

Опубликовано: 100 лет хроматографии /Отв.ред.Б.А.Руденко.- М.:  
Наука,2003.-739с. С.269-310.

## **Неэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик адсорбции**

А.М.Долгоносков, А.Г.Прудковский, Б.А.Руденко

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии  
наук, 119991, Москва, ул.Косыгина, 19, факс: (095)938-2054;*

Рассмотрена проблема адекватного моделирования адсорбции и базирующегося на ней хроматографического метода разделения веществ. Решение этой проблемы требуется, во-первых, для прогноза поведения молекул по их свойствам, во-вторых, для решения обратной задачи, названной А.В.Киселевым - автором классических работ<sup>1</sup> в этой области, хроматоскопией: определение характеристик молекул по температурной зависимости константы Генри; в третьих, для хроматографической идентификации веществ. Даны примеры применения расчетов для предсказания адсорбции, хроматографического удерживания и при хроматографической идентификации смесей органических веществ.

### **I. Введение**

В предлагаемой работе рассматривается современное состояние теоретического описания адсорбции в области Генри под новым углом зрения: с точки зрения новой молекулярно-статистической теории, принципиальное отличие которой состоит в отрицании приближения, известного в литературе как приближение аддитивных атом-атомных потенциалов

Идентификация органических соединений в их сложных смесях является одной из наиболее сложных задач физической органической химии. В настоящее время наиболее информативным и надежным методом идентификации органических соединений в их сложных смесях является хромато-масс-спектрометрия<sup>2</sup>. Важнейшим преимуществом масс-спектрометрии является возможность определять массы молекулярного и фрагментных ионов в режиме высокого разрешения с точностью до миллионных долей атомных единиц массы, что позволяет практически однозначно идентифицировать элементный состав исследуемых молекул<sup>3</sup>.

Вместе с тем, при анализе изомеров даже такой мощный метод, как масс-спектрометрия с высоким разрешением не позволяет проводить надежную идентификацию изомеров в их сложных смесях. Это связано с тем, что элементный состав молекулярных ионов изомеров, естественно, одинаков, а различия во фрагментации сложно однозначно связать со структурой конкретного изомера. В связи с этим огромное значение приобретает использование для идентификации хроматографических данных. Необходимо выделить два основных направления: идентификация на основании полуэмпирических молекулярно-статистических расчетов величин удерживания<sup>4</sup> и использование расчетных индексов удерживания<sup>5</sup>.

Полуэмпирическая молекулярно-статистическая (ПМС) теория адсорбции позволяет рассчитывать термодинамические характеристики адсорбции (ТХА), в том числе и величины удерживания органических молекул разных классов. Теория основывается на использовании атом-атомных потенциалов (ААП) для взаимодействия атомов сорбента с атомами сорбата. Важным преимуществом этой теории является то, что при расчетах величин удерживания используется реальная геометрическая структура молекулы, определенная из электронографических данных или построенная на основании закономерностей в изменениях валентных углов и длин связей. В случае изомеров расчеты ТХА на основе реальных данных о геометрической структуре молекул являются единственным надежным критерием их идентификации.

Молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) к настоящему времени проведены для адсорбентов разного типа и широкого круга адсорбатов. Известны расчеты ТХА инертных газов, простейших полярных молекул и углеводов на пористом кристаллическом кремнеземе – силикалите<sup>6,7,8,9</sup> и на цеолитах разного типа. Наибольшее развитие молекулярно-статистические расчеты получили для системы графитированная термическая сажа (ГТС) - углеводороды и их производные<sup>10</sup>. Интерес к этому адсорбенту объясняется тем, что ГТС имеет однородную, плоскую поверхность, геометрия и химия которой достаточно подробно изучены. На ГТС, являющейся хорошим модельным сорбентом, накоплен обширный экспериментальный материал по адсорбции органических соединений разных классов<sup>10,11</sup>. Главной причиной развития и совершенствования молекулярно-статистических расчетов на ГТС является то, что адсорбция на ее поверхности чрезвычайно чувствительна к структуре молекул и позволяет разделять геометрические изомеры<sup>10,11,12</sup>. Сочетание молекулярно-статистических расчетов и данных хромато-масс-

спектрометрических исследований в большинстве случаев позволяет однозначно идентифицировать отдельные изомеры в их сложных смесях<sup>4,13</sup>.

В работах А.В.Киселева и Д.П.Пошкус<sup>10,11</sup> разработан полуэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик физической адсорбции газов на ГТС при предельно низких заполнениях поверхности. Согласно этому методу расчет константы Генри  $K$  для адсорбции квазижестких молекул проводится по формуле:

$$K = \frac{1}{4\pi} \iint \left( \frac{2\pi kT}{\Phi''_z} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left( -\frac{\Phi_0}{kT} \right) \sin \theta d\theta d\psi \quad (I.1)$$

где  $\Phi_0$  и  $\Phi''_z$  - значения потенциальной функции  $\Phi$  межмолекулярного взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом и второй ее производной по расстоянию  $z$  центра масс молекулы от поверхности адсорбента при равновесном расстоянии  $z_0$ . Значения  $\Phi''_z$ ,  $\Phi_0$  и  $z_0$  зависят от углов Эйлера  $\Theta$  и  $\psi$ , определяющих ориентацию молекулы относительно поверхности адсорбента. Потенциальная функция  $\Phi$  представляется в виде суммы ААП межмолекулярного взаимодействия каждого атома (а) молекулы с каждым атомом углерода (с) ГТС.

$$\Phi = \sum_a \sum_{c(\text{ГТС})} \Phi_{a...c(\text{ГТС})} \quad (I.2)$$

(Следует заметить, что авторы, увлекшись представлением о «квазижесткой молекуле», ошибочно исключили из рассмотрения *всю* энергию движения молекулы в адсорбированном состоянии. Между тем, в формуле (I.1) должна фигурировать не потенциальная энергия в точке минимума, а внутренняя энергия, равная сумме потенциальной энергии и колебательно-вращательной энергии молекулы в этой точке. Этот факт учтен в излагаемой ниже теории.)

Возможности обсуждаемого подхода очень ограничены. Особенно это проявляется в случае идентификации изомеров в их смесях: иногда расчет предсказывает порядок выхода изомеров из колонны с ГТС, не совпадающий с экспериментально наблюдаемым. Причиной этого является различие параметров ААП для атомов, входящих в исследуемую молекулу и параметров, найденных с помощью опорных молекул. Непостоянство параметров ААП объясняется изменением ближайшего окружения атома или его валентного состояния, что проявляется в изменении его поляризуемости.

Принцип аддитивности ААП в форме (I.2) подразумевает пренебрежение величиной энергии, обеспечивающей жесткость связи между атомами молекулы: ведь

энергия системы равна сумме энергий частиц только для независимых (невзаимодействующих) частиц. Отбрасываемые энергии межатомных корреляций имеют тот же порядок, что и определяемые в результате расчета энергии адсорбции, поэтому расчет, основанный на предположении об аддитивности ААП при описании физической адсорбции, приводит к существенной ошибке. Многочисленные параметры, закладываемые в расчеты традиционной ПМС теории, имеют характер подгоночных коэффициентов, не имеющих строгого физического смысла. По этой причине такие методы не позволяют проводить априорные расчеты, основанные только на данных о свойствах молекул, полученных независимыми методами.

Альтернативой молекулярно-статистическим расчетам часто рассматривают корреляционные (эмпирические) уравнения, связывающие либо константу Генри<sup>14</sup>, либо второй вириальный коэффициент<sup>15</sup>, либо теплоту адсорбции<sup>16</sup> с характеристиками молекулы. В этом качестве используют критическую температуру и давление либо их комбинацию, молярную рефракцию<sup>17</sup>, дипольные моменты и температуры кипения<sup>18</sup>. Преимуществом таких расчетов является возможность легко варьировать сорбент<sup>16,18</sup>, уточнять степень его неоднородности<sup>19</sup>, определяя тем самым пригодность для анализа конкретной группы веществ. В рядах родственных молекул обычно получаются хорошие коэффициенты корреляции, однако связь между структурой молекулы и физико-химическими характеристиками адсорбции остается неясной. Индекс удерживания, функция константы Генри или какого-либо другого параметра хроматографического удерживания - качественная характеристика молекулы, широко используемая в корреляционных связях. К настоящему времени создано множество уравнений и зависимостей, связывающих величины удерживания, пересчитанные в индексы с различными физико-химическими характеристиками молекул, в том числе и изомерных<sup>20</sup>. Обычно в таких уравнениях используются так называемые инкременты, получаемые разбиением молекулы на отдельные фрагменты, из которых можно построить новую молекулу. Их определение производится экспериментально на основе большого набора реперных молекул<sup>21</sup>. Основным недостатком такого подхода является то, что из инкрементов складывают не реальную геометрическую структуру, а приближенную графическую формулу. В этом случае учет тонких внутримолекулярных влияний, особенно характерных для изомеров, невозможен без специальных поправок на разного рода эффекты<sup>22</sup>. К настоящему времени накоплены большие базы данных по экспериментальным индексам удерживания, которые используются при идентификации отдельных классов органических молекул<sup>23,24</sup>.

Итак, методы расчета индексов удерживания по корреляционным связям для идентификации сложных смесей органических соединений не имеют достаточного

теоретического обоснования, хотя и наиболее мобильны в плане применения к различным системам. Поэтому некритичный подход к таким расчетам может приводить к серьезным ошибкам при идентификации.

Ввиду большой потребности, существующей в хроматографии и в химии в целом, в применении теоретических знаний по адсорбции для исследования и идентификации сложных или похожих друг на друга веществ на первый план выходят более строгие подходы, позволяющие проводить расчеты ван-дер-ваальсовых характеристик *ab initio*<sup>25</sup>. Однако, существующие неэмпирические квантовомеханические теории либо не описывают реальных непреодолимо сложных для них систем, либо используют допущения (приближения), дающие сильную погрешность при расчете межмолекулярных взаимодействий.

Итак, современные методы моделирования адсорбции и основанной на ней хроматографии представляют собой либо более или менее обоснованные приемы интерполяции экспериментальных данных, либо очень грубые приближения, не способные к предсказанию адсорбционного поведения молекул.

## **II. Неэмпирическая молекулярно-статистическая теория**

Термины «полуэмпирический» или «неэмпирический» традиционно применяются для квантовомеханических расчетов, причем последний как синоним расчета из первых принципов – *ab initio*. Это слишком узкое, идеалистическое понимание неэмпиричности. Совершенно очевидно, что строгое описание реальных молекул с помощью уравнения Шредингера невозможно. Применяемые приближения, наиболее известные из которых: метод самосогласованного поля Хартри-Фока, адиабатическое приближение Борна, квазиклассическое приближение (метод Томаса-Ферми) и т.п., - не дают требуемой точности при описании адсорбции. Теория возмущений, примененная Лондоном для вывода дисперсионных сил, требует применения эмпирики для нахождения параметров взаимодействия. Не вызывает сомнения, что расчет механического движения тела заданной конфигурации в заданном поле является неэмпирическим. В этом же смысле неэмпирическим может быть расчет поведения заданной молекулы вблизи других молекул или тел. Конечно, описать молекулу гораздо сложнее, чем тело в механике, и для этого обычно привлекаются полуэмпирические методы квантовой химии. Но из того, что метод расчета поведения молекулы использует в качестве исходных данных полуэмпирическую модель молекулы, совсем не следует, что он также является полуэмпирическим. В нашем понимании неэмпиричность - это отсутствие эмпирических

параметров, используемых при расчете выбранной группы явлений. Так, здесь в качестве параметров при вычислении ван-дер-ваальсовской энергии, частным случаем которой является энергия адсорбции, используются только мировые константы, а в качестве объектов — общепризнанные структурные модели молекул, основанные на известных подходах (например, теории химических связей), и некоторых фундаментальных данных (таких, как энергии и длины ковалентных связей, валентные углы и барьеры вращения). Кратко говоря, в качестве данных для предлагаемого подхода используются только результаты молекулярного (полуэмпирического) моделирования и фундаментальные физические константы (рис.1). Такое понимание неэмпирического метода несколько шире, чем традиционное, однако, обе точки зрения сближает надежная физическая база и отсутствие подгоночных параметров.

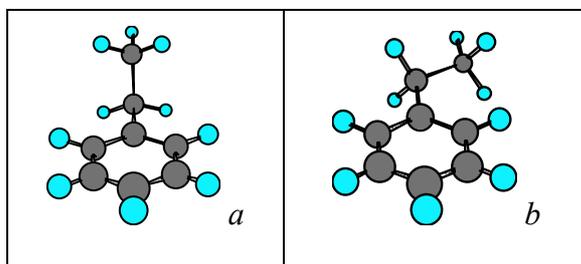


Рис.1. Молекула этилбензола, смоделированная и оптимизированная с помощью полуэмпирических моделей МОРАС-7 и MM2 программой Chem3D-5Pro - популярного продукта корпорации CambridgeSoft. Показаны две конформации молекулы, одна из которых симметричная (*a*) с внутренней энергией  $-7.82$  кДж/моль (абсолютный минимум), а другая плоская (*b*) с внутренней энергией  $-3.75$  кДж/моль (максимум для рассматриваемого вращения). В конце статьи будет показано, что представленной информации достаточно для расчета адсорбции молекулы на графите с помощью неэмпирической теории.

## II.1. Общая характеристика теории

В работах<sup>26,27,28,29,30,31</sup> развит неэмпирический молекулярно-статистический метод расчета константы Генри, использующий связи между структурными характеристиками молекул и их энергетическими, геометрическими и топологическими<sup>32,33,34,35</sup> свойствами, проявляющимися в адсорбции. В отличие от традиционной ПМС теории, в предложенном подходе принцип аддитивности ААП является избыточным и в общем случае неверным.

На базе теории неоднородного электронного газа, метода Томаса-Ферми<sup>36,37</sup>, предложенной на его основе модели многокомпонентного электронного газа<sup>38,39</sup>, обосновано применение понятия обобщенного заряда и метода расчета ван-дер-ваальсовской энергии в целом<sup>40</sup>.

Модель многокомпонентного неоднородного электронного газа<sup>38,39</sup> базируется на классификации состояний электронов в квазиклассическом случае квантовой механики и на очевидных предположениях о переходе электронов из одного состояния в другое.

Рассматривается самосогласованное поле, потенциал которого имеет простую форму и с удовлетворительной точностью описывает ряд атомных характеристик большой группы элементов периодической таблицы. Потенциал поля многокомпонентного электронного газа имеет гиперболическую асимптотику на больших расстояниях от атома. Из-за разреженности газа в этой области происходит расслоение его поля на поля двух пар компонент. Для описания этого случая вместо электрического заряда вводится заряд межатомного поля, названный обобщенным зарядом, выводится его связь с числом электронов, создающих рассматриваемое поле. Две пары компонент создают два типа взаимодействий, обуславливающих ковалентную и ван-дер-ваальсовую связи. Описание межатомной связи не требует эмпирических параметров, единственная трудность состоит в правильной оценке числа электронов, участвующих в связи. Для этого вводится понятие жесткого фрагмента — участка молекулы, в пределах которого обобществляются электроны связей. Две причины ограничивают размеры жесткого фрагмента: а) экранирование электронов, зависящее от расстояния до связи, в которой они участвуют, и ее энергии; б) внутримолекулярное вращение. Частным случаем ван-дер-ваальсового взаимодействия является физическая адсорбция, для описания которой помимо теории обобщенных зарядов используются: выражение молекулярной статистики для константы Генри, свойства симметрии для учета влияния  $\pi$ -электронов, концепция экранирования связей, статистическая теория макромолекул и т.п. Теоретически вычислены основные константы модели.

