол. % от общего числа мономерных звеньев был синтезирован и охарактеризован в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка, Московская область). Методики синтеза описаны в работах [18, 19].

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С регистрировали на спектрометре "AVANCE III Bruker BioSpin" (500 и 125.76 МГц соответственно) при комнатной температуре, растворитель CDCl₃, внутренний стандарт – CDCl₃ (сигналы 7.26 м.д. для ¹Н ЯМР и 77.16 м.д. для ¹³С ЯМР).

Для количественных определений долей функциональных групп использовали спектр ¹³С ЯМР. Было установлено, что в макромолекулах имеются протяженные фрагменты – (этан– $CO)_n$ –, а также фрагменты–(бутан– $CO)_m$ – гораздо меньшие по размерам. В работах [16–18] было показано, что бутен внедряется в полимер разным способом, например –C(O)– $CH(CH_2$ – CH_3)– CH_2 –C(O)–, –C(O)– $CH(CH_3)$ – CH_2 –C(O)–, при этом звенья третьего компонента могут встраиваться в кристаллическую решетку в качестве дефектов [20, 21], причем можно выделить фрагменты с большим и меньшим их содержанием.

Брутто-формула СОЭБ $-[C_{3.70}H_{5.40}O]-$, молекулярная масса мономерного звена M == 65.825 г/моль. Молекулярно-массовые характеристики СОЭБ были определены методом гельпроникающей хроматографии при T = 313 К на жидкостном хроматографе Waters GPCV-2000 (элюент – гексафторизопропанол, скорость подачи элюента 1 мл/мин), дополнительно снабженном детектором светорассеяния DAWN HE-LEOS II (фирмы Wyatt), с колонкой PLgel 5 мм MIXED-C. Установлено, что среднечисловая молекулярная масса полимера составила 8100, полидисперсность – 1.5.

Термическая устойчивость образца СОЭБ была изучена с использованием термомикровесов TG209 *F*1 Iris производства фирмы Netzsch Gerätebau, Германия. Было показано, что в инертной среде образец устойчив до температуры 520 K.

Аппаратура и методика измерений. Теплоемкость СОЭБ в области 6-350 К измерена по известной методике [22] с использованием автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3, сконструированного и изготовленного в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской области) [23]. Все измерения автоматизированы и управляются компьютерноизмерительной системой, включающей персональный компьютер, аналого-цифровой и цифроаналоговый преобразователи, а также коммутатор напряжений. Подробное описание конструккалориметра и методики измерений шии опубликованы, например, в работах [22, 23].

Надежность работы калориметра была проверена измерением теплоемкости эталонных веществ – бензойной кислоты марки "К-3" и α -сапфира в области 6–360 К. Отклонения значений C_p° от паспортных значений не превышают ±1.5% в интервале 6–15 К, ±0.5% в области 15–80 К и ±0.3% в области 80–350 К. Таким образом, использованная нами калориметрическая установка и методика измерений позволяют определять теплоемкости веществ с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^{\circ}) = 0.02$ в области температур 6–15 К, $u_r(C_p^{\circ}) = 0.005$ в интервале температур 15–40 К, $u_r(C_p^{\circ}) = 0.002$ в температурной области 40–350 К; стандартная неопределенность u(T) = 0.01 К.

В калориметрическую ампулу ABK было помещено 0.4128 г образца терполимера. Теплоемкость образца составляла от 20 до 45% от теплоемкости всей калориметрической системы. Сглаживание экспериментальных точек C_p° проводили с помощью степенных и полулогарифмических полиномов по специальным компьютерным программам так, чтобы среднеквадратичное отклонение их от сглаженной кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости.

Для исследования теплофизических свойств терполимера СОЭБ в области температур от 220 до 525 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 *F*1 Phoenix (Netzsch Gerätebau, Германия) [24]. Конструкция калориметра и методика работы описаны в рабо-

	/										
<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$
Cep	ия 1	35.98	14.81	99.29	39.18	197.58	67.57	294.44	123.9	265.38	101.5
6.31	0.576	38.41	16.02	102.33	40.09	201.09	68.60	297.84	125.3	268.77	108.3
6.88	0.709	40.86	17.21	106.36	41.28	204.59	69.63	297.84	125.3	272.18	112.9
7.53	0.863	43.31	18.37	109.90	42.32	208.08	70.66	301.21	126.6	275.6	115.7
8.17	1.04	45.75	19.52	113.44	43.34	211.56	71.68	304.57	128.3	279.04	117.7
8.82	1.24	48.21	20.64	116.97	44.36	215.06	72.7	307.9	130.3	282.47	119.4
9.49	1.46	50.66	21.73	120.51	45.37	218.55	73.71	311.13	133.1	285.9	120.7
10.16	1.71	53.11	22.80	124.04	46.37	222.04	74.72	314.37	139.2	289.33	122
10.86	1.99	55.58	23.85	127.57	47.38	225.52	75.72	317.59	142.8	292.74	123.3
11.58	2.29	58.04	24.88	131.12	48.38	229.01	76.71	320.85	144.1	296.14	124.6
12.33	2.62	60.51	25.88	134.63	49.37	232.48	77.69	324.12	145.5	297.84	125.3
13.06	2.96	62.98	26.86	138.17	50.37	235.96	78.67	327.38	146.7	299.52	126.0
13.77	3.3	65.44	27.81	141.71	51.37	239.44	79.63	330.64	147.8	302.89	127.4
14.48	3.64	67.91	28.75	144.83	52.26	242.91	80.58	333.92	148.8	306.24	129.3
15.24	4.021	70.37	29.66	148.54	53.32	246.39	81.52	337.21	149.8	309.52	131.7
15.93	4.371	72.83	30.55	152.05	54.32	249.86	82.44	340.51	150.7	312.75	136.2
16.61	4.723	75.29	31.42	155.56	55.32	256.81	86.82	343.8	151.6	315.98	141
17.29	5.074	77.75	32.28	159.07	56.33	260.27	90.38	347.1	152.5	319.22	143.4
17.97	5.426	80.21	33.12	162.58	57.34	263.68	97.6	350.4	153.5	322.49	144.8
18.64	5.777	82.57	33.84	166.08	58.35	267.07	105.5	Cep	ия 3	325.75	146.1
19.31	6.129	Cep	ия 2	169.59	59.37	270.47	111.1	237.70	79.15	329.01	147.3
19.97	6.48	82.67	33.94	173.09	60.38	273.89	114.6	241.18	80.11	332.28	148.3
21.54	7.311	85.12	34.75	176.60	61.41	277.32	116.9	244.65	81.05	335.56	149.3
23.92	8.571	87.59	35.55	180.11	62.43	280.76	118.5	248.13	81.98	338.86	150.2
26.31	9.834	90.05	36.33	183.60	63.46	284.19	120.2	253.34	84.63	342.16	151.1
28.72	11.09	92.21	37.01	187.11	64.48	287.62	121.3	258.54	88.6	345.45	152.1
31.13	12.35	94.97	37.86	190.60	65.51	291.04	122.7	261.97	93.99	348.75	153.0
33.55	13.58	97.43	38.61	194.09	66.54						

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) терполимера СОЭБ $[C_{3.70}H_{5.40}O]_n$, (M = 65.825 г/моль)

тах [24, 25]. Калибровка калориметра осуществлялась посредством измерений термодинамических характеристик плавления *н*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. Стандартная неопределенность u(T) = 0.5 К. При измерениях скорость нагревания ампулы с веществом составляла 5 К/мин, в качестве газа использовали высокочистый аргон, скорость потока газа составляла 25 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Изначально загруженный образец СОЭБ был охлажден от комнатной температуры до температуры начала измерений (6 K) и, в процессе нагревания до 350 K, была измерена его теплоемкость (табл. 1). Экспериментальные значения теплоемкости в расчете на моль условного повторяющегося звена терполимера и сглаженная кривая представлены на рис. 1. В процессе нагревания от 6 до 249 К (участок AB, рис. 1), 284–297 К (участок CG, рис. 1) и 324–350 К (участок DH, рис. 1) теплоемкость плавно возрастает с ростом температуры, в интервалах 249–284 К (участок BC, рис. 1) и 297–324 К (участок GD, рис. 1) наблюдается более быстрый рост теплоемкости, связанный с расстеклованием двух областей терполимера. В работах [14–20] для образцов СОЭБ было также выявлено по два интервала расстеклования и плавления, которые авторы этих работ связали с разными свойствами двух областей макромолекул СОЭБ, различающимися количеством дефектов.

На рис. 2 представлены ДСК-кривые, полученные в области температур от 220 до 525 К.



Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости терполимера СОЭБ: AB – стеклообразное состояние, CG – высокоэластическое + стеклообразное состояние, DH – высокоэластическое состояние; BC и GD – теплоемкость в интервалах расстеклования участков макроцепей с разной микроструктурой, EI, NM – увеличение теплоемкости при расстекловании терполимера.

В табл. 2 приведены результаты ДСК-исследования как среднее значения двух независимых экспериментов. При первом нагреве (кривая *I*), как и на зависимости $C_p^{\circ} = f(T)$ (рис. 1), наблюдаются две аномальные области изменения теплоемкости (ВС и GD, рис. 2), связанные с расстеклованием аморфной части СОЭБ. Далее, начиная с температуры 320 К, наблюдается экзо-эффект,



Рис. 2. ДСК-кривые терполимера СОЭБ: *1* – первый нагрев, *2* – второй нагрев после изотермической кристаллизации при *T* = 373 К.

связанный, предположительно, с начавшейся кристаллизацией терполимера (участок DE, рис. 2), переходящей затем в плавление образовавшихся кристаллов в интервале 375—462 К (участок HFM, рис. 2). Температуры, максимального отклонения ДСК-кривых в интервале плавления $T_{\text{fus},1}^{\circ} = 408 \text{ K и } T_{\text{fus},2}^{\circ} = 421 \text{ K}$. Наличие двух пиков плавления на данной кривой можно отнести к плавлению двух разных видов кристаллов с различными степенями дефектности [20, 21]. Значения энтальпии $\Delta_{\text{fus}}H^{0}$ и энтропии $\Delta_{\text{fus}}S^{0}$ плавления не представлялось возможным определить из-за одновременного протекания процессов кристаллизации и плавления.

Для более подробного изучения природы экзо-эффекта новый образец СОЭБ нагрели до температуры T = 373 К и изотермически выдержали при ней в течение 2 ч, после чего отожженый образец (СОЭБ*) охладили до T = 240 К и провели повторные ДСК-исследования, результаты которого также представлены на рис. 2 (кривая 2). Видно, что для СОЭБ* температура первого расстеклования практически не изменяется (табл. 2),

так же, как и увеличение теплоемкости $\Delta C_p^o(T_g^o)$ при этой температуре, температура второго расстеклования $\Delta C_p^o(T_g^o)$ также уменьшается, что вы-

стеклования $\Delta C_p^o(T_g^o)$ также уменьшается, что вызвано, вероятно, кристаллизацией ответственных за него фрагментов макромолекул. Кроме этого,

2022

Nº 7
Образец	ΔΤ Κ	$T^{0} + 1 K$	$\Delta C_{\rm p}^{\rm o}(T_{\rm g}^{\rm o})$	$S_{ m conf}^{ m o}$	Метод
A V	,	1g _ 1, 1t		Дж/(К моль)	
СОЭБ	249-284	265	30	11	ABK
	297-324	313	14		
	268-271	266	25	11	ДСК
	318-326	322	17		
СОЭБ*	265-272	268	25	7	
	304-321	312	4		
СОЭБ-1 [14]	244-278	264	8	5	АВК, ДСК
	310-341	327	11		
СОЭБ-2 [15]	247-282	263	14	6	АВК, ДСК
	303-335	317	11		
СОЭБ-3 [17]	240-285	263	34	13	АВК, ДСК
	297-330	311	17		
СОЭБ-3* [17]	247-276	264	25	8	ДСК
	310-370	335	6		

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния изученных терполимеров СОЭБ

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики плавления изученных терполимеров и соответствующих им двойных сополимеров

Образец	$\Delta_{ m fus}T^0$, K	$T_{\rm fus}^{\rm o} \pm 1, { m K}$	$\Delta_{ m fus} H^0,$ кДж/моль	$\Delta_{ m fus}S^0,$ Дж/(К моль)	α, %
СОЭ [19]	500-570	507	7.79 ± 0.08	15.4 ± 0.15	100
СОЭБ*	375-450	405	1.11 ± 0.06	2.6 ± 0.3	14
		425			
СОЭБ-1 [14]	420-452	448	4.30 ± 0.09	9.60 ± 0.20	55
	452-486	468			
СОЭБ-2 [15]	414-438	426	1.56 ± 0.07	3.60 ± 0.15	20
	438-454	441			

по данным ДСК суммарное значение $\Delta C_p^o(T_g^o)$ отожженного терполимера на 13 Дж/(К моль) меньше, чем исходного, что также подтверждает предположение о его частичной кристаллизации. Поскольку процесс кристаллизации при отжиге полностью завершается, нами были определены значения энтальпии и энтропии плавления СО-ЭБ* (табл. 3).

Сравнение характера зависимости теплоемкости от температуры изученного в настоящей работе СОЭБ и изученных ранее СОЭБ-1 [14] СО-ЭБ-2 [15] и СОЭБ-3 [17] и сополимера монооксида углерода с этиленом СОЭ [26], показало, что он одинаков для всех изученных сополимеров до температуры их расстеклования. Полученные нами значения теплоемкости СОЭБ и данные работ [14–17] позволили выявить линейные зависимо-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

сти изотерм их теплоемкости от содержания в них бутановых фрагментов (*n*) ниже температур расстеклования, так изотерма теплоемкости при T =100 К с погрешностью $\pm 2\%$ описывается уравнением прямой

$$C_{\rm p}^{\rm o} = 0.1725n + 33.112,\tag{1}$$

а при T = 200 К с погрешностью $\pm 1.5\%$ – уравнением

$$C_{\rm p}^{\rm o} = 0.357n + 54.86,\tag{2}$$

где *n* — мольная доля бутановых фрагментов.

Необходимо отметить, что все рассмотренные терполимеры были разной степени кристалличности, однако сравнение теплоемкостей полимеров в разном кристаллическом состоянии возможно, так как было ранее показано, что до температуры расстеклования значения теплоемкости аморфных, кристаллических и частично кристаллических полимеров в пределах погрешности измерений совпадают между собой [27].

Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости. Используя экспериментальные данные о низкотемпературной зависимости теплоемкости для СОЭБ, оценили значение фрактальной размерности D [28, 29]. Фрактальная размерность D – показатель степени при температуре в основном уравнении фрактальной модели обработки низкотемпературной теплоемкости. Значения D позволяют делать некие заключения о типе топологии структуры твердых тел. Принимая, что экспериментальные значения без заметной погрешности для $T \le 50 \text{ K}$ можно принять равными C_{ν} , используя соответствующие экспериментальные данные о теплоемкости для интервала 25-50 К для СОЭБ получили D = 1.8, характеристическая температура $\theta_{\text{max}} = 272.2$ К. Согласно этой модели, D = 1 соответствует телам цепочечной структуры, D = 2 - 2слоистой структуры и D = 3 - пространственнойструктуры. Полученное нами значение D указывает на слоисто-цепочечную топологию структуры терполимера.

Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния. В табл. 2 представлены термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния СОЭБ, СОЭБ*, СОЭБ-1 [14], СО-ЭБ-2 [15] и СОЭБ-3 [17].

Для СОЭБ при изучении C_p^o в адиабатическом вакуумном калориметре температуру стеклования T_g^o определяли по точке перегиба графика $S^o(T)-S^o(0) = f(T)$ в интервале стеклования по методу Алфорда и Дола [30]. Погрешность определения T_g^o этим методом обычно не превышает ± 1 К. Температурные интервалы расстеклования и увеличения теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^o(T_g^o)$ найдены графически. Конфигурационную энтропию S_{conf}^o рассчитывали по предложенному в работе [31] уравнению (3):

$$S_{\rm conf}^{\rm o} = \Delta C_{\rm p}^{\rm o}(T_{\rm g}^{\rm o}) \ln T_{\rm g}^{\rm o}/T_2, \qquad (3)$$

где T_2 – температура Кауцмана [32], а отношение $T_g^o/T_2 = 1.29 \pm 0.14$ [31]. Так как значение S_{conf}^o приблизительно равно $S^o(0)$, это дает возможность оценки абсолютных значений энтропий по третьему началу термодинамики с учетом нулевой энтропии [27].

Во всех изученных терполимерах наблюдается проявление двух расстеклований, связанных с переходом их макроцепей с двумя различными сте-

пенями дефектности из стеклообразного состояния в высокоэластическое состояние [20]. В случае терполимеров СОЭБ с ростом концентрации бутановых фрагментов степень кристалличности

уменьшается. Значение $T_{g,1}^{o}$ терполимеров СОЭБ с ростом содержания бутановых фрагментов оста-

ется неизменным, в то время как $T_{g,2}^{o}$ уменьшается.

Стандартные термодинамические характеристики плавления. Авторы работы [20] при изучении аналогичных сополимеров с содержанием бутановых звеньев до 12 мол. % показали, что до достижения некоторой концентрации боковых групп кетоны кристаллизуются с включением заместителей (третьего компонента) в решетку, а выше этой концентрации решетка уже не включает боковые группы. Подтверждено также, что температура плавления и степень кристалличности понижаются с увеличением содержания боковых групп. На ДСК-кривых сополимеров выявлено по два пика плавления, наличие которых авторы [20] связали с двумя популяциями кристаллов в изучаемых образцах, нарушенной кристаллической в-фазы сополимера монооксида vrлерода с этиленом (СОЭ) [26]. На основании этих данных можно сделать вывод, что наблюдаемое нами наличие двойного пика в интервале 420-486 К на кривой температурной зависимости теплоемкости также обусловлено плавлением двух кристаллических фаз СОЭБ. Термодинамические характеристики плавления были определены для СОЭБ*. Поскольку имеет место наложение неразделимых в условиях нашего эксперимента двух процессов плавления, не представлялось возможным по-отдельности определить термодинамические характеристики их плавления.

Энтальпию плавления отожженного образца СОЭБ вычисляли по полученным ДСК-кривым с использованием пакета специальных программ Netzsch Proteus.

Плавление происходит в два этапа, разделить которые в условиях эксперимента не удалось. Поэтому была определена суммарная энтальпия плавления. По результатам трех опытов (1.15, 1.11 и 1.08 кДж/моль) $\Delta_{\rm fus} H^0 = 1.11 \pm 0.02$ кДж/моль. Энтропию плавления $\Delta_{\rm fus} S^0 = 2.66 \pm 0.06$ Дж/(К моль) оценили по энтальпии и средней температуре плавления.

Полученные характеристики плавления СО-ЭБ*, СОЭ, СОЭБ-1, СОБ-2 представлены в табл. 3.

Наличие в литературе данных об энтальпии плавления β-фазы чередующегося сополимера этилена с СО 100%-ной кристалличности [19] позволило оценить степень кристалличности исследуемого СОЭБ* по уравнению (4)

$$\alpha = 100\Delta_{\rm fus}H^0(\alpha)/[\Delta_{\rm fus}H^0(\alpha = 100)], \qquad (4)$$

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1, 1, 1, 1		
Т, К	<i>T</i> , К $C_{\rm p}^{\rm o}(T),$ Дж/(К моль)		<i>S</i> °(<i>T</i>)- <i>S</i> °(0), Дж/(К моль)	-[<i>G</i> °(<i>T</i>)- <i>H</i> °(0)], кДж/моль
	Ст	еклообразное состоян	ие	
5	0.264	0.000331	0.0883	0.00111
10	1.65	0.00477	0.648	0.00171
15	3.90	0.0184	1.72	0.00740
20	6.494	0.04431	3.201	0.01971
25	9.125	0.08342	4.931	0.03983
50	21.44	0.4705	15.17	0.2879
100	39.39	2.021	35.97	1.576
150	53.73	4.352	54.68	3.850
200	68.28	7.401	72.12	7.023
250	82.82	11.17	88.89	11.05
265	87.29	12.45	93.82	12.42
	Стеклообразн	ое + высокоэластичес	кое состояние	1
265	117.3	12.45	93.82	12.42
298.15	125.3	16.40	107.9	15.77
300	126.0	16.63	108.7	15.92
313	130.9	18.30	114.1	17.41
	Высо	окоэластическое состо	яние	1
313	144.9	18.30	114.1	17.41
350	153.4	23.77	130.6	21.94

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции терполимера СОЭБ; M = 65.825 г/моль; $p^0 = 0.1$ МПа

где $\Delta_{\rm fus} H^0(\alpha)$ — энтальпия плавления исследуемого образца терполимера на основе монооксида углерода, этилена и бутена-1 степени кристалличности α , а $\Delta_{fus} H^0 (\alpha = 100)$ – известная энтальпия плавления β -фазы основного чередующегося сополимера этилена с монооксидом углерода (СОЭ) 100%-ной кристалличности [17, 26]. Полученное данным методом оценочное значение $\alpha =$ $= (11 \pm 10)\%$. Исходя из литературных данных [14, 15], для рассмотренных терполимеров СОЭБ-1 и СОЭБ-2 полученное данным методом значение α в пределах погрешности определения совпадали со значением α, оцененным по скачкам теплоемкости при температурах расстеклования сополимера разной степени кристалличности. Полученные нами значения термодинамических свойств СОЭБ с содержанием 36 мол. % бутановых звеньев и ранее [13-15] еще раз показали, что с ростом концентрации бутановых фрагментов в терполимере максимальное значение энтальпии плавления и степень кристалличности уменьшается.

Стандартные термодинамические функции. Рассчитанные стандартные термодинамические функции терполимера СОЭБ представлены в табл. 4. Для их расчета температурную зависимость теплоемкости экстраполировали от температуры начала измерений к 0 К по закону Дебая [27, 33] уравнение (5):

$$C_{\rm p}^{\rm o} = n\mathbf{D}(\theta_{\rm D}/T),\tag{5}$$

где **D** – функция теплоемкости Дебая, *n* и $\theta_{\rm D}$ – специально подобранные параметры. При *n* = 1 и $\theta_{\rm D}$ = 68.62 К уравнение (5) воспроизводит экспериментальные значения $C_{\rm p}^{\rm o}$ исследуемого образца в интервале 6–9 К с погрешностью ±2.1%. Энтальпию $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ и энтропию $S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)$ нагрева-

ния вычисляли интегрированием зависимостей C_p^o от T и ln T соответственно, а энергию Гиббса — по значениям энтальпии и энтропии [27].

Полученные данные позволили нам построить зависимости стандартных термодинамических функций ($H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$ и –[$G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$]) от мольного содержания третьего компонента. Эти зависимости, как и в случае теплоемкости, имеют линейный характер. При T = 100 К и T = 200 К уравнения приведены в табл. 5. Эти зависимости дают возможность рассчитать энтальпии, энтропии и энергии Гиббса нагревания терполимеров других составов при указанных температурах.

Таблица 5. Уравнения изотерм стандартных термодинамических функций терполимеров СОЭБ при температурах T = 100 K и T = 200 K; $p^0 = 0.1$ МПа

<i>Т</i> , К	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$	$S^{\circ}(T)$	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$
100	0.0088n + 1.7185	0.4361n + 31.256	0.0348n + 1.4065
200	0.0356n + 6.1394	0.6144n + 61.026	0.0873n + 6.0659

По значениям энтропии СОЭБ (табл. 4) и абсолютной энтропии соответствующих простых веществ С(гр), $H_2(r)$, $O_2(r)$ [34, 35], при T = 298.15 К рассчитали стандартную энтропию образования СОЭБ

 $\Delta_{\rm f} S^{\circ}({\rm C}_{3.7}{\rm H}_{25.4}{\rm O},\ 298.15) = -(357.2\pm2.9)$ Дж/(К моль) соответствует уравнению реакции:

$$3.7C_{(rp)} + 2.7H_{2(r)} + 0.5O_{2(r)} \rightarrow C_{3.70}H_{5.40}O_{(a)},$$
 (6)

где (гр) – графит, (г) – газ, (а) – аморфное состояние.

Следует отметить, что при расчете значений абсолютной энтропии учитывали нулевую энтропию $S^{\circ}(0)$ СОЭБ.