Описанный аппарат составляет новую неэмпирическую молекулярно-статистическую (НМС) теорию адсорбции в области Генри. Ее применение для расчета адсорбции нескольких сотен органических молекул на графите дает хорошее согласие с экспериментальными данными по температурной зависимости константы Генри<sup>41,42,43</sup>. Применение НМС теории возможно для широкого круга адсорбентов, в частности, для шероховатых адсорбентов, использующихся в капиллярной газовой хроматографии. Априорные расчеты индексов удерживания молекул углеводородов по их структуре с учетом топологии практически не расходятся с экспериментальными данными. Анализ с помощью НМС теории данных по адсорбции кольцевых молекул на шероховатых адсорбентах привел к обнаружению эффекта нанизывания циклов на выступы адсорбента, усиливающего адсорбцию.

Перечисленные взаимосвязи в НМС теории адсорбции раскрываются и кратко объясняются ниже.

## II.2. Описание метода

### Свойства газа атомных электронов вдали от ядра

Согласно модели<sup>38,39</sup>, развивающей подход Томаса-Ферми, электронный газ состоит из четырех компонент: конденсата-желе, флюида-желе, свободного конденсата и свободного флюида, - каждой из которых в порядке перечисления соответствует индекс  $i=0,1,2,3$ . Эти компоненты участвуют в реакциях взаимного обмена электронами, и их плотности связаны между собой мультипликативными соотношениями типа закона действующих масс. Принимая во внимание вытекающие из теории Томаса-Ферми и из описания классической плазмы низкой плотности связи электрического потенциала ( $u$ ) и электронной плотности ( $n$ ), получаем общее выражение для произвольной компоненты нейтральной системы:

$$n_q = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2 R_B^{3-b}} \left( \frac{u}{q} \right)^b, \quad (\text{II.1})$$

где  $b_{(i)} = \frac{9-i}{6}$ ,  $R_B$  — радиус Бора, здесь  $q = e$  — элементарный заряд. Подставив выражение (II.1) в уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 u = 4\pi\alpha_0 q n_q(u), \quad \alpha_0 = \text{const}, \quad (\text{II.2})$$

получим уравнение самосогласованного поля компоненты электронного газа.

Поле электронного газа в атоме, вблизи ядра, имеет кулоновскую асимптотику. Однако оно эффективно экранируется электронами нейтрального атома, и поэтому вдали от ядра это граничное условие не чувствуется. В отсутствие граничного условия в начале координат точное решение уравнения Пуассона, записанного для самосогласованного поля нейтрального атома, для  $i \neq 3$  имеет вид<sup>36,37,40</sup>:

$$u(r) = \frac{q \cdot \zeta(B_q r)}{r} = \frac{A_q q}{r^{2c}} \quad (\text{II.3})$$

где  $q$  — обобщенный заряд — заряд межатомного поля (который в частном случае может совпадать с зарядом электрона),  $c_{(i)} = 6/(3-i)$ , В работе для поля обобщенных зарядов определены величины

$$\alpha_0 = \frac{15\pi\sqrt{2}}{4} = 16.661; \quad A_q = R_B^{2c-1} [c(2c+1)/10]^c \quad (\text{II.4})$$

Потенциал межатомного поля, создаваемого свободным флюидом имеет вид:

$$u_3(r) = \frac{q \cdot \exp(-2\sqrt{5}r/R_B)}{r} \quad (\text{II.5})$$

Отметим, что вид (II.3) потенциала для частного случая  $i = 0$ ;  $c = 2$  приведен в книге, однако там же справедливо отмечается, что рассмотрение дальней асимптотики не имеет смысла в рамках модели вырожденного электронного газа, у которого предполагается достаточно высокая плотность. Поэтому в квазиклассических подходах, посвященных описанию поля на большом расстоянии от атомов, иногда ограничиваются потенциалом экранированного ядра типа (II.5) (см. статью Н.Марча в сборнике, с.45-46), что не отражает очень важного гиперболического характера межатомных полей. В общем случае приходится решать обобщающее волновое уравнение, приводящее к дальнедействующему осциллирующему в пространстве потенциалу, вид которого далек от требуемого.

*Граничное условие* уравнивает воздействие атомных электронов и межатомного поля на отдаленный объект: поле электронного газа  $u_e$  с плотностью  $n_e$  совпадает вдали от ядра атома с полем обобщенных зарядов  $u_q$ , концентрация которых  $n_q$ . В сочетании с (II.1) это условие приводит к связи между зарядами:

$$q = e \left( \frac{n_e}{n_q} \right)^{1/b} \quad (\text{II.6})$$

С учетом граничного условия найдем интеграл уравнения (II.2) по пространству:

$$4\pi\alpha_0 \sum q = \int \nabla^2 u_q d\Omega = \oint (\nabla u_q \cdot \mathbf{n}) dS \xrightarrow{r \gg 1/B_q} \oint (\nabla u_e \cdot \mathbf{n}) dS = 0 \quad (\text{II.7})$$

(справа стоит интеграл электрического поля по замкнутой поверхности, ограничивающей нейтральную систему), т.е. *алгебраическая сумма обобщенных зарядов нейтральной изолированной системы равна нулю*. В частности, обобщенный заряд изолированного атома равен нулю. Для удобства символами зарядов будем обозначать их абсолютные величины:  $q \equiv |q|$ , а явно знак проявится в выражениях для энергии взаимодействия.

В общем случае, в элементарном объеме некоторой области межатомного поля, равном  $n_q^{-1}$ , имеется  $V_j$  электронов  $j$ -го атома, достигающих этой области. Из аддитивности электронной плотности:  $n_e = n_q \sum_j V_j = \sum_j n_{e_j}$ , и из выражения (II.6) следует **закон сложения обобщенных зарядов**:

$$q \equiv e \left( \sum_{j=1}^N V_j \right)^{1/b} = \left( \sum_{j=1}^N q_j^b \right)^{1/b} \quad (\text{II.8})$$

где  $q$  — обобщенный заряд группы из  $N$  объектов межатомного поля с обобщенными зарядами  $q_j$ .

Вывод закона (II.8) осуществлен при условии, что рассматриваемая область межатомного поля доступна каждому из  $\sum V_j$  электронов. Структуру, объединяющую объекты межатомного поля по принципу обобществления электронов, назовем *жесткой*, а объекты с жесткой структурой — *жесткими фрагментами* молекул. Формула (II.8) выражает обобщенный заряд жесткого фрагмента через обобщенные заряды составляющих его жестких фрагментов. Существуют две причины, по которым электрон не попадает в область взаимодействия фрагментов. Во-первых, на пути электрона к этой области может быть расположен экран — потенциальный барьер, вероятность прохождения через который низка. В этом случае атом — источник электрона — не включается в состав жесткого фрагмента (эффекты экранирования см. ниже). Во-вторых, участие во взаимодействии фрагментов части электронов может быть запрещено по соображениям симметрии. Например, в случае сферически-симметричных фрагментов на каждый связывающий электрон приходится симметричный ему удаленный от области взаимодействия электрон, т.е. в связях таких фрагментов, участвует не более половины электронов каждого из них.

Итак, с учетом значения константы ( $\alpha_0$ ) и долей компонент, определяемых как

$$\gamma_i = \frac{\sqrt{2}-1}{3} \cdot 2^{(5-i)/2} - \delta_{i2}; \quad \delta_{i2} = \begin{cases} 1, & i = 2 \\ 0, & i \neq 2 \end{cases}, \quad (\text{II.9})$$

выражение для энергии взаимодействия двух обобщенных зарядов, составляющих нейтральную систему, может быть найдено, согласно (II.3) и (II.8):

$$U_i(r_{jj'}) = -\gamma_i e^2 R_B^{2c_i-1} \left[ \frac{c_i(2c_i+1)}{10r_{jj'}^2} \right]^{c_i} (V_j V_{j'})^{1/b_i}, \quad (\text{II.10})$$

где  $i = 0, 1, 2$ ; для  $i = 3$  имеем:

$$U_3(r_{jj'}) = (1 - \gamma_3) e^2 \frac{V_j V_{j'}}{r_{jj'}} \exp(-2\sqrt{5} r_{jj'} / R_B) \quad (\text{II.11})$$

(единица введена в коэффициент для учета отталкивания экранированных ядер).

Ввиду крайне низкой плотности межатомного электронного газа маловероятно сосуществование сразу всех его компонент. Рассмотрение попарного равновесия:



привело к интересному результату: в отличие от внутриатомного поля с не зависящей от координат константой равновесия реакции (\*), вне атома ее зависимость от расстояния проходит через максимум в области ковалентных размеров, а затем быстро убывает до нуля. Из такого поведения константы равновесия следует, что электронный газ *расслаивается* на пары компонент: ближе к атому доминирует пара «конденсат-желе и свободный флюид», дальше — «флюид-желе и свободный конденсат». *Ковалентная* связь относится к случаю смещения равновесия вправо. При увеличении расстояния между атомами равновесие смещается влево. Этому случаю соответствует *ван-дер-ваальсовое* поле, которое, следовательно, создают флюид-желе и свободный конденсат.

### Описание ван-дер-ваальсовых взаимодействий

Согласно (II.10), для энергии ван-дер-ваальсового поля имеем:

$$U_{VdW} = U_1 + U_2 = -5.115 (V_j V_{j'})^{3/4} \frac{e^2 R_B^5}{r_{jj'}^6} + 1.373 \cdot 10^5 (V_j V_{j'})^{6/7} \frac{e^2 R_B^{11}}{r_{jj'}^{12}} \quad (II.12)$$

где индексы  $j$  и  $j'$  относятся к паре взаимодействующих жестких фрагментов. Полученное выражение - потенциал типа Леннард-Джонса (6,12). Приравняв к нулю производную энергии по длине связи, для координаты и энергии потенциальной ямы найдем:

$$r_{\min} = R_S (V_j V_{j'})^{1/56}; \quad R_S = 6.142 R_B$$

$$U_{\min} = -4.765 \cdot 10^{-5} \frac{e^2}{R_B} \left( \frac{r_{\min}}{R_S} \right)^{36} = -4.765 \cdot 10^{-5} \frac{e^2}{R_B} (V_j V_{j'})^{9/14} \quad (II.13)$$

Так, для молекул водорода, подставив  $V_j = V_{j'} = 2$ , найдем -0.305 кДж/моль (совпадает с экспериментальным значением<sup>44</sup>). Атом гелия – пример сферически-симметричного фрагмента с двумя электронами. Связь двух таких атомов, как указывалось выше, осуществляют не более половины всех электронов — не более двух, т.е. 1 или 2. Для первого варианта:  $V_j = V_{j'} = 1/2$ ; а для второго:  $V_j = V_{j'} = 1$ . Среднее значений, найденных по (II.13):  $U(He_2) = -\frac{0.0513 + 0.1251}{2} = -0.0882$  (кДж/моль), соответствует эксперименту.

В более сложном случае взаимодействия молекул метана подставим  $V_j = V_{j'} = 8$  и найдем - 1.813 кДж/моль, что с точностью 9% согласуется с экспериментом.

Подчеркнем, что расчет энергий взаимодействия для молекул водорода, метана и атомов гелия не потребовал ни одного эмпирического параметра. Адсорбция, к описанию которой мы переходим, является частным случаем межмолекулярного взаимодействия, а представленные ниже выводы НМС теории также характеризуются отсутствием подгоночных параметров.

Рассмотрим взаимодействие жесткого фрагмента (молекулы) с макроскопическим телом, атомы которого, образующие *однородную плоскую поверхность*, связаны между собой жесткими связями. Имеем двумерную центрально-симметричную задачу, описываемую координатой  $r_t$  — расстоянием от проекции центра жесткого фрагмента до произвольной точки на плоскости. Атомы тонкого кольца на плоскости объединены в жесткий фрагмент с обобщенным зарядом

$$dQ = \frac{d(V^{1/b})}{dr_t} dr_t \quad (\text{II.14})$$

Для числа участвующих в связях электронов ( $V$ ) найдем:

$$V = \pi r_t^2 2r_a n_e; \quad n_e = \frac{3kV_a}{4\pi r_a^3}; \quad \rightarrow V = kV_a \frac{3r_t^2}{2r_a^2}; \quad \frac{d(V^{1/b})}{dr_t} = \frac{2}{b} \left( \frac{3kV_a}{2r_a^2} \right)^{1/b} r_t^{2/b-1} \quad (\text{II.15})$$

где  $V_a$ ,  $r_a$  — «валентность» (число электронов атома, участвующих в рассматриваемом взаимодействии) и ковалентный радиус атома плоскости,  $k$  — доля поверхности, заполненной образующими ее атомами.

Для  $i$ -й компоненты энергии взаимодействия фрагмента с плоскостью получим:

$$U_{pi} = -A_{qi} \int Q_x r^{-2c_i} dQ(r) = -A_{qi} \left( \frac{3kV_x V_a}{2r_a^2} \right)^{1/b_i} r_0^{-2c_i+2/b_i} \int_0^\infty (1+x)^{-c_i} dx^{1/b_i} \quad (\text{II.16})$$

где  $r_0$  — расстояние от фрагмента (с индексом “ $x$ ”) до плоскости (не меняется при интегрировании). Полученный интеграл выражается через функции Эйлера:

$$U_{pi} = -\frac{A_{qi} \Gamma(1/b_i) \Gamma(c_i/b_i)}{b_i \Gamma(c_i)} \left( \frac{3kV_x V_a}{2r_a^2} \right)^{1/b_i} r_0^{-2c_i+2/b_i} \quad (\text{II.17})$$

Сложим выражения (II.17) для флюида-желе и свободного конденсата со своими весами:

$$\begin{aligned} U_{VDW,p} &= \gamma_1 U_{p1} + \gamma_2 U_{p2} = \\ &= -3.609 \left( \frac{kV_x V_a r_0^2}{r_a^2} \right)^{3/4} \frac{e^2 R_B^5}{r_0^6} + 4.577 \cdot 10^4 \left( \frac{kV_x V_a r_0^2}{r_a^2} \right)^{6/7} \frac{e^2 R_B^{11}}{r_0^{12}} \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

Для координаты и энергии потенциальной ямы найдем\* :

$$r_{\min,p} = R_P \left( kV_x V_a R_B^2 / r_a^2 \right)^{1/54}; \quad R_P = 5.905 R_B$$

$$U_{\min,p} = -6.870 \cdot 10^{-4} \frac{e^2}{R_B} \left( \frac{r_{\min,p}}{R_P} \right)^{36} = -6.870 \cdot 10^{-4} \frac{e^2}{R_B} \left( \frac{kV_x V_a R_B^2}{r_a^2} \right)^{2/3} \quad (\text{II.19})$$

Согласно формуле (II.19) равновесное расстояние  $r_{\min,p}$  точечного обобщенного заряда  $q_x \equiv (V_x)^{2/3}$  от центров атомов поверхности адсорбента изменяется всего лишь на 13% при изменении  $V_x$  от 1 до 1000.

### Расчет энергетической константы адсорбции на графите

Применим полученные соотношения для описания адсорбции молекул однородными адсорбентами с плоской поверхностью, типичным представителем которых является *графит*. Его атомы имеют по 6 электронов ( $V_a \leq 6$ ). Ковалентный радиус определяется из постоянной решетки:  $2r_a = l_{CC} = 2.69 R_B$ . Гексагональная укладка атомов на плоскости базисной грани графита соответствует величине  $k = \pi\sqrt{3}/9 \approx 0.605$ .

По формуле (II.19) найдем энергию взаимодействия с поверхностью графита атома алкильного углерода с валентностью 4:  $U_0 = -7.225$  кДж/моль. Эта величина менее, чем на 1%, отличается от эмпирического значения, приведенного в работах<sup>32,33,34,35</sup>.

### Связь ван-дер-ваальсовых размеров с обобщенным зарядом

Из принципа минимальности энергии системы свободных частиц в поле однородного адсорбента можно доказать независимость энергии адсорбированного монослоя от *сорты* взаимно изолированных атомов или молекул, его составляющих.

Выражение для энергии монослоя, составленного из частиц типа «А», занимающих долю поверхности  $x$ , и из частиц типа «В», представляет собой линейную комбинацию энергий гомогенных монослоев (А и В, соответственно):  $E = Ax + B(1 - x)$ . Минимальность энергии означает, что малая вариация соотношения компонентов не приводит к ее изменению, т.е.:  $\delta E \equiv A\delta x - B\delta x = 0$ , откуда получаем  $A = B$ , что и требовалось доказать.

Из выражения (II.19) следует, что значение потенциала поля адсорбента в минимуме

\* Несмотря на то, что в выражении для минимума потенциальной энергии число  $V_x$  участвует в степени 2/3, при обычно рассматриваемых в адсорбции температурах из-за сильной асимметрии потенциальной функции (II.18) для вычисления обобщенных зарядов следует использовать показатель 3/4.

$$u_s = \frac{U}{q} = -6.870 \cdot 10^{-4} \frac{e}{R_B} \left( \frac{kV_a R_B^2}{r_a^2} \right)^{2/3} \quad (\text{II.20})$$

не зависит от свойств адсорбата. Энергия адсорбции группы взаимно изолированных молекул пропорциональна (с коэффициентом  $u_s$ ) сумме их обобщенных зарядов:  $A = u_s q_A N_A$ ,  $B = u_s q_B N_B$  где  $N_A$ ,  $N_B$  - числа молекул в соответствующих гомогенных монослоях, а так как  $A = B$ , то  $q_A N_A = q_B N_B$ . С другой стороны,  $w_A N_A = w_B N_B = S$ , где  $w_A$ ,  $w_B$  - площадь, занимаемая одной молекулой типа «А» или «В», на поверхности адсорбента,  $S$  - площадь адсорбента. Отсюда следует:

$$\frac{q_A}{q_B} = \frac{w_A}{w_B} \quad (\text{II.21})$$

Итак, природа ван-дер-ваальсовых сил такова, что

- *площадь, занимаемая молекулой на однородном адсорбенте, пропорциональна ее обобщенному заряду*<sup>26,27</sup>.

### Принцип формы

Для распределения  $n(w)$  адсорбированных молекул по площади их проекции на адсорбент согласно (II.20) и (II.21) найдем:

$$\delta n(w) = \frac{dn}{dU} (U - \bar{U}) = const \cdot [w(\psi, \theta) - w(\bar{\psi}, \bar{\theta})] \Rightarrow \frac{dn}{dw} = const \quad (\text{II.22})$$

где  $\psi, \theta$  — эйлеровы углы, от которых зависит площадь проекции  $w$ ; черта сверху обозначает среднее.

Определим условие контакта молекулы и адсорбента как равновесие при заданных углах  $\psi, \theta$  (рис.2). Площадь контакта есть площадь сечения тела молекулы на уровне поверхности адсорбента. Малое смещение (на  $\Delta r$ ) молекулы от точки равновесия в сторону адсорбента сопровождается пропорциональным ростом площади контакта; так же, пропорционально  $\Delta r$ , растет сила, возвращающая в положение равновесия. Таким образом, сила отталкивания в первом приближении пропорциональна приросту площади контакта. Коэффициент пропорциональности представляет собой давление, которое в силу изотропии не зависит от геометрии погруженного участка молекулы, т.е. не зависит от эйлеровых углов  $\psi, \theta$ .

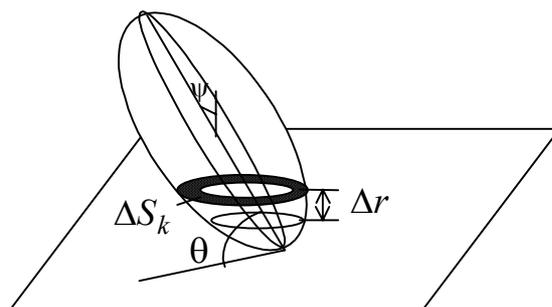


Рис.2. Геометрия контакта молекулы (эллипсоид) с плоскостью адсорбента. Горизонтальные сечения соответствуют разным площадям контакта, отличающимся разной глубиной погружения тела молекулы внутрь адсорбента. Заштриховано кольцо прирастающей площади при погружении на  $\Delta r$ . Показано также главное сечение молекулы – эллипс, построенный на двух наибольших осях эллипсоида. Поворот в его плоскости измеряется углом  $\Psi$ , а двугранный угол между главным сечением и плоскостью адсорбента -  $\theta$ .

С другой стороны, согласно (II.20) и (II.21), сила притяжения пропорциональна площади проекции молекулы, поэтому при равновесии площадь контакта молекулы линейно связана с площадью ее проекции:  $\delta S_k = a \delta w$ ;  $a = const$ . Эта связь в сочетании с характером распределения адсорбированных молекул по площади проекции (II.22) приводит к выводу, важному для учета влияния на адсорбцию формы молекулы<sup>28,30,31</sup>:

- *плотность вероятности контакта с плоским адсорбентом одинакова для любой точки выпуклой поверхности адсорбированной молекулы («принцип формы»):*

$$\frac{dn}{dS_k} = \frac{1}{a} \frac{dn}{dw} = const \quad (II.23)$$

### Связь теплоемкости адсорбированной молекулы с обобщенным зарядом

Закон равнораспределения формулируется следующим образом<sup>45</sup>: в классическом пределе каждому квадратичному члену в гамильтониане соответствует вклад в энергию, равный  $\frac{1}{2}RT$  ( $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура). При закреплении молекулы на поверхности адсорбента ее теплоемкость растет, так как поступательные степени свободы ее атомов, нормальные к поверхности, заменяются колебательными. Колебательная степень свободы дает вдвое больший вклад, чем поступательная или вращательная, так как к одинаковому для всех вкладу в энергию за счет квадратичного по *импульсу* члена в гамильтониане добавляется член квадратичный по *координате*. Последний является частью потенциальной энергии, и если отсутствует аддитивность энергии по атом-атомным потенциалам, то и число квадратичных по координате членов в гамильтониане также не аддитивно. Согласно (II.18)-(II.20), потенциальная энергия адсорбции

пропорциональна обобщенному заряду молекулы и зависит от характеристик молекулы (в том числе, и от числа степеней свободы ее атомов) только через ее обобщенный заряд. Следовательно, изменение теплоемкости молекулы при адсорбции, связанное с заменой части неколебательных степеней свободы на колебательные, «адсорбционные», степени свободы, пропорционально обобщенному заряду.

Для молекулы, состоящей из атомов разных типов, следует применить условие нормировки обобщенных зарядов. Аддитивными здесь являются две характеристики: число электронов и масса. Исходим из того, что эффективное число атомов ( $N^*$ ) в неоднородной молекуле есть масса молекулы, деленная на среднюю массу атома. В другом представлении – это число электронов, осуществляющих связи в молекуле, деленное на среднее число таких электронов, приходящихся на один атом. Если бы молекула являлась нежесткой по каждой связи, то обобщенный заряд, а с ним и число «адсорбционных» степеней свободы ( $\sigma$ ), были бы пропорциональны полученному эффективному числу атомов ( $N^*$ ). В случае жесткой молекулы обобщенный заряд и число степеней свободы пропорциональны эффективному числу атомов в степени  $3/4$ . Итак:

$$N^* = M / \bar{m}_i = V / \bar{V}_i = \sum m_i \sum V_i / \sum m_i V_i;$$

$$\sigma = N^{*3/4} = \left( \frac{MV}{\sum m_i V_i} \right)^{3/4} = \left( \frac{M}{\sum m_i V_i} \right)^{3/4} \cdot V^{3/4} = \frac{q}{e \bar{V}_i^{3/4}}, \quad (\text{II.23})$$

где  $q = eV^{3/4}$ ,  $M = \sum m_i$ ,  $V = \sum V_i$ , индекс  $i$  нумерует атомы молекулы. В углеводородах произведение  $m_i V_i$  для атома углерода примерно в 50 раз больше, чем для атома водорода, поэтому с достаточной точностью для них  $\bar{V}_i = 4^{26-31}$ . Для изменения теплоемкости жесткой молекулы (или жесткого фрагмента) при адсорбции, получим:

$$\Delta C_V = R/2 (\sigma - \vartheta) = R/2 \left[ \left( M / \sum m_i V_i \right)^{3/4} e^{-1} q - \vartheta \right] \quad (\text{II.24})$$

где  $\vartheta$  — показатель несвободы<sup>33,34</sup> - характеристика движения молекулы как целого.

### Показатель несвободы молекулы при адсорбции

При адсорбции на шероховатых поверхностях возникает ограничение свободы движения молекул выступами поверхности адсорбента. Такими выступами могут служить, например, атомы водорода, ван-дер-ваальсовы границы которых для связи СН выходят за контуры атомов углерода как сегмент шара радиусом 1.1-1.2 Å и высотой 0.5-0.6 Å. Для достаточно высоких температур перемещение ациклических молекул вдоль

поверхности свободно. Для них  $\vartheta=0$ . Ограничение движения возникает для циклической молекулы: *цикл не может пересечь поверхность выступа.*

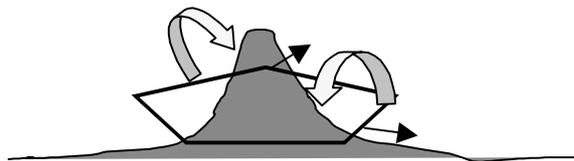


Рис.3. Ограничение свободы движения циклической молекулы при попадании на выступ шероховатого адсорбента. Показаны две поступательные и две вращательные степени свободы, которых молекула может лишиться.

Возможны два варианта ограничения приповерхностного движения циклической молекулы: когда ограничено движение вдоль «горизонтальных» осей и нет ограничений для вращательных степеней свободы — в этом случае величина  $\vartheta = 2$ ; когда ограничено и движение вдоль «горизонтальных» осей, и вращение вокруг них — в этом случае  $\vartheta = 4$ .

Рассматривая статистические аспекты поведения циклической молекулы вблизи поверхности с выступами, плотность которых  $\nu$ , заметим, что приращение вероятности надевания цикла на выступ ( $dW$ ) с ростом площади проекции цикла ( $d\sigma_c$ ) тем больше, чем больше незанятых выступов:

$$dW = (1 - W) \nu d\sigma_c, \quad \rightarrow \quad W = 1 - \exp(-\nu\sigma_c) \quad (\text{II.25})$$

Произведение в показателе экспоненты легко можно оценить. На длину СС связи ( $a$ ) в насыщенном углеводороде приходится два атома водорода, что в пересчете на площадь поверхности конденсированной углеводородной фазы означает  $\nu \approx 2/a^2$ . Величину  $\sigma_c$  в случае моноциклической молекулы оценим как площадь правильного  $n_c$ -угольника ( $n_c$  —

число атомов в цикле):  $\sigma_c \approx \frac{a^2 n_c}{4 \operatorname{tg} \pi / n_c} \approx \frac{a^2 n_c^2}{4\pi}$ . Тогда:

$$\nu\sigma_c \approx n_c^2 / 2\pi, \quad W \approx 1 - \exp(-n_c^2 / 2\pi) \quad (\text{II.26})$$

Если цикл надет на выступ, то вступает в действие фактор, связанный с ограничением числа степеней свободы движения циклической молекулы. Степень влияния выступа на движение адсорбированной циклической молекулы зависит от соотношения их размеров: чем больше размер цикла, тем сильнее он надевается на

выступ. С другой стороны, движение атомов *ациклической* части молекулы не испытывает ограничения со стороны выступов, и от таких атомов на атомы цикла передаются импульсы и моменты вращения, *снимающие* цикл с выступа. Часть молекул ( $x$ ) из попавших циклом на выступ имеет ограничение только по двум поступательным степеням свободы, а другая часть ( $1-x$ ) — еще и по двум вращательным степеням.

Равновесие между ними непротиворечиво описывается уравнением

$$\frac{dx}{dz_1} = -c_1 x(1-x), \quad (\text{II.27})$$

решение которого имеет вид:

$$\ln x - \ln(1-x) = -c_1 z_1 + c_2; \quad c_1, c_2 = \text{const} > 0, \quad (\text{II.28})$$

где  $z_1 \equiv n_c - n_R$ ,  $n_R$  — число атомов вне цикла. Теоретическая оценка констант уравнения (II.28) сделана в работах<sup>33,34</sup>:  $c_1=2/3$ ,  $c_2=4$  для циклоалканов и циклоолефинов и  $16/3$  для аренов. Перемножая вероятность надевания цикла на выступ и среднее число ограниченных вследствие этого свобод, равное  $2x + 4(1-x)$ , получим

$$\vartheta = 2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{n_c^2}{2\pi}\right) \right] \left[ 1 + \frac{1}{1 + \exp\left[c_2 - \frac{2}{3}(n_c - n_R)\right]} \right]; \quad c_2 = \begin{cases} 16/3 - \text{арены} \\ 4 - \text{другие} \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

### Весовые множители для $\pi$ -электронов

В полуэмпирических методах описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий, вклад в энергию взаимодействия для  $\pi$ -связи принимается большим, чем для  $\sigma$ -связи<sup>10,11</sup>. Выше, при описании межатомных взаимодействий (см. (II.8)) мы ввели величину  $V$ , имеющую смысл вероятности участия электронов атома в рассматриваемой связи. При ее вычислении к числу невырожденных электронов, достигающих области взаимодействия, прибавляются числа вырожденных электронов, умноженных на поправочный, «весовой», множитель. Поправка связана со степенью вырождения состояния электронов: весовой множитель для электрона в  $n$ -вырожденном состоянии равен  $\sqrt{n}$ . Состояния электронов, образующих  $\pi$ -связи, дважды вырождены, поэтому

- при вычислении  $V$  весовой множитель для  $\pi$ -электронов равен  $\sqrt{2}$ .

### Группа делокализованных $\pi$ -электронов

Делокализованное состояние  $\pi$ -электронов проявляется в равноправии молекулярных структур, различающихся расположением  $\pi$ -связей. Такое равноправие

связано с симметрией рассматриваемой молекулы. Поэтому, для того, чтобы  $\pi$ -электроны были делокализованы, ими должны обмениваться симметричные атомы.

Определим группу делокализованных  $\pi$ -электронов (ДПЭ) с жесткими связями, как удовлетворяющую условию: вероятность взаимного сближения электронов, входящих в эту группу, равна нулю. Это означает, что все электроны, входящие в группу ДПЭ с жесткими связями, имеют *одинаковые спины*. Следовательно, число электронов в группе ДПЭ с жесткими связями ровно вдвое меньше числа всех ДПЭ молекулы.

- Итак, число ДПЭ, образующих группу с жесткими связями, равно половине числа  $\pi$ -электронов всех атомов, путь от которых до оси симметрии, проложенный по связям, не равен нулю и содержит не более половины простой связи<sup>29,30,31</sup>.