Авторы благодарят сотрудника ИПХФ РАН к.х.н. О.М. Чуканову за предоставленный образец чередующегося тройного сополимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 0729-2020-0053).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Белов Г.П. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 292.
- Wang H., Desilles N., Follain N. et al. // Eur. Polym. J. 2016. V. 85. P. 411.
- Lim M.Y., Oh J., Kim H.J. et al. // Ibid. 2015. V. 69. P. 156.
- Ворончихин В.Д., Ильин И.А., Ершов Д.В. и др. Способ модификации резиновых смесей и резин: патент РФ № 2 345 101. 2010.
- Ohsawa O., Lee K.H., Kim B.S. et al. // Polymer. 2010. V. 51. P. 2007.
- 6. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Белов Г.П. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 3. С. 192.
- 7. *Mu J., Fan W., Shan S. et al.* // Thermochim. Acta. 2014. V. 579. P. 74.
- Yang X.Q., Pan H., Du L.J. et al. // Mater. Lett. 2013. V. 102–103. P. 68.
- Youn S.J., Ali C., Taek S.H. // Polymer. 2018. V. 141. P. 102.
- Zehetmaier P.C., Vagin S.I., Rieger B. // MRS Bulletin. 2013. V. 38. P. 239.

- 11. Анохин Д.В., Неверов В.М., Чвалун С.Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 69.
- Lommerts B.J. PhD Thesis: University of Groningen, 1994. 139 p.
- Белов Г.П. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 503.
- 14. Смирнова Н.Н., Голодков О.Н., Маркин А.В. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2015. № 12. С. 1451.
- 15. *Aphonin P.D., Smirnova N.N., Markin A.V. et al.* // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2016. V. 8. № 2. P. 29.
- Aphonin P.D., Smirnova N.N., Markin A.V. et al. // Ibid. 2016. V. 8. № 4. P. 45.
- 17. *Афонин П.Д., Смирнова Н.Н., Маркин А.В. и др. //* Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1645.
- Алферов К.А., Чуканова О.М., Бубнова М.Л. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2013. Т. 55. № 12. С. 1402.
- 19. Белов Г.П., Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П. и др. // Там же. 1993. Т. 35. № 10. С. 1585.
- Lommerts B.J., Klop E.A., Aerts J. // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993. V. 31. P. 1319.
- 21. *Waddon A.J., Karttunen N.R.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 4003.
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
- Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
- 24. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. Differential Scanning Calorimetry. 2003. 299 p.
- 25. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. P. 213.
- Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Денисова Я.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 284.
- 27. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
- 28. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С.145.
- Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S. et al. // Thermochim. Acta. 1995. V. 269. P. 109.
- Alford S., Dole M., Am J. // Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4774.
- 31. *Adam G., Gibbs J.U.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
- 32. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 218.
- 33. *Rabinovich I.B., Nistratov V.P., Telnoy V.I., Sheiman M.S.* Thermochemical and thermodynamic properties of organometallic compounds. New York: Begell House, Inc. Publishers, 1999. 181 p.
- Chase M.W. // J. Phys. Chem. Ref. Data: Monograph. 1998. № 9.
- Egan C.J., Kemp J.D. // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 1264.

__ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА _ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547-38+544.032.76

ДИКАТИОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК ТЕПЛОНОСИТЕЛИ В ВАКУУМЕ

© 2022 г. В. Г. Красовский^{а,*}, Г. И. Капустин^а, Л. М. Глухов^а, Е. А. Черникова^а, Л. М. Кустов^{а, b}

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия *e-mail: mivusha@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2021 г. После доработки 18.11.2021 г. Принята к публикации 25.11.2021 г.

Синтезированы дикатионные ионные жидкости с полиметиленовым ($n_{\rm C} = 5, 9$) линкером между катионами имидазолия и бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом. Изучена их термическая стабильность, измерены температуры плавления, вязкость и летучесть в вакууме. Проведена оценка возможности использования полученных ионных жидкостей в качестве теплоносителей в вакууме.

Ключевые слова: дикатионные ионные жидкости, полиметиленовый линкер, замещенный имидазол, летучесть в вакууме, термостойкость, вязкость, теплоносители

DOI: 10.31857/S0044453722070172

Вот уже более 20 лет не снижается интерес к ионным жидкостям (ИЖ). Количество публикаций на эту тему за последние десять лет увеличилось в 3 раза: с 2000 статей в 2010 г. до 6000 в 2020 г. [1]. По данным SCOPUS, ~10% статей носят прикладной характер [1]. Интерес к ионным жидкостям объясняется их специфическими свойствами. Основная отличительная черта ИЖ, представляющих собой органические соли, – их высокая полярность, и, как следствие, низкое давление насыщенных паров (низкая летучесть). Благодаря этим свойствам ИЖ широко используются в качестве рабочих сред в разных областях науки и техники: в органическом синтезе [2, 3], в синтезе металлических и полимерных наночастиц [4, 5], в катализе [6, 7] и электрохимии [8, 9]. Ионные жидкости успешно применяются в качестве экстрагентов различных классов химических веществ [10, 11], смазочных реагентов [12, 13] и антистатиков [14, 15]. Постоянно появляются новые прикладные области использования ИЖ. Исследуются возможности их применения в процессах деполимеризации при переработке пластиковых отходов, морских водорослей и лигнина [16-18] и осушки промышленных газов [19] и воздуха в системах кондиционирования [20]. Благодаря своим специфическим свойствам, ИЖ находят широкое применение в процессах, основанных на принципах "зеленой химии" [21, 22], и в фармакологии [23, 24]. В последнее время ИЖ успешно используются в качестве поверхностноактивных веществ в нефтяной промышленности

для снижения агрегации асфальтенов и увеличения отдачи нефтяных слоев [25-27], а также для экстракции серосодержащих примесей из нефтепродуктов [28, 29]. Широкие возможности варьирования свойств катионов и анионов позволяют придавать ИЖ не только гидрофобные и гидрофильные свойства, но и контролируемым образом изменять степень их гидрофильности-гидрофобности, используя различные заместители в катионе или различной природы анионы (в том числе фторированные). В обшем объеме публикаций, посвященных ионным жидкостям, наблюдается увеличение доли расчетных статей [30, 31] и посвященных практическому применению ИЖ [32, 33]. Накопленный за четверть века материал позволяет прогнозировать свойства ИЖ, определяемые природой и строением катионов и анионов, и значительно расширить области их практического применения.

Широкий рабочий интервал от температуры стеклования/плавления до температуры деструкции, достигающий 450–500°С, и низкая вязкость при комнатной температуре позволяют использовать ИЖ в качестве теплоносителей. Почти 20 лет назад появились первые публикации, в которых была проведена оценка возможности применения ИЖ в качестве классических теплоносителей [34]. Эта проблема актуальна и в настоящее время [35, 36]. В последние годы опубликовано много работ, демонстрирующих возможность использования ИЖ в качестве теплоносителей (или компонента теплоносителя) для отвода тепла в солнечных батареях [37, 38] и холодильных установках [39, 40]. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о более высоких значениях теплопроводности и теплоемкости ионных жидкостей по сравнению с классическими теплоносителями, например, полиолами. Введение в состав ИЖ металлических или металлооксидных наночастиц приводит к значительному улучшению теплоемкости и коэффициента теплопередачи таких ионных наножидкостей [41, 42]. Однако, существуют проблемы значительного увеличения плотности и вязкости таких теплоносителей, а также зависимости стабильности дисперсии наночастиц в ИЖ от температуры. Введение в ИЖ металлсодержащих наночастиц, оказывает отрицательное влияние и на термостойкость теплоносителей. В последние годы появились данные о возможности использования ИЖ в качестве теплоносителей в условиях динамического вакуума, благодаря их низкой летучести даже при высоких температурах [43].

Наличие в составе ИЖ второй ионной пары (ликатионные ИЖ) значительно изменяет весь спектр их свойств. Увеличение межмолекулярного взаимодействия в дикатионных ИЖ приводит к значительному увеличению термостойкости, плотности и вязкости дикатионных ИЖ по сравнению с монокатионными [44, 45]. Дикатионные ИЖ, имеющие в составе гидрофильные и гидрофобные структурные фрагменты, характеризуются более высокой эффективностью снижения поверхностного натяжения, чем аналогичные монокатионные ИЖ [46, 47]. При использовании ИЖ для транспорта лекарственных препаратов дикатионные жидкости оказываются более эффективными, чем монокатионные, в том числе и вследствие меньшей токсичности [48, 49]. Дикатионные ИЖ также характеризуются более высокими значениями теплоемкости по сравнению с монокатионными ИЖ [50].

Солевая природа ионных жидкостей, обусловливающая их высокую полярность, и объемная структура анионов с делокализованным зарядом, приводящая к понижению температуры плавления, лежат в основе специфического феномена – существования жидкости с низкой вязкостью и очень малым давлением насыщенных паров [51, 52]. Это уникальное свойство дает возможность использовать ИЖ в качестве рабочих жидкостей в высоком вакууме.

Цель данной работы — синтез и исследование свойств дикатионных ИЖ на основе 1-метилимидазола, 1,2-диметилимидазола и 1-(2-гидроксиэтил)имидазола с полиметиленовым линкером ($n_{\rm C} = 5$ и 9) и бис(трифторметилсульфонил)имиданионом (Tf₂N), а также возможности их применения в качестве теплоносителя в условиях вакуума.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы, приборы и реактивы

¹Н и ¹³С ЯМР-спектры измеряли на ЯМРспектрометре Bruker AM-300. Термогравиметрический анализ проводили на приборе Derivatograph-С (МОМ, Венгрия) в атмосфере аргона при скорости нагревания 10 К мин⁻¹ (масса образнов ~20 мг). Температуру стеклования определяли методом ДСК с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC-822e (Mettler-Toledo, Швейцария) в интервале температур от -100 до 100°С при скорости нагревания образцов 10 К мин⁻¹ в атмосфере аргона. ИК-спектры измеряли на ИК-фурье-спектрометре Nicolet iS50 со встроенной приставкой НПВО (ATR), кристалл – алмаз. Условия измерения ИК-спектров: разрешение -4 см^{-1} , число сканирований -32. Измерение кинематической вязкости проводили с помощью вискозиметра Оствальда с диаметром капилляра 0.8 мм. Вискозиметр калибровали при 25°С с использованием этиленгликоля (Aldrich, 99.8%, содержание воды <0.01%) в качестве эталонной жидкости. Оценку летучести ИЖ в вакууме проводили с использованием кварцевых спиральных весов Мак-Бена. Образец ИЖ (~0.2 г) помещали в кварцевую чашечку, закрепленную на подвижном конце спирали весов. Площадь поверхности жидкости составляла 1.7 см². Гильзу с образцом помещали в термостатируемый алюминиевый блок. Растяжение спирали определяли по изменению положения реперов с помощью катетометра КМ-8 с точностью ±0.02 мм. Использованная спираль имела чувствительность 0.3709 мм/мг. Вакуумирование установки осуществляли при помощи диффузионного насоса. Перед измерениями образцы подвергали осушке до постоянной массы (~15 ч) в вакууме не хуже 10⁻⁴ мм рт.ст. при 100°С непосредственно в установке.

1-Метилимидазол (99%), 1,2-диметилимидазол (98%), N-(2-гидроксиэтил)имидазол, 1,5дибромпентан (98%), 1,9-дибромнонан (97%), бис(трифторметилсульфонил)имид лития (99%) были приобретены у фирм Fluorochem, Alfa Aesar, Acros и Sigma-Aldrich. Производные имидазола предварительно перегоняли в вакууме и сушили азеотропной отгонкой абсолютированного ацетонитрила непосредственно перед синтезом. Все используемые в синтезе органические растворители были предварительно абсолютированы над СаН₂ и перегнаны.

Общая методика синтеза дикатионных ионных жидкостей

Кватернизация замещенных имидазолов α,ω*дибромалканами.* Кватернизацию алкилзамещенного имидазола α, ω -дибромалканом проводили в ацетонитриле (50%-ный раствор) при стехиометрическом соотношении (2 : 1) исходных реагентов в течение 72 ч при температуре кипения растворителя. Далее удаляли ацетонитрил в вакууме, а полученный кристаллический осадок бромида имидазолия промывали толуолом. Основной объем толуола декантировали, а остаток удаляли в вакууме.

Анионный обмен. К полученному на первой стадии бромиду замешенного имидазолия приливали 30%-ный водный раствор LiNTf₂ (10% избытка от стехиометрии). После перемешивания реакционной смеси при комнатной температуре в течение 1.5 ч на магнитной мешалке к ней добавляли дихлорметан в объеме, равном объему воды, для растворения органической фазы. Затем двухфазную смесь переносили в делительную воронку и отмывали от бромида лития водой до отрицательной реакции промывных вод на бромид-анион с нитратом серебра. Сушили ИЖ азеотропной дихлорметана абсолютированного отгонкой (100 мл/1 г ИЖ) в среде аргона. Далее дихлорметан удаляли отгонкой при атмосферном давлении, а затем в вакууме при 60°C в течение 3 ч.

Бис(трифторметилсульфонил)имид

1,5-бис([1',2'-диметилимидазолий-3'-ил]пентана (1). Выход ИЖ 1 составил 94%. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆, 300.13 МГц); δ, м.д.: 1.29 м (2H, CH₂), 1.75 м (4H, CH₂), 2.58 с (6H, CH₃-C), 3.75 с (6H, CH₃-N), 4.10 м (4H, CH₂-N), 7.62 м (4H, =CH). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-d₆, 75.47 МГц); δ, м.д.: 9.54, 22.74, 28.99, 35.10, 47.67, 113.45, 117.80, 121.29, 122.07, 122.79, 126.42, 144.68. ИК-спектр (АТR, см⁻¹): 3186, 3151, 3092, 3046, 2963, 2935, 2871, 2863, 1591, 1540, 1466, 1423, 1347, 1329, 1174, 1132, 1050, 788, 761, 739, 653, 612, 600, 569, 510, 406. Брутто-фор- $C_{19}H_{26}N_6F_{12}S_4O_8$, молекулярная масса мула 822.69. Вычислено, мас. %: С 27.74, Н 3.19, N 10.21. F 27.71, S 15.59. Найдено, мас.%: С 27.33, Н 3.53. N 10.11, F 27.74, S 15.48.

Бис(трифторметилсульфонил)имид

1,5-бис([1'-метилимидазолий-З'-ил]пентана (2). Выход ИЖ 2 составил 91%. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆, 300.13 МГц); δ, м.д.: 1.24 м (2H, CH₂), 1.83 м (4H, CH₂), 3.85 с (6H, CH₃-N), 4.16 м (4H, CH₂-N), 7.69 м (2H, =CH), 7.73 м (2H, =CH), 9.07 с (2H, NCHN). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-d₆, 75.47 МГц); δ, м.д.: 22.48, 29.09, 36.14, 48.89, 113.45, 117.80, 122.06, 122.65, 124.05, 126.42, 136.95. ИК-спектр (АТR, см⁻¹): 3158, 3121, 3092 (плечо), 2962, 2939 (плечо), 2872, 2853 (плечо), 1575, 1458, 1431, 1347, 1329, 1226, 1173, 1132, 1050, 842, 789, 762, 739, 700, 652, 611, 599, 568, 509, 406. Брутто-формула $C_{17}H_{22}N_6F_{12}S_4O_8$, молекулярная масса 794.64. Вычислено, мас.%: С 25.70, Н 2.79, N 10.57, F 28.69, S 16.14. Найдено, мас.%: С 25.49, Н 3.02, N 10.31, F 28.66, S 16.08.

Бис(трифторметилсульфонил)имид

1.5-бис([1'-(2"-гидроксиэтилимидазолий-3'ил]пентана (3). Выход ИЖ 3 составил 83%. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆, 300.13 МГц); δ, м.д.: 1.25 м (2Н, СН₂), 1.85 м (4Н, СН₂), 3.75 м (4Н, НОС<u>Н</u>₂), 4.16 м (8H, OCH₂C<u>H</u>₂-N+CH₂C<u>H</u>₂-N), 5.16 м (2Н, ОН), 7.73 м (4Н, =СН), 9.12 с (2Н. NCHN). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-d₆, 75.47 МГц); δ, м.д.: 22.48, 29.09, 48.90, 52.17, 59.67, 113.46, 117.81, 122.07, 122.52, 123.23, 126.41, 136.74. ИКспектр (ATR, см⁻¹): 3535, 3153, 3117, 3097, 2953, 2892, 1565, 1449, 1346, 1328, 1177, 1131, 1049, 943, 843, 790, 763, 740, 653, 610, 599, 509, 406. Бруттоформула $C_{19}H_{26}N_6F_{12}S_4O_8$, молекулярная масса 854.69. Вычислено, мас. %: С 26.70, Н 3.07, N 9.83, F 26.67, S 15.01. Найдено, мас. %: С 26.49, Н 3.22, N 9.63, F 26.64, S 14.91.

Бис(трифторметилсульфонил)имид

1,9-бис([1',2'-диметилимидазолий-3'-ил]нонана (4). Выход ИЖ 4 составил 96%. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆, 300.13 МГц); δ , м.д.: 1.29 м (10H, CH₂), 1.71 м (4H, CH₂), 2.58 с (6H, CH₃-C) 3.75 с (6H, CH₃-N), 4.10 м (4H, CH₂-N), 7.60 м (2H, =CH), 7.62 м (2H, =CH). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-d₆, 75.47 МГц); δ , м.д.: 9.47, 25.99, 28.84, 29.12, 29.58, 35.03, 47.98, 113.59, 117.81, 121.24, 122.08, 122.72, 126.31, 144.60. ИК-спектр (АТR, см⁻¹): 3186, 3150, 3092, 3046, 2935, 2862, 1590, 1540, 1467, 1423, 1347, 1329, 1174, 1132, 1051, 788, 762, 739, 653, 612, 599, 569, 510, 406. Брутго-формула C₂₃H₃₄N₆F₁₂S₄O₈, молекулярная масса 878.80. Вычислено, мас. %: С 31.44, Н 3.90, N 9.56, F 25.94, S 14.59. Найдено, мас. %: С 31.23, H 4.02, N 9.40, F 25.96, S 14.38.

Бис(трифторметилсульфонил)имид

1,9-бис([1'-метилимидазолий-3'-ил]нонана (5). Выход ИЖ 5 составил 89%. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆, 300.13 МГц); δ , м.д.: 1.27 м (10H, CH₂), 1.78 м (4H, CH₂), 3.85 с (6H, CH₃-N), 4.15 м (4H, CH₂-N), 7.68 м (2H, =CH), 7.73 м (2H, =CH), 9.08 с (2H, NCHN). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-d₆, 75.47 МГц); δ , м.д.: 25.90, 28.72, 29.02, 29.79, 36.12, 49.26, 113.55, 117.80, 122.07, 122.65, 124.01, 126.33, 136.90. ИК-спектр (АТR, см⁻¹): 3157, 3121, 3092 (плечо), 2935, 2862, 1573, 1468, 1431, 1347, 1329, 1226, 1175, 1132, 1051, 843, 789, 762, 740, 652, 611, 599, 569, 508, 406. Брутго-формула C₂₁H₃₀N₆F₁₂S₄O₈, молекулярная масса 850.74. Вычислено, мас. %:



Рис. 1. Производные имидазола и α, ω -дибромалканы, используемые в синтезе ИЖ 1–6.

С 29.65, Н 3.55, N 9.88, F 26.80, S 15.08. Найдено, мас. %: С 29.50, Н 3.72, N 9.66, F 26.77, S 14.84.

Бис(трифторметилсульфонил)имид

1,9-бис([1'-(2"-гидроксиэтилимидазолий-3'ил]нонана (б). Выход ИЖ 6 составил 87%. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆, 300.13 МГц); δ, м.д.: 1.28 м (10H, CH₂), 1.79 м (4H, CH₂), 3.75 м (4H, HOCH₂), 4.20 м (8H, OCH₂C<u>H</u>₂-N+CH₂C<u>H</u>₂-N), 5.16 м (2H, ОН), 7.73 м (2Н, =СН), 7.75 с (2Н, =СН), 9.13 с (2H, NCHN). Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-d₆, 75.47 МГц); δ, м.д.: 25.91, 28.71, 29.04, 29.84, 49.23, 52.14, 59.69, 113.54, 117.80, 122.07, 122.55, 123.20, 126.33, 136.70. ИК-спектр (АТR, см⁻¹): 3536, 3152, 3116, 3097, 2935, 2862, 1564, 1470, 1449, 1346, 1328, 1226, 1178, 1132, 1050, 943, 872, 843, 790, 763, 740, 653, 611, 599, 569, 509, 429, 406. Брутто-формула C₂₃H₃₄N₆F₁₂S₄O₈, молекулярная масса 878.80. Вычислено, мас. %: С 31.44, Н 3.90, N 9.56, F 25.94, S 14.59. Найдено, мас.%: С 31.19, Н 4.08, N 9.37, F 25.91, S 14.41.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для использования в качестве теплоносителя в вакууме ИЖ должны обладать высокой термической устойчивостью, низкой температурой плавления (стеклования), низкой вязкостью и низкой летучестью. Однако, снижение летучести и увеличение термостойкости дикатионых ИЖ за счет усиления межмолекулярного взаимодействия по сравнению с монокатионными жидкостями приводит одновременно к увеличению их вязкости и повышению температуры плавления. Получение ИЖ, обладающих необходимым для теплоносителей набором свойств, является оптимизационной задачей.

В качестве объектов исследования были выбраны ИЖ с Tf_2N -анионом с различными заместителями в катионах имидазолия (рис. 1). Известно, что подобные ИЖ характеризуются высокой термической устойчивостью и низкой

вязкостью, которую обеспечивает объемный фторсодержащий анион. Наиболее изучены дикатионные ИЖ на основе 1-метилимидазола с полиметиленовыми линкерами различной длины [44, 53]. Поскольку свойства ИЖ определяются их межмолекулярным взаимодействием, основной вклад в которое вносит межионное взаимодействие, природа заместителей в катионе имилазолия оказывает заметное влияние на свойства ИЖ. Катионы на основе 1-метилимидазола, в структуре которого присутствует подвижный атом водорода в положении 2, способны к дополнительному межмолекулярному взаимодействию вследствие образования водородных связей с анионом [54]. 1-(2'-Гидроксиэтил)имидазолий, имеющий еще и полярную ОН-группу в алкильном заместителе помимо подвижного водорода, увеличивает межмолекулярное взаимодействие в ИЖ за счет, как минимум, образования водородных связей между гидроксильными группами. 1,2-Диметилимидазол не имеет полярных заместителей, и межмолекулярное взаимодействие в ИЖ на его основе определяется только межионным взаимодействием.

Особенности синтеза дикатионных ИЖ

Синтез дикатионных ИЖ проводили в две стадии (Схема 1). На первой стадии проводили реакцию кватернизации замещенных имидазолов 1,5дибромпентаном или 1,9-дибромнонаном в ацетонитриле. Полученные дибромиды имидазолия – твердые вещества, обладающие высокой растворимостью в воде. На второй стадии для получения ИЖ с Tf_2N -анионом проводили ионный обмен дибромида диимидазолия с LiNTf₂ в воде, поскольку ИЖ с фторсодержащим Tf_2N -анионом в ней практически не растворяются. Все процессы хорошо изучены, проходят практически нацело и без образования побочных продуктов.

Результаты исследования свойств синтезированных ИЖ с Tf_2N -анионом представлены в табл. 1.

Агрегатное состояние ИЖ

Необходимое условие использования ИЖ в качестве теплоносителя — их жидкое агрегатное состояние в рабочем диапазоне температур, включающем и комнатную температуру. Температура плавления (стеклования) определяет нижний предел рабочего температурного интервала ИЖ-теплоносителя. Переход от монокатионных ИЖ к дикатионным, т.е. введение в структуру ионной жидкости второй ионной пары резко повышает вероятность твердого агрегатного состояния таких соединений. Для снижения температуры плавления дикатионных имидазолиевых ИЖ используют обычно объемные анионы с делокализованным зарядом, в частности, бис(трифтор-



Схема 1. Синтез дикатионных ионных жидкостей.