Движение группы ДПЭ с жесткими связями (ниже, для краткости, используется название «группа ДПЭ») является достаточно коррелированным, чтобы включить их в единый жесткий фрагмент. В то же время, движение ДПЭ не зависимо от порождающих их атомов, и вклады этих двух групп в энергию молекулы аддитивны.

### **Эффект экранирования в межатомных взаимодействиях**

Описание межатомных взаимодействий опирается на информацию о количестве участвующих в них электронов. В традиционных подходах *ab initio*, базирующихся на приближениях самосогласованного поля (метод Хартри-Фока и метод функционала плотности), рассматриваются формы квантово-механического гамильтониана, включающие члены, описывающие межъядерные, электрон-ядерные и межэлектронные электростатические взаимодействия<sup>36,37,46</sup>. При любом описании нейтральной системы присутствие или отсутствие электрона в зоне взаимодействия приводит соответственно к усилению или ослаблению последнего.

Эффект экранирования в межатомном взаимодействии можно определить как *уменьшение числа участвующих в нем электронов за счет изменения положения атомов относительно области взаимодействия*. Поскольку число электронов целое, экранирование является дискретным эффектом с некоторой критической величиной.

Межатомные связи определяют квазистационарное состояние системы атомов. Представив энергию связи как ширину энергетического уровня молекулы, найдем:

$$\Delta E = \hbar\omega = 2\pi\hbar/\tau \Rightarrow \tau = 2\pi\hbar/\Delta E \quad (\text{II.31})$$

где  $\Delta E$  – величина энергии диссоциации связи. Интервал  $\tau$  является максимальным временем, в течение которого связь существует, при условии, что к системе связанных ею атомов добавлена энергия диссоциации связи. Если это условие выполняется в течение

очень короткого (по сравнению с периодом колебаний  $\theta_0$ ) времени  $\tau$ , то реализуется адиабатический режим. Вся энергия поглощается двумя взаимодействующими атомами, а ввиду сильного различия в массах ядер и электронов энергия затрачивается лишь на разгон электронов и их удаление (по крайней мере, одного) из зоны связи, после чего связь рвется. Обратное, можно утверждать, что если за период  $\tau \ll \theta_0$  все связывающие электроны успевают побывать в зоне связи, то связь не нарушается. Из сказанного также следует, что *электрон не принимает эффективного участия во взаимодействии, если за период  $\tau$  он не успевает попасть в зону этого взаимодействия.*

Пусть один и тот же электрон участвует в двух связях с энергиями

$$\Delta E_1 > \Delta E_2 \quad (\text{II.32})$$

(назовем эти связи соответственно «сильной» и «слабой»). Применив соотношение неопределенностей, для времени перехода электрона, принадлежащего одной из связей, в точку с координатой  $r$  получим:

$$\delta t = m \int \frac{dr}{p} = \frac{mr^2}{2\hbar} - \delta t_0, \quad (\text{II.33})$$

где  $m$ ,  $p$  – масса и компонента импульса электрона в направлении  $dr$ ,  $\delta t_0$  — константа интегрирования, связанная с неопределенностью в локализации электрона в начале пути, и представляет собой время перехода электрона из внутриатомного пространства в область межатомной связи. Из характера величины  $\delta t$  и из формулы (II.33) при  $\delta t = 0$  следует, что отсчет пути электрона ведется от одного из атомов, образующих выбранную связь. Период движения электрона, удаляющегося от указанного атома на расстояние  $r$ , равен  $2(\delta t_0 + \delta t)$ . Он должен быть не больше минимального периода взаимодействия для рассматриваемых связей. Так как  $\tau_1 < \tau_2$  (см.(II.31), (II.32)), то:

$$\tau_1 \geq 2(\delta t_0 + \delta t) \quad (\text{II.34})$$

Подстановка в неравенство (II.34) выражений (II.31) и (II.33) даст

$$\Delta E_1 r^2 \leq 2\pi\hbar^2/m \equiv 2\pi R_B e^2, \quad (\text{II.35})$$

откуда:

$$r \leq e\sqrt{2\pi R_B/\Delta E_1} \equiv r_s, \quad (\text{II.36})$$

где  $r_s$  – радиус экранирования электронов «сильной» связи, отсчитываемый от одного из ее атомов. *Радиус экранирования* является искомым критическим параметром эффекта.

Итак, если электрон участвует в образовании нескольких связей, то *область его эффективного влияния ограничивает сфера экранирования наиболее сильной связи.*

### Экранирование связей в адсорбции

По отношению к ван-дер-ваальсовской связи молекулы с адсорбентом любая ковалентная связь в молекуле является «сильной». В зависимости от грубости примененной аппроксимации приводимые разными источниками справочные данные по энергиям диссоциации простых ковалентных связей<sup>47,48,49</sup> могут различаться примерно на 10%. Отсюда, погрешность вычисления радиуса экранирования по (II.36) 5%.

Отметим, что значения  $r_s$  имеют порядок ван-дер-ваальсовских размеров атомов. Этот вывод объясняет, почему монослой молекул на поверхности адсорбента очень часто экранирует эту поверхность от молекул второго слоя, что постулируется в модели БЭТ<sup>50</sup>.

Найдем минимальное расстояние ( $h$ ) между ван-дер-ваальсовскими поверхностями молекулы и адсорбента при условии, что определенная связь молекулы является экранированной. В минимуме указанная связь должна быть перпендикулярна поверхности (рис.4):

$$h = r_s - H_{rb} - R_b, \quad (\text{II.37})$$

где  $H_{rb}$  - расстояние от заслоненного атома до плоскости ядер атомов, ван-дер-ваальсова поверхность которых образует нижнюю поверхность молекулы,  $R_b$  - ван-дер-ваальсов радиус нижнего атома. Экранирование соответствует отрицательным значениям  $h$ . В частном случае двухатомной молекулы найдем, что при ее перевороте единственно изменяющейся величиной в правой части (II.37) будет ван-дер-ваальсов радиус нижнего атома. Так как меньшее значение  $h$  соответствует большему  $R_b$ , получим, что *экранирование легко ошибочно интерпретировать как заслонение от адсорбента малого атома большим.*

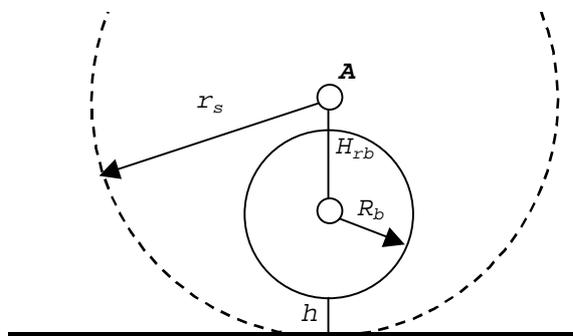


Рис.4. Взаимное расположение молекулы, ее удаленного атома  $A$  и адсорбента при условии, что сфера экранирования (штриховая линия) касается поверхности адсорбента (жирная линия). Обозначения:  $r_s$  – радиус экранирования,  $H_{rb}$  – высота, опущенная из точки  $A$  на плоскость ядер нижних атомов,  $R_b$  – ван-дер-

ваальсов радиус нижнего атома,  $h$  – расстояние между ван-дер-ваальсовыми поверхностями молекулы и адсорбента

Для линейных углеводородов в ситуации с удаленным атомом водорода, приняв значения  $H_{rb} = l_{\text{CH}} = 0.110$  нм, найдем  $r_s = 0.342$  нм (для СН связей у внутренних углеродов) и  $R_b = 0.176$  нм (ван-дер-ваальсов радиус метила, найденный из (II.13)), определим  $h = 0.342 - 0.110 - 0.176 = 0.056$  (нм). Таким образом, для того, чтобы в углеводороде атом водорода оказался экранированным, требуется, чтобы заслоняющий атом углерода был приподнят над адсорбентом не менее, чем на 0.056 нм. Приблизительно на такую высоту приподнят трехзамещенный углерод в молекуле изобутана (0.051 нм). В согласии с приведенными вычислениями исследования в адсорбции указывают на неучастие метинового атома водорода изобутана во взаимодействии с адсорбентом<sup>29,30</sup>. Еще больше оснований - утверждать об экранировании связей атомов водорода вертикального метила адсорбированной молекулы неопентана (что подтверждается экспериментальными данными). Углерод этой группы не будет экранирован при условии, что энергия СС связи неопентана не превышает 320 кДж/моль ( $r_s > 0.38$  нм). Современные данные не подтверждают выполнение такого условия.

С помощью концепции экранирования можно найти и объяснить наиболее выгодное *положение относительно адсорбента* заместителей в углеводородах — различных атомов и групп. Различным атомам часто соответствуют сильно различающиеся радиусы экранирования. Поворачивая молекулу относительно адсорбента, найдем, что энергия адсорбции (тем большая, чем больше электронов участвует в ван-дер-ваальсовском взаимодействии) возрастает для конфигураций, в которых наиболее удаленные атомы имеют наибольшие радиусы экранирования.

### **Оценка ван-дер-ваальсового взаимодействия атома углерода с жидким скваланом**

Согласно теореме Флори, полимерная молекула в среде таких же молекул представляет собой гауссов клубок с радиусом:  $R \sim a\sqrt{N}$ , где  $a$  – расстояние между свободными сочленениями,  $N$  - число сочленений. Приняв  $a = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $N = 24$ , для всевозможных конформаций молекулы сквалана (гексаметилтетракозан,  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ ) получим величину среднего расстояния между концами молекулы  $R \sim a\sqrt{N} = 1.54\sqrt{24} = 7.54 \text{ \AA}$ . Если исходить из плотности жидкого сквалана (порядка  $0.7\text{-}0.8 \text{ г/см}^3$ ), то найдем, что в объеме этой сферы должны помещаться две молекулы сквалана. Значит, с учетом отсутствия значительных пересечений объемов молекул, из всех конформаций

реализуются только те, которые занимают не более половины объема указанной сферы и имеют вдвое меньший эффективный радиус ( $3.77 \text{ \AA}$ ). Радиусы экранирования электронов СН и СС-связей лежат в интервале  $3.4\text{-}3.8 \text{ \AA}$ , поэтому из всех электронов молекулы сквалана в точечном взаимодействии на ее эффективной поверхности принимает участие приблизительно половина всех электронов молекулы  $V \approx 182/2 = 91$ . По формуле (II.13) найдем энергию взаимодействия алкильного углерода ( $V = 4$ ) с молекулой сквалана:  $U_0 \approx -5.54 \text{ кДж/моль}$ .

### Экранирование электронов внутри молекулы

Радиусы экранирования связей сравнимы с размерами небольших молекул, и по этой причине эффектов экранирования внутри них ожидать не приходится. Тем не менее, при нарушении барьеров вращения по связям происходит фрагментация молекулы<sup>30, 31</sup>, т.е. создается ситуация, когда электроны разных фрагментов молекулы участвуют в связях только внутри своего фрагмента.

Эффект фрагментации так же, как и исследованные выше эффекты, проявляется в адсорбции: например, независимое поведение фрагментов бифенила относительно плоскости адсорбента, связанное с нарушением барьера вращения по оси «мостика» между фенилами, приводит к усилению адсорбции. Было показано, что для вычисления этого эффекта достаточно рассматривать энергию адсорбции молекулы не как функцию от общего числа электронов, а как сумму таких функций от чисел электронов фрагментов-половинок молекулы.

Образующиеся жесткие фрагменты содержат по половине («нежесткой») связи, по которой происходит вращение, так, как будто через ее середину проходит перпендикулярная плоскость, экранирующая электроны. Очевидно, что этот эффект связан с взаимным вращением фрагментов (рис.5). Состояние молекулы после начала вращения по нежесткой связи меняет четность относительно операции инверсии координат (в верхней части рисунка вектор момента вращения при инверсии не изменяется и в отраженном варианте направлен внутрь молекулы, в отличие от исходного варианта, где он направлен наружу). При этом четность состояний жестких фрагментов ( $A$  и  $B$ ) не меняется, поэтому, в согласии с правилом суммирования четности, состояние хотя бы одного электрона при переходе по нежесткой связи в другой фрагмент должно быть нечетным.

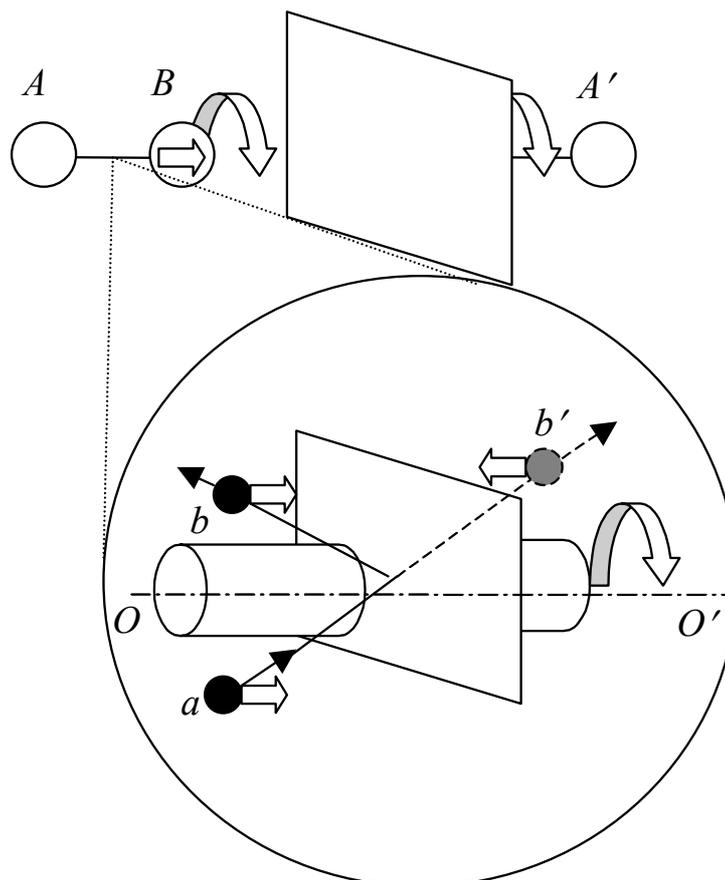


Рис.5. К описанию четности относительно инверсии координат молекулы с нарушенной жесткостью по связи  $AB$ .

$A$  и  $B$  - жесткие фрагменты молекулы; прямая фигурная стрелка обозначает момент импульса (вверху) и спин электрона (внизу);  $a, b, b'$  - индексы состояний электрона ковалентной связи вблизи плоскости симметрии; тонкие стрелки - импульсы электрона.

Для электронов, участвующих в одной и той же связи, отсутствует принадлежность к «правому» или «левому» атому, т.е. для них существует симметрия относительно плоскости, перпендикулярной связи и делящей ее пополам. Фаза волновой функции нечетного состояния при пересечении плоскости симметрии изменяется на  $\pi$ . В нижней части рис.5 этому соответствует изменение знака спина электрона (спин обозначен фигурной стрелкой) при пересечении плоскости симметрии (состояние  $a$  переходит в  $b'$ ). На такую же величину фаза волновой функции изменяется при отражении частицы от этой плоскости (состояние  $b$ ). С учетом неразличимости квантовых частиц приходим к выводу, что движение электрона с нечетным состоянием при пересечении плоскости симметрии эквивалентно зеркальному отражению от этой плоскости. Отсюда ясно, почему обобществление электронов с достаточно большим радиусом экранирования происходит, тем не менее, лишь в границах небольших жестких фрагментов.

### Метод расчета обобщенных зарядов молекул

В соответствии с описанным выше эффектом экранирования произвольная молекула может быть представлена набором жестких фрагментов<sup>†</sup>, связанных ковалентными связями, по которым происходит относительное вращение фрагментов.

Выражение (II.18) для потенциальной энергии адсорбции в своем основном члене, обеспечивающем притяжение, содержит обобщенный заряд адсорбата в виде:

$$q = eV^{3/4} \quad (\text{II.38})$$

Величина  $V$  есть сумма электронов жесткого фрагмента, взятых со своими весами: весовой множитель для  $\sigma$ -электронов равен 1, а для  $\pi$ -электронов -  $\sqrt{2}$ . Каждая ковалентная связь образована двумя валентными электронами. Если все валентные электроны атомов участвуют в связях жесткого фрагмента, то от подсчета атомов и их электронов можно перейти к более удобному подсчету связей:

$$V = 2(n_\sigma + n_\pi \sqrt{2}) = 2n_s + 2(1 + \sqrt{2})n_d + 2(1 + 2\sqrt{2})n_t, \quad (\text{II.39})$$

где  $n_\sigma$ ,  $n_\pi$ ,  $n_s$ ,  $n_d$ ,  $n_t$  - соответственно числа  $\sigma$ -,  $\pi$ -связей и составленных из них простых, двойных и тройных связей.

Из выражения (II.39) необходимо исключить экранированные связи и группу ДПЭ:

$$V = 2(n_s - n_{ls}) + 2(1 + \sqrt{2})(n_d - n_{ld}) + 2(1 + 2\sqrt{2})(n_t - n_{lt}) - \pi_d \sqrt{2} \quad (\text{II.40})$$

где  $\pi_d$  - число электронов данного фрагмента, относящихся к группе ДПЭ,  $n_{l...}$  - числа связей, исключенных согласно (II.36) и (II.37).

Нежесткие связи предоставляют жестким фрагментам свободу, необходимую для того, чтобы их взаимодействия с адсорбентом были взаимно независимыми, поэтому

- *потенциальная энергия молекулы равна сумме потенциальных энергий всех ее жестких фрагментов и группы ДПЭ.*

В соответствии с (II.18) аналогичный вывод следует и для обобщенных зарядов:

$$q/e = \sum_k V_k^{3/4} + \left( \sqrt{2} \cdot \sum_k \pi_{dk} \right)^{3/4} \quad (\text{II.41})$$

где  $k$  — индекс жесткого фрагмента, сумма во втором члене равна числу электронов в группе ДПЭ. Таким образом, расчет обобщенного заряда молекулы производится по формулам (II.40) и (II.41) в соответствии с ее фрагментным строением.

<sup>†</sup> Здесь и ниже под жестким фрагментом будем подразумевать *максимально возможный* жесткий фрагмент, не содержащий нежестких связей.

### Деление жесткого фрагмента

При росте температуры энергия жесткого фрагмента становится достаточной для того, чтобы началось вращение по какой-либо связи внутри фрагмента. Тогда исходный фрагмент разбивается на два жестких фрагмента, соединенных нежесткой связью.

- *Нарушение жесткости связи адсорбированной молекулы происходит при превышении барьера вращения по этой связи колебательно-вращательной энергией жесткого фрагмента, внутри которого рассматривается связь.*

Колебательно-вращательную энергию найдем с учетом (II.24):

$$T\Delta C_V = \frac{RT}{2}(\sigma - \vartheta) \quad (\text{II.42})$$

В работе предложен один из возможных алгоритмов расчета *фрагментного строения* нежесткой молекулы, согласно которому сначала рассматриваемая молекула предполагается жесткой; для заданной температуры и минимального барьера вращения  $W_0$  вокруг одной из ее связей по формулам (II.29), (II.40), (II.41) определяют показатель несвободы, обобщенный заряд  $q$ , а затем по формуле (II.24) - величину теплоемкости.

Если

$$\sigma - \vartheta > \frac{2}{RT}W_0, \quad (\text{II.43})$$

то молекула предполагается состоящей из двух фрагментов, связанных между собой связью, по которой рассматривали барьер вращения. Рассматривается неравенство (II.43) в каждом из фрагментов по отдельности. Повторяя процесс дробления молекулы на фрагменты до тех пор, пока неравенство (II.43) не нарушится, находят фрагментное строение молекулы при заданной температуре.

### II.3. Молекулярно-статистическое описание адсорбции в области Генри

Метод расчета константы Генри ( $K$ ) был развит для адсорбции широкого класса молекул на однородной плоской поверхности<sup>26-31</sup> и обобщен на шероховатые адсорбенты<sup>32-35</sup>. Выражение для константы Генри выводится из функции распределения адсорбированных молекул по углам и координатам<sup>6,10,11</sup> (I.1) путем интегрирования по пространству методом перевала и последующего интегрирования по углам<sup>26,27</sup>:

$$K = \rho \sqrt{2\pi/mnX} (e^X - 1) \approx \rho e^X \sqrt{2\pi/mnX} \quad (\text{II.44})$$

где

$$X = -\frac{U + T\Delta C}{RT} = -\frac{qu_s}{RT} - \frac{\sigma - \vartheta}{2}, \quad (\text{II.45})$$

$m$  и  $n$  — показатели степеней потенциала (II.18):  $m=9/2$ ,  $n=72/7$ ;  $U$  — потенциальная энергия адсорбата в точке равновесия (II.22);  $\Delta C$  — изменение молярной теплоемкости при постоянном объеме при адсорбции (II.24);  $u_s$  — потенциал поля адсорбента в минимуме (II.20);  $q$  — обобщенный заряд молекулы (II.41);  $\sigma$  — число «адсорбционных» степеней свободы молекулы (II.23),  $\vartheta$  — показатель несвободы (II.29).

Как отмечалось выше, функция (II.18) определяет очень узкий интервал значений равновесного расстояния *точечного* обобщенного заряда от адсорбента: отклонение от расстояния  $d$ , равного ван-дер-ваальсовому диаметру атома адсорбента, на несколько десятков процентов, снижает энергию взаимодействия в несколько раз. Подробно определенная в работах<sup>26,27</sup> величина  $\rho$  является усредненным по углам значением равновесного расстояния адсорбированной молекулы *пренебрежимо малых размеров* от атомов поверхности адсорбента. Однако противоречие заключается в том, что из-за протяженности молекул  $\rho$  обычно оказывается вне указанного выше интервала. Коэффициент распределения (в том числе, константа Генри) тем больше, чем больший объем приходится на адсорбированное состояние, поэтому более точным было бы утверждение, что пропорциональная константе Генри величина  $\rho$  представляет собой *высоту области, внутри которой данная молекула адсорбирована*. Такая интерпретация близка к известной точке зрения об области интегрирования функции распределения адсорбированных молекул (, с.200). Положив, что адсорбированная молекула занимает ячейку-параллелепипед с площадью основания  $w$  (II.22) и высотой  $\rho - d/2$ , равной диаметру молекулы (проекция которого  $\sqrt{w}$ ), получим:

$$\rho = d/2 + \sqrt{w}/F, \quad (\text{II.46})$$

где  $F$  — стерический фактор молекулы<sup>28,30,31</sup>. Стерический фактор определяется как:

$$F = \frac{\cos \bar{\theta}}{P}, \quad P = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} p(\psi) d\psi \quad (\text{II.47})$$

где  $\bar{\theta}$  — равновесный угол между главным сечением молекулы и поверхностью адсорбента; главное сечение — это определенное при  $T \rightarrow 0$  и проходящее через центр масс молекулы сечение молекулы плоскостью, параллельной плоскости адсорбента;  $\psi$  — угол поворота молекулы в ее главной плоскости (см. рис.2),  $p(\psi)$  — функция,

характеризующая полярность и асимметрию молекулы так, что для неполярной молекулы  $P = 1$ .

### Вывод выражения для стерического фактора жесткой неполярной молекулы

Подстановка значения  $P = 1$  в формулу (II.47) дает:

$$F = \cos \bar{\theta} \quad (\text{II.48})$$

Главное сечение молекулы-эллипсоида (с осями  $a \leq b \leq c$ ) ограничено эллипсом с осями  $b$  и  $c$ , и в произвольный момент времени наклонено к поверхности адсорбента под углом  $\theta$ .

Найдем  $\cos \bar{\theta}$ , интегрируя значение модуля косинуса угла  $\theta$  по поверхности эллипсоида ( $S_e$ ). Отсутствие весового множителя — следует из принципа формы (см.(II.23)). Так как проекция на главное сечение малой площадки эллипсоида, взятой в месте его касания с поверхностью адсорбента, осуществляется под углом  $\theta$ , то искомый интеграл равен удвоенному значению площади главного сечения ( $\Phi$ ) :

$$F = \cos \bar{\theta} \equiv \overline{\cos \theta} = \int \cos \theta d\eta = S_e^{-1} \int_{S_e} \cos \theta dS_k = 2\Phi / S_e \quad (\text{II.49})$$

Выражение (II.49) имеет отношение не только к эллипсоиду, но и к любому телу, выпуклая часть поверхности которого ( $S_e$ ) гладкая (при этом из площади главного сечения должна быть исключена площадь проекции на него участков вогнутой поверхности тела).

### Стерический фактор нежесткой молекулы

Для нежестких молекул, состоящих из нескольких жестких фрагментов, можно вывести выражение для связи стерического фактора молекулы со стерическими факторами ее фрагментов. Для этого подставим выражение (II.41) для молекулы в виде

$$q = \sum q_j$$

(здесь  $j$  - индекс жестких фрагментов) и выражение (II.46) в уравнение для координаты центра масс молекулы:

$$\rho = \sum \mu_j \rho_j, \quad (\text{II.50})$$

где  $\mu_j$  - отношение массы фрагмента к массе молекулы. В результате получим:

$$F = \sqrt{\sum q_j} / \sum (\mu_j \sqrt{q_j} / F_j) \quad (\text{II.51})$$

Стерический фактор нежестких молекул не может быть охарактеризован косинусом какого либо одного угла. Верхняя граница для этой величины уже равна не 1, а квадратному корню из числа фрагментов.

### Модель короткой молекулы

Короткой молекулой назовем молекулу, все атомы которой лежат на выпуклой поверхности, причем для произвольной пары ее атомов нет корреляции между столкновениями с адсорбентом. Применение принципа формы к коротким молекулам приводит к динамическому подобию адсорбции малых частиц:

- *среднее расстояние частицы от поверхности адсорбента зависит от характеристик только этой частицы.*

Иными словами, уравнение (II.46) справедливо не только для всей молекулы, но и для ее частей (атомов  $j$ ):

$$\rho_j = d/2 + \sqrt{w_j}/F_j \quad (\text{II.46}') \quad (1)$$

Подставим выражения (III.46'), (III.50) и (III.41) для жесткой молекулы в уравнение (III.46):

$$F = \left( \sum q_j^{4/3} \right)^{3/8} / \sum (\mu_j \sqrt{q_j} / F_j) \quad (\text{II.52}) \quad (2)$$

Простая и достаточно очевидная для алканов "шароигловая" модель, в которой молекула представляется набором шаров (согласно (II.49),  $F_j = 1/2$ ), по массе ( $m_j=12$ ) и электронному "объему" ( $V_j = 4$ ) соответствующих атомам  $C(sp^3)$ , и набором игл ( $F_j = 2/\pi$  — стерический фактор для узкого цилиндра), соответствующих атомам водорода ( $m_j = 1$ ,  $V_j = 1$ ), описывается согласно уравнению (II.52) удобной формулой:

$$F = 0.637(N_H + 12N_C)(N_H + 4N_C)^{3/8} / (N_H + 25.71N_C) \quad (\text{II.53}) \quad (3)$$

где  $N_H$  и  $N_C$  - соответственно числа атомов водорода и углерода.

На рис.6 приведено сравнение зависимости константы Генри от температуры, рассчитанной для циклопропана, с экспериментальными данными<sup>41-43</sup>. Трудная для полуэмпирического подхода (см., напр.), эта молекула описывается НМС теорией легко и достаточно точно, без каких-либо предположений.

Соотношение (II.52) дает функциональную связь стерического фактора с массами и стерическими факторами атомов. С помощью этой связи можно объяснить различие в сорбируемости изотопнозамещенных молекул. На рис.7 приведены температурные зависимости для констант Генри метана, тетрадейтероуглерода и метана с изотопом <sup>13</sup>C. Согласно (II.44) и (II.46), увеличение стерического фактора приводит к уменьшению константы Генри. Так как у водорода стерический фактор выше, чем у углерода, то увеличение массовой доли водорода ведет к увеличению стерического фактора молекулы, а значит к уменьшению константы Генри и наоборот, увеличение массовой доли углерода

приводит к увеличению константы Генри. Этот вывод соответствует экспериментальным результатам, приведенным у Киселева.

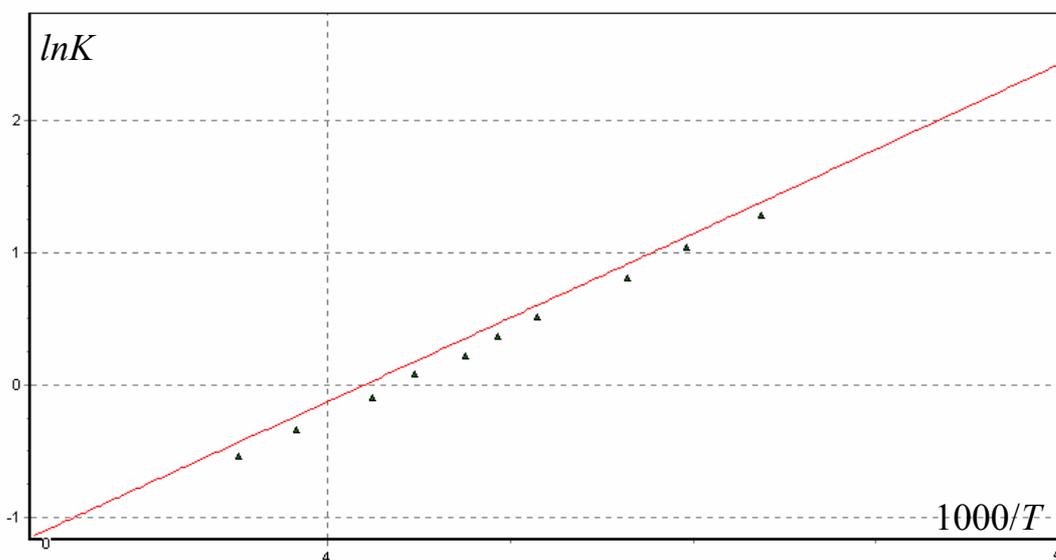


Рис.6. Зависимость константы Генри (мкМ) от температуры (К) для адсорбции циклопропана на графите. Линия – расчет по НМС теории, точки – эксперимент.