метилсульфонил)имид-анион [44]. На первом этапе изучения свойств синтезированных ИЖ методом ДСК были определены их температуры плавления (стеклования). Результаты исследования представлены в табл. 1. Из шести полученных ИЖ только одна представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 77°С (ИЖ 1), остальные пять ИЖ при комнатной температуре – вязкие жидкости. Твердое агрегатное состояние ИЖ 1 объясняется присутствием метильных групп в положениях 1 и 2 катиона имидазолия, затрудняющих внутримолекулярное вращение вследствие стерического эффекта. Увеличение длины линкера от C_5 (ИЖ 1) до C_9 (ИЖ 4) препятствует кристаллизации ИЖ, в результате чего ИЖ 4 характеризуется только температурой стеклования –44°С. Присутствие в структуре катиона имидазолия подвижного атома водорода в положении 2, способного к образованию водородных связей с анионом [54], оказывает аналогичное влияние на процесс кристаллизации (ИЖ 1 и 2). Введение в структуру катиона гидроксильной группы не оказывает существенного влияния на температуру стеклования ИЖ. Изменение температуры стеклования на 4–5 К для ИЖ 3 и 6 по сравнению с ИЖ 2 и 5 соответственно объясняется, по-видимому, взаимодействием гидроксильных групп между собой. Увеличение длины линкера от C_5 до C_9 в структуре ИЖ 2 и 5 снижает температуру стеклования всего на 3 К, т.е. практически также не оказывает влияния. Однако, это различие увеличивается до 12 К в случае ИЖ 3 и 6 с катионами имидазолия без метильной группы в положении 2 и с гидроксильными группами. Объясняется это, скорее всего, снижением межмолекулярного взаимодействия ОН-групп с увеличением длины линкера. Таким образом, удлинение линкера и присутствие в структуре катиона полярных групп, способных к межмолекулярному взаимодействию, препятствует кристаллизации и позволяет получать ИЖ, находящиеся в жидком агрегатном состоянии при комнатной температуре.

Термическая стойкость ИЖ

Температура деструкции определяет верхний предел рабочего температурного интервала ИЖтеплоносителя. Для исследования термостойкости ИЖ использовали термогравиметрический

ИЖ	Структура ИЖ	$T_{\text{dectp}}^*, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\rm пл}$, °С	Летучесть, мг/(ч см ²) при 220°С***
1	$[MMIm]_2(CH_2)_5(Tf_2N)_2$	450	77	0.03
2	$[MHIm]_2(CH_2)_5(Tf_2N)_2$	439	-56**	0.11
3	[HOCH ₂ CH ₂ HIm] ₂ (CH ₂) ₅ (Tf ₂ N) ₂	430	-51**	0.05
4	$[MMIm]_2(CH_2)_9(Tf_2N)_2$	436	-44**	0.05
5	$[MHIm]_2(CH_2)_9(Tf_2N)_2$	428	-59**	0.19
6	$[HOCH_2CH_2HIm]_2(CH_2)_9(Tf_2N)_2$	426	-63**	0.03

Таблица 1. Свойства дикатионных ИЖ с полиметиленовым линкером

* ТГА, аргон.