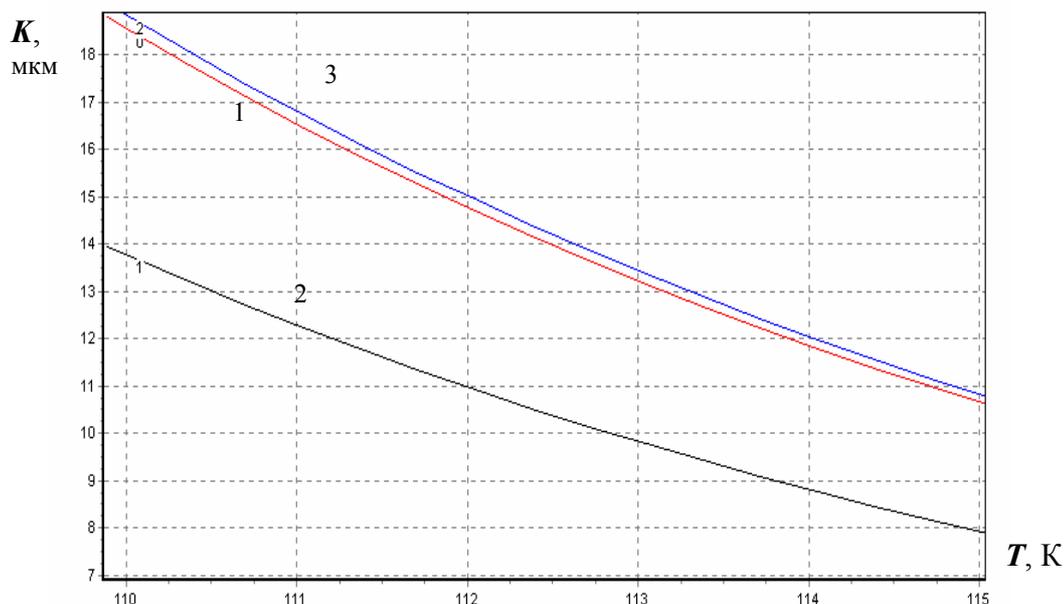


Рис.7. Зависимости константы Генри от температуры, рассчитанные для молекул метана (1), тетрадейтероуглерода (2) и метана с  $^{13}\text{C}$  (3).

Однако, встречаются хроматографические эксперименты<sup>51</sup>, где порядок выхода дейтерозамещенных молекул не соответствует приведенному объяснению. Вероятно, в их условиях заметным фактором становится конкурентная сорбция, напрямую связанная с массой вытесняющей молекулы: чем больше масса молекулы, тем легче выбивается с

сорбирующего центра частица газа-носителя, и тем дальше молекула находится в зоне ван-дер-ваальсового притяжения. К величине константы Генри, полученной для взаимодействия «молекула-адсорбент», добавляется член, пропорциональный доле поверхности, заполненной частицами носителя, и квадратному корню из отношения масс молекулы и частицы носителя. Более подробное обсуждение данного вопроса не входит в задачи настоящей работы.

У достаточно крупных молекул эквивалентность динамических условий для всех элементов молекулы нарушается: это видно из того, что функция (II.52) возрастает с ростом числа атомов, выходя за ограничение для жесткой молекулы  $F \leq 1$ . Причиной его нарушения является отставание роста числа неколебательных степеней свободы жесткой молекулы от роста числа ее атомов (соответственно: 3, 5, 6, 6,... для 1, 2, 3, 4,... атомов), приводящее к взаимозависимости соударений атомов с адсорбентом. Рассмотрение корреляций движения атомов жесткой молекулы приводит к модели жесткой ломаной.

### Модель жесткой ломаной

Большой вклад в выражение (II.52) массивных атомов оправдывает рассмотрение ниже только остова молекулы. Часто молекулу можно представить в виде линейной цепи из одинаковых звеньев с фиксированными углами: валентными и внутреннего вращения. Последние получаются при рассмотрении возможных конформаций молекулы для достаточно низких температур, при которых барьеры внутреннего вращения не преодолеваются. Все наиболее часто повторяющиеся (т.е. «разрешенные») конформации можно представить как элементы одной фигуры, получающейся из произвольной конформации путем «разрешенных» поворотов вокруг каждой из связей, при закреплении молекулы по одной из связей (например, первой). Тело, ограниченное поверхностью, на которой лежат концевые связи конформеров (назовем его телом молекулы), является тем объектом, который отражает распределение и стерический фактор конформаций молекулы со структурой жесткой ломаной. Пусть  $O$  - начальный сегмент цепи, являющийся общим для всех конформаций молекулы. Средний косинус угла  $\theta$ , который образует с сегментом  $O$  концевой сегмент некоторого конформера мультипликативен<sup>52</sup>:

$$\overline{\cos \theta} = \exp(-s/c), \quad (\text{II.54})$$

где  $s$  - длина цепи от конца сегмента  $O$ ;  $c$  - средняя длина недеформируемого элемента молекулы (персистентная длина). Величина  $s$  пропорциональна числу сегментов цепи без единицы, то есть числу *изломов* молекулы:  $z = s/s_1$  ( $s_1$  — длина сегмента). Величина  $F$ , с учетом усреднения по углу  $\psi$  и принципа формы, равна величине среднего по модулю

косинуса угла между элементом поверхности (т.е. концевым сегментом соответствующего конформера) и главным сечением тела молекулы (в плоскости которого лежит первый сегмент), следовательно:

$$F = \exp(-z/k); \quad k = c/s_1 \quad (\text{II.55})$$

Из выражения (II.55) следует, что если для достаточно *больших* частей **a** и **b** жесткой ломаной молекулы **ab** известны их индивидуальные характеристики  $F_a$  и  $F_b$ , то, учитывая исключение двух изломов при разбиении молекулы по числу звеньев, получим:

$$F_{ab} = F_a F_b \exp(-2/k) \quad (\text{II.56})$$

Из формулы (II.56), в частности, следует, что *стерический фактор разветвленной молекулы с длинными линейными цепями равен стерическому фактору линейного изомера.*

Число изломов для *циклических* молекул равно числу их сегментов ( $l_c$ ), однако набор конформаций циклической молекулы эквивалентен набору конформаций линейной молекулы с вдвое меньшим числом изломов:  $z_c = l_c/2$ . Как показано в работах<sup>30,31</sup>,

- *число  $l_c$  включает только те сегменты циклической молекулы, которые касаются адсорбента.*

Другое следствие модели жесткой ломаной относится к двойным и тройным связям молекулы. Представив их формально, как двухзвенные циклы, содержащие только один сегмент, способный касаться адсорбента, получим, согласно (II.56), формулу для эффективного числа изломов молекулы, включающей циклы и кратные связи:

$$z = z_R - \frac{1}{2}(n_{dR} + n_{tR}) + \frac{1}{2}[l_c - \frac{1}{2}(n_{dc} + n_{tc})] + 2, \quad (\text{II.57})$$

где  $z_R$  – число изломов ациклической части молекулы,  $n_{dL}$ ,  $n_{tL}$  — число двойных и тройных связей в линейной части молекулы;  $n_{dc}$ ,  $n_{tc}$  — число двойных и тройных связей (касающихся адсорбента) в ее циклах.

Выражение (II.56) имеет асимптотический характер. Более строго следует усреднять произведения стерических факторов участков ломаной по всем конформациям (числом  $N$ ) - подобно тому, как определяют функцию Грина макромолекулы:

$$F = N^{-1} \sum (F_1 \cdot \dots \cdot F_n) \quad (\text{II.58})$$

где  $F_1, \dots, F_n$  - стерические факторы  $n$  частей молекулы при условии, что концы каждой из частей принадлежат выпуклой поверхности молекулы. Из формулы (II.58) следует, что стерические факторы молекул-изомеров с короткими ответвлениями могут заметно различаться. Освещение этого вопроса, опирающееся на топологию молекулы, дано ниже.

Постоянная  $k$  для алканов была определена в работе при стыковке результатов расчета стерического фактора молекулы пропана с помощью соотношения (II.58) и модели коротких молекул (II.53):  $k = 4/\ln 2 = 5.77$ . Ее подстановка в (II.55) дает:

$$F = 2^{-z/4} \quad (\text{II.59})$$

Подстановка выражения (II.57) в формулу (II.59) позволяет найти стерический фактор любой молекулы углеводорода, представляемой жесткой ломаной.

На рис.8 приведено сравнение теоретических кривых и экспериментальных точек для температурной зависимости константы Генри для гексана и гептана.

### **Описание формы однородных молекул вектором маршрутов**

Под *однородными* молекулами подразумеваются идеальные объекты, состоящие из одинаковых атомов, соединенных одинаковыми связями. К ним близки, например, углеродные остовы молекул насыщенных углеводородов, поскольку обычно влиянием атомов водорода на ван-дер-ваальсовскую форму молекулы можно пренебречь. Для расчета стерического фактора однородных молекул весьма эффективным оказался метод, основанный на представлении молекулы ориентированным графом и получении количественной информации о нем в виде вектора длин межатомных маршрутов<sup>32,33,34</sup>. Этот метод позволил успешно провести априорный расчет констант Генри и индексов Ковача для широкого круга линейных, разветвленных и циклических углеводородов.

В основе вывода выражения (II.59) для стерического фактора жесткой ломаной лежит тот факт, что корреляции движения атомов экспоненциально убывают с длиной цепи, связывающей атомы. Набор корреляций для каждого атома можно представить в виде вектора, компоненты которого — функция от длины цепочек связей (или маршрутов) между этим атомом и каждым из остальных атомов молекулы. Для всей молекулы набор таких векторов-строк образует матрицу — функцию от матрицы длин маршрутов между атомами<sup>53</sup>. Очевидно, свойства последней (точнее, составленный на ее основе вектор длин межатомных маршрутов) и определяют возможности адсорбционного проявления структуры молекулы.

Для того, чтобы описать молекулярные структуры, содержащие циклы, представим их в виде ориентированных графов. Каждое ребро такого графа имеет внешний обвод (например, слева) по ходу движения. Завершается обход графа в исходной вершине после прохождения всех ребер. Маршруты между вершинами не должны проводиться против стрелок и содержать циклы. Производится подсчет разных маршрутов единичной, двойной и т.д. длины и составляется вектор  $b$ , содержащий в качестве 1-й компоненты,  $b_1$ ,

число единичных маршрутов, 2-й — маршрутов двойной длины и т.д. Очевидно, что для такой методики «оцифровки» графа нумерация вершин не имеет значения. Для молекулы 3-этилпентана, например, имеем:  $\{b_k\} = \{12, 12, 12, 6, 0, 0\}$ . Среди чисел  $\{b_k\}$  для разветвленной молекулы обязательно есть нули. Их число  $s_0$  (в примере  $s_0=2$ ) равно количеству звеньев, перенесенных из цепи линейного изомера в ответвления. Методика определения вектора  $\mathbf{b} \equiv \{b_k\}$  позволяет однозначно описывать не только разветвленные структуры, но и графы, содержащие простые циклы.

### Связь вектора маршрутов однородной молекулы с ее адсорбцией

Взяв большую выборку столкновений с адсорбентом молекулы, состоящей из  $n$  атомов, получим  $n-1$  групп, различающихся корреляцией последовательно сталкивающихся с адсорбентом атомов: 1-я группа — для межатомного маршрута длиной в одну связь, 2-я — в 2 связи, ...,  $k$ -я — в  $k$  связей ( $1 \leq k \leq n-1$ ). Из принципа формы следует: *если все атомы принадлежат выпуклой поверхности молекулы, то частота встречи  $k$ -й группы пропорциональна компоненте  $b_k$  вектора длин межатомных маршрутов*. Сумма компонент вектора  $\mathbf{b}$  для односвязных<sup>‡</sup> циклических графов, как и для ациклических графов, равна

$$\sum_k b_k = n(n-1) \quad (\text{II.60})$$

Для многосвязных графов – структур со смежными циклами — также существует алгоритм (здесь мы его не даем), позволяющий описать топологию графа вектором маршрутов с соблюдением соотношения (II.60).

Таким образом, согласно сделанным выше утверждениям для молекулярных структур, представимых односвязными графами, вероятность того, что между двумя последовательно сталкивающимися с адсорбентом атомами длина маршрута составляет  $k$  связей, равна  $b_k / n(n-1)$  (назовем эту вероятность кратко «парной»).

Количество информации о структуре молекул, отображаемое вектором длин межатомных маршрутов, коррелирует с адсорбционными свойствами молекул. Так, если последовательно сталкивающиеся с адсорбентом атомы молекулы связаны коротким маршрутом, то отталкивающий импульс, приобретаемый первым из них, в среднем меньше, чем в случае длинного маршрута между ними. Следовательно,

<sup>‡</sup>Связность ориентированного графа, определяемого данной выше методикой, нарушается при отсутствии возможности обхода всех вершин графа с возвратом в исходную вершину. Односвязным является граф, связность которого нарушается при удалении любого ребра.

- случаи последовательного столкновения с адсорбентом атомов, связанных короткими маршрутами, соответствуют большей адсорбции, чем случаи с длинными межатомными маршрутами.

Этот вывод имеет количественное выражение<sup>33,35</sup>:

$$\ln F = \frac{\sum_{k=1}^{n-1} \ln k! - \ln \Gamma(b_k / 2 + 1)}{n + 2} + \frac{(s_0 - n + 2) \ln 2}{4} \quad (\text{II.61})$$

где  $F$  – стерический фактор;  $n$  – число атомов в молекуле;  $\Gamma(x)$  — гамма-функция Эйлера;  $s_0$  — число нулевых компонент вектора  $\{b_k\}$ .

Молекула циклопентана является «математической» молекулой, имеющей две стороны (рис.9). Если ее положить на плоскость, то в одном случае будет две экранированные СН-связи, а в другом – одна. Справа на рис.9 приведено сопоставление с экспериментом средней константы Генри, полученной по формуле:

$$\overline{K} = \frac{K_1^2 + K_2^2}{K_1 + K_2}.$$

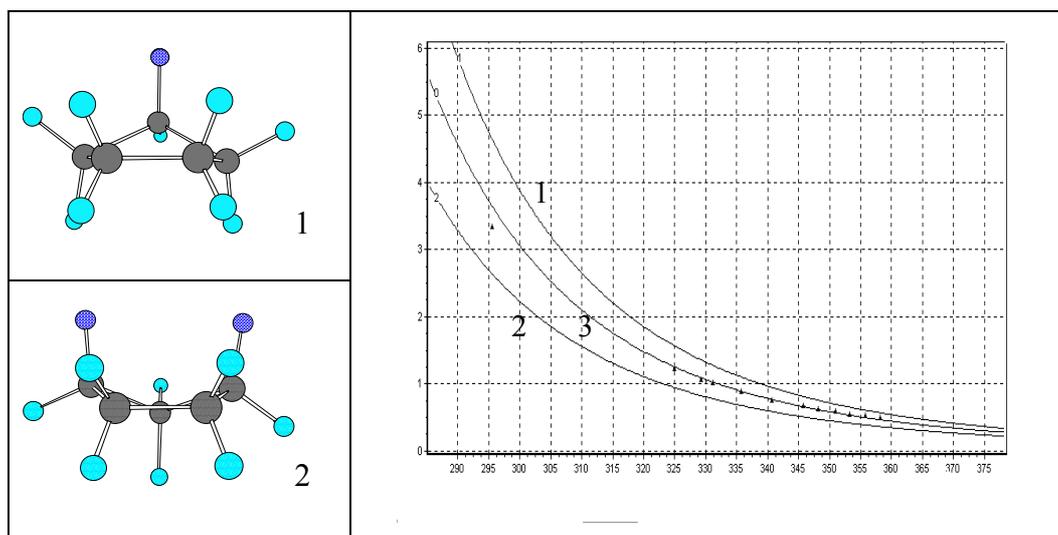


Рис.9. Два почти равновероятных случая горизонтального расположения молекулы циклопентана. В варианте 1 (кривая 1) удален 1 атом водорода. В варианте 2 (кривая 2) удалены 2 атома водорода. Кривая 3 соответствует среднему значению константы Генри для адсорбции на графите. Точки – эксперимент.