** *Т*_{стекл}, аргон.

*** вакуум ~ 0.013 Па.

Таблица 2. Значения вязкости (η) при 30°С и параметры уравнения Фогеля—Таммана—Фулчера для дикатионных ИЖ ($\ln v = b + a/(T - T_0)$)

	````	1 \	,						
ИЖ	η, сСт	а	-b	$T_0$					
1	твердое а	твердое агрегатное состояние при 30°С							
2	304	831.9	1.595	189.3					
3	619	895.1	1.737	193.4					
4	894	949.1	1.718	191.6					
5	332	803.2	1.385	191.3					
6	562	956.1	1.861	186.55					

анализ (ТГА), широко применяющийся для быстрой оценки термической стабильности различных материалов, в том числе и ИЖ. Синтезированные дикатионные ИЖ характеризуются высокой термостойкостью и, по данным ТГА, имеют температуры разложения ( $T_{\text{дестр}}$ ) в диапазоне 430-450°С (табл. 1). ИЖ на основе катионов имидазола отличаются высокой температурой разложения [55]. Бис(трифторметилсульфонил)имиданион также относится к числу наиболее термически стабильных анионов, используемых для синтеза ИЖ [56]. Наибольшей термостойкостью характеризуется ИЖ 1 на основе 1,2-диметилимидазола, т.е. ИЖ, в катионе которой отсутствуют полярные заместители и подвижный водород в положении 2 катиона имидазолия. Наличие в структуре катиона подвижного атома водорода (ИЖ 2) снижает термическую устойчивость ИЖ 1 на 11 К. Введение в структуру ИЖ дополнительно еще и гидроксильной группы (ИЖ 3) снижает термостойкость ИЖ еще на 9К – до 430°С. Увеличение длины линкера с С5 до С9 уменьшает температуру деструкции ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола на 14° (ИЖ 1 и 4). Термостойкость ИЖ, синтезированных на основе 1-метилимидазола, в зависимости от длины линкера аналогично изменяется на 11 К (ИЖ 2 и 5). В случае ИЖ с гидроксильными группами в катионе имидазолия длина линкера практически не влияет на температуру разложения ИЖ, определенную методом ТГА. Таким образом, полученные ИЖ характеризуются высокой термостойкостью, которая снижается на 5-15 К при увеличении в структуре катиона числа метиленовых групп и введении в структуру катиона полярных заместителей.

#### Кинематическая вязкость дикатионных ионных жидкостей

ИЖ, предназначенные для использования в качестве теплоносителя, должны иметь низкие значения вязкости для обеспечения эффективной циркуляции в системе теплоотвода. Полученные дикатионные жидкости, не кристаллизующиеся в условиях эксперимента и имеющие

температуры стеклования в области от -40 до -60°С, характеризуются значениями кинематической вязкости от 300 до 900 сСт при 30°С (табл. 2). Наименьшими значениями вязкости ~300 сСт обладают дикатионные ИЖ, синтезированные на основе 1-метилимидазола (табл. 2, ИЖ 2 и 5). Гидроксилсодержащие ИЖ имеют средние значения вязкости ~600 сСт при 30°С (табл. 2, ИЖ 3 и 6). Самыми вязкими оказываются дикатионные ИЖ на основе 1.2-диметилимидазола. Для ИЖ 4 значение кинематической вязкости при 30°С составляет ~900 сСт, а ИЖ 1 при этой температуре является кристаллической ( $T_{\pi\pi} = 77^{\circ}$ C, табл. 1). Высокие значение вязкости ИЖ на основе 1,2диметилимидазола, так же как и высокие температуры плавления, объясняются конформационными особенностями тризамещенного катиона имидазолия – дополнительные стерические эффекты, вносимые заместителем в положении 2. затрудняют внутримолекулярное вращение. Введение в структуру катиона гидроксиэтильной группы, способной образовывать водородные связи, приводит к увеличению вязкости ИЖ на 300 сСт (табл. 2, ИЖ 3 и 6). Повышение вязкости ИЖ при введении ОН-групп в структуру катиона наблюдалось и для монокатионных ИЖ, но различие в этом случае составляло ~100 сСт [57]. Увеличение длины полиметиленового линкера в исследованных ИЖ с С5 до С9 не оказывает значительного влияния на вязкость дикатионных ИЖ. Изменения составляют 30-50 сСт. Меньшее значение вязкости для ИЖ 6 по сравнению с ИЖ 3 объясняется нелинейной зависимостью вязкости дикатионных ИЖ от длины линкера [53, 58].

Температурные зависимости кинематической вязкости дикатионных ИЖ 2–6, представленные на рис. 2, хорошо аппроксимируются ( $R^2 > 0.99$ ) уравнением Фогеля—Таммана—Фулчера (табл. 2), описывающим температурные зависимости вязкости расплавов [59].

#### Летучесть дикатионных ионных жидкостей

Один из главных критериев оценки возможности использования ИЖ в качестве теплоносителей в вакууме — минимальная величина их испаряемости при высоких температурах (летучесть). Длительное время считалось, что ИЖ совершенно не летучи, но для них, как и для всех жидкостей, характерно определенное значение давления насыщенных паров (очень низкое, оценивается величинами ~ 10⁻¹⁰-10⁻¹¹ Па при 25°C [60]).

Низкая летучесть ИЖ определяется сильным (кулоновским) межмолекулярным взаимодействием. Увеличение числа ионных пар в структуре ИЖ значительно снижает летучесть. Введение полярных заместителей (ОН-групп, например) в катион приводит к возникновению дополнительного межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, к уменьшению летучести ИЖ [57, 61, 62].

Классическим методом оценки летучести жидкостей, в том числе и ИЖ, служит метод Кнудсена, позволяющий определять давление их насыщенных паров [63, 64]. Однако, подобные измерения для дикатионных ИЖ часто проводятся на пределе чувствительности метода. В литературе имеется значительное количество работ, посвященных измерению летучести ИЖ более доступным термогравиметрическим методом (ТГА) [65, 66]. Термогравиметрические измерения летучести, проводимые в среде инертного газа (азот, аргон) или на воздухе, часто осложняются процессами термической или термоокислительной деструкции ИЖ. протекающими одновременно с испарением исследуемой жидкости. В последнее время появились статьи, посвященные исследованию летучести ИЖ более чувствительными методами – с применением кварцевых микровесов (QCM) [51, 67] и калориметрией, основанной на регистрации изменения теплоемкости капли ИЖ в результате испарения [68]. В нашей работе динамическая характеристика летучести (скорость испарения ИЖ с единицы поверхности) для синтезированных ИЖ измерялась гравиметрическим методом с помощью весов Мак-Бена, предназначенных для исследования адсорбционных и абсорбционных процессов. Чувствительность применяемых микровесов позволяет зафиксировать снижение массы навески ИЖ при заданной температуре в условиях заданного вакуума [43, 69].

Монокатионные ИЖ с Tf₂N-анионом и неполярными алкильными заместителями в катионе имидазолия характеризуются летучестью ~12- $30 \text{ мг ч}^{-1} \text{ см}^{-2}$ . Присутствие в катионе гидроксиалкильных заместителей снижает летучесть монокатионных Tf₂N-ИЖ в 4-6 раз в зависимости от длины алкильного заместителя (до 2-8 мг ч⁻¹ см⁻²) [57]. Введение в структуру ИЖ второй ионной пары снижает летучесть на два порядка – до 0.03 мг  ${\rm y}^{-1}{\rm cm}^{-2}$  для дикатионной ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола (табл. 1, ИЖ 1). Замена 1,2-диметилимидазола на 1-метилимидазол, имеющий подвижный атом водорода в положении 2, приводит к увеличению летучести ИЖ почти на порядок – до 0.1–0.2 мг ч⁻¹ см⁻² (табл. 1, ИЖ **2** и **5**). Это объясняется, по-видимому, образованием водородной связи между атомом водорода в положении 2 катиона имидазолия и Tf₂N-анионом [54], что приводит к снижению кулоновского взаимодействия между ионами ИЖ. Уменьшение межмолекулярного взаимодействия и объясняет увеличение летучести. Присутствие в катионе ИЖ наряду с подвижным атомом водорода еще и ОНгруппы (ИЖ 3 и 6) компенсирует этот эффект дополнительным межмолекулярным взаимодействием между ОН-группами. Величины летуче-



Рис. 2. Температурные зависимости кинематической вязкости ИЖ 2–6.

сти ИЖ с гидроксильными группами практически совпадают со значениями для ИЖ 1 (0.03–  $0.05 \text{ мг ч}^{-1} \text{ см}^{-2}$ ). Влияние длины полиметиленового линкера на летучесть заметно только для ИЖ с незамещенным положением 2 в катионе имидазолия – ИЖ 2 и 5. Подобное увеличение летучести можно объяснить снижением кулоновского взаимодействия в ИЖ из-за увеличения расстояния между катионными центрами и/или увеличением вклада процессов термической деструкции в наблюдаемое в эксперименте изменение массы при близкой скорости конгруэнтного испарения. Таким образом, на летучесть дикатионных ИЖ оказывает влияние как длина линкера, так и природа заместителей в катионе.

Таким образом, исследование свойств бис(трифторметилсульфонил)имидных дикатионных ИЖ на основе имидазола с заместителями различной природы и различной длины линкера между катионными центрами показало, что природа заместителя в катионе значительно влияет на весь комплекс свойств ИЖ. Длина линкера оказывает меньшее влияние на свойства дикатионных ИЖ. Введение в структуру ИЖ полярных заместителей заметно снижает их термическую устойчивость (от 450 до 430°С) и способность к кристаллизации и оказывает разнонаправленное влияние на их вязкость и летучесть в вакууме. При практически одинаковой термической устойчивости (>400°С) моно- и дикатионных ИЖ летучесть дикатионных ИЖ оказывается на два порядка ниже летучести структурно близких монокатионных ИЖ. Снижение летучести дикатионных ИЖ при наличии полярных заместителей в катионе имидазола может быть связано со снижением их термической устойчивости при одинаковой скорости конгруэнтного испарения.

В результате проведенных исследований получены имидазолиевые дикатионные ИЖ с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом, обладающие оптимальным набором свойств для использования в качестве теплоносителей в вакууме: рабочим температурным интервалом ~490°С ( $T_{\text{стекл}} \sim (-55 - T_{\text{дестр}}) \sim ~435$ °С), вязкостью 300– 330 сСт при 30°С и летучестью 0.1–0.2 мг ч⁻¹см⁻².

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Padinhattath S.P., Chenthamara B., Gardas R.L. // Acta Innovations. 2021. № 38. P. 62 (https://doi.org/) https://doi.org/10.32933/ActaInnovations.38.6
- Poonam G., Singh R. Applications of Ionic Liquids in Organic Synthesis. In book: Applications of Nanotechnology for Green Synthesis. Inamuddin, Abdullah M. Asiri Editors. Switzerland AG Springer Nature. Switzerland 2020. P. 41–62. https://doi.org/10.1007/978-3-030-44176-0
- 3. *Itoh T.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 10567. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00158
- 4. Chemistry Open. 2021. V. 10. № 2. P. 56–304. Special Issue: Material Synthesis in Ionic Liquids (https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/toc/21911363/2021/10/2).
- Montalban M.G., Carissimi G., Lozano-Pérez A.A. et al. Biopolymeric Nanoparticle Synthesis in Ionic Liquids. In book: Recent Advances in Ionic Liquids. Mohammed Muzibur Rahman Editor. IntechOpen, 2018. https://doi.org/10.5772/intechopen.78766)https:// www.intechopen.com/chapters/62097.
- 6. Verma K., Sharma A., Badru R. // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 2021. V. 4. 100060. https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100060
- Brzeczek-Szafran A., Wiecławik J., Barteczko N. et al. // Green Chem. 2021. V. 23. P. 4421. https://doi.org/10.1039/d1gc00515d
- Watanabe M., Thomas M.L., Zhang S. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 7190. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00504
- Yang Q., Zhang Z., Sun X.-G. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 2020. https://doi.org/10.1039/C7CS00464H
- Ventura S.P.M., Silva F.A., Quental M.V. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 6984. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00550
- Guo J., Tucker Z.D., Wang Y. et al. // Nature Comm. 2021. V. 12. P. 437. https://doi.org/10.1038/s41467-020-20706-y
- Guo H., Victoria P.I. Ionic Liquids as High-Performance Lubricants and Lubricant Additives. In book: Ionic Liquids – Thermophysical Properties and Application. IntechOpen. 2021. https://doi.org/10.5772/intechopen.96428). https://www.intechopen.com/online-first/75516
- Cai M., Yu Q., Liu W., Zhou F. // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 7753. https://doi.org/10.1039/d0cs00126k

- Ren J., Zheng L., Wang Y. et al. // Colloids and Surfaces A. 2018. V. 556. P. 239. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.038
- Tsurumaki A., Iwata T., Tokuda M. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 308. P. 115. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.031
- Chauhan A.K., Srivastava S.K., Singh S. Chapter "Lignin Depolymerization Strategy and Role of Ionic Liquids". In book: Bioenergy Research: Integrative Solution for Existing Roadblock. Editors M. Srivastava, N. Srivastava, R. Singh. 2020 Springer Nature. Switzerland AG. P. 157–173. https://doi.org/10.1007/978-981-16-1888-8 8
- Kamimura A., Shiramatsu Y., Kawamoto T. // Green Energy & Environmen. 2019. V. 4. P. 166. https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.01.002
- Weldemhret T.G., Banares A.B., Ramos K.R.M. et al. // Renewable Energy. 2020. V. 152. P. 283. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.01.054
- Yu G., Dai C., Wu B. et al. // Green Energy & Environment. 2021. V. 6. P. 350–362. https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.10.022
- Oladosu T.L., Baheta A.T., Oumer A.N. // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. P. 8420. https://doi.org/10.1002/er.6482
- 21. Ren F., Wang J., Xie F. et al. // Green Chem. 2020. V. 22. P. 2162. https://doi.org/10.1039/c9gc03738a
- 22. Zhao L., Liu H., Du Y. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. 15410. https://doi.org/10.1039/d0nj01478h
- Pedro S.N., R. Freire C.S., Silvestre A.J.D., Freire M.G. // Encyclopedia. 2021. V. 1. P. 324. https://doi.org/10.3390/encyclopedia1020027
- 24. Silva A.T., Teixeira C., Marques E.F. et al. // ChemMedChem. 2021. V. 16. P. 1 (doi.org/) https://doi.org/10.1002/cmdc.202100215
- El-Hefnawy M.E., Atta A.M., El-Newehy M., Ismail A.I. // J. Materials Research and Technology. 2020. V. 9. P. 14682. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.038
- Rena Y., Zhaib Y., Wub L. et al. // Colloids and Surfaces A. 2021. V. 609. P. 125678. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125678
- Nandwani S.K., Malek N.I., Chakraborty M., Gupta S. // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 6544. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00343
- Butt H.S., Lethesh K.C., Fiksdah A. // Separation and Purification Technology. 2020. V. 248. P. 116959. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116959
- 29. Liu H., Xu H., Hua M. et al. // Fuel. 2020. V. 260. P. 116200. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116200
- Bouarab A.F., Harvey J.-P., Robelin C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 733. https://doi.org/10.1039/D0CP05787H
- Lin Y.-J., Hossain N., Chen C.-C. // J. Mol. Liq. 2021. V. 329. P. 115524. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115524

1038

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

- 32. Nasirpoura N., Mohammadpourfarda M., Heris S.Z. // Chem. Eng. Research and Design. 2020. V. 160. P. 264. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.006
- Greer A.J., Jacquemin J., Hardacre C. // Molecules. 2020. V. 25. P. 5207. https://doi.org/10.3390/molecules25215207
- Van Valkenburg M.E., Vaughn R.L., Williams M., Wilkes J.S. // Thermochimica Acta. 2005. V. 425. P. 181. https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.11.013
- Nancarrow P., Mohammed H. // ChemBioEng Rev. 2017. V. 4. P. 1. https://doi.org/10.1002/cben.201600021
- 36. Meikandan M., Kumar P.G., Sundarraj M., Yogaraj D. // Int. J. Ambient Energy. 2020. V. 41. P. 911. https://doi.org/10.1080/01430750.2018.1492449
- 37. Chao L., Niu T., Gu H. et al. // Research. 2020. V. 2020., 2616345. https://doi.org/10.34133/2020/2616345
- Meikandan M., Kumar P.G., Sundarraj M., Yogaraj D. // Int. J. Ambient Energy. 2018. V. 39. P. 1. https://doi.org/10.1080/01430750.2018.1492449
- 39. Ariyadi H.M., Giannetti N., Yamaguchi S., Saito K. Comparative Analysis of Ionic Liquids as Sorptive Media for Absorption Cooling Systems. ICR 2019 – 25th IIR International Congress of Refrigeration. Editor V. Minea. In. book Refrigeration Science and Technology. V. 2019-August. P. 1335–1342. International Institute of Refrigeration 2019. https://doi.org/10.18462/iir.icr.2019.1033)
- Becker T.M., Wang M., Kabra A. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 5442. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00442
- Tomida D. Thermal Conductivity of Ionic Liquids. Chapter 2 in book edited by A. Shahzad "Impact of Thermal Conductivity on Energy Technologies". IntechOpen. 2018. https://doi.org/10.5772/intechopen.76559).
- 42. Minea A.A., Murshed S.M.S. // Nanomaterials. 2021.
- V. 11. P. 1039 (https: //doi.org/ https://doi.org/10.3390/nano11041039
- Krasovskiy V.G., Kapustin G.I., Gorbatsevich O.B. et al. // Molecules. 2020. V. 25. P. 2949. https://doi.org/10.3390/molecules25122949
- 44. *Shirota H., Mandai T., Fukazawa H., Kato T. //* J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 2453. https://doi.org/10.1021/je2000183
- 45. Zhang H., Liu J., Li M., Yang B. // J. Mol. Liquids. 2018. V. 269. P. 738. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.037
- 46. Baltazar Q.Q., Chandawalla J., Sawyer K., Anderson J.L. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Asp. 2007. V. 302. P. 150. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.012
- Kumar H., Kaur G. // Frontiers in Chemistry. 2021. V. 9. P. 667941. https://doi.org/10.3389/fchem.2021.667941
- 48. Agostinho D.A.S., Jesus A.R., Silva A.B.P. et al. // J. Pharm. Sci. 2021. V. 110. P. 2489. https://doi.org/10.1016/j.xphs.2021.01.014
  - ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

- 49. Perez S.A., Montalban M.G., Carissimi G. et al. // J. of Hazardous Mater. 2020. V. 385. P. 121513. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121513
- Kuhn B.L., Osmari B.F., Heinen T.M. et al. // J. Mol. Liq. 2020. V. 308. P. 112983. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112983
- 51. Zaitsau D.H., Ludwig R., Verevkin S.P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 7398. https://doi.org/10.1039/d0cp05439a
- Ingenmey J., von Domaros M., Perlt E. et al. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P.193822. https://doi.org/10.1063/1.5010791
- 53. Xuzhao Y., Jun W., Yun F. // Progress in Chemistry. 2016. V. 28. P. 269. https://doi.org/10.7536/PC150904
- 54. Haddad B., Kiefer J., Brahim H. et al. // Appl. Sci. 2018. V. 8. P. 1043. https://doi.org/10.3390/app8071043
- 55. Cao Y., Mu T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 8651. https://doi.org/10.1021/ie5009597
- 56. *Ramenskaya L., Grishina E.P., Kudryakova N. //* J. Mol. Liq. 2018. V. 272. P. 759. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.005
- 57. Красовский В.Г., Черникова Е.А., Глухов Л.М. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 1851. https://doi.org/10.1134/S0036024418120245
- Mandai T., Imanari M., Nishikawa K. // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 543. P. 72. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.06.026
- 59. Solution Chemistry Research Progress. Ed. D.V. Bostrelli. New York: Nova Science, 2011.
- 60. *Bier M., Dietrich S.* // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 211. https://doi.org/10.1080/00268971003604609
- Krasovskiy V.G., Chernikova E.A., Glukhov L.M. et al. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 605. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.11.022
- 62. Armstrong J.P., Hurst C., Jones R.G. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 982. https://doi.org/10.1039/b615137j
- 63. *Chilingarov N.S., Medvedev A.A., Deyko G.S. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2016, V. 657. P. 8. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.05.015
- 64. Rocha M.A.A., Coutinho J.A.P., Santos L.M.N.B.F. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P.134502. https://doi.org/10.1063/1.4896704
- Maton C., De Vos N., Stevens C.V. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 5963. https://doi.org/10.1039/c3cs60071h
- Liu L., Zhao Y., Wu J. et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 323. P. 115007. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115007
- Zaitsau D.H., Verevkin S.P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. V. 647. P. 547. https://doi.org/10.1002/zaac.202000473
- Ahrenberg M., Beck M., Neise C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. 21381. https://doi.org/10.1039/c6cp01948j
- Krasovskiy V.G., Kapustin G.I., Glukhov L.M. et al. // Mendeleev Commun., 2020. V. 30. P. 114. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.038

#### ____ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ____ РАСТВОРОВ ____

УДК 544.35

## ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ ВОДА—МЕТАНСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА—МЕТАНСУЛЬФОНАТ НИКЕЛЯ (КОБАЛЬТА)

© 2022 г. Е. В. Белова^{*a*,*}, Ю. Д. Шакирова^{*a*,*b*}, В. В. Епишев^{*a*}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991, Россия ^b Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, 119991, Россия *e-mail: catrine2@mail.ru Поступила в редакцию 11.11.2021 г.

После доработки 11.11.2021 г. Принята к публикации 15.11.2021 г.

Методом вибрационной денситометрии определены плотности жидкой фазы при 288.15, 298.15 и 308.15 К в двухкомпонентных системах  $H_2O-Ni(CH_3SO_3)_2$ ,  $H_2O-Co(CH_3SO_3)_2$  и в соответствующих трехкомпонентных системах с метансульфоновой кислотой. В системе  $H_2O-CH_3SO_3H$  измерения плотностей проводились только при 288.15 и 308.15 К. На основании данных для двухкомпонентных систем определены параметры модели Лалиберте для описания кажущегося объема жидкой фазы. Оценена предсказательная способность полученных параметров для описания свойств растворов трехкомпонентных систем.

*Ключевые слова:* метансульфоновая кислота, метансульфонаты, плотности, модель Лалиберте **DOI:** 10.31857/S0044453722070081

Системы вода-кислота-соль являются базовыми с точки зрения построения физико-химических моделей большинства гидрометаллургических процессов. К ним относятся, например, выщелачивание при переработке руд и отходов [1-5] и гальванопластика [6-8]. В связи с ужесточением требований по экологичности разрабатываемых технологий в последние десятилетия стали рассматривать возможность применения более дорогих, но менее вредных для окружающей среды реагентов. Одним из таких реактивов "зеленой химии" является метансульфоновая кислота  $CH_3SO_3H$  [1-8]. Применение ее при обработке техногенных отходов, содержащих 3*d*-металлы (в частности, кобальт и никель) с последующей их регенерацией позволяет решить сразу две проблемы – понизить себестоимость целевых продуктов и уменьшить экологические риски.

Несмотря на перспективы использования CH₃SO₃H, сама кислота, ее водные растворы и растворы солей изучены недостаточно полно. Так, плотность чистой метансульфоновой кислоты приведена только в одной работе [9] в температурном диапазоне от 273 до 360 К. Плотности водных растворов метансульфоновой кислоты также изучались в работе Teng и Lenzi [10], хотя и в широком концентрационном диапазоне при трех

температурах — 293.15, 298.15 и 308.15 К. Объемные свойства двухкомпонентных растворов метансульфонатов 3*d*-металлов известны только для цинка и меди [11], но отсутствуют для других представителей этого ряда металлов.

В этой связи целью настоящей работы было измерение плотностей растворов систем водаметансульфонат кобальта (никеля), вода-метансульфоновая кислота, вода-метансульфоновая кислота-метансульфонат кобальта (никеля) в температурном интервале 288.15–308.15 К с последующим моделированием объемных свойств жидкой фазы этих систем с помощью инкрементной схемы Лалиберте [12, 13]. Полученные наборы параметров могут быть использованы при предсказании плотностей многокомпонентных растворов, применяемых в гидрометаллургических процессах с участием CH₃SO₃H и ее солей.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Все опыты проводились с дистиллированной водой, электропроводность которой при 25°С составляла 4.5 мкСм/см. В табл. 1 приведены остальные реактивы, использованные в настоящей работе. Метансульфонаты никеля и кобальта синтезированы обменной реакцией

#### ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Реактив	CAS	Производитель	Чистота
CH ₃ SO ₃ H	75-75-2	Alfa Aesar	98.0%, по паспорту реактива
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	12230-71-6	Лабтех	"ч.д.а.", 98.0%, по паспорту реактива
NiSO ₄ ·7H ₂ O	10101-98-1	Реахим	"х.ч.", 98.0% (примесей металлов, хлора, азота суммарно менее 0.1%), по паспорту реактива
CoSO ₄ ·7H ₂ O	10026-24-1	Реахим	"ч.д.а.", 98.0% (примесей металлов, хлора, азота суммарно менее 0.1%), по паспорту реактива
Ni(CH ₃ SO ₃ ) ₂ ·6H ₂ O		наст. работа	99.9%
Co(CH ₃ SO ₃ ) ₂ ·6H ₂ O		наст. работа	99.9%

Таблица 1. Характеристики использованных реактивов

между сульфатом соответствующего металла и раствором метансульфоната бария, полученного смешением эквивалентных количеств гидроксида бария и метансульфоновой кислоты. Образовавшийся сульфат бария удалялся из раствора. Осадок низкотемпературного кристаллогидрата соответствующего металла выделялся из концентрированного раствора при 0°С на стеклянном пористом фильтре, после чего грелся до полного плавления. Затем вещество оставляли остывать до комнатной температуры. Выделившийся осадок отфильтровывали и использовали для приготовления концентрированных растворов: содержание в нем примесных металлов проверяли методом ICP OES. По результатам химического анализа, полученные таким способом соли содержали менее 0.1% примесей. Состав кристаллогидратов уточняли по данным термогравиметрии и PCA.

В связи с тем, что кристаллогидраты склонны к выветриванию и не являются весовыми формами, были приготовлены концентрированные растворы, состав которых далее уточняли методом комплексонометрического титрования 0.0500 М ЭДТА в аммиачном буфере в присутствии мурексида. Погрешность при расчете содержания метансульфоната никеля и кобальта в таких растворах определялась как погрешность титрования исходных концентрированных растворов.

Аналогично готовили и растворы метансульфоновой кислоты, которая в твердом состоянии представляла собой сильно гигроскопичное вещество. Концентрацию полученного раствора уточняли непосредственно перед приготовлением изучаемых смесей методом кислотно-основного титрования, для чего использовали свежий раствор 0.1 М NaOH, стандартизованный по 0.1000 М раствору азотной кислоты (готовился из стандарт-титра). Измерения проводили с помощью автотитратора с потенциометрическим детектированием.