### Метод добавочного вектора для описания формы неоднородных молекул

Форма *неоднородных* молекул — молекул, содержащих разные по природе атомы (водород не рассматривается) или связи, не в полной мере описывается приведенным выше методом. Так, модель однородного графа не способна учесть влияние на форму непредельного углеводорода положения двойной связи и определяемой ею цис- или

транс-конформации. Решить эту проблему позволяет метод добавочного вектора маршрутов, заключающийся в суммировании вектора, найденного для однородного графа, и вектора, характеризующего замену простой связи на кратную, или атома углерода на другой атом.

В общем случае, вектор  $\mathbf{b}$  графа, описывающего неоднородную по связям молекулу, например, молекулу непредельного углеводорода, может быть представлен как сумма вектора  $\mathbf{p}$  однородной по связям молекулы, у которой вместо кратных связей – простые, и добавочного вектора  $\mathbf{o}$  – характеристики кратных связей. Сумма компонент вектора  $\mathbf{b}$  равна аналогичной сумме для вектора  $\mathbf{p}$ , так как единственной причиной нарушения равенства (II.60) являются смежные циклы, которые в операции (виртуальной) замены кратных связей простыми не претерпевают изменений. Отсюда следует, что сумма компонент добавочного вектора должна равняться 0.

Атомы при кратной связи притягиваются к адсорбенту сильнее других, что сказывается на распределении парной вероятности столкновений с адсорбентом: так, если столкновения пары атомов сопровождаются сближением кратной связи с адсорбентом, то вероятность растет, и наоборот — снижается при последовательности столкновений, при которой кратная связь удаляется. Для большинства ситуаций сближение и удаление кратной связи взаимно компенсируются, это — очевидно, если учесть симметрию последовательных столкновений по отношению к обращению знака времени.

Рассмотрим в случае линейных молекул маршрут *максимальной* длины для цис-изомера непредельного углеводорода. При обходе соответствующего графа найдем, что такой маршрут имеет два варианта: в первом он проходит по вогнутой стороне, а во втором — по выпуклой стороне молекулы. Существование двойной связи в средней части молекулы приводит к практической неосуществимости подхода молекулы вогнутой стороной к поверхности адсорбента, то есть вместо двух возможных маршрутов реализуется только один (последняя компонента его добавочного вектора  $o_{n-1} = -1$ ). Для транс-изомера найдем, напротив, что оба варианта максимального маршрута равновероятны ( $o_{n-1} = 0$ ). Далее заметим, что участок молекулы, содержащий цепь из  $n-m-1$  простых связей и двойную связь, находящуюся в  $m$ -положении ( $m \leq n/2$ ), одинаков для цис- и транс-конформеров. Поэтому  $(n-m)$ -тые компоненты векторов  $\mathbf{o}$  у них одинаковы.

Вектор  $\mathbf{o}$  вносит локальное искажение в вектор  $\mathbf{p}$  для однородной молекулы. Характеристикой мощности такого искажения служит полусумма модулей компонент вектора  $\mathbf{o}$  (обозначим ее как  $o$ ). Эта величина тем меньше, чем дальше кратная связь от

концов молекулы, из-за экспоненциального характера затухания корреляций между атомами при росте длины соединяющей их цепочки связей. В соответствии с формулой (II.59), корреляции в алкильной цепи убывают вдвое на длине в 4 связи. Величина  $o$  для цис-изомера не меньше, чем для транс-изомера, из-за различия их векторов  $\mathbf{o}$  в последней компоненте.

Перечислим **правила**, определяющие вид добавочного вектора для кратной связи:

- сумма компонент равна 0,
- первые  $n-m-2$  компонент равны 0,
- последняя компонента для цис-(транс-) изомера равна -1 (0),
- $m$ -я компонента с конца одна и та же для обоих изомеров,
- полусумма модулей компонент растет с шагом 1 с ростом величины  $4-m$ .

Для короткой молекулы бутена-2 эти правила вступают в противоречие друг с другом. Пользуясь правилами, найдем, что  $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0\}$  для транс-алкенов-4 и  $\{0, \dots, 0, 1, -1\}$  для цис-алкенов-4. Для алкенов-3 цис-конформации соответствует вектор  $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 2, -1, -1\}$ , а так как  $m$ -тые с конца компоненты этого вектора для обеих конформаций одинаковы, то транс-алкенам-3 отвечает  $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 2, -2, 0\}$ ; для алкенов-2 найдем, что транс-конформации соответствует  $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 3, -3, 0\}$ , а цис- конформации — вектор  $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 4, -3, -1\}$ . Как легко заметить, добавочные векторы одинаковых изомеров молекул разной длины имеют одинаковый набор ненулевых компонент — своего рода «слово», характеризующее изомер.

При составлении вектора  $\mathbf{o}$  для *алкинов* можно исходить из приблизительного соответствия конформации с тройной связью конформации с двумя последовательными (кумулярованными) двойными связями, находящимися в равной мере в цис- и в транс-конформации.

При описании *разветвленных* молекул, содержащих кратные связи, вектор  $\mathbf{o}$  определяется наиболее длинным линейным радикалом с такой связью.

При описании стерического фактора *цикленов* учтем, что они эквивалентны линейным структурам приблизительно с вдвое меньшим числом ребер<sup>31, 33</sup>. Так, для малых цикленов вплоть до циклооктена геометрическая изомерия, связанная с двойной связью, отсутствует, и их добавочные векторы равны нулю. Циклононену соответствует пентен-2 с характерными для него «словами» добавочных векторов. Циклоундецены соответствуют одновременно гексен-2 и гексен-3, поэтому их «слова» усредняются.

## Особенности адсорбции на шероховатых поверхностях

Условием учета того или иного маршрута в формуле (II.61) является возможность касания концевыми его атомами поверхности адсорбента, значит стерический фактор молекулы различен в зависимости от того, адсорбирована она на плоском или на “шероховатом” адсорбентах. Плоский адсорбент не “чувствует” атомы, лежащие на вогнутой поверхности молекулы, т.е. при адсорбции на плоском адсорбенте стерические факторы многих изомеров одинаковы.

«Идеально шероховатый» адсорбент определен как адсорбент, одинаково легко соприкасающийся с любым атомом молекулы. Такими адсорбентами в определенной степени являются неподвижные фазы, применяемые в газо-жидкостной хроматографии: абсорбционное взаимодействие при ничтожно малых количествах сорбата можно рассматривать как адсорбцию молекул меньшего размера на сильно развитой поверхности, образованной более крупными молекулами жидкой фазы. Адсорбция *на идеально шероховатом адсорбенте*, согласно формуле (II.61), *сильнее всего зависит от структурных различий изомеров*, т.е. метод расчета стерического фактора по вектору маршрутов удобнее применять для описания адсорбции на шероховатых адсорбентах. Расчет же по числу изломов - (II.57), (II.59) - описывает только адсорбцию на плоскости.

## III. Применение теоретического метода для идентификации

### III.1. Предсказание хроматографического удерживания с помощью НМС теории

Параметры хроматографического удерживания веществ связаны с константой Генри известными соотношениями, в частности, индексы Ковача определяются как

$$I=100 \cdot \left( m + \frac{\ln \frac{K_i}{K_m}}{\ln \frac{K_{m+1}}{K_m}} \right),$$

где  $m$  — тривиальный индекс  $n$ -алкана, содержащего  $m$  атомов углерода,  $I$  — индекс Ковача  $i$ -той молекулы углеводорода, значение константы Генри которой попадает в интервал между реперными константами  $K_m \leq K_i \leq K_{m+1}$ .

#### Априорный расчет константы Генри для адсорбции на графите.

Рассмотрим подробно решение упомянутой в начале работы задачи по адсорбции на графите молекулы этилбензола (см. рис.1). Адсорбент плоский (показатель несвободы равен нулю), характеризуется энергетической константой, найденной выше ( $U_0 = -7.225$  кДж/моль) и размером атомов  $d=0.334$  нм. Из-за нежесткости молекулы ее расположение

относительно адсорбента имеет два варианта: 1. молекула симметрична (ось симметрии проходит через атомы углерода фенила, один из которых связан с радикалом), т.е. в соответствии с правилом имеется 1 ДПЭ; метил радикала поднят над поверхностью так, что экранированы 3 СН-связи, 2. молекула несимметрична и все атомы (углерода) лежат на плоскости. Нежесткость молекулы задается барьером вращения по связи с фенилом, равным 4.1 кДж/моль. Жесткими фрагментами являются: фенил с указанной выше осью симметрии (1 ДПЭ) и этил.

#### Расчет энергии адсорбции.

Расчет обобщенного заряда (в единицах элементарного заряда) фенила при подстановке 8.5 простых связей (включается 0.5 нежесткой связи), 3 двойных связей и 1 ДПЭ дает 14.14; обобщенный заряд этила по 1-му варианту (3.5 простых связей) равен 4.30, по 2-му варианту (6.5 простых связей) равен 6.85.

Потенциальную энергию адсорбции находим по формуле (II.20) с учетом того, что энергетическая константа определена для атома углерода ( $V=4$ ):

$$U = (e \cdot 4^{3/4})^{-1} U_0 \sum q \quad (\text{II.20}') \quad (1)$$

где суммирование производится по фрагментам. Для 1-го варианта найдем: -46.9 кДж/моль, для 2-го варианта: -53.4 кДж/моль.

Расчет теплоемкости производится по формуле (II.24) при суммировании по фрагментам. На основании (II.23) для фенила получим  $\sigma = 5.0$ , а для двух вариантов этила, соответственно:  $\sigma = 1.5$  и  $2.4$ ; поэтому  $\Delta C = 27.0$  кДж/моль·К и  $30.8$  кДж/моль·К, соответственно для 1-го и 2-го вариантов. С помощью найденных значений по формуле (II.43) определим температуру нарушения жесткости молекулы этилбензола:

$$T_0 = W_0 / \Delta C \quad (\text{II.43}') \quad (2)$$

Она равна для 1-го варианта 152 К, а для 2-го варианта 133 К.

При температурах выше 152 К энергия адсорбции молекулы этилбензола на графите лежит между  $E_1 = -46.9 + 27.0 \cdot T$  (кДж/моль) и  $E_2 = -53.4 + 30.8 \cdot T$  (кДж/моль).

#### Расчет стерического фактора.

В работе представлены данные и результаты расчетов для ряда замещенных насыщенных и ненасыщенных бициклогептанов: *эндо*- и *экзо*-2-метилбицикло[2,2,1]гептанов (рис.13), 1-метил-бицикло[2,2,1]гептана (рис.14), *эндо*- и *экзо*-5-метилбицикло[2,2,1]гептанов-2 и для *эндо*-триметиленбицикло[2,2,1]гептана

(рис.15). На рисунках расчетные графики (линии) сопоставлены с экспериментальными значениями (точки), полученными А.В.Киселевым с сотр.<sup>41,42,43</sup>. (Константа Генри дана в удобных единицах:  $[\text{мкм}] = 10^{-6}[\text{м}] = [\text{см}]^3/[\text{м}]^2$ ). При определении характеристик адсорбированных молекул рассматривали их наиболее устойчивые положения на плоскости. Так, в случае *экзо*-2-метил-бицикло[2,2,1]гептана (рис.13) наиболее устойчивое положение молекулы характеризуется четырьмя точками опоры (обозначенными буквой R) и четырьмя удаленными СН-связями (обозначенными точками) «перемычки» бицикла. Напротив, молекула *эндо*-2-метилбицикло[2,2,1]гептана из-за аксиально расположенного метила, должна располагаться «на боку», что ведет к увеличению числа удаленных СН-связей (до пяти) и к уменьшению числа точек контакта бицикла с адсорбентом, а следовательно — числа сегментов (с 6 до 4), касающихся адсорбента. Аналогичная ситуация и с парой молекул *эндо*- и *экзо*-5-метилбицикло[2,2,1]гептенов-2. Отличие (при вычислении стерического фактора) лишь в числе точек опоры из-за искажений, вносимых двойной связью, в форму бицикла. Многовариантность контакта молекулы с адсорбентом проявляется в случае молекулы 1-метилбицикло[2,2,1]гептана: метильная группа является рычагом, стремящимся оторвать от поверхности противоположащие точки опоры. Поэтому число сегментов, касающихся адсорбента, становится переменным — 6 и 4. Оба случая расчета представлены на рис.14. Экспериментальные точки, все попадающие в интервал между кривыми, при низких температурах лучше соответствуют более устойчивому положению (нижняя кривая), а при более высоких температурах — покачивающейся молекуле (верхняя кривая). Существуют два устойчивых положения адсорбированной молекулы *эндо*-триметиленбицикло[2,2,1]гептана, указанных на рис.15: либо молекула опирается на 3 метиленовые группы, либо точками опоры являются два диаметральных метилена и атом бицикла. В обоих случаях число экранированных связей равно 5, однако, лишь во втором случае сегменты цикла (два) касаются адсорбента. Экспериментальные точки при низких температурах ближе к кривой, описывающей первый случай, а при более высоких температурах — второй случай.

Расчет характеристик нежестких молекул дополняется процедурой представления молекул наборами жестких фрагментов. Здесь главную роль играют величины барьеров вращения искомым молекулярных фрагментов по связям между ними. Опираясь на известные справочные данные, мы использовали следующие значения и оценки (кДж/моль):  $W_0(\text{Me-Ph}) = 8.5$ ,  $W_0(\text{Et-Ph}) > W_0(\text{Me-Bz}) \sim 9$ ,  $W_0(\text{Ph-Ph}) \leq 15$  (обозначения:

*Me-*, *Et-*, *Ph-*, *Bz-* — соответственно метил, этил, фенил, бензил). В таблице 7 рассмотрены молекулы толуола, этилбензола и бифенила (рис.16). Ось симметрии в молекуле толуола проходит через атомы  $C(sp^2)$ , что соответствует 1 ДПЭ. Молекула этилбензола несимметрична (0 ДПЭ), а ось симметрии бифенила проходит по его (нежесткой) простой связи, что соответствует двум ДПЭ. Отметим, что в расчете адсорбции бифенила в рассматриваемом интервале температур, в условиях свободного относительного вращения фенилов, задание внутренних углов вращения<sup>54</sup> (используемых не вполне обоснованно) не требуется. Итак, удовлетворительная точность, демонстрируемая в априорных расчетах, позволяет различить не только различные конформации (как в случаях пространственных изомеров или нежестких молекул), но и установить геометрию и режим касания адсорбированной молекулой плоского адсорбента.

Предсказание удерживания на идеально шероховатом неполярном адсорбенте. В качестве данных для расчета подставлены числа атомов углерода ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ), число циклов в молекуле, вектор длин межатомных маршрутов, полученный как сумма *p*- и *o*- векторов, число заслоненных атомов водорода, число делокализованных  $\pi$ -электронов, температура. Значения первых трех типов параметров (и связанное с ними число атомов водорода) без труда определяются по структурной формуле молекулы. Число заслоненных атомов водорода обычно равно числу метиновых атомов водорода при третичных углеродах или утроенному числу пар алкильных заместителей при четвертичных углеродах. По правилу определения группы ДПЭ для симметричных диенов с сопряженными связями с четным числом атомов получим 2 ДПЭ, для пентадиена-1,3 — 1 ДПЭ (ось симметрии проходит через центральный атом); для фенила<sup>§</sup> — 1 ДПЭ.