Измерения плотности водных растворов проводили на вибрационным плотномере "ВИП-2M". Принцип работы плотномера основан на регистрации собственных колебаний U-образной трубки, заполненной жидкостью, которая является измерительной ячейкой [11, 14, 15]. Прибор калибровали перед каждой серией измерений при атмосферном давлении, измеряя период колебаний для воздуха и кипяченой дистиллированной воды при 308.15 К, плотность которых известна в широком диапазоне давлений и температур. При 288.15 и 298.15 К для уточнения калибровочных прямых также использовали стандартные растворы РЭП-7 и РЭП-12 (производства ФГУП ВНИ-ИМ им. Д.И. Менделеева), для которых известны поверенные значения плотности при этих температурах. Погрешности температуры и давления составляли 0.1 К и 1 кПа, погрешность измерения плотности конкретного раствора оценивали по калибровочной зависимости; она не превышала 0.2 кг/м³ при 288.15 и 298.15 К и 0.4 кг/м³ при 308.15 К. Однако, с учетом неопределенности оценки состава раствора, погрешность определяемой величины плотности выше и составляет около 3-5 кг/м³ (см. обсуждение результатов, где приводится оценка этой величины).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработка результатов измерений. Для описания объемных свойств жидкой фазы выбрана модель Лалиберте—Купера [12, 13] (далее — Лалиберте). Эта модель относится к классу эмпирических, но при этом работает в широком концентрационном диапазоне и вполне удовлетворительно описывает плотности широкого круга разнообразных систем. Именно по этой причине ее удобно использовать при моделировании объектов, интересных для реальных технологических процессов. Параметризацию термодинамической модели жидкой фазы проводили в среде MATLAB (с помощью встроенной функции lsqnonlin). Для этого минимизировали целевую функцию вида:

$$F(X_1,...,X_n,\theta_1,...,\theta_k) =$$
  
=  $\sum_{x} \sum_{i=1...n} \left( X_i^{\exp} - X_i^{calc}(\theta_1,...,\theta_k) \right)^2,$  (1)

где  $X_i^{exp}$  — измеренные значения плотности (объема),  $X_i^{calc}(\theta_1,...,\theta_k)$  — значения свойств, рассчитанные с помощью модели,  $\theta_1,...,\theta_k$  — оптимизируемые параметры. Для всех параметров рассчитаны их доверительные интервалы для 95% вероятности с помощью встроенной функции nl-parci.

При оценке параметров модели Лалиберте в качестве *X* выбран кажущийся объем; чтобы снизить корреляцию между параметрами, выражение для кажущегося объема было преобразовано к виду:

$$V_{\rm app} = \left(\frac{1}{p(1)} + \frac{p(3) + p(4)t}{p(1)w + p(2)}\right) / e^{(0.00001(t-25)^2)}, \qquad (2)$$

где w — массовая доля; t — температура в градусах Цельсия; p(1), p(2) и p(4) соответствуют оригинальным параметрам  $c_0$ ,  $c_1$  и  $c_3$  соответственно; p(3) соответствует комбинации параметров ( $c_2$  —  $-c_1/c_0$ );  $c_4$  в оригинальной формуле фиксирован и равен —25.

При расчете параметров использованы экспериментальные данные из настоящей работы и плотности метансульфоновой кислоты, приведенные в литературе [12, 13]. С помощью полученных значений параметров оценена предсказательная способность модели Лалиберте в трехкомпонентных системах.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения плотностей двухкомпонентных растворов при 288.15, 298.15 и 308.15 К. Эти данные были использованы в дальнейшем для параметризации модели плотности водно-солевых систем. Объемные свойства растворов метансульфоновой кислоты при 298.15 К и 308.15 К приведены в литературе [9, 10]. Для проверки согласованности этих результатов с данными, полученными нами с помощью вибрационного плотномера, в настоящей работе поставлены контрольные измерения свойств растворов СН₃SO₃H при 308.15 К, а также получены новые данные при 288.15 К.

В табл. 3 приведены параметры модели Лалиберте, полученные на основе данных табл. 2 для растворов метансульфонатов никеля и кобальта. Параметры взаимодействия для системы водаметансульфоновая кислота оптимизировались по результатам настоящей работы при 288.15 и 308.15 К и данным из источников [16, 17] при 298.15 К.

В предпоследнем столбце табл. 4 и 5 перечислены экспериментальные значения плотностей в трехкомпонентных системах при трех температурах измерений (288.15, 298.15 и 308.15 К). Эти данные были использованы в дальнейшем для проверки предсказательной способности модели Лалиберте.

Сопоставление экспериментальных данных и результатов расчета плотности водных растворов метансульфоновой кислоты при 308.1 К с помощью модели Лалиберте представлено на рис. 1а. Видно, что с помощью параметров, приведенных в табл. 3, удается получить адекватное описание результатов измерений плотности в системе H₂O -СН₃SO₃Н вплоть до сильно концентрированных растворов (85%). Можно отметить, что для данной системы все параметры получились значимыми. При этом, как можно видеть из рис. 16, наблюдается случайный разброс отклонений расчетных от измеренных значений *d* для растворов разного состава при 288.15 и 308.15 К вплоть до 85 мас. %. Выше этой концентрации модель Лалиберте систематически завышает плотность растворов кислоты, причем отклонение растет с концентрацией. Все отклонения при массовой доле кислоты до 0.85 попадают в коридор ошибок эксперимента (отмечено пунктиром), т.е. не превышают заявленную экспериментальную погрешность.

Плотности растворов кислоты, полученные в настоящей работе, не использовались при параметризации модели, они служили для оценки ее прогнозирующей способности. При 288.15 К отклонения расчетных значений от экспериментальных укладываются в коридор экспериментальных ошибок до 85 мас. %. При 308.15 К отклонения расчетных значений от экспериментальных незначительно выше экспериментальных ошибок вплоть до 85 мас. %.

Аналогичные зависимости построены для систем вода-метансульфонат никеля и кобальта (см. рис. 2а,б). Как и в случае с водными растворами кислоты, не наблюдается значительных систематических отклонений от нулевой линии, соответствующей совпадению расчетных и измеренных значений. Видно, что в случае растворов кобальта (см. рис. 26 и 36) описание плотности несколько хуже, чем для растворов никеля (см. рис. 2а и 3а), в том числе и из-за большей погрешности определения состава. При этом большинство параметров (табл. 3) для системы с метансульфонатом никеля получились значимыми, в отличие от системы вода-метансульфонат кобальта.

#### ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

ω ^{a,b,c} , мас. %	т, моль/кг	<i>T</i> ^d , K	<i>d</i> ^e , кг/м ³	ω ^{а,b,c} , мас. %	т, моль/кг	<i>T</i> ^d , K	<i>d</i> ^e , кг/м ³		
$H_2O - CH_3SO_3H$									
97.3	373	288.15	1485.9	97.3	373	308.15	1465.8		
83.4	52.1		1442.4	82.8	50.2		1402.2		
62.8	17.6		1314.0	68.1	22.2		1338.5		
54.7	12.5		1270.9	58.2	14.5		1282.7		
47.5	9.43		1237.0	47.4	9.38		1226.3		
			$H_2O - Nic$	$(CH_3SO_3)_2$					
30.3	1.75	288.15	1255.3	24.6	1.31	298.15	1185.9		
27.1	1.50		1222.8	19.7	0.984		1143.1		
24.0	1.27		1194.0	19.1	0.949		1136.1		
21.2	1.08		1168.2	14.7	0.695		1108.9		
17.5	0.854		1135.6	13.7	0.640		1072.3		
15.2	0.718		1115.4	43.52	3.10	308.15	1373.0		
12.1	0.553		1090.1	39.02	2.57		1323.5		
9.08	0.401		1006.1	34.65	2.13		1278.6		
41.3	2.83	298.15	1350.2	30.38	1.75		1234.2		
37.6	2.42		1313.7	26.13	1.421		1197.2		
34.4	2.11		1278.9	21.59	1.106		1157.1		
33.3	2.01		1268.4	17.33	0.842		1121.4		
29.5	1.68		1230.2	13.05	0.603		1087.3		
26.3	1.44		1179.8	8.65	0.381		1054.2		
			$H_2O - Co$	$(CH_3SO_3)_2$					
43.8	3.13	288.15	1393.5	28.1	1.57	298.15	1214.2		
39.4	2.61		1343.7	25.5	1.38		1192.2		
34.9	2.16		1295.0	22.3	1.154		1164.4		
30.6	1.77		1251.2	19.0	0.942		1136.5		
26.3	1.43		1209.5	16.2	0.779		1114.5		
21.8	1.121		1169.7	12.0	0.545		1076.7		
17.4	0.846		1131.5	33.4	2.01	308.15	1276.2		
13.1	0.603		1095.7	30.4	1.75		1242.4		
8.76	0.385		1062.1	26.7	1.46		1212.1		
43.8	3.13		1393.5	23.4	1.23		1181.4		
39.4	2.61		1343.7	20.0	1.007		1147.3		
46.8	3.53	298.15	1406.9	16.7	0.803		1121.3		
43.0	3.03		1376.0	13.3	0.618		1095.1		
37.4	2.40		1304.7	9.68	0.430		1062.0		
32.8	1.96		1258.9	6.68	0.287		1039.8		
29.4	1.67		1215.4	3.34	0.139		1020.0		

**Таблица 2.** Плотности растворов в системах H₂O – CH₃SO₃H, H₂O – Ni(CH₃SO₃)₂ и H₂O – Co(CH₃SO₃)₂ при 288.15, 298.15 и 308.15 К

Обозначения: ^a  $u_r(\omega_{CH_3SO_3H}) = 0.002$ , ^b  $u_r(\omega_{Ni(CH_3SO_3)_2}) = 0.003$ , ^c  $u_r(\omega_{Co(CH_3SO_3)_2}) = 0.005$ , ^d u(T) = 0.01 K, ^e  $u_r(d) = 0.005$ .

Система	$c_0$	$c_1$	<i>c</i> ₁ <i>c</i> ₂		$c_4$				
Параметры									
H ₂ O–CH ₃ SO ₃ H	1290.146	1818.878	0.984835	0.001425	-25				
H ₂ O-Ni(CH ₃ SO ₃ ) ₂	2371.189	1019.102	0.243306	0.002439	-25				
H ₂ O-Co(CH ₃ SO ₃ ) ₂	-596.078	158693	55.8426	0.08355	-25				
		Доверительные	е интервалы*	I	I				
H ₂ O–CH ₃ SO ₃ H	1156	966	-0.77	0.0023	фиксированный				
	1424	2672	-0.08	0.0006					
H ₂ O-Ni(CH ₃ SO ₃ ) ₂	1618.042	-1401.31	-0.66731	-0.00123	фиксированный				
	3124.336	3439.518	0.294353	0.006108					
H ₂ O-Co(CH ₃ SO ₃ ) ₂	4 ₂ O–Co(CH ₃ SO ₃ ) ₂ Доверительный интервал с средним значением 0								

**Таблица 3.** Параметры модели Лалиберте для систем H₂O-CH₃SO₃H, H₂O-Ni(CH₃SO₃)₂ и H₂O-Co(CH₃SO₃)₂, оптимизированные в настоящей работе

* Вместо интервала для  $c_2$  приведен интервал для оптимизируемой комбинации  $c_2 - c_1/c_0$ .

Таблица 4.	Плотности растворов в сист	еме H ₂ O-CH ₃	SO ₃ H-Ni(CH	₃ SO ₃ ) ₂ при 288.15	, 298.15 и 308.15 К
------------	----------------------------	--------------------------------------	-------------------------	--------------------------------------------------------	---------------------

CH ₃ SO ₃ H ^a	Ni(CH ₃ SO ₃ ) ₂ ^b	<i>m</i> _{CH₃SO₃H}	$m_{\rm Ni(CH_3SO_3)_2}$	d ^{эксп, d}	d ^{расч, L}	$\Delta d$
мас	c. %	МОЛ	ь/кг		кг/м ³	
			$T^{c} = 288.15 \text{ K}$			
48.7	12.3	12.97	1.267	1348.8	1357.3	8.5
30.7	15.6	5.96	1.166	1290.0	1283.9	-6.1
16.4	18.9	2.632	1.177	1238.1	1234.6	-3.5
27.7	7.01	4.42	0.431	1177.6	1186.7	9.1
15.3	7.77	2.072	0.406	1132.3	1130.3	-2
7.86	9.09	0.984	0.440	1103.8	1104.6	0.8
	1		$T^{\rm c} = 298.15 \ {\rm K}$		I	I
48.7	12.3	12.97	1.267	1343.7	1348.7	5
30.7	15.6	5.96	1.166	1284.4	1276.1	-8.3
16.4	18.9	2.632	1.177	1232.6	1227.2	-5.4
27.7	7.01	4.42	0.431	1171.6	1181.0	9.4
15.3	7.77	2.072	0.406	1127.6	1125.4	-2.2
7.86	9.09	0.984	0.440	1100.5	1099.9	-0.6
			$T^{c} = 308.15 \text{ K}$		•	•
48.7	12.3	12.97	1.267	1337.0	1339.6	2.6
30.7	15.6	5.96	1.166	1279.3	1267.7	-11.6
16.4	18.9	2.632	1.177	1228.2	1219.0	-9.2
27.7	7.01	4.42	0.431	1168.1	1174.6	6.5
15.3	7.77	2.072	0.406	1123.7	1119.7	-4
7.86	9.09	0.984	0.440	1097.1	1094.4	-2.7

Обозначения: ^a  $u_r(\omega_{CH_3SO_3H}) = 0.002$ , ^b  $u_r(\omega_{Ni(CH_3SO_3)_2}) = 0.003$ , ^c u(T) = 0.01 K, ^d  $u_r(d) = 0.005$ 

#### ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

CH ₃ SO ₃ H ^a	Co(CH ₃ SO ₃ ) ₂ ^b	m _{CH₃SO₃H}	$m_{\rm Co(CH_3SO_3)_2}$	d ^{эксп, d}	$d^{\mathrm{pacy}}$	$\Delta d$
ма	c. %	мол	ь/кг		кг/м ³	
			$T^{c} = 288.15 \text{ K}$	l		
10.43	27.5	1.750	1.780	1291.1	1278.6	-12.5
38.71	11.7	8.13	0.950	1299.8	1290.7	-9.1
5.34	14.1	0.689	0.701	1133.5	1126.4	-7.1
18.9	10.2	2.781	0.576	1172.6	1165.8	-6.8
18.2	5.53	2.491	0.291	1128.9	1124.0	-4.9
12.43	12.04	1.71	0.64	1155.4	1146.9	-8.5
			$T^{\rm c} = 298.15 \ {\rm K}$	I .		,
10.4	27.5	1.750	1.780	1285.4	1273.1	-12.3
38.7	11.7	8.13	0.950	1293.6	1284.3	-9.3
5.34	14.1	0.689	0.701	1130.0	1122.9	-7.1
18.9	10.2	2.781	0.576	1168.0	1161.4	-6.6
18.2	5.53	2.491	0.291	1123.8	1120.1	-3.7
			$T^{c} = 308.15 \text{ K}$	Į		<u>1</u>
10.4	27.5	1.750	1.780	1281.5	1266.7	-14.8
36.1	19.4	8.44	1.748	1355.1	1342.2	-12.9
38.7	11.7	8.13	0.950	1288.8	1277.2	-11.6
5.34	14.1	0.689	0.701	1126.9	1118.4	-8.5
18.9	10.2	2.781	0.576	1164.1	1156.1	-8
18.2	5.53	2.491	0.291	1120.2	1115.4	-4.8

Таблица 5. Плотности растворов в системе H₂O-CH₃SO₃H-Co(CH₃SO₃)₂ при 288.15, 298.15 и 308.15 К

Обозначения: ^a  $u_r(\omega_{CH_3SO_3H}) = 0.002$ , ^b  $u_r(\omega_{Co(CH_3SO_3)_2}) = 0.005$ , ^c u(T) = 0.01 K, ^d  $u_r(d) = 0.005$ ,  $\Delta d$  – разность между расчетным и измеренным значениями.

Следует отметить, что в целом для модели Лалиберте характерна высокая корреляция между параметрами. Так, ранее в рамках этой модели были успешно описаны объемные свойства в системе вода—метансульфонат цинка [14] и спрогнозированы плотности в трехкомпонентной системе вода—две соли с одноименным катионом и разными анионами—хлоридом и метансульфонатом. Два из пяти параметров модели в случае системы вода—метансульфонат цинка оказались незначимыми и были приняты равными нулю [14], что не приводило к ухудшению описания. В случае системы вода—метансульфонат кобальта фиксация параметров приводила к ухудшению описания. Так как параметры модели Лалиберте рассчитывали на основании результатов измерений настоящей работы, приведенные графики иллюстрируют только качество аппроксимации. О прогнозирующих свойствах предложенных параметров можно судить по табл. 4 и 5 — отклонения расчетных значений ( $\Delta d$ ) носят случайный характер и не превышают отклонений, полученных при описании плотностей двухкомпонентных систем.

Таким образом, плотности растворов в системах вода—метансульфоновая кислота можно прогнозировать с помощью эмпирической модели Лалиберте вплоть до концентрированных растворов (~85 мас. %). При этом плотности растворов в



**Рис. 1.** Результаты измерений и моделирования плотности водных растворов метансульфоновой кислоты: а) плотность растворов при 308.15 К (символы – эксперимент, линия – расчет); б) отклонения расчетных плотностей (кг/м³) от экспериментальных в зависимости от концентрации (мас. %) в системе вода–метансульфоновая кислота (данные из работы [10] обозначены • при 293.15 К, • при 298.15 К, • при 308.15 К, а символами *, * – результаты настоящей работы при 288.15 и 308.15 К соответственно)



**Рис. 2.** Экспериментальные (•) и расчетные (сплошная линия) плотности растворов (кг/м³) при 298.15 К в зависимости от концентрации (мас. %) в системе а) вода – метансульфонат никеля, б) метансульфонат кобальта.

системах вода—метансульфонат 3*d*-металла удовлетворительно описываются моделью Лалиберте вплоть до насыщенных растворов.

Инкрементная схема Лалиберте позволяет предсказывать плотности растворов без введения каких-либо тройных параметров в системах метансульфонат 3*d*-металла–метансульфоновая кислота с ошибкой, не превышающей отклонения измеренных и расчетных величин при параметризации моделей соответствующих двухкомпонентных систем.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21–73–00039. Авторы выражают признательность Михееву Ивану Владимировичу и Аналитическому центру МГУ за оценку содержания примесных металлов в синтезированных соединениях.



**Рис. 3.** Отклонения расчетных плотностей (кг/м³) от экспериментальных при 288.15 К (•), 298.15 К (•) и 308.15 К(•) в зависимости от концентрации (мас. %) в системе а) вода—метансульфонат никеля, б) вода—метансульфонат кобальта. Пунктирная горизонтальная линия соответствует доверительному интервалу 3 от.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Gernon M., Wu M., Buszta T. et al. // Green Chem. 1999. T. 1. № 3. C. 127.
- 2. Rodriguez Rodriguez N., Onghena B., Binnemans K. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. T. 7. № 19807.
- 3. *Palden T., Onghena B., Regadío M. et al.* // Green Chem. 2019. T. 21. № 19. C. 5394.
- Peng C., Liu F., Aji A. T. et al. // Waste Management. 2019. T. 95. C. 604.
- Tran T.T., Moon H.S., Lee M.S. // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2020. C. 1–13.
- Sknar Y.E., Savchuk O.O., Sknar I.V. // Appl. Surf. Sci. 2017. T. 423. C. 340.
- 7. *Danilov F.I., Samofalov V.N., Sknar et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. T. 51. № 5. C. 812.

- 8. Danilov F.I., Sknar Y.E., Tkach I.G. et al. // Russ. J. Electrochem. 2015. T. 51. № 4. C. 294.
- Berthoud A. // Helv. Chim. Acta. 1929. T. 12. № 1. C. 859.
- *Teng T.T., Lenzi F.* // J. Chem. Eng. Data. 1975. T. 20. № 4. C. 432.
- 11. Belova E.V., Krasnov V.S., Ilyukhin A.B. et al. // Thermochim. Acta. 2018. T. 668. C. 46.
- Laliberte M., Cooper W.E. // J. Chem. Eng. Data. 2004. T. 49. № 5. C. 1141.
- 13. Laliberte M. // Ibid. 2009. T. 54. № 6. C. 1725.
- 14. Novikov A.A., Belova E.V., Uspenskaya I.A. // Ibid. 2019. T. 64. № 10. C. 4230.
- 15. Belova E.V., Brusinski N.A., Mamontov M.N. et al. // Ibid. 2017. T. 62. № 4. C. 1544.

#### СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.032,544.169

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОПРЯЖЕНИЯ *р*-ЭЛЕКТРОНОВ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛАХ

© 2022 г. О. Б. Томилин^{*a*}, Е. Е. Мурюмин^{*a*}, Е. В. Родионова^{*a*,*}, Л. В. Фомина^{*a*}

^{*а*}Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия **e-mail: Rodionova_j87@mail.ru* Поступила в релакцию 01.09.2021 г.

> После доработки 03.11.2021 г. Принята к публикации 20.01.2022 г.

Исследованы закономерности сопряжения *p*-электронов в углеродных наноструктурах цилиндрического строения. Показано, что непланарность углеродного остова позволяет образовывать сопряженную систему *p*-электронов, отличающуюся от сопряженной системы с  $\pi$ -электронным сопряжением; принципиальное отличие возникающего *in-plane*-электронного сопряжения — образование узловой нижней связывающей молекулярной орбитали. Установлено, что взаимодействие *p*-электронов в молекулах с непланарным углеродным остовом продуцирует вакантные молекулярные орбитали со специфической локализацией электронной плотности, способные участвовать в процессах, генерируемых внешними физическими полями. С использованием метода Хартри—Фока в базисе 3-21G и метода DFTB3LYP в базисе 6-31G показано, что в углеродных нанокольцах с 4-, 5-, и 6-членными конденсированными циклами реализуется *in-plane*-электронное сопряжение *p*-электронов, величина которого уменьшается с уменьшением размерности углеродных много-угольников.

*Ключевые слова:* сопряжение *p*-электронов, углеродные нанотрубки, углеродные нанокольца, призманы

DOI: 10.31857/S0044453722070329

Последние десятилетия ознаменовались открытиями различных углеродных наноструктур с сопряженными системами С–С-связей – фуллеренов, нанотрубок, наноколец, наноконусов, призманов и т.д. В настоящее время становятся популярными методы синтеза этих углеродных нанообъектов "в колбе", которые позволяют получать наноструктуры заданного строения практически без примесей. Однако, зачастую уникальные физико-химические свойства полученных наноструктур оказываются неожиданными для исследователей. Причина проявления подобных свойств – изменение свойств сопряженной системы *р*-электронов обсуждаемых наноструктур.

Обсуждая изменения свойств сопряженной системы p-электронов в неплоских сопряженных молекулах, необходимо помнить, что непланарность углеродного остова может иметь два следствия. Во-первых, реализуется фрагментация сопряженной системы на подсистемы с сохранением ориентации p-атомных орбиталей, обеспечивающей  $\pi$ -электронное сопряжение. Во-вторых, реализуется новая ориентация p-атомных орбиталей относительно углеродного остова. Эти две принципиальные ориентации p-атомных орбиталей продемонстрированы на рис. 1.

Различие в представленных на рис. 1 видах сопряжения заключается не только в величине интегралов перекрывания атомных орбиталей. Образующиеся сопряженные системы *p*-электронов принципиально различаются по структуре образующихся молекулярных орбиталей (МО). Если нижняя связывающая МО  $\pi$ -сопряженной системы безузловая, то нижняя связывающая МО циклической системы с  $\rho$ - или *in-plane*-электронным



**Рис. 1.** Принципиальные случаи ориентации *p*-атомных орбиталей относительно циклического углеродного остова:  $a - \pi$ -электронное сопряжение,  $\delta - \rho$ -и *in-plane*-электронное сопряжение.

сопряжением имеет два узла инверсии знака в базисе атомных волновых функций. Это обстоятельство открывает возможность появления МО со специфическим распределением электронной плотности на атомах углеродного остова в области вакантных молекулярных орбиталей. Принципиально новая структура МО образующейся сопряженной системы электронов представляет собой основу для появления новых физико-химических свойств, особенно при внешних физических воздействиях на углеродные наноструктуры.

Так, например, свойствами указанных выше МО сопряженной системы *p*-электронов можно объяснить закономерности холодной полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок в постоянном электрическом поле, имеющей значимую прикладную ценность [1]. Этими свойствами, по-видимому, можно интерпретировать появление в электронных спектрах поглощения траннуленов специфического пика в длинноволновой области электромагнитного спектра, который свидетельствует о существовании квазистабильного возбужденного состояния [2].

Безусловно, тот или иной вид ориентации *p*атомных орбиталей относительно углеродного остова связан с пространственной структурой молекулы. Это убедительно показано на примерах призматических и антипризматических модификаций модельных одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) [3, 4].

Так, характеристики энергетического спектра призматических модификаций ОСУНТ близки энергетическим спектрам соответствующих линейных углеводородных молекул, остов которых аналогичен образующимся углеродным трекам в гранях модифицированных ОСУНТ. При антипризматической модификации ОСУНТ углеродные треки имеют неплоские винтовые структуры. Поэтому характеристики энергетического спектра антипризматических модификаций существенно отличаются от энергетических спектров соответствующих линейных углеводородных молекул.

Обсудим, в каких свойствах электронной структуры молекул и как проявляется новый вид сопряжения *p*-электронов — *in-plane*-электронное сопряжение. Молекулярными углеводородными аналогами углеродных структурных единиц, образующих ОСУНТ (*n*,0) и ОСУНТ (*n*,*n*), являются циклические all *mpaнc*-аннулены (траннулены)  $C_N H_N$  и all *цис*-аннулены  $C_N H_N$  (рис. 2), которые могут быть объектами исследования закономерностей сопряжения в ОСУНТ. Выбор указанных модельных молекул обусловлен предложенной в [5] гипотезой о двойной ароматичности в 3,5-дегидрофенил катионе, которая далее была развита в концепции *in-plane*-электронного сопряжения [6]. Сходная концепция, отличающаяся ориентацией представления *p*-орбиталей на криволинейных поверхностях углеродных остовов была предложена в [7, 8], и сопряжение между такими орбиталями названо *ρ*-электронным сопряжением [7].

В [9–11] показано, что зависимость величины  $\Delta E$  – энергетической щели между верхней занятой и нижней вакантной МО от числа двойных связей r (r = N/2) в траннуленах имеет вид асимптотически затухающих осцилляций, причем максимумы амплитуды осцилляций соответствуют нечетным r. В *цис*-аннуленах, а также в *цис*- и *транс*-полиенах величина  $\Delta E$  асимптотически монотонно убывает с увеличением r [11]. Отмеченная особенность поведения величины  $\Delta E$  может служить индикатором вида реализуемого сопряжения p-электронов.

Следует также отметить, что принципиальное различие *in-plane*-электронного сопряжения и рэлектронного сопряжения заключается в повышенной концентрации электронной плотности внутри кольца (внутри нанотрубки) и повышенной концентрации электронной плотности вне кольца (внешней стороны нанотрубки).

Цель настоящей работы — исследование трансформации закономерностей сопряжения *p*электронов в углеродных структурных единицах ОСУНТ (*n*,0) и ОСУНТ (*n*,*n*) в характеристики сопряженной системы углеродных нанотрубок в целом, а также возможности реализации нового вида сопряжения *p*-электронов в цилиндрических молекулах с иным строением углеродного остова.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Модель и метод исследования

Рассмотрим характеристики сопряженных систем ультракоротких модельных молекул, которые иллюстрируют пошаговый процесс образования ОСУНТ (n,0) и ОСУНТ (n,n) конечной протяженности из соответствующих углеродных структурных единиц. Модельные молекулы, образующие ОСУНТ (n,0) и ОСУНТ (n,n) можно представить двумя способами. Во-первых, в виде взаимодействующих системы циклических транс- и цис-углеродных цепочек l_i, соответственно. Во-вторых, в виде линейных транс- и цис-углеродных цепочек l_i, располагающихся на цилиндрической поверхности нанотрубки, параллельно ее оси. Примеры модельных молекул, соответствующие двум рассмотренных способам образования ОСУНТ (n,0) и ОСУНТ (n,n), показаны на рис. 2.

Число цепочек  $l_i$  в модельных системах определяется параметром s. Для первого класса модельных систем s = 1, 2, ..., 12. Для второго класса модельных молекул в случае ОСУНТ (n,0) вели-



Рис. 2. Структуры модельных молекул, образованные взаимодействующими *транс-* и цис-углеродными цепочками.

чина s = 1, 2, ..., n, для молекул, моделирующих ОСУНТ (*n*,*n*) величина s = 1, 2, ..., 2n. Индекс хиральности *n* принимает значения для ОСУНТ (*n*,0) n = 5-9 и для ОСУНТ (*n*,*n*) – n = 3-7. Свободные валентности атомов углерода в модельных молекулах насыщались атомами водорода. Атомы водорода располагались на цилиндрической поверхности модельных систем, длина связи С–Н принималась равной 1.07 Å.

Для решения поставленной задачи исследованы следующие зависимости:

— для модельных молекул, как систем взаимодействующих замкнутых *транс*- и *цис*-углеродных цепочек, зависимости  $\Delta E$  от индекса хиральности *n* при фиксированных значениях *s*;

– для модельных молекул, как систем взаимодействующих линейных *транс-* и *цис-*углеродных цепочек, зависимости  $\Delta E$  от индекса хиральности *n* при фиксированных значениях угла  $\varphi$ . Угол  $\varphi$ представляет собой угол сектор поперечного сечения ОСУНТ, в который попадают взаимодействующие линейные *транс-* и *цис-*углеродные цепочки (рис. 2). Угол  $\varphi$  принимал значения  $\varphi = 0$ ,  $\pi/2$ ,  $\pi$ ,  $3\pi/2$ ,  $2\pi$ .

Расчет электронного строения модельных молекул обоих классов проводился неэмпирическим методом Хартри–Фока в базисе 3-21G из пакета прикладных программ Firefly [12] при фиксированной геометрии их углеродного каркаса, взятого из оптимизированной геометрии фрагментов ОСУНТ соответствующего вида и индекса хиральности. Предварительно для некоторых модельных молекул расчет проводился методом DFT-B3LYP в базисе 6-31G. Сравнение результатов, полученных обоими методами, показало их качественное совпадение при незначительном количественном различии. С учетом этого обстоятельства расчеты всех модельных молекул, рассмотренных в настоящей работе, проводились менее затратным методом Хартри–Фока в базисе 3-21G.

Однако, между атомами all trans- и all uuc-аннуленов могут быть иные, чем в ОСУНТ, ковалентные взаимодействия, реализация которых, обеспечивает иной порядок связывания атомов углерода в молекулах. Углеродный остов таких молекул представляет собой цилиндрические поверхности из тетрагонов и пентагонов. Нанокольца с покрытием боковой поверхности тетрагонами представляют собой [*m*]призманы [13]. Величина m = 5, ..., 9 определяет число вершин в углеродных циклах (СН)_{*m*}, уложенных параллельными слоями в молекуле призмана. Построение наноколец из конденсированных пятичленных углеродных циклов с образованием цилиндрического остова возможно, если в качестве повторяющего фрагмента использовать пентален. Висячие связи насыщались атомами водорода. Число п пенталеновых фрагментов принимало значения n = 4, 5, ..., 10. Расчеты электронной структуры углеродных наноколец с 4-, 5- и 6-членными конденсированными циклами проводились методом DFT-B3LYP в базисе 6-31G из пакета прикладных программ Firefly [12].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Чтобы исключить влияние возможных локальных состояний. для достижения цели настояшей работы величина  $\Delta E$  вычислялась как разность энергий верхней занятой и нижней вакантной МО, которые обеспечивают локализацию электронной плотности по всему углеродному остову. На рис. 3 представлены зависимости  $\Delta E$  для ОСУНТ (n,0) от индекса хиральности *n* и числа циклических *транс*-углеродных цепочек s. Как видно из данных рис. 3, для модельных молекул из циклических *транс*-углеродных цепочек s = 1 - 14 наблюдаются осцилляции величины  $\Delta E$  с увеличением n, причем максимумы амплитуд осцилляций достигаются при нечетных значениях n, а минимумы — при четных значениях *n*, за исключением s = 3. Такое поведение величин  $\Delta E$  в зависимости от *n* совпадает с поведением  $\Delta E$  в зависимости от числа двойных С=С-связей в траннуленах  $C_N H_N$  с *in-plane*-электронным сопряжением. В линейных all mpanc- и all цис-сопряженуглеводородных молекул наблюдается ных монотонное уменьшение величины  $\Delta E$  с увеличением числа двойных С=С-связей [10, 11]. Таким образом, в рассмотренных модельных молекулах, в основном, реализуется *in-plane*-электронное сопряжение *p*-электронов атомов углерода.

При увеличении числа циклических *транс*-углеродных цепочек в модельных молекулах при s == 4–6 происходит трансформация осциллирующего поведения величины  $\Delta E$  в зависимости от индекса хиральности *n*. Дальнейшее увеличение числа циклических *транс*-углеродных цепочек при  $s \ge 6$  изменяет характер осцилляций величин  $\Delta E$  от индекса хиральности *n*, приводя его к затухающим осцилляциям с минимумами амплитуды при n = 3k (k = 1, 2, 3, ...), что соответствует результатам для ОСУНТ (*n*,0) [14–16].

Полученные результаты могут иметь следующую интерпретацию. ОСУНТ (n,0) можно рассматривать так же, как систему взаимодействующих линейных углеродных *цис*-цепочек  $l_i$ , располагающихся на поверхности нанотрубки вдоль ее цилиндрической оси. Каждая из таких цепочек будет представлять собой систему с сопряжением, близким к  $\pi$ -электронному. Увеличение числа циклических *транс*-углеродных цепочек в модельных молекулах приводит к увеличению протяженности образующихся линейных углеродных систем с  $\pi$ -электронным сопряжением. Как уже отмечалось выше, для подобных систем характерно монотонное асимптотическое уменьшение величин  $\Delta E$  с увеличением числа двойных C=C-связей.

Таким образом, в сопряженной системе OCУHT (n,0) реализуются два фактора, действующих на электронную структуру молекул и определяющих, в конечном итоге, поведение величины  $\Delta E$  в зависимости от индекса хиральности n: поперечный фактор — генерирующий осциллирующее поведение величины  $\Delta E$  благодаря *inplane*-электронному сопряжению и продольный фактор — растягивающий осциллирующие характеристики  $\Delta E$  вследствие  $\pi$ -электронного сопряжения.

На рис. 3 также представлены зависимости  $\Delta E$ для модельных молекул ОСУНТ (*n*,*n*) от индекса хиральности *n* и числа циклических *цис*-углеродных цепочек *s*. Как видно из рис. 3, для всех рассмотренных модельных молекул наблюдается монотонное изменение величины  $\Delta E$  с увеличением индекса хиральности *n*, причем в большинстве случаев (кроме *s* = 2 и 3) зависимость  $\Delta E$  от *n* имеет убывающий характер, аналогичный зависимости величины  $\Delta E$  от числа двойных C=C-связей в циклических *цис*-полиенах C_NH_N [11]. Таким образом, представленное выше поведение  $\Delta E$  связано с *in-plane*-электронным сопряжением в циклических *цис*-углеродных цепочках, образующих ОСУНТ (*n*,*n*).

Рассматривая OCУHT (n,n), как систему взаимодействующих линейных *транс*-углеродных цепочек, располагающихся на цилиндрической поверхности параллельно цилиндрической оси нанотрубки, можно отметить, что каждая из таких цепочек будет представлять собой систему с сопряжением, близким к  $\pi$ -электронному. Для подобных систем характерным является монотонное асимптотическое уменьшение величин  $\Delta E$  с увеличением числа двойных С-С-связей. Таким образом, в сопряженной системе ОСУНТ (n,n)реализуются два фактора, действующих на электронную структуру рассматриваемых углеродных нанотрубок, а именно: поперечный фактор – *in*plane-электронное сопряжение и продольный фактор –  $\pi$ -электронное сопряжение, оказывающие одинаковое влияние на поведение величины  $\Delta E$  в зависимости от индекса хиральности *n*, которое соответствует характеру проводимости в ОСУНТ (*n*,*n*).

Исследование изменения свойств сопряженной системы в цилиндрических углеродных молекулах можно также рассмотреть при пошаговом формировании фрагментов углеродных нанотрубок из иных структурных элементов – линейных *транс*- и *цис*-углеродных цепочек (см. рис. 2). На рис. 3 представлены зависимости  $\Delta E$  для модельных молекул ОСУНТ (*n*,0) от индекса хиральности *n* и числа линейных *цис*-углеродных цепочек *s*. Характеристики модельных молекул, представ-

#### ТОМИЛИН и др.





**Рис. 3.** Зависимости величины энергетической щели  $\Delta E$  в модельных молекулах с различным числом *транс*- и *цис*-углеродных цепочек от индекса хиральности *n* образующейся ОСУНТ.

ляющих собой взаимодействующие линейные *цис*-углеродные цепочки, будем связывать с углом  $\varphi$  сектора поперечного сечения ОСУНТ, в который попадают модельные молекулы (см. рис. 3). Увеличение угла  $\varphi$  будет характеризовать увеличение вклада *in-plane*-электронного сопряжения при сохранении  $\pi$ -электронного сопряжения цепочек  $l_i$ .

Как видно из рис. 3, для  $\phi = 0$  (модельные молекулы для любого из рассматриваемых *n* состоят из одной линейной *цис*-углеродной цепочки) характер изменения  $\Delta E$  от *n* соответствует сопряженной системе с  $\pi$ -электронным сопряжением. Для  $\phi = \pi/2$  в зависимости  $\Delta E$  от *n* появляются крайне слабые осцилляции, характерные для OCУHT (*n*,0). При  $\varphi = \pi$  дальнейшее пошаговое увеличение модельных молекул для любого из рассматриваемых *n* приводит к увеличению вклада *in-plane*-электронного сопряжения. Влияние поперечного фактора порождает осцилляции в зависимости  $\Delta E$  от *n* в рассмотренном интервале изменения индекса хиральности. Однако, заметим, что максимум амплитуд осцилляций  $\Delta E$  от *n* достигается при четных *n*. Относительное увеличение вклада  $\pi$ -электронного сопряжения нарастает при  $\varphi = 3\pi/2$  и достигает своего завершения при  $\varphi = 2\pi$ , когда минимумы амплитуд осцилляций  $\Delta E$  от *n* достигаются при n = 3k (k = 1, 2, 3, ...).



**Рис. 4.** Зависимости величины  $\Delta E$  от числа углеродных многоугольников *n* в нанокольцах и структура вакантной молекулярной орбитали со специфической локализацией электронной плотности.

На рис. 3 также представлены зависимости  $\Delta E$  модельных молекул для OCУHT (*n*,*n*) от индекса хиральности *n* и числа линейных *транс*-углеродных цепочек *s* (рис. 2). Как видно из рис. 3, для всех рассмотренных значений секторального угла  $\varphi$  и индекса хиральности *n* наблюдается, в основном, монотонное асимптотическое уменьшение величины  $\Delta E$  с ростом *n*. Данный результат также можно интерпретировать, как совместное одинаковое воздействие на сопряженную систему рассматриваемых фрагментов OCУHT (*n*,*n*) поперечного фактора – *in-plane*-электронного сопряжения и продольного фактора –  $\pi$ -электронного сопряжения.

Резюмируя изложенное выше, можно отметить следующее. Итоговые свойства сопряженной системы ОСУНТ определяются соотношениями пространственной протяженности углеродных фрагментов, в которых реализуется in-planeи  $\pi$ -электронное сопряжение. Молекулами, в которых максимально представлено in-plane- и рэлектронное сопряжение, являются all mpanc- и all цис-аннулены, а также углеродные кольца из отмеченных двух ковалентно взаимодействующих углеродных цепочек, образующих углеродные гексагоны. Стабилизация взаимодействия inplane- и *п*-электронных сопряжений достигается в цилиндрических молекулах с числом замкнутых *транс*- и all *цис*-углеродных цепочек  $s \ge 6$ . Это обстоятельство означает, что ультракороткие углеродные нанотрубки с числом гексагонов, равным 6 и более, достаточно хорошо описывают основные закономерности сопряженной системы рэлектронов ОСУНТ.

Исследование наноколец из конденсированных пятичленных углеродных циклов с образованием цилиндрического остова показывает, что зависимости  $\Delta E$  от *n* имеют осциллирующий характер (рис. 4). Максимумы амплитуд достигаются в отличие от ранее рассмотренных наноколец из углеродных гексагонов при четных *n*. По-видимому, это связано с представлением повторяющегося фрагмента в виде сдвоенных циклов. Кроме того, отметим, что величина амплитуды осцилляций  $\Delta E$  меньше, чем в циклаценах. Также наблюдается образование МО со специфической локализацией электронной плотности, энергии которой несколько больше энергии нижней вакантной орбитали (LUMO) (рис. 4).

При исследовании поверхности потенциальной энергии (ППЭ) модельных [*m*]призманов обнаружены минимумы, соответствующие m = 5-9, причем величины энергии атомизации молекул на один атом углерода составляют 0.398, 0.397, 0.394, 0.390, 0.386 ат. ед., соответственно. Представленные данные свидетельствуют об уменьшении относительной стабильности рассмотренных призманов с увеличением *m*. Полученные результаты соответствуют экспериментальным и теоретическими данным [17–20], которые сообщают о существовании [*m*]призманов, где m = 3, 4, 5.

Анализ полученных результатов показывает, что зависимость величины  $\Delta E$  от *m* имеет осциллирующий характер (рис. 4). Максимумы амплитуды осцилляций в призманах достигаются, как и в нанокольцах из гексагонов, при нечетных значениях *m*. Однако, амплитуды осцилляций существенно меньше, что может свидетельствовать о меньшей реализации — *in-plane*-электронного сопряжения.

Представленные результаты показывают, что призманы, содержащие четырехкоординированный углерод, тем не менее демонстрируют свойства молекул с *in-plane*-электронным сопряжением



**Рис. 5.** Ориентация *p*-атомных орбиталей и *sp*²-гибридизованных атомных орбиталей в [*m*]призманах.

*p*-электронов. Чтобы интерпретировать полученные результаты, по-иному представим образование связей в призманах, исходя из  $sp^2$ -гибридизации атома углерода. Как видно из рис. 5, две из гибридизованных атомных орбиталей участвуют в образовании С–С-связей, третья атомная орбиталь участвует в образовании сопряженной системы с *in-plane*-электронным сопряжением. В этом случае объединение колец в призмане осуществляется благодаря трехцентровым (H–С–С) двухэлектронным связям, ориентированным по оси Z.

На рис. 4 представлено строение двух практически вырожденных нижних вакантных молекулярных орбиталей призманов. Видно, что представленные МО имеют специфическую локализацию электронной плотности на атомах остова: как в торцевых плоскостях нанокольца, так и в центре призмана.

Предположение о характере электронного связывания в молекулах призманов подтверждается данными о длине экваториальных и аксиальных С-С-связей. Длины экваториальных С-Ссвязей выровнены и изменяются в интервале 1.57-1.58 Å, что соответствует одинарным или несколько удлиненным одинарным связям. Длины аксиальных С-С-связей несколько превышают экваториальные и составляют 1.57–1.59 Å. Кроме того, наиболее стабильная молекула [5]призмана имеет три валентных угла с вершиной в атоме С, близких к 120°. В [6]призмане только две связи, образуемых атомом C, составляют угол ≈120°. В целом, наблюдается тенденция увеличения отклонения валентных углов от 120° с ростом диаметра призмана, что соответствует экспериментальным данным о стабильности рассматриваемых молекул.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. В нанокольцах из конденсированных углеродных тетра-, пента- и гексагонов реализуется новый вид сопряжения *p*-электронов — *in-plane*-электронное сопряжение, обладающее стабилизирующим действием. Характерным индикатором *in-plane*-электронного сопряжения являются осцилляции величины энергетической щели  $\Delta E$  при четных и нечетных значениях числа углеродных многоугольников нанокольца. Величина амплитуды осцилляции  $\Delta E$  может служить оценкой меры реализации *in-plane*-электронного сопряжения, которая уменьшается в ряду наноколец, образованных гексагонами, пентагонами, тетрагонами.

Кроме того, другой характерный индикатор *in*plane-электронного сопряжения – появление среди вакантных молекулярных орбиталей орбиталей со специфической локализацией электронной плотности в торцевых плоскостях наноколец. В призманах такая молекулярная орбиталь нижняя вакантная МО. Увеличение размерности углеродных многоугольников нанокольца смещает МО со специфической локализацией электронной плотности в вакантные состояния с большей энергией. Энергия молекулярной орбитали со специфической локализацией электронной плотности существенно меньше зависят от диаметра нанокольца, чем остальные МО молекулы, хотя, по-видимому, более чувствительны к внешним воздействиям.

С увеличением линейной протяженности нанокольца в направлении его цилиндрической оси электронные характеристики образующихся молекул обусловливаются взаимодействием *inplane*-электронного сопряжения и π-электронного сопряжения. Результат совместного действия реализуется в стабильных электронных характеристиках цилиндрических сопряженных углеродных молекул протяженностью шесть гексагонов вдоль цилиндрической оси.

Выражаем глубокую благодарность профессору А.В. Князеву за участие в обсуждении полученных результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Томилин О.Б., Родионова Е.В., Родин Е.А. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1242.
- Хакина Е.А., Перегудов А.С., Троянов С.И. и др. // Изв. АН, Сер. хим. 2012. Т. 61. № 2. С. 264.
- Tomilin O.B., Muryumin E.E., Rodionova E.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 428. P. 171.
- Томилин О.Б., Мурюмин Е.Е., Родионова Е.В. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 11. С. 2276.
- Chandrasekhar J., Jemmis E.D., Schleyer P.v.R. // Tetrahedron Lett. 1979. V. 39. P. 3707.
- Schleyer P.v.R., Jiao H., Glukhovtsev M.N. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10129.
- 7. *Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. //* Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 610.

- 8. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J. et al. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 130. P. 203.
- Fokin A.A., Jiao H., Schleyer P.v.R. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 9364.
- 10. Herges R. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 4820.
- 11. Tomilin O.B., Stankevich I.V., Muryumin E.E. et al. // Carbon. 2012. V. 50. P. 5217.
- 12. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
- 13. *Minyaev R.M., Minkin V.I., Gribanova T.N. et al.* // J. Org. Chem. 2003. V. 68. P. 8588.
- 14. Zólyomi V., Kürti J. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 085403.
- Gülseren O., Yildirim T., Ciraci S. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 153405.
- Kleiner A., Eggert S. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 113402.
- Katz T.J., Acton N. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 2738.
- Eaton P.E., Cole T.W. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 3157.
- Eaton P.E., Or Y.S., Branca S.J. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 2134.
- 20. Маслов М.М., Подливаев А.И., Опенов Л.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 2403.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.032.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СЖИМАЕМОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ CHS1 МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2022 г. Г. И. Макаров^{а,*}, Р. В. Решетникова^а, Е. В. Барташевич^а

а Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, 454080 Россия

**e-mail: makarovgi@susu.ru* Поступила в редакцию 08.10.2021 г. После доработки 29.12.2021 г. Принята к публикации 10.01.2022 г.

Методами молекулярно-динамического моделирования исследована реакция хирального смектического жидкого кристалла CHS1 (смесь ахиральных молекул алкиловых эфиров 2-(4-гидроксифенил)-5-гидроксипиримидинов (LC1, LC2, LC3) и немезогенного хирального компонента: n- $\delta uc$ -[4-(гекс-2-ил-оксикарбонил)фенил]бензола (LC4)) на гидростатическое сжатие, рассчитаны объемный изотермический коэффициент сжимаемости и линейные изотермические коэффициенты сжимаемости этой фазы. Обнаружено, что при давлении ниже 50 МПа изучаемая фаза перераспределяет сжатие в направлении оси ориентации (Ox) в перпендикулярном направлении (Oz) за счёт отклонения мезогенов компонентов; при давлении выше 50 МПа фаза CHS1 сжимается равномерно по всем направлениям, что сопровождается увеличением упорядоченности системы.

*Ключевые слова:* молекулярная динамика, сегнетоэлектрические жидкие кристаллы, механические свойства

**DOI:** 10.31857/S0044453722070202

Жидкие кристаллы (ЖК) способны проявлять уникальные свойства в зависимости от их состава, в частности, они характеризуются выраженными анизотропными межмолекулярными взаимодействиями. ЖК широко применяются в бытовой технике: как дисплеи телефонов, телевизоров и компьютеров [1, 2], в лабораторном оборудовании, например, для электронных дисплеев для микролазеров [3-5] и как светомодулирующие среды [6]. Можно считать, что ЖК востребованы в широком диапазоне сфер нашей деятельности, начиная от биомедицины [7] и заканчивая различными разделами физики. Одна из важнейших областей применения ЖК – светомодулирующие среды, где они выполняют роль оптических переключателей. В основном, в данной области используются нематические ЖК, чье время отклика лежит в диапазоне нескольких миллисекунд. Однако для сегнетоэлектрических ЖК время отклика оказывается в микросекундном диапазоне, что более привлекательно для использования сегнетоэлектрических ЖК в устройствах, основанных на электрооптическом отклике.

Сегнетоэлектрические ЖК представляют собой смектические хиральные ЖК (Sm-C*), упорядоченные и ориентационно, и позиционно. Уменьшение времени отклика объясняется тем, что, благодаря такой упорядоченности они имеют симметрию, приводящую к спонтанной поляризации [8], которая крайне чувствительна к внешнему электрическому полю [9]. Чаще всего сегнетоэлектрические ЖК представляют собой многокомпонентные смеси. поскольку чистые соединения образуют SmC*-фазу в узком диапазоне температур, да и добиться проявления нужных физических свойств в таком случае может оказаться трудно. Обычно смесь состоит из четырех компонентов, варьирование соотношений которых позволяет задать требуемые физико-химические свойства. В большинстве случаев такая смесь состоит из ахиральных соединений и одного хирального допанта, который непосредственно влияет на проявление сегнетоэлектрических свойств. Такие смеси изучались по большей части экспериментально в отношении именно свойств хирального допанта и его влияния на поляризацию ЖК-фазы [10-12]. Теоретических исследований, основанных на компьютерном моделировании структуры многокомпонентных смектических систем и прогнозировании их свойств, крайне мало. Имеющиеся исследования в основном полагаются на изучение влияния свойств хиральной добавки путем моделирования методом Монте-Карло [13-15]. Часть работ посвящена исследованию физических свойств ЖК и фазовых переходов методами классической молекулярной динамики [16, 17], но, к сожалению, такие исследования крайне мало распространены, и совершенствование подходов, достоверно воспроизводящих особенности структуры и свойств многокомпонентных ЖК-фаз с хиральными допантами, очень актуально. Также следует отметить, что исследований многокомпонентных смектиков не проводилось вплоть до 2018 г.

Основная особенность жидкокристаллических тел – их структурная анизотропия, приводящая к векторному характеру свойств — зависимости ряда свойств от направления в фазе. Электросвойства жидких оптические кристаллов определяются их структурной организацией, которая, в свою очередь, может включать дефекты. Поэтому существенный интерес представляют дефекты ЖК, обусловленные присутствующими в них примесями или воздействием деформаций. Исследование дефектов ЖК, возникающих при его деформации, требует внимательного учёта связанных с этим процессом характеристик фазы, таких, как изотермическая сжимаемость. Именно изучению изотермической сжимаемости многокомпонентной SmC*-фазы CHS1 - свойства, необходимого для корректного моделирования этой системы – посвящена настоящая работа, которая является первым шагом к исследова-ЖК-систем структурных дефектов нию различного происхождения, на данный момент недостаточно изученных.

Мы воспользовались разработанной ранее [8] моделью многокомпонентной хиральной смектической жидкокристаллической фазы (CHS1), которая была успешно смоделирована методами классической молекулярной динамики и уравновешенной метадинамики с обменом потенциалами. Эта структурная модель верно воспроизводит экспериментально измеренную спонтанную поляризацию. Сегнетоэлектрическая жидкокристаллическая смесь CHS1 (рис. 1) состоит из ахиральных молекул алкиловых эфиров 2-(4-гидроксифенил)-5-гидроксипиримидинов (LC1, LC2, LC3) и немезогенного хирального компонента: п*бис*-[4-(гекс-2-ил-оксикарбонил)фенил]бензола (LC4).

#### МЕТОДЫ

Мы используем метод моделирования молекулярной динамики (МД) для расчета многокомпонентной SmC*-фазы CHS1, пребывающей в основном низкополяризованном состоянии. Расчет сжимаемости основывался на явном изучении зависимости объема от давления, изучаемая система моделировалась МД при каждом выбранном давлении, для каждой полученной траектории рассчитывался средний объем симуляционной ячейки, причём для усреднения использовался конечный участок траектории, на котором объем переставал направленно изменяться и флуктуировал вблизи некоторого постоянного значения. Физико-математические принципы подхода излагаются ниже.

Моделирование МД и анализ полученных траекторий выполнялись с использованием программного обеспечения GROMACS [18] версии 5.1.4. Шаг интегрирования составлял 2 фс во всех симуляциях, координаты записывались в файл траектории каждые 4 пс, а физические величины, характеризующие систему, сохранялись каждые 0.02 пс. Протяжённость каждой полученной траектории составляла 2 нс. анализировался участок со 100 пс по 2 нс. Уравнения движения интегрировались с помощью алгоритма стохастической динамики. Алгоритм LINCS [19] использовался для ограничения длины связей с атомами водорода. Моделирование проводилось при постоянной температуре (298.15 К), поддерживаемой термостатом масштабирования скоростей с добавочным стохастическим членом [20] с временем привязки 2 пс. Использовались периодические граничные условия при постоянном анизотропном давлении, контролируемом баростатом Берендсена [21] с временем привязки 2 пс; при этом для нормальных напряжений устанавливалась сжимаемость в 1 ГПа⁻¹, а для касательных напряжений сжимаемость устанавливалась равной нулю. Алгоритм сети частиц Эвальда с шагом сетки 0.125 нм и интерполяцией шестого порядка использовался для обработки дальнодействующих электростатических [22] и ван-дер-ваальсовых [23] взаимодействий. Молекулярно-механические модели компонентов жидкокристаллической фазы строились с использованием силового поля GAFF [24] и модели точечных зарядов RESP [25] на основе оптимизированных трехмерных структур и молекулярных электростатических потенциалов, рассчитанных методом HF/6-31G*.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

SmC*-фаза CHS1 — анизотропная структура, т.е. следует ожидать разных реакций на сжатие по разным направлениям. Поэтому при ее МД-моделировании следует использовать так называемый анизотропный контроль давления, заключающийся в независимом расчёте давления, действующего в разных направлениях моделируемой ячейки, и его независимом приведении к заданным величинам через масштабирование соответствующих параметров ячейки. Этот процесс управляется алгоритмом баростатирования, необходимым параметром которого являются изотермические сжимаемости, определенные для каждого из трех направлений симулируемой ромбической ячейки.



Рис. 1. Структура и состав сегнетоэлектрической жидкокристаллической смеси CHS1.

Для вычисления этих величин методами МДмоделирования рассмотрим зависимость объема моделируемой системы от давления. Пусть объем системы V - функция давления p и температуры T, тогда приращение объема выражается дифференциальной формой уравнения состояния:

$$dV = \left(\frac{dV}{dp}\right)_T dp + \left(\frac{dV}{dT}\right)_p dT,$$
 (1)

$$d\ln V = \beta dT - \kappa_T dp. \tag{2}$$

В формуле (2)  $\kappa_T$  — изотермическая сжимаемость, которую мы в дальнейшем будем также называть объемной изотермической сжимаемостью, а  $\beta$  — коэффициент температурного расширения. Предположим, что наша система подвергается сжатию при постоянной температуре. Тогда член уравнения (2), связанный с приращением температуры, обратится в ноль:

$$d\ln V = -\kappa_T dp. \tag{3}$$

Предположим, давлению  $p_0$  соответствует объем системы  $V_0$ , а давлению p — объем V. Проинтегрируем уравнение (3) с этими граничными условиями:

$$\int_{V_0}^V d\ln V = -\kappa_T \int_{p_0}^p dp,$$
(4)

$$\ln \frac{V}{V_0} = -\kappa_T (p - p_0). \tag{5}$$

Используя уравнение (5), можно измерить или рассчитать методами молекулярной динамики объемный коэффициент изотермической сжимаемости  $\kappa_T$ : для этого требуется установить зависимость объема от давления при постоянной температуре, преобразовать координаты и затем линейно аппроксимировать зависимость логарифма нормированного объема от разности давлений.

Аналогичным образом мы можем рассмотреть параметры симуляционной ячейки как функции температуры и давления тем же образом, что и объем системы. Например, для параметра *a* справедливо:

$$d\ln a = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dp}\right)_T dp.$$
 (6)

Обозначим  $\mu_a$  величину, аналогичную объемному коэффициенту изотермической сжимаемости  $\kappa_T$ :