В таблице 8 рассмотрены молекулы непредельных углеводородов: линейных, разветвленных и циклических алкенов, диенов, аренов. Заметим, что экспериментальные данные для геометрических изомеров цикленов различаются сильнее, чем расчетные значения, что вероятно связано с недостаточностью аналогии цикла и линейной ломаной. Использован обширный экспериментальный материал из справочника<sup>55</sup> (для сквалана).

#### IV. Заключение

В результате исследований в области квантовой химии, физической адсорбции и газовой хроматографии развит теоретический подход к описанию межмолекулярных

<sup>§</sup> У бензола вблизи плоской поверхности сохраняется симметрия относительно оси, проходящей через середины противоположных связей; ей соответствует  $\pi_i=3$ . Однако в неоднородном поле шероховатого адсорбента более устойчива симметрия относительно оси, проходящей через атомы; ей соответствует  $\pi_i=1$ .

взаимодействий. Выведены соотношения и рассчитаны параметры теории адсорбции в области Генри. Неэмпирическая молекулярно-статистическая теория позволяет проводить априорный расчет параметров адсорбционного равновесия сложных молекул углеводородов без использования эмпирических данных. НМС теория может служить основой для создания адекватных математических моделей<sup>56</sup> и компьютерных программ для решения прямых и обратных задач газовой хроматографии.

**Таблица 7.** Характеристики нежестких молекул ароматических углеводов, используемые для расчета адсорбции на графите

КЛАСС МОЛЕКУЛЫ	НЕЖЕСТКИЕ МОЛЕКУЛЫ		
	ТОЛУОЛ	ЭТИЛБЕНЗОЛ	БИФЕНИЛ
фрагмент №1 <i>ЧИСЛА:</i> N <sub>C</sub> - N <sub>H</sub>	1 - 3	1 - 3	см. фрагмент № 2
СВЯЗЕЙ <i>(всего)</i>	3.5	3.5	
фрагмент №2 <i>ЧИСЛА:</i> N <sub>C</sub> - N <sub>H</sub>	6 - 5	7 - 7	6 - 5
СВЯЗЕЙ <b>простых</b>	8.5	11.5	8.5
<b>двойных</b>	3	3	3
<b>в циклах</b> <i>всего</i>	6	6	6
<i>кратных</i>	3	3	3
<b>Число ДПЭ</b>	1	0	1
<b>РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА</b>			
ОБОБЩЕННЫЙ ЗАРЯД	6.521	6.878	9.852
СТЕРИЧЕСКИЙ ФАКТОР	0.982	0.823	1.14

**Таблица 8.** Результаты расчетов в сравнении с опытными данными по индексам Ковача для адсорбции непредельных углеводородов на сквалане

Молекула	Векторы $p ; o$ (когда $o \neq 0$ )	Вектор $b = p + o$	Числа экранир. связей СН и ДПЭ ( $s_1 / \pi_d$ )	$T,$ $K$	Индексы Ковача	
					теор.	эксп.
Пентен-1		8,6,4,2	0/0	323	481	481
Пентен-2- цис	8,6,4,2; 0,4,-3,-1	8,10,1,1	0/0	323	503	505
Пентен-2- транс	8,6,4,2; 0,3,-3,0	8,9,1,2	0/0	323	495	499
Гексен-1		10,8,6,4,2	0/0	323	582	582
Гексен-2-цис	10,8,6,4,2; 0,0,4,-3,-1	10,8,10,1,1	0/0	323	602	603
Гексен-2- транс	10,8,6,4,2; 0,0,3,-3,0	10,8,9,1,2	0/0	323	595	597
Гексен-3-цис	10,8,6,4,2; 0,0,2,-1,-1	10,8,8,3,1	0/0	323	590	592
Гексен-3- транс	10,8,6,4,2; 0,0,2,-2,0	10,8,8,2,2	0/0	323	589	592
2-Метил- пентен-1		10,10,6,4,0	0/0	323	584	580
3-Метил- пентен-1		10,10,6,4,0	1/0	323	554	551
2-Метил- пентен-2	10,10,6,4,0; 0,3,-3,0,0÷ 0,4,-3,-1,0	10,13.5,3,3.5,0	0/0	323	599	598
Гептен-1		12,10,8,6,4,2	0/0	323	683	682
Гептен-2- цис	12,10,8,6,4,2; 0,0,0,4,-3,-1	12,10,8,10,1,1	0/0	323	702	702
Гептен-2- транс	12,10,8,6,4,2; 0,0,0,3,-3,0	12,10,8,9,1,2	0/0	323	695	699
Гептен-3- цис	12,10,8,6,4,2; 0,0,0,2,-1,-1	12,10,8,8,3,1	0/0	323	691	691
Гептен-3- транс	12,10,8,6,4,2; 0,0,0,2,-2,0	12,10,8,8,2,2	0/0	323	689	687
2-Метил- гексен-2	12,12,8,6,4,0; 0,0,3,-3,0,0÷ 0,0,4,-3,-1,0	12,12,11.5,3, 3.5,0	0/0	323	696	692
3-Метил- гексен-2-цис	12,12,8,6,4,0; 0,0,4,-3,-1,0	12,12,12,3,3,0	0/0	323	699	700

Молекула	Векторы $p ; o$ (когда $o \neq 0$ )	Вектор $b = p + o$	Числа экранир. связей СН и ДПЭ ( $s_1 / \pi_d$ )	$T,$ $K$	Индексы Ковача	
					теор.	эксп.
3-Метилгексен-2-транс	12,12,8,6,4,0; 0,0,3,-3,0,0	12,12,11,3,4,0	0/0	323	694	693
Пентадиен-1,4		8,6,4,2	0/0	323	465	462
Пентадиен-1,3-цис	8,6,4,2; 0,4,-3,-1	8,10,1,1	0/1	323	524	524
Пентадиен-1,3-транс	8,6,4,2; 0,3,-3,0	8,9,1,2	0/1	323	517	515
Гексадиен-1,5		10,8,6,4,2	0/0	323	566	562
Циклопентен		5,5,5,5	0/0	323	544	548
1-Метилциклопентен		7,7,7,7,2	0/0	323	642	645
1-Этилциклопентен		9,9,9,9,4,2	0/0	323	741	747
3-Этилциклопентен		9,9,9,9,4,2	1/0	323	711	714
1,2-Диметилциклопентен		9,9,10,9,4,1	0/0	323	747	743
Циклогексен		6,6,6,6,6	0/0	323	661	673
1-Метилциклогексен		8,8,8,8,8,2	0/0	323	756	763
Циклогептен		7,7,7,7,7,7	0/0	353	786	785
Циклооктен		8,8,8,8,8,8,8	0/0	353	896	895
Циклононен-цис	9,9,9,9,9,9,9; 0,0,0,0,0,4,-3,-1	9,9,9,9,9,13,6,8	0/0	373	1016	1029
Циклононен-транс	9,9,9,9,9,9,9; 0,0,0,0,0,3,-3,0	9,9,9,9,9,12,6,9	0/0	373	1014	1024
Циклоундецен-цис	11,...,11; 0,...,0,3,-2,-1	11,11,11,11,11, 11,11,14,9,10	0/0	393	1219	1223
Циклоундецен-транс	11,...,11; 0,...,0,2.5,-2.5,0	11,11,11,11,11, 11,11,13.5,8.5,11	0/0	393	1218	1214
Бензол		6,6,6,6,6	0/1	373	658	650
Толуол		8,8,8,8,8,2	0/1	373	761	759
1,3,5-Триметилбензол		12,12,12,15, 12,9,0,0	0/1	373	974	968

## Литература

- <sup>1</sup> А.В.Киселев. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. 1985.
- <sup>2</sup> Р.А.Хмельницкий, Г.С. Бродский. *Хромато-масс-спектрометрия*. Химия, Москва, 1984
- <sup>3</sup> П.Б.Терентьев, А.П. Станкявичус. *Масс-спектрометрия биологически активных азотистых оснований*. Мокслас, Вильнюс. 1987
- <sup>4</sup> А.К.Буряк *Изв. АН СССР. Сер. Химическая*, 1995 (1990).
- <sup>5</sup> М.С.Вигдергауз, Л.В.Семенченко, В.А.Езрец, Ю.Н.Богословский. *Качественный газохроматографический анализ*. Наука, Москва. 1978
- <sup>6</sup> А.А.Лопаткин. *Теоретические основы физической адсорбции*. Изд-во МГУ, Москва. 1982
- <sup>7</sup> А.А.Лопаткин *Журн. физ. химии*. **63**, 2433 (1989)
- <sup>8</sup> А.А.Лопаткин. В сб. *Физическая химия. Современные проблемы*. / Под ред. Я.М. Колотыркина. Химия, Москва. 1987
- <sup>9</sup> A.V.Kiselev, A.A.Lopatkin, A.A.Shulga. *Zeolites*, **5**, 261(1985)
- <sup>10</sup> Н.Н.Авгуль, А.В.Киселев, Д. П.Пошкус. *Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях*. Химия, М. 1975
- <sup>11</sup> А.В.Киселев, Д.П.Пошкус, Я.И.Яшин. *Молекулярные основы адсорбционной хроматографии*.: Химия, М. 1986
- <sup>12</sup> А.К.Буряк, Федотов А.Н., А.В.Киселев. *Вестн. Моск. ун-та. Сер 2. Химия.*, **26** 568(1985)
- <sup>13</sup> А.К.Буряк, А.В.Ульянов. *Сб. Всероссийский симпозиум по теории и практике хроматографии и электрофореза, посвященный 95-летию открытия хроматографии М.С.Цветом*. Самара. 1999. С.50
- <sup>14</sup> T.R.Rybolt, M.T.Epperson, H.W.Thomas, S.E.Clare, B.M.Manning, J.T.McClung *J. Col. Int. Sci.* **173**, 202 (1995)
- <sup>15</sup> T.R.Rybolt, D.L.Logan, M.W.Milburn, H.E.Tomas, A.V.Waters *J. Col. Int. Sci.* **220**, 148 (1999)
- <sup>16</sup> Г.И.Березин. *ДАН СССР*,. **217**, 843 (1974)
- <sup>17</sup> T.R.Rybolt, D.L.Hooper, J.B.Stensby, H.E.Tomas, M.L.Baker Jr *J. Col. Int. Sci.* **234**, 168 (2001)
- <sup>18</sup> O.R.Meeks, T.R.Rybolt. *J. Col. Int. Sci.* **196**, 103 (1997)
- <sup>19</sup> C.D.Bruce, T.R.Rybolt, H.E.Tomas, T.E.Agnew, B.S.Davis *J. Col. Int. Sci.* **194**, 448 (1997)
- <sup>20</sup> Зенкевич И.Г. // *Журн. аналит. химии*. 1995. Т. 50. № 10. С. 1048-1056.
- <sup>21</sup> И.Г.Зенкевич // *Журн. физич. химии*. **70**, 33(1996)
- <sup>22</sup> И.Г.Зенкевич // *Журн. органич. химии*. **30**, 1441(1994)
- <sup>23</sup> *The Sadtler Standard GC Retention Index Library*. Phil. Penn. 1986. V. 1-4.
- <sup>24</sup> *ЭВМ помогает химии*. Под ред. Г.Вернен, М. Шанон. Химия, Ленинград. 1990  
*Computers aids to chemistry*. Ed G.Vernin, M. Chanon. Ellis Horwood Ltd, Chichester 1986
- <sup>25</sup> Б.Я.Симкин, И.И.Шейхет. *Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение*. Химия, Москва. 1989
- <sup>26</sup> А.М.Долгоносов. *ДАН*. **338**, 39 (1994)
- <sup>27</sup> А.М.Долгоносов. *ЖФХ*, **68**, 2187 (1994)
- <sup>28</sup> А.М.Долгоносов. *ЖФХ*, **72**, 101 (1998)
- <sup>29</sup> А.М.Долгоносов. *ДАН*, **358**, 355 (1998)
- <sup>30</sup> А.М.Dolgonosov. *J. Phys. Chem.*, **102**, 4715 (1998)
- <sup>31</sup> А.М.Долгоносов. *ЖФХ*, **75**, 391 (2001)
- <sup>32</sup> А.М.Долгоносов. *ЖФХ*, **72**, 1281 (1998)

- 
- <sup>33</sup> А.М.Долгоносков. *ДАН*, **377**, 488 (2001).
- <sup>34</sup> А.М.Долгоносков. *ЖФХ*, **76**, 346 (2002)
- <sup>35</sup> А.М.Долгоносков. *ЖФХ*, **75**, 2002 (2001)
- <sup>36</sup> *Теория неоднородного электронного газа* / Под ред. С. С. Лундквиста, Н.Марча. М.: Мир. 1987
- <sup>37</sup> Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. *Теоретическая физика. Т.3. Квантовая механика*. Наука, М. 1974
- <sup>38</sup> А.М.Долгоносков. *ЖНХ*. **45**, 997 (2000)
- <sup>39</sup> А.М. Dolgonosov. *Rus.J.Phys.Chem.* **74**, Suppl.2. S324 (2000)
- <sup>40</sup> А.М.Долгоносков. *ЖФХ*, **75**, 1813 (2001)
- <sup>41</sup> E.V.Kalashnikova, A.V.Kiselev, K.D.Shcherbakova, R.S. Petrova. *Chromatographia*. **4**. 495 (1971)
- <sup>42</sup> E.V.Kalashnikova, A.V.Kiselev, K.D. Shcherbakova. *Chromatographia*. **7**. 22 (1974)
- <sup>43</sup> E.V.Kalashnikova, A.V.Kiselev, K.D. Shcherbakova, J.S.Zamanskaya. *Chromatographia*. **5**. 278 (1972)
- <sup>44</sup> С.С.Бацанов. *ЖФХ*, **72**, 1008(1998)
- <sup>45</sup> Р.Балеску. *Равновесная и неравновесная статистическая механика*. Мир, М.. 1978. Т.1.
- <sup>46</sup> И.Г.Каплан. *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*. Наука, М.,1982
- <sup>47</sup> А.Гордон, Р.Форд *Спутник химика* /Пер.с англ. Е.Л.Розенберга, С.И.Коппель. М.: Мир, 1976.
- <sup>48</sup> В.А.Рабинович, З.Я.Хавин. *Краткий химический справочник*. Химия, СПб 1994
- <sup>49</sup> И.Т.Гороновский, Ю.П.Назаренко, Е.Ф.Некряч. *Краткий справочник по химии* / Под ред. О.Д.Куриленко. Киев: Наукова думка. 1965
- <sup>50</sup> S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller. *J. Amer.Chem.Soc.* **60**. 309 (1938)
- <sup>51</sup> Б.А.Руденко. Капиллярная хроматография. 1978.
- <sup>52</sup> А.Ю.Гросберг, А.Р.Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. Наука, М. 1989
- <sup>53</sup> D Parazova., N.Dimov, D Bonchev. *J. Chromatogr.* **188**. 297 (1980)
- <sup>54</sup> M.S.Bobyleva, N.S.Kulikov. *J.Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 951 (1998)
- <sup>55</sup> Ю.Н.Богословский, Б.И.Анваер, М.С.Вигдергауз. *Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислород-содержащие соединения. Справочник*, Госстандарт; ГСССД. М.: Изд-во стандартов, 1978
- <sup>56</sup> Л.А.Грибов. *Математика и аналитическая химия* / Сб.:*Математические методы и ЭВМ в аналитической химии*. Наука, М. 1989. Т.9. С.5