$$\mu_a = \frac{-1}{a} \left( \frac{da}{dp} \right)_T. \tag{7}$$

Тогда, обозначив  $a_0$  величину параметра *a* при давлении  $p_0$ , проинтегрируем уравнение (6) аналогично уравнению (4):

$$\ln\left(\frac{a}{a_0}\right) = -\mu_a(p-p_0). \tag{8}$$

Для других параметров ячейки получаются аналогичные уравнения.

Коэффициенты  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  и  $\mu_c$  назовем частными изотермическими сжимаемостями или линейными изотермическими сжимаемостями. Они характеризуют реакцию анизотропной системы на сжатие в соответствующем направлении при постоянной температуре. Для ромбической ячейки, используемой нами при моделировании SmC*фазы CHS1, верно следующее:

$$V = abc. \tag{9}$$

Разделим обе части на объем:

$$d\ln V = \frac{dc}{c} + \frac{db}{b} + \frac{da}{a} = d\ln c + d\ln b + d\ln a.$$
 (10)

Суммируя все уравнения для линейных изотермических сжимаемостей (10) и учитывая уравнение объема ромбической ячейки, получаем:

$$\ln\frac{a}{a_0} + \ln\frac{b}{b_0} + \ln\frac{c}{c_0} = -(\mu_a + \mu_b + \mu_c)(p - p_0) =$$

$$= ln\frac{abc}{a_0b_0c_0} = \ln\frac{V}{V_0} = -\kappa_T(p - p_0).$$
(11)

Следовательно, сумма линейных изотермических сжимаемостей равна коэффициенту объемной изотермической сжимаемости:

$$\kappa_T = \mu_a + \mu_b + \mu_c. \tag{12}$$

Исходя из изложенных выше соображений, мы использовали следующий алгоритм расчета коэффициентов изотермической сжимаемости. Полученное ранее низкополяризованное состояние смеси CHS1, уравновешенное при анизотропном контроле давления, было дополнительно уравновешено на протяжении 2 нс при давлении 0.1 МПа. При анализе этой траектории были получены  $V_0, a_0, b_0, c_0$  как средние значения соответствующих величин. Исходя из полученного состояния выполнялся следующий расчет равновесной молекулярной динамики при более высоком давлении. полученное состояние служило исходным для следующего расчета при еще более высоком давлении и так далее. Всего мы выполнили три серии расчетов, исходящих из одного и того же состояния, отвечающего давлению 0.1 МПа: от 0.1 до 4.5 МПа включительно с шагом в 0.5 МПа, от 5 до 45 МПа включительно с шагом в 5 МПа и от 50 до 500 МПа включительно с шагом в 50 МПа. Расчеты проводили при анизотропном контроле давления, которое было одинаковым со всех сторон. Для каждого давления регистрировали средний объем, начиная со 100 пс. По полученным траекториям для каждого из накладываемых давлений также рассчитывались значения угла отклонения мезогена (центральной конформационно жесткой части молекулы) от оси ориентации  $\Theta$  и ориентационной энтропии мезогена *S*, определяемой как

$$S = -\sum P(\phi, \theta) \ln P(\phi, \theta), \qquad (13)$$

где ф и  $\theta$  — углы, описывающие направление мезогена в полярных координатах.

На рис. 2 можно видеть, что логарифм нормированного объема зависит от разницы давлений близко к ожидаемой линейной зависимости в лиапазоне давлений от 50 до 500 МПа включительно, тогда как в диапазоне давлений от 0.5 до 45 МПа включительно система реагирует на избыточное давление сильно нелинейно, причем в наибольшей степени такое поведение характерно не для объема, а для параметров ячейки. Так, в этом диапазоне давлений ребро ячейки а, соответствующее направлению Ох, в котором ориентированы молекулы фазы, сокращается сильнее, чем можно было бы ожидать, исходя из уравнения (8). Напротив, ребро ячейки с, соответствуюшее направлению Ог, увеличивается при обжатии ячейки. Мы полагаем, что это явление следует интерпретировать так: при равномерном сжатии ячейки со всех сторон давлением менее 50 МПа увеличивается отклонение молекул фазы от оси ориентации в плоскости xOz, отчего их проекции на направление Ох сокращаются, а на направление  $O_{z}$  – увеличиваются, что и приводит к выраженному сокращению ребра а при одновременном росте ребра с. В пользу такого истолкования свидетельствует увеличение среднего угла отклонения мезогена  $\Theta$  (рис. 2,3): в этом диапазоне давлений он увеличивается на 3 градуса против обычного. Возникающее отклонение пространственной укладки фазы от ее обычного состояния регистрируется также по увеличению ориентационной энтропии.

При давлении больше 50 МПа эта внутренняя упругость системы перестает противостоять сжатию в направлениях Oy и Oz, и система начинает сжиматься равномерно, без увеличения отклонения компонентов от оси ориентации, что регистрируется по уменьшению среднего угла отклонения мезогена  $\Theta$  к прежнему значению. С ростом давления уменьшается ориентационная энтропия, что закономерно – чем сильнее сжата фаза, тем меньше колеблются уложенные в ней молекулы. В целом, можно заключить, что с ростом давления восстанавливается пространственная укладка фазы. Из-за выявленного необычно-



**Рис. 2.** Зависимости логарифмов нормированных объема и параметров ячейки от изменения давления для жидкокристаллической смеси CHS1.



Рис. 3. Зависимости среднего угла отклонения мезогена  $\Theta$  и ориентационной энтропии мезогена *S* от давления.

натах  $\ln \frac{V}{V_0}$  и  $(p - p_0)$ , основываясь на уравнениях (5) и (8). Полученные значения коэффициентов

(5) и (8). Полученные значения коэффициентов изотермической сжимаемости (ТПа⁻¹) равны:  $\mu_a = 52 \pm 4, \, \mu_b = 83 \pm 6, \, \mu_c = 56 \pm 4, \, \mu_a + \mu_b + \mu_c = = 190 \pm 10, \, \kappa_T = 193 \pm 5.$ 

Итак, мы рассчитали необходимые для дальнейшего моделирования величины изотермической сжимаемости. Сумма частных сжимаемостей равна изотермической сжимаемости с точностью до погрешности расчета, что подтверждает как правильность вычисленных величин, так и применимость предлагаемого метода вычисления.

Таким образом, используя метод моделирования молекулярной динамики, мы вычислили объемную и линейные изотермические сжимаемости SmC* жидкокристаллической смеси CHS1. Полученные значения найдут применение при дальнейших исследованиях реакции этой фазы на деформации. Также было выявлено, что при давлении ниже 50 МПа фаза CHS1 реагирует на сжатие нелинейно, пытаясь релаксировать приложенное давление посредством изменения своей структуры.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания FENU 2020-0019.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bahadur B. Liquid Crystals Applications and Uses. Volume 3. Singapore: World Scientific, 1992. 424 p.
- 2. *Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H., Vill V.* Handbook of Liquid Crystals. N.Y.: Wiley-VCH, 1998. 897 pages.
- 3. *Humar M., Ravnik M., Pajk S. et al.* // Nat. Photonics. 2009. V. 3. № 10. P. 595.

- 4. *Peddireddy K., Jampani V.S.R., Thutupalli S. et al.* // Opt. Express. 2013. V. 21. № 25. P. 30233.
- 5. *Humar M., Muševič I.* // Opt. Express. 2010. V. 18. № 26. P. 26995.
- 6. *Chigrinov V.G., Srivastava A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2014. V. 595. № 1. P. 39.
- Woltman S.J., Jay G.D., Crawford G.P. // Nat. Mater. 2007. V. 6. № 12. P. 929.
- Makarov G.I., Bartashevich E.V., Khnykina K.A. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 630.
- 9. *Miller J.S., Drillon M.* Magnetism: Molecules to Materials. N.Y.: Wiley-VCH, 2003. 430 pages.
- 10. *Lemieux R.P.* // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. № 11. P. 845.
- 11. *Eelkema R., Feringa B.L.* // Org. Biomol. Chem. 2006. V. 4. № 20. P. 3729.
- 12. *Proni G., Spada G.P.* // Enantiomer. 2001. V. 6. № 2– 3. P. 171.
- Cook M.J., Wilson M.R. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 3. P. 1560.
- Earl D.J., Wilson M.R. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 19. P. 10280.
- Wilson M.R., Earl D.J. // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. № 11. P. 2672.
- Quevillon M.J., Whitmer J.K. // Materials (Basel). 2018.
   V. 11. № 1. P. 64.
- Frezzato D., Saielli G. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 9. P. 2578.
- Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. et al. // SoftwareX. 2015. V. 1–2. P. 19.
- Hess B., Bekker H., Berendsen H.J.C. et al. // J. Comput. Chem. 1997. V. 18. № 12. P. 1463.
- 20. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 1. P. 014101.
- 21. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys.1984. V. 81. № 8. P. 3684.
- Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993.
   V. 98. № 12. P. 10089.
- 23. *Wennberg C.L., Murtola T., Hess B. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2013. V. 9. № 8. P. 3527.
- 24. *Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W. et al.* // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. № 9. P. 1157.
- 25. Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W. et al. // J. Phys. Chem. 2002. V. 97. № 40. P. 10269.

#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.726

## СОРБЦИЯ НИКОТИНОВОЙ И ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ Аg-СОДЕРЖАЩИМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ КУ-2–4

© 2022 г. Г. Н. Альтшулер^{а,*}, Г. Ю. Шкуренко^а, В. Н. Некрасов^а, О. Г. Альтшулер^{а,b}

^аФедеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово, Россия ^bКемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

> *e-mail: altshulerh@gmail.com Поступила в редакцию 08.11.2021 г. После доработки 08.11.2021 г. Принята к публикации 20.11.2021 г.

Экспериментально исследовано равновесное распределение катионов между сульфокатионитом KУ-2—4 и водными растворами, содержащими никотиновую или изоникотиновую кислоты, Ag⁺, H⁺. Показано, что противоионный состав сульфокатионита может быть рассчитан решением системы уравнений для коэффициентов селективности бинарных ионных обменов и уравнения материального баланса; среднее абсолютное отклонение по массиву расчетных величин не превышает величину абсолютной погрешности при экспериментальном определении эквивалентной доли компонентов в полимере. Сделан вывод, что возможность достижения высоких концентраций и заданных соотношений биологически активных катионов пиридинкарбоновых кислот и серебра в катионите KУ-2—4 представляет физико-химическую основу получения новых биологически активных препаратов.

*Ключевые слова:* сульфокатионит КУ-2–4, никотиновая кислота, изоникотиновая кислота, катионы серебра (I), сорбция

DOI: 10.31857/S0044453722070032

Производные пиридинкарбоновых кислот обладают высокой биологической активностью. Наиболее широко исследована никотиновая (3пиридинкарбоновая) кислота в связи с той радикальной ролью, которую она играет в обмене веществ в организме человека. Мировой спрос на никотиновую кислоту и ее производные неуклонно растет: от 8500 т в год в 1980-х годах до 22000 т в 1990-х годах и 35000-40000 т в 2000-х годах [1-3], прогноз [4] 2020 г. – 100000 т.

Изоникотиновая (4-пиридинкарбоновая) кислота, структурный изомер никотиновой кислоты, используется в производстве антидепрессантов (ипрониазида, ниаламида), в качестве сырья для получения противотуберкулезных препаратов (изониазида, метазида, салюзида, фтивазида). Туберкулез является причиной смерти ~2–3 миллионов человек ежегодно [5]. Существует острая необходимость в разработке новых терапевтических средств для борьбы с этим заболеванием, чтобы обеспечить более эффективное лечение [6].

Показано [7–10], что комплексы металлов, таких как серебро, медь и железо, — эффективные противотуберкулезные препараты. Комплексы серебра, например, являются антибактериальными агентами и используются в качестве терапевтических соединений [11, 12]. Соединения серебра и N- или O-донорных лигандов представляют особый биологический интерес [13, 14]. Получены и зарегистрированы кристаллографические данные никотинатов и изоникотинатов серебра(I) [15–17].

В медицине и фармакологии все большую актуальность приобретает метод направленного транспорта лекарственных средств, позволяющий увеличить их концентрацию в определенном месте и блокировать или сильно ограничить накопление в здоровых органах и тканях. Для адресной доставки лекарственных средств перспективно применение наноконтейнеров [18], которые помогают реализовать желаемую фармакокинетику. При этом возникают практически неограниченные возможности для консервации и хранения лекарственных форм, достигается "векторная" доставка к очагу заболевания. В настоящее время ведутся исследования по созданию наноконтейнеров на матрицах сетчатых полимеров [19]. Показано [20, 21], что элементарное звено сульфированного сополимера стирола с дивинилбензолом служит наноконтейнером для никотиновой кислоты (рис. 1).


**Рис. 1.** Структура наноконтейнера (элементарного звена сульфированного сополимера стирола с дивинилбензолом), содержащего никотиновую кислоту [20], минимизированная по внутренней энергии в рамках программы МОРАС 2016.

Ранее нами выполнена инкапсуляция пиридинкарбоновых кислот в наноконтейнеры на основе катионита КУ-2-8 [22] и анионита AB-17-8 [23, 24], исследовано [25] равновесное распределение пиридинкарбоновых кислот и протонов между сульфокатионитом КУ-2-4 и водными растворами, изучена сорбция никотиновой кислоты Fe-содержащим сульфокатионитом КУ-2-4 [26].

Термодинамические характеристики сорбционных процессов во многом определяются типом ионизации никотиновой и изоникотиновой кислот. По данным [27], пиридинкарбоновые кислоты в бинарном водном растворе существуют преимущественно в виде цвиттер-ионов. Константы диссоциации пиридинкарбоновых кислот в воде приведены в табл. 1.

Методами материального баланса процесса ионного обмена, ИК-, ¹³С ЯМР-спектроскопии

Таблица 1. Константы диссоциации пиридинкарбоновых кислот

Кислота (HL)	$K_1 \times 10^5$	$-\lg K_1$	$K_{2} \times 10^{2}$	$-\lg K_2$
Никотиновая [28]	1.90	4.72	1.02	1.99
Изоникотиновая [29]	1.29	4.89	1.99	1.7

Обозначения:  $K_1$  – константа диссоциации пиридинкарбоновой кислоты,  $K_1 = \frac{[\text{H}]^+[\text{L}]^-}{[\text{HL}]}$ ;  $K_2$  – константа диссоциации катиона  $[\text{H}_2\text{L}]^+$  протонированной пиридинкарбоновой кис-

лоты, 
$$K_2 = \frac{[H]^+[HL]}{[H_2L]^+}$$
.

показано [22, 30], что никотиновая и изоникотиновая кислоты в сульфокатионите КУ-2–4 представлены протонированной H₂L-формой.

Цель данной работы — по константам образования комплексов и коэффициентам селективности бинарных ионных обменов провести предрасчет равновесных составов сульфокатионита КУ-2—4 и водных растворов, содержащих никотиновую или изоникотиновую кислоту и серебро(I); сравнить результаты расчетов с экспериментальными данными по равновесному распределению компонентов между сульфокатионитом КУ-2—4 и водными растворами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Материалы*. Сильнокислотный катионит КУ-2-4 – сульфированный сополимер стирола с 4% дивинилбензола, содержит SO₃H-группы, имеет полную ионообменную емкость – 5.0 мэкв на 1 г Н-формы сухого полимера. Никотиновая кислота соответствовала требованиям Международной фармакопеи [31], содержала не менее 99.0% основного вещества. Изоникотиновая кислота содержала 99.0% 4-пиридинкарбоновой кислоты. Растворы электролитов готовили из AgNO₃ квалификации "ч.д.а.", HNO₃, RbNO₃ – квалификации "х.ч.".

Методики. Равновесное распределение компонентов между водными растворами пиридинкарбоновых кислот, AgNO3, HNO3 и сульфокатионитом КУ-2-4 изучали динамическим методом при температуре 298 К. Через ионообменную колонку, обернутую светонепроницаемой бумагой и заполненную H- или Ад-формой полимера, пропускали водные растворы до совпадения составов исходного раствора и фильтрата. При исследовании равновесий с участием никотиновой кислоты концентрация никотиновой кислоты в растворе составляла 0.012 моль/л, нитрата серебра – 0.0009 моль/л. При исследовании равновесий с участием изоникотиновой кислоты концентрация изоникотиновой кислоты в растворе составляла 0.01 моль/л, нитрата серебра – 0.001 моль/л. рН растворов в интервале 1.7-3.50 поддерживали добавлением HNO₃. После достижения состояния равновесия проводили десорбцию пиридинкарбоновой кислоты дистиллированной водой, затем – десорбцию ионов серебра 0.1 M раствором RbNO₃.

Концентрацию никотиновой или изоникотиновой кислоты в растворах определяли с помощью спектрофотометра СФ-46 при  $\lambda = 262.7$  нм и рН 6.86.

Концентрации индивидуальных компонентов  $([H_2L]^+, HL, L^-, Ag^+, AgL, H^+)$  в растворе при 298 К рассчитывали по компьютерной программе HySS 2009 (Hyperquad Simulation and Speciation) [32].

#### АЛЬТШУЛЕР и др.

Раствор (эксперимент)		Раствор (расчет по HySS)			Катионит КУ-2-4 (эксперимент)						
pH	$C_{ m HL}$	$C_{\mathrm{AgNO}_3}$	$C_{[\mathrm{H}_2\mathrm{L}]^+}$	$C_{\mathrm{Ag}^+}$	$C_{\mathrm{H}^{+}}$	$C_{[\mathrm{H}_2\mathrm{L}]^+}$	$C_{\mathrm{Ag}^{+}}$	$C_{{ m H}^+}$			
HL – никотиновая кислота											
2.93	0.0120	0.00092	0.00121	0.00088	0.00118	1.11	0.50	0.39			
3.02	0.0123	0.00088	0.00103	0.00084	0.00096	1.06	0.62	0.32			
3.27	0.0121	0.00088	0.00058	0.00080	0.00054	0.86	0.83	0.31			
3.40	0.0120	0.00090	0.00043	0.00080	0.00040	0.77	1.00	0.23			
3.54	0.0120	0.00088	0.00031	0.00075	0.00029	0.62	1.08	0.20			
HL – изоникотиновая кислота											
1.71	0.0099	0.0010	0.0054	0.0010	0.0195	0.94	0.124	0.94			
2.04	0.0100	0.0010	0.0035	0.0010	0.0091	0.99	0.274	0.74			
2.51	0.0099	0.0010	0.0016	0.0010	0.0031	1.03	0.382	0.59			
2.82	0.0100	0.0010	0.0008	0.0010	0.0015	0.80	0.78	0.42			
3.19	0.0100	0.0010	0.0004	0.0010	0.00065	0.61	1.17	0.22			
3.54	0.0099	0.0010	0.0002	0.0009	0.00029	0.44	1.47	0.09			

**Таблица 2.** Равновесные составы водных растворов ( $C_i$ , моль/л) содержащих никотиновую или изоникотиновую кислоты, катионы  $[H_2L]^+$ ,  $Ag^+$ ,  $H^+$ , и катионита КУ-2–4

Долю катионов в растворе  $x_i$  рассчитывали как отношение концентрации катиона *i* к суммарной концентрации катионов ( $[H_2L]^+$ , Ag⁺, H⁺) в растворе.

Концентрацию компонентов в полимере рассчитывали в молях на литр собственного объема фазы набухшего ионита. Эквивалентную долю компонента в полимере  $\overline{x}_i$  рассчитывали как отношение количества компонента *i* к общему содержанию противоионов в сульфокатионите. Величину абсолютной погрешности определения доли компонентов в растворе рассчитывали с доверительной вероятностью 0.95. Равновесные составы фаз приведены в табл. 2.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 2, выбранные составы растворов позволяют получить широкий интервал равновесных концентраций всех компонентов в катионите. Эквимолярное содержание катионов пиридинкарбоновых кислот и серебра в сульфокатионите достигается для никотиновой кислоты при рН раствора, равном 3.27, для изоникотиновой кислоты — при рН 2.82.

Концентрация никотиновой, изоникотиновой кислот и серебра в полимерной фазе во много раз превышает их концентрацию в водном растворе. Коэффициенты распределения индивидуальных компонентов между полимерной фазой и растворами находятся в интервалах: для пиридинкарбоновых кислот от 50 до 100, для серебра — от 100 до 1500.

Изучим механизм возникновения высоких коэффициентов распределения.

Определим состав раствора. Пиридинкарбоновая кислота в водном растворе вступает в реакции протонирования, депротонирования (табл. 1) и комплексообразования. В исследуемом растворе протекают следующие реакции:

$$\mathrm{HL} + \mathrm{H}^{+} \to [\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}, \qquad (1)$$

$$\mathrm{HL} \to \mathrm{L}^{-} + \mathrm{H}^{+}, \qquad (2)$$

$$L^{-} + Ag^{+} \to AgL.$$
 (3)

Составы водных растворов, рассчитанные по программе HySS, приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что относительно высокая концентрация катионов никотиновой кислоты ≈6 × 10⁻³ моль/л (рис. 2а, кривая 1) может быть получена при рН 2, такая же концентрация катионов изоникотиновой кислоты достигается в более кислых растворах при рН 1.5 (рис. 26, кривая 1). Расчет показывает (рис. 2а), что для растворов никотиновой кислоты при рН ≈ 3.0 концентрации всех катионов  $H^+$ ,  $Ag^+$ ,  $[H_2L]^+$  сопоставимы и составляют ~0.001 моль/л. Расчетная концентрации нейтральных комплексов AgL мала (4 ×  $10^{-5}$  моль/л). Для изоникотиновой кислоты (рис. 2б) в кислых средах 1.5 < pH < 3.5 расчетные концентрации протонов значительно превышают концентрации  $Ag^+$ ,  $[H_2L]^+$ . Расчетная концентрации нейтральных комплексов AgL стремится к нулю. Таким образом, в исследуемых водных растворах находятся катионы  $[H_2L]^+$ ,  $Ag^+$ ,  $H^+$ .

Далее определим равновесный противоионный состав катионита. В гетерогенной системе,



**Рис. 2.** Зависимости концентрации компонентов в водном растворе 0.012 моль/л никотиновой кислоты и 0.00088 моль/л AgNO₃ (а), в водном растворе 0.01 моль/л изоникотиновой кислоты и 0.001 моль/л Ag-NO₃ (б) от pH;  $[H_2L]^+$  (1); HL (2);  $L^-$  (3); Ag⁺ (4); AgL (5); H⁺ (6).

содержащей сульфокатионит КУ-2—4, водный раствор пиридинкарбоновой кислоты и нитрата серебра (I), будут протекать независимые реакции ионного обмена:

$$\overline{Ag^{+}} + [H_{2}L]^{+} \rightarrow Ag^{+} + \overline{[H_{2}L]^{+}}, \qquad (4)$$

$$\overline{\mathrm{H}^{+}} + [\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+} \to \mathrm{H}^{+} + \overline{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}}.$$
 (5)

Здесь и далее черта означает принадлежность к полимерной фазе.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

Показано [33], что для многоионного обмена равнозарядных ионов коэффициенты селективности бинарного обмена  $k_{1/n}$  связаны с эквивалентной долей ионов в полимере  $\overline{x}_i$  следующей

функциональной зависимостью:

$$\ln k_{1/n} = A_{1/n} + \sum_{i=1}^{n} B_{i/n} \overline{x}_{i}, \qquad (6)$$

где

$$k_{1/n} = \frac{\overline{x}_1 x_n}{\overline{x}_n x_1},\tag{7}$$

 $A_{1/n}; B_{1/n}$  — постоянные величины, n — номер (место) иона в ряду уменьшения селективности ионита:

$$k_{1/n} > k_{2/n} > \dots k_{i/n} \dots > 1.$$
 (8)

С учетом экспериментальных данных [22, 34] селективность КУ-2–4 к исследуемым катионам уменьшается в последовательности:

$$[H_2L]^+ > Ag^+ > H^+.$$
(9)

Запишем уравнения (6) для трех обменивающихся ионов с учетом селективности ионита

$$\ln k_{[H_{2}L]^{+}/Ag^{+}} = A_{[H_{2}L]^{+}/Ag^{+}} + B_{[H_{2}L]^{+}/Ag^{+}} \overline{x}_{[H_{2}L]^{+}},$$
  

$$\ln k_{[H_{2}L]^{+}/H^{+}} = A_{[H_{2}L]^{+}/H^{+}} + B_{[H_{2}L]^{+}/H^{+}} \overline{x}_{[H_{2}L]^{+}} + (10)$$
  

$$+ B_{Ag^{+}/H^{+}} \overline{x}_{Ag^{+}}.$$

Постоянные  $A_{[H_2L]^+/Ag^+}$ ,  $A_{[H_2L]^+/H^+}$ ,  $B_{[H_2L]^+/Ag^+}$ ,  $B_{[H_2L]^+/Ag^+}$ ,  $B_{[H_2L]^+/H^+}$ ,  $B_{Ag^+/H^+}$  находим на основе линейной аппроксимации  $\ln k_{i/k}(\bar{x}_i)$  экспериментальных данных [22, 34] по равновесию обмена для независимых бинарных обменов  $k_{[H_2L]^+/H^+}(\bar{x}_{[H_2L]^+})$ ,  $k_{Ag^+/H^+}(\bar{x}_{Ag^+})$  с учетом соотношения  $k_{i/k} = \frac{k_{i/j}}{k_{k/j}}$  [35].

Для расчета равновесий ионного обмена с участием трех обменивающихся ионов ( $[H_2L]^+$ , Ag⁺, H⁺) на КУ-2–4 из уравнения (10) и следующего уравнения:

$$\sum_{i=1}^{m} \overline{x} = 1, \tag{11}$$

а также двух уравнений (7) для  $k_{1/n}$  получим системы

для никотиновой кислоты:

$$\begin{cases} \ln k_{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}/\mathrm{Ag}^{+}} = 0.92 - 1.29 \overline{x}_{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}}, \\ \ln k_{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}/\mathrm{H}^{+}} = 1.834 - 1.29 \overline{x}_{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}}, \\ k_{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}/\mathrm{Ag}^{+}} = \frac{\overline{x}_{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}} x_{\mathrm{Ag}^{+}}}{\overline{x}_{\mathrm{Ag}^{+}} x_{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}}}, \\ k_{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}/\mathrm{H}^{+}} = \frac{\overline{x}_{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}} x_{\mathrm{H}^{+}}}{\overline{x}_{\mathrm{H}^{+}} x_{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}}}, \\ \overline{x}_{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}} + \overline{x}_{\mathrm{Ag}^{+}} + \overline{x}_{\mathrm{H}^{+}} = 1, \end{cases}$$

$$(12)$$

и для изоникотиновой кислоты:

$$\ln k_{[H_{2}L]^{+}/Ag^{+}} = 0.579 - 0.276 \overline{x}_{[H_{2}L]^{+}},$$

$$\ln k_{[H_{2}L]^{+}/H^{+}} = 1.495 - 0.276 \overline{x}_{[H_{2}L]^{+}},$$

$$k_{[H_{2}L]^{+}/Ag^{+}} = \frac{\overline{x}_{[H_{2}L]^{+}} x_{Ag^{+}}}{\overline{x}_{Ag^{+}} x_{[H_{2}L]^{+}}},$$

$$k_{[H_{2}L]^{+}/H^{+}} = \frac{\overline{x}_{[H_{2}L]^{+}} x_{H^{+}}}{\overline{x}_{H^{+}} x_{[H_{2}L]^{+}}},$$

$$(13)$$

$$k_{[H_{2}L]^{+}/H^{+}} = \frac{\overline{x}_{[H_{2}L]^{+}} x_{H^{+}}}{\overline{x}_{H^{+}} x_{[H_{2}L]^{+}}},$$

$$(\overline{x}_{[H_{2}L]^{+}} + \overline{x}_{Ag^{+}} + \overline{x}_{H^{+}} = 1.$$

На рис. 3 приведены зависимости эквивалентной доли катионов в полимере от их доли в водном растворе. Как видно, расчетные и экспериментальные значения эквивалентной доли катионов в полимере практически совпадают для всех обменивающихся катионов ( $[H_2L]^+$ ,  $Ag^+$ ,  $H^+$ ) во всем интервале равновесных составов как для раствора никотиновой кислоты (рис. 3а), так и для раствора изоникотиновой кислоты (рис. 3б). Это означает, что в многокомпонентной гетерофазной системе действительно протекают равновесные реакции (1)–(5). Пиридинкарбоновые кислоты в сульфокатионите KУ-2–4 представлены протонированной  $H_2L$ -формой.

Таким образом, по константам образования комплексов и коэффициентам селективности бинарных ионных обменов можно провести предрасчет равновесных ионных составов раствора и сульфокатионита КУ-2-4, получить высокую концентрацию и любое заданное соотношение биологически активных катионов пиридинкарбоновых кислот и серебра в полимере.

Для характеристики метода расчета найдем среднее абсолютное отклонение по массиву по формуле [35]:

$$\Delta \overline{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \sum_{r=1}^{s} \left| \left( \overline{x}_{ir \ \mathsf{skcn}} - \overline{x}_{ir \ \mathsf{pacy}} \right) \right|}{ns}, \tag{14}$$



**Рис. 3.** Зависимости эквивалентной доли противоионов в катионите KУ-2–4 от эквивалентной доли катионов в растворе никотиновой кислоты (а), изоникотиновой кислоты (б):  $[H_2L]^+$  (*1*), Ag⁺ (*2*), H⁺ (*3*) – экспериментальные данные;  $[H_2L]^+$  (*1*), Ag⁺ (*2*), H⁺ (*3*) – расчет по системе уравнений (12) или (13).

где *n* — число обменивающихся ионов; *s* — число экспериментальных точек.

Обработка данных рис. 3 по формуле (14) для ионного обмена с участием никотиновой кислоты дает  $\Delta \bar{x} = 0.021$ , с участием изоникотиновой кислоты  $\Delta \bar{x} = 0.027$ . Среднее абсолютное отклонение по массиву не превышает величину абсолютной погрешности при экспериментальном определении эквивалентной доли компонентов в полимере. В этой связи мы считаем, что предложенный метод расчета ионного состава фазы сорбента может иметь практическое применение.

Большие коэффициенты распределения компонентов между полимерной фазой и водным раствором позволяют концентрировать никотиновую, изоникотиновую кислоты и серебро в сульфокатионите КУ-2–4. Возможность достижения высоких концентраций и заданных соот-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

ношений биологически активных катионов пиридинкарбоновых кислот и серебра в катионите KУ-2–4, на наш взгляд, представляет физико-химическую основу получения новых биологически активных препаратов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 121031500194-5).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Shimizu S. Vitamins and Related Compounds: Microbial Production, in Biotechnology: 2nd completely rev. ed. /Ed. H.-J. Rehm, G. Reed. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. P. 318.
 https://doi.org/10.1002/0782527620000.ch11k

https://doi.org/10.1002/9783527620999.ch11k.

- 2. *Weissermel K., Arpe H.-J.* Industrial Organic Chemistry, 4th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 491 p.
- Cantarella M., Cantarella L., Gallifuoco A. et al. // Enzyme Microb. Technol. 2008. V. 42. P. 222. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.09.012
- Goncalves Elsa M., Bernardes Carlos E.S., Diogo Hermi'nio P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 5475.
  - https://doi.org/10.1021/jp101490b
- 5. Global Alliance for TB Drug Development.www.tballiance.org [accessed 21.10.21].
- Lourenço M.C.S., Ferreira M.L., Souza M.V. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2008. V. 43. P. 1344. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2007.08.003
- Sandbhor U., Padhye D., Billington D. et al. // J. Inorg. Biochem. 2002. V. 90. P. 127. https://doi.org/10.1016/S0162-0134(02)00406-3
- Cuin A., Neves A., Szpoganicz B. et al. // J. Inorg. Biochem. 2007. V. 101. P. 291. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.10.001
- Oliveira J.S., Sousa E.H.S., Basso L.A. et al. // Chem. Commun. 2004. V. 3. P. 312. https://doi.org/10.1039/B313592F
- Cavicchioli M., Leite C.Q.F., Sato D.N. et al. // Arch. Pharm. 2007. V. 340. P. 538.
- Klasen H.J. // Burns. 2000. V. 26. P. 117. https://doi.org/10.1016/S0305-4179(99)00108-4
- Klasen H.J. // Burns. 2000. V. 26. P. 131. https://doi.org/10.1016/S0305-4179(99)00116-3
- Nomiya K., Tsuda K., Sudoh T. J. et al. // J. Inorg. Biochem. 1997. V. 68. P. 39. https://doi.org/10.1016/S0162-0134(97)00006-8
- Nomiya K., Tsuda K., Tanabe Y. et al. // J. Inorg. Biochem. 1998. V. 69. P. 9. https://doi.org/10.1016/S0162-0134(97)10003-4
- Jaber F., Charbonnier F., Fauer R. et al. // Z. Kristallogr. 1994. V. 209. P. 536. https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.6.536
- 16. Smith G., Reddy A.N., Byriet K.A. et al. // Polyhedron. 1994. V. 13. P. 2425. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)88156-5
  - ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

- Per-Olov K., Jekabs G., Mats F. et al. // Polyhedron. 2001. V. 20. P. 2747. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00883-X
- Тараховский Ю.С. Интеллектуальные липидные наноконтейнеры в адресной доставке лекарственных веществ. М.: ЛКИ, 2011. 280 с.
- Cram D.J., Karbach S.K., Hye-Eyn Kim. et al. //J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2229. https://doi.org/10.1021/ja00215a037
- 20. Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O. et al. // ADMET and DMPK. 2019. V. 7. № 1. P. 76. https://doi.org/10.5599/admet.626
- 21. Альтиулер Г.Н., Остапова Е.В., Альтиулер О.Г. и др. // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 4. С. 484. https://doi.org/10.1134/S004446181904008X
- 22. Альтиулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Остапова Е.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 7. С. 1177.
- 23. Альтиулер Г.Н., Остапова Е.В., Малышенко Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 10. С. 1854 [Altshuler H.N., Ostapova E.V., Malyshenko N.V. et al.] // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2017. V. 66. Р. 1854. https://doi.org/10.1007/s11172-017-1957-7
- 24. Альтиулер Г.Н., Остапова Е.В., Альтиулер О.Г. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 579. https://doi.org/10.1134/S0036024419040034
- 25. Остапова Е.В., Лырщиков С.Ю., Альтиулер Г.Н. // Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 64. № 10. С. 55. https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-64-10-55
- 26. Альтиулер Г.Н., Остапова Е.В., Альтиулер О.Г. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1194. https://doi.org/10.1134/S0036024421080045
- 27. Wang F, Berglund K.A. //Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 2101. https://doi.org/10.1021/ie9901426
- 28. The IUPAC Stability Constants Database; http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm.
- 29. Альтиулер Г.Н., Альтиулер О.Г., Исмагилов З.Р. Нанореакторный синтез пиридинкарбоновых кислот: Номер регистрации (свидетельства): 2014621264 // РОСПАТЕНТ. 2014. № 10. С. 96. https://www1.fips.ru/Archive/EVM/2014/2014.10.20/ DOC/RUNW/000/002/014/621/264/DOCU-MENT.PDF.
- Остапова Е.В., Шкуренко Г.Ю., Лырщиков С.Ю. и др. // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 48. № 10. С. 37.
  - https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/16-48-10-37
- 31. The International Pharmacopoeia, Fifth Edition, Available at: http://apps.who.int/phint/en/p/docf.
- 32. HySS 2009. Hyperquad Simulation and Speciation, Protonic Software, Leeds (UK), Universita di Firenze, Firenze (Italy), 2009. http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm.
- 33. Альтиулер Г.Н., Альтиулер О.Г. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2237.
- 34. Valslow F., Boyd G.E. //J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 2295. https://doi.org/10.1021/j100879a035
- Altshuler O.H., Altshuler H.N. // Comput. Mater. Sci. 2006. V. 36. P. 207. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2004.12.081

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.7

# МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ М₀(110) АТОМАМИ БОРА КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ АДСОРБЦИОННО-РЕАКЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ МОЛЕКУЛ СО И О₂

© 2022 г. Т. Т. Магкоев^{*a,b,**}, И. В. Тваури^{*a*}, В. Б. Заалишвили^{*a,b*}, И. В. Силаев^{*a*}, А. П. Блиев^{*a*}, А. М. Туриев^{*a*}, З. Т. Созаев^{*a*}

^{*a*}ΦГБОУ ВО "Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова", Владикавказ, Россия ^{*b*}Геофизический институт — филиал Владикавказского научного центра РАН, Владикавказ, Россия

> *e-mail: t_magkoev@mail.ru Поступила в редакцию 19.10.2021 г. После доработки 19.10.2021 г. Принята к публикации 27.12.2021 г.

Поверхностно-чувствительными методами анализа в условиях сверхвысокого вакуума показано, что адсорбционно-реакционные свойства молекул оксида углерода (CO) и кислорода (O₂) на поверхности Mo(110) кардинально меняются при ее сплавлении с бором (B/Mo(110)). В отличие от диссоциативной адсорбции CO и O₂ на поверхности Mo(110), на поверхности сплава B/Mo(110) адсорбция как CO, так и O₂, имеет молекулярный характер с той особенностью, что при совместной адсорбции (CO + O₂) может происходить довольно активное окисление оксида углерода. При этом эффективность данного процесса существенно выше при меньшем, чем насыщающее покрытие CO, что указывает на ключевую роль свободных адсорбционно-реакционных центров модифицированной бором поверхности Mo(110). Показано, что формирование таких центров следует считать ответственным за трансформацию электронного состояния молекул CO и O₂ при сплавлении Mo(110) с бором и, как следствие, за наблюдаемое молекулярное превращение CO + O₂  $\rightarrow$  CO₂. В этом плане систему B/Mo(110) можно рассматривать как альтернативу катализаторам соответствующего действия, но, как правило, состоящим из драгоценных металлов.

*Ключевые слова:* физика поверхности, адсорбция, реакции на поверхности, молибден, борид молибдена, оксид углерода, кислород, методы анализа поверхности

**DOI:** 10.31857/S0044453722070196

Известно, что Мо(110), равно как и другие тугоплавкие металлы, практически полностью инертны в отношении окисления молекул оксида углерода на их поверхности [1–11]. Даже в случае поверхности металла с предадсорбированным кислородом основной процесс при взаимодействии с ней молекул СО – их диссоциация. Вместе с тем, в ряде случаев на поверхности некоторых двойных соединений тугоплавких металлов карбидов, сульфидов, оксидов, фосфидов – характер адсорбции молекул, в частности CO, NO, О2 и др., кардинально отличается от наблюдаемого на поверхности соответствующего чистого металла [12, 13]. Данное обстоятельство легло в основу разработки соответствующих катализаторов различного действия, в частности, окисления СО. Один из физических механизмов, ответственных за повышение каталитической эффективности переходных металлов при соединении с sp-элементами (С, N, P, O) – повышение степени заполненности d-зоны металла вследствие  $d \leftarrow sp$ -

остается влияние модификации поверхности соответствующего переходного металла бором [17-19]. Вместе с тем, именно этот элемент может быть более предпочтительным модификатором в плане достижения более высокой степени заполненности *d*-зоны металла вследствие его бо́льшего электроположительного характера по сравнению с С, N, P, O. В связи с этим, цель настоящей работы - установить особенности влияния модификации поверхности Мо(110) атомами бора на характер адсорбции и взаимодействия молекул СО и О₂. Показано, что сплавление поверхности Мо(110) с относительно небольшим количеством бора (субмонослойная область концентраций) меняет диссоциативный характер адсорбции СО на молекулярный, более того вызывает окисление молекулы при ее совместной адсорбции с кислородом.

гибридизации, ситуации характерной для актив-

ных в этом плане благородных металлов [14-16].

В этом отношении практически неизученным

1069

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума на модифицированной установке VGS Escalab Mk II (давление остаточных газов: 2 × 10⁻¹⁰ мбар) методами электронной ожеи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ЭОС, РФЭС), инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКС), термопрограммируемой десорбции (ТПД). Способ формирования сплава B-Mo(110) подробно описан ранее [17, 18]. Кратко, тонкая пленка бора толщиной несколько моноатомных слоев (монослоев) in-situ формировалась на поверхности атомно-чистого Мо(110) при комнатной температуре посредством электронно-лучевого испарения. Поверхностная концентрация атомов бора при этом составляет 5.5 ×  $\times 10^{15}$  см⁻², что примерно соответствует двум моноатомным слоям. Образующаяся пленочная система подвергалась термической обработке при температуре 1300 К, вследствие чего формировался достаточно стабильный аморфный поверхностный сплав. При отжиге часть нанесенных на поверхность Мо(110) атомов бора диффундировала в объем подложки таким образом, что в приповерхностной области в несколько атомных слоев сохранялось стабильное соотношение концентраций В/Мо  $\approx 1/3$ . Адсорбция молекул СО и О₂ осуществлялась посредством контролируемого заполнения сверхвысоковакуумной камеры соответствующими газами высокой степени очистки (99.998%) до парциального давления, не превышающего  $10^{-7}$  мбар, при температуре подложки 95 К. Единица экспозиции 1 Ленгмюр (1 L) определялась как 1  $L = 10^{-6}$  мбар × 1 с.

Регистрация ИК-спектров осуществлялась с помощью спектрометра Nicolet iN10, адаптированного для измерения колебаний адсорбированных на поверхности молекул. Для этого блок интерферометра и детектор разнесены на противоположные от исследуемого образца стороны для того, чтобы достичь скользящего падения луча (угол падения 85 град). При этом, при использовании р-поляризации ИК-луча достигается максимальная чувствительность к колебательным модам, ориентированным вдоль нормали к поверхности, что и соответствует фактической ориентации молекулы СО (перпендикулярно плоскости поверхности). Инфракрасное излучение вводилось и выводилось в/из сверхвысоковакуумной камеры через окна из CaF₂. ТПД-спектры регистрировались с помошью квадрупольного масс-спектрометра Hyden-Analytical, входная ось которого ориентирована вдоль нормали к поверхности и настроенного на одновременную регистрацию нескольких атомных масс (m/z) в течение одной температурной развертки. При этом система обратной связи позволяет достижение высокой степени линейности роста температуры,

т.е. минимизировать искажение формы ТПДсигнала. Как правило, спектры регистрировались при скорости роста температуры порядка 4 и 6 К/с. Для ЭОС использован однокаскадный анализатор типа цилиндрического зеркала с коаксиальной пушкой с энергией первичных электронов 3 кэВ и регистрации спектров в виде dN/dE(E). Как правило, угол падения первичного электронного луча составлял 0 грар (нормальное плоскости образца падение). Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировались с помощью 150-градусного сферического электронного анализатора с энергией пропускания 15 эВ. В качестве первичного рентгеновского излучения использовалось монохроматизированное излучение антикатода Al  $K_{\alpha}$  с энергией фотона 1486.6 эВ.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенность регистрируемых ИК-спектров адсорбированных молекул СО – их чрезвычайно высокая чувствительность к состоянию поверхности подложки. Это видно из приведенного на рис. 1 сопоставления спектров СО при насыщающем покрытии (10 L) на поверхности Mo(110) (спектр 1), сплава B/Mo(110) (спектр 2), Mo(110) и В/Мо(110) с предадсорбированными атомами О (O/Mo(110) и O/B/Mo(110) ( спектры 3 и 4, соответственно). Согласно результатам работ [3, 5, 7], волновая область 2000-2010 см⁻¹ соответствует линейно адсорбированным молекулам СО. Наблюдаемая для Мо(110) волновое число 2029 см⁻¹ (спектр 1) хорошо согласуется с величиной 2033 см⁻¹, полученной Гудманом и др. [7]. Имеющая же место низкочастотная волновая особенность (1880 см⁻¹) на поверхности Мо(110) при низкой экспозиции CO (2-5 L) [2, 3] не наблюдается в случае В/Мо(110) при всех исследованных покрытиях СО. Учитывая тот факт, что данная низкочастотная особенность приписывается молекулам СО, адсорбированным в мостиковых центрах [3, 5, 7, 10], ее исчезновение при сплавлении Мо(110) с бором следует отнести за счет блокировки соответствующих адсорбционных центров Мо(110) атомами В. В то же время, как следует из указанного выше соотношения поверхностной концентрации атомов В и Мо (B/Mo  $\approx 1/3$ ), концентрации атомов В недостаточно для блокировки всех мостиковых центров адсорбции Мо(110). Это означает, что подавление низкочастотной колебательной особенности (1880 см⁻¹) СО при сплавлении Мо(110) с бором обусловлено не только геометрическим эффектом блокировки локальных центров адсорбции, но и трансформацией электронной структуры подложки в целом. Это подтверждается и сопоставлением спектров CO на поверхности Mo(110) (спектр 1) и В/Мо(110) (спектр 2). В последнем случае колеба-



Рис. 1. Инфракрасные фурье-спектры поглощения CO (экспозиция 10 L) на поверхности Mo(110) (1), B/Mo(110) (2), O/Mo(110) (3), O/B/Mo(110) (4). Спектры 3 и 4 соответствуют насыщающей экспозиции кислорода, при которой отношение интенсивностей O KVV/Mo MNV = 0.26. Температура подложки при экспозиции CO и O₂ и при регистрации спектров 95 К.

тельная линия смещена в сторону больших волновых чисел на 25 см⁻¹, а также уширена по сравнению со случаем СО на Мо(110). Уширение следует, по-видимому, приписать разупорядочению атомной структуры Мо(110) при ее сплавлении с бором, как показано ранее [17], а фиолетовый сдвиг волнового числа – усилению внутримолекулярной связи СО. В соответствии с моделью Блухолдера, это происходит вследствие ослабления переноса заряда из подложки на разрыхляющую  $2\pi^*$ -орбиталь СО [20]. Следовательно, сплавление Мо(110) с бором снижает вероятность диссоциации адсорбированной молекулы СО.

Данное обстоятельство находит отражение и в ТПД-спектрах (рис. 2, спектры 1-4). В случае насыщающей экспозиции CO (10 L) на поверхности Мо(110) спектр состоит из двух линий, соответствующих низкотемпературной молекулярной (328 К) и высокотемпературной рекомбинативной (955 К) десорбции (спектр 1). В случае же СО на поверхности В/Мо(110) имеет место лишь молекулярная десорбция с одновременным понижением температуры десорбции на 33 К (спектр 2). Различия в ТПД-спектрах более выражены не при насыщающем, а при меньшем покрытии СО (3 L). Из сопоставления соответствующих спектров 3 и 4 видно, что рекомбинативная десорбция на Мо(110) при 958 К полностью трансформируется в молекулярную на В/Мо(110) при 407 К. Смешение десорбционного сигнала в сторону меньших температур (спектры 1 и 2) подтверждает сделанное предположение об изменении электронного состояния молекулы СО при переходе от Мо(110) к В/Мо(110). Оно обусловлено тем, что наряду с пониженным переносом заряда с d-зоны подложки на разрыхляющую  $2\pi^*$ -орбиталь СО происходит уменьшение обратного переноса за-



**Рис. 2.** Спектры термопрограммируемой десорбции для СО на поверхности Mo(110) (m/z = 28 (CO), спектры *1*, *3*) и на поверхности B/Mo(110) ((m/z = 28 (CO), спектры *2*, *4*). Начальная экспозиция CO: *1*, *2* – 10 L; *3*, *4* – 3 L. Спектр *5* соответствует m/z = 44 (CO₂) для СО на поверхности Mo(110) с предадсорбированным кислородом при насыщающем покрытии и экспозиции CO 10 L. Скорость роста температуры 6 К/с.

ряда с молекулярной орбитали 4 в подложку. Оба эти конкурирующих факта приводят к ослаблению энергии адсорбции молекулы СО ("холодный" сдвиг термодесорбционной линии), с одной стороны, и усилению внутримолекулярной связи СО (фиолетовый сдвиг колебательной линии) – с другой.

Инфракрасные фурье-спектры СО на поверхности Мо(110) и В/Мо(110), с предварительно адсорбированным кислородом, соответствующим насыщающему покрытию, приведены на рис. 1 (спектры 3 и 4, соответственно). В первом случае наблюдаемая колебательная линия может быть представлена в виде суперпозиции особенностей полос при 2021 и 2045 см⁻¹, расположенных по обе стороны от соответствующей особенности для CO-Mo(110) (2029 см⁻¹, спектр *1*). Такое расщепление колебательной линии можно объяснить в рамках ранее обоснованного подхода [7], согласно которому, фиолетовая компонента обусловлена непрямым взаимодействием через подложку между атомными орбиталями кислорода и  $2\pi^*$ -молекулярной орбиталью СО, а красный – прямым переносом заряда с несвязывающей 2рорбитали кислорода на антисвязывающую 2π*орбиталь СО. По сравнению с поверхностью В/Мо(110), колебательная линия молекул СО, адсорбированных на поверхности О/В/Мо(110), смещена в фиолетовую область на 13 см⁻¹ (спектр 4). В основе такого смещения может быть конкуренция кислорода и бора за поверхностный заряд, что, в свою очередь, ослабляет эффективность переноса заряда из подложки на  $2\pi^*$ -орбиталь СО.



Рис. 3. Фотоэлектронные O 1s спектры кислорода, адсорбированного на поверхности Mo(110) (спектр I) и B/Mo(110) (спектр 2).



Рис. 4. Фотоэлектронные спектры В 1s, соответствующие системам B/Mo(110) (спектр *1*) и O/B/Mo(110) (спектр *2*). Экспозиция кислорода 10 L, температура подложки 95 K.



Рис. 5. ТПД-спектры СО (1, 3) и СО₂ (2, 4) для системы СО–О/В/Мо(110). Начальная экспозиция СО: 1, 2 – 0 L; 3, 4 – 4 L. Скорость роста температуры 4 К/с. Перед адсорбцией СО поверхность В/Мо(110) насыщена кислородом при температуре 95 К.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 7 2022

Наряду с этим, различно и электронное состояние кислорода, адсорбированного на поверхности Мо(110) и В/Мо(110). Об этом свидетельствуют результаты РФЭС, приведенные на рис. 3. Как видно, фотоэлектронная линия О 1s для системы О/В/Мо(110) смещена в сторону меньших энергий связи на 0.4 эВ по сравнению со случаем В/Мо(110), что можно расценивать как указание на различные величины переноса заряда между подложкой и кислородом для этих двух типов подложек. Также меняется и электронное состояние бора при адсорбции кислорода на поверхности В/Мо(110), о чем свидетельствует сопоставление соответствующих фотоэлектронных линий В 1s (рис. 4). Появление высокоэнергетического "хвоста" В 1s-линии (область 190-195 эВ) указывает на то, что определенная часть атомов бора на поверхности Мо(110) меняет свое электронное состояние при адсорбции кислорода. Такую взаимную трансформацию электронного состояния кислорода и бора в двойной системе О/В/Мо(110) можно рассматривать как обусловливающую наблюдаемые процессы адсорбции и взаимодействия молекул оксида углерода и кислорода, проявляемые, в частности, в ТПД-спектрах. Набор таких спектров для системы СО-О-В-Мо(110), соответствующих величинам m/z = 44 (CO₂) и m/z = 28 (CO), приведен на рис. 5. Спектры 1 и 2 соответствуют насыщающей экспозиции СО (10 L) на поверхности В/Мо (110) с предадсорбированным кислородом при температуре 95 К. При этом насыщающее покрытие кислорода характеризуется величиной отношения интенсивностей оже-линий О KVV/Mo MNV = 0.26. По данным [5], кислород, адсорбирующийся на поверхности Мо(110), поддерживаемой при температуре 90 К, диссоциирует, и образующиеся вследствие этого атомы О занимают мостиковые и дырочные адсорбционные центры. Подобные же центры занимают и атомы бора на поверхности Мо(110) [19]. Конкуренция атомов кислорода и бора за одинаковые адсорбционные центры приводит к их существенному взаимодействию, что проявляется в РФЭС (рис. 3, 4).

Как видно из ТПД-спектров (рис. 5), наряду с десорбционным сигналом СО (спектр 1, исходная экспозиция 10 L), наблюдается и сигнал, относящийся к десорбции CO₂ (спектр 2). Интенсивность его кардинально увеличивается при первоначальном покрытии СО, меньшем, чем насыщающее. Спектры 3 и 4 демонстрируют соответствующие ситуацию при экспозиции СО 4 L. Видно, что, в отличие от случая насыщающей экспозиции СО (10 L), доминирующим сигналом является CO₂ (спектр 4). Следует отметить, что формирования CO₂ не наблюдалось на поверхности системы O-Mo(110) при всех исследованных экспозициях оксида углерода и кислорода (характерный для этого спектр для m/z = 44 (CO₂) приведен на рис. 2, спектр 5). Следует полагать, что на поверхности Mo(110) с предадсорбированным кислородом происходит диссоциация молекул CO, в согласии с результатами предыдущих работ [3, 5, 7, 10].

Таким образом, сплавление поверхности Мо(110) с атомами бора приводит к подавлению канала диссоциации молекул СО и появлению нового канала – их окисления предадсорбированным кислородом. Эффективность данного процесса существенно выше при небольших поверхностных концентрациях СО, что указывает на ключевую роль свободных центров поверхности в процессе окисления. Из сопоставления спектров 1 и 2 (рис. 5) вилно, что на начальном этапе определенная часть СО должна десорбироваться для того, чтобы освободить реакционные центры на поверхности подложки для последующей реализации процесса превращения СО в СО₂. Именно эти центры следует рассматривать как области формирования интермедиатов вследствие поверхностной миграции и взаимодействия исходных частиц. Существенная трансформация поведения молекул СО на поверхности Мо(110) при ее сплавлении с бором, обусловлена, как указано выше, особым электронным состоянием СО и О на поверхности борида молибдена В/Мо(110), существенно отличающимся от имеющего место для Мо(110).

Следует заметить, что процесс окисления оксида углерода довольно эффективно реализуется преимущественно на поверхности благородных металлов (Pd, Pt, Au, Rh), что связывается с особенностями их электронного строения, с одной стороны, и локальной структурой и морфологией поверхности — с другой [14, 21, 22]. В этом отношении обнаруженная активность системы B/Mo(110) в данном процессе может послужить предпосылкой для разработки альтернативы катализаторам на основе благородных металлов.

Таким образом, на поверхности борида молибдена B/Mo(110), образующегося при отжиге тонкой пленки (два монослоя) бора на Mo(110), взаимодействие соадсорбированных оксида углерода и кислорода приводит к образованию CO₂ при температуре подложки 350–400 К. Окисление более эффективно при меньшем, чем насыщающее покрытие оксида углерода, что указывает на ключевую роль в этом процессе свободных центров поверхности. Формирование таких центров следует считать ответственным за трансформацию электронного состояния молекул CO и O₂ при сплавлении Mo(110) с бором и, как следствие, за наблюдаемое молекулярное превращение оксида углерода в диоксид углерода.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ Северо-Осетинскому госуниверситету (код научной темы: FEFN-2021-0005). При выполнении работы использовано оборудование и техническая помощь персонала лаборатории физики адсорбционных явлений СОГУ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Burghaus U. // Surf. Sci. Rep. 2019. V. 74. № 2. P. 141.
- Shiotari A., Koshida H., Okuyama H. // Ibid. 2021. V. 76. № 1. P. 100500.
- 3. Yates J.T., Jr. // Surf. Sci. 1994. V. 299/300. № 1. P. 731.
- 4. *Dononelli W., Moskaleva L.V., Kluner T.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 13. P. 7818.
- Colaianni M.L., Chen J.G., Weinberg W.H., Yates J.T., Jr. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 3735.
- Liu P., Qin R., Gang Fu G., Zheng N. // Ibid. 2017.
   V. 139. № 6. P. 2122.
- *He J.-W., Kuhn W.K., Goodman D.W.* // Surf. Sci. 1992.
   V. 262. № 1. P. 351.
- Kim Y.D., Boo J.-H., Lee S-B. // Ibid. 2009. V. 603. № 3. P. 1434.
- 9. *Yang T., Jee H., Boo J.-H. et al.* // Vacuum. 2010. V. 85. № 1. P. 65.
- 10. Zaera F., Kollin E., Gland J.L. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. № 2. P. 464.
- 11. *Tao F.F., Ralston W.T., Liu H., Somorjai G.A.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 2. P. 425.
- Stottlemyer A.L., Kelly T.G., Meng Q., Chen J.G. // Surf. Sci. Rep. 2012. V. 67. № 9–10. P. 201.
- Pandey D., Gangwar R., Bhattachary J., Chakrabarti A. // Surf. Sci. 2021. V. 714. P. 121910.
- 14. *Ivanova S., Tejada M.M.* // Catalysis. 2020. V. 10. № 2. P. 247.
- Anshu A., Hsieh M.-H., Jain R. // Phys. Rev. Lett. 2018.
   V. 121. P. 190504.
- Abad E., Kozak J.J. // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 022106.
- Magkoev T.T., Turiev A.M., Tsidaeva N.I. et al. // J. Phys: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 485007.
- Magkoev T.T., Vladimirov G.G., Rump G.A. // Surf. Sci. 2008. V. 602. P. 1705.
- 19. Tucker C.W. // Ibid. 1966. V. 5. № 1. P. 179.
- 20. Blyholder G. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 7. P. 2772.
- 21. *Chen J., Wanyan Y., Zeng J. et al.* // ACS Sustainable Chem. Engineer. 2018. V. 6. № 11. P. 14054.
- 22. *Yuan K., Guo Y., Huang L. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 7. P. 4207.