

УДК 541.183

## **Обобщенный заряд в описании адсорбции в области Генри**

А.М. Долгоносов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН*

Поступила в редакцию

Из теории многокомпонентного электронного газа вытекает понятие обобщенного заряда атома, молекулы или ее жесткого фрагмента, которое служит эффективной характеристикой межатомных взаимодействий. Закон сложения обобщенных зарядов элементов жесткой молекулярной структуры имеет степенной характер. При описании адсорбции обобщенный заряд участвует не только в выражении для потенциальной энергии, но также и в выражениях для вандерваальсовых размеров молекулы, и для теплоемкости. Дан вывод этих выражений. Выведены соотношения для вандерваальсового взаимодействия между однородной поверхностью и молекулой. Рассчитаны важнейшие параметры адсорбции молекул на графите.

В настоящее время для полуэмпирических расчетов характеристик адсорбции и хроматографии широко применяются подходы молекулярно-статистической теории и связанные с ними методы инкрементов, использующие приближение аддитивных атом-атомных потенциалов (ААП), [1-3]. Принцип аддитивности ААП подразумевает пренебрежение величиной энергии, обеспечивающей жесткость связи между атомами молекулы. Отбрасываемые величины имеют тот же порядок, что и определяемые в результате расчета энергии адсорбции, поэтому возможности методов, основанных на предположении об аддитивности ААП при описании физической адсорбции, сильно ограничены. Например, такие методы не позволяют проводить априорные расчеты, основанные только на данных о свойствах молекул, полученных независимыми методами. Многочисленные параметры, закладываемые в расчеты, имеют характер подгоночных коэффициентов, не имеющих строгого физического смысла. 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 осуществлять точные расчеты вандерваальсовых характеристик *ab initio* [4]. В работах [5-11] был развит полуэмпирический метод расчета константы Генри, использующий связи между структурными характеристиками молекул и их геометрическими и энергетическими свойствами, проявляющимися в адсорбции. Основная идея этого подхода заключалась в отказе от принципа аддитивности ААП, взамен которого было введено понятие обобщенного заряда молекулы. На базе теории неоднородного электронного газа, метода Томаса-Ферми [12,13], нами сделаны попытки обосновать применение понятия обобщенного заряда и метода расчета в целом [14-16]. Логическим продолжением этого направления является настоящая работа.

Выведенное в работе [16] понятие обобщенного заряда атома, молекулы или ее жесткого фрагмента служит эффективной характеристикой межатомных взаимодействий. Однако при описании адсорбции, ее важнейшей характеристики – константы Генри, эта величина участвует не только в выражении для потенциальной энергии, но также и в выражениях для вандерваальсовых размеров молекулы, и для теплоемкости [5-7,10]. Прежде, чем перейти к выводу этих соотношений, рассмотрим определение и основные свойства обобщенных зарядов, вытекающие из теории многокомпонентного электронного газа [14-16].

### ***Свойства газа атомных электронов вдали от ядра***

Согласно модели, описанной в работах [14,15], электронный газ в основном состоянии 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:

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

где  $b_{(i)} = \frac{9-i}{6}$ ,  $R_B$  — радиус Бора, здесь  $q = e$  — элементарный заряд.

Подставив выражение (1) в уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 u = 4\pi\alpha_0 q n_q, \quad \alpha_0 = const, \quad (2)$$

получим общее уравнение поля электронного газа.

Поле электронного газа в атоме, вблизи ядра, имеет кулоновскую асимптотику. Однако оно довольно 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 [16]:

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

где  $q$  — обобщенный заряд — заряд межатомного (МА) поля (который в частном случае может совпадать с зарядом электрона),  $c_{(i)} = \frac{6}{3-i}$ ,

$$B_q R_B = \left( \frac{8\alpha_0 \sqrt{2}}{3\pi} \cdot \frac{3-b}{1+b} \right)^{\frac{1}{3-b}}, \quad (4)$$

$$A_q = R_B^{2c-1} \left[ \frac{3\pi}{4\alpha_0 \sqrt{2}} \cdot c(2c+1) \right]^c \quad (5)$$

Отдельно выпишем потенциал МА поля, создаваемого свободным флюидом:

$$u_3(r) = \frac{q \cdot \exp(-B_{q3} \cdot r)}{r}, \quad B_{q3} \equiv B_q (b = 1) \quad (6)$$

Как найдено в [16], константа  $\alpha_0 = \frac{15\pi\sqrt{2}}{4} = 16.661$ .

Теперь рассмотрим *граничное условие*, уравнивающее воздействие атомных электронов и МА 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  $n_q$ . Это условие в сочетании с (1) приводит к связи между зарядами:

$$q = e \left( \frac{n_e}{n_q} \right)^{\frac{1}{b}} \quad (7)$$

Рассмотренное граничное условие применим к интегралу уравнения (2) по пространству:

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

(справа стоит интеграл электрического поля по замкнутой поверхности, изолирующей нейтральную систему от других объектов), т.е. *алгебраическая сумма обобщенных зарядов нейтральной изолированной системы равна нулю*. Отсюда, в частности, следует, что обобщенный заряд различен для одного и того же атома, участвующего в различных взаимодействиях, а для изолированного атома он равен нулю. Для удобства, символы зарядов будем использовать для обозначения их абсолютных величин:  $q \equiv |q|$ , а явным образом знак проявится в выражениях для энергии.

В общем случае, в элементарном объеме некоторой области МА поля, равном  $n_q^{-1}$ , имеется  $V_j$  электронов  $j$ -го атома, достигающих этой области. Из аддитивности электронной плотности:  $n_e = n_q \sum_j V_j = \sum_j n_{ej}$ , и из выражения

(7) следует **закон сложения обобщенных зарядов**:

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

где  $q$  — обобщенный заряд группы из  $N$  объектов МА поля с обобщенными зарядами  $q_j$ . Вывод закона (8) осуществлен при условии, что рассматриваемая область МА поля доступна каждому из  $\sum_{j=1}^N V_j$  электронов.

Структуру, объединяющую объекты МА поля по принципу обобществления электронов, называют *жесткой*. К таким структурам относятся изолированные атомы; молекулярные образования, которые называют жесткими молекулами или, в общем случае, *жесткими фрагментами* молекул. Формула (8) выражает обобщенный заряд жесткого фрагмента через обобщенные заряды жестких фрагментов, его составляющих (например, атомов). Существуют две причины, по которым электрон не попадает в область взаимодействия двух фрагментов. Во-первых, на пути электрона к этой области может быть расположен экран — потенциальный барьер, вероятность прохождения через который низка. Причиной такого барьера может служить отсутствие достаточно сильной ковалентной связи между источником данного электрона и одним из взаимодействующих фрагментов. В этом случае атом — источник электрона — не включается в состав указанного жесткого фрагмента. Во-вторых, участие во взаимодействии фрагментов части электронов может быть запрещено по соображениям симметрии. Так, в случае сферически-симметричных фрагментов на каждый связывающий электрон приходится симметричный ему удаленный от области взаимодействия электрон, т.е. в связях сферически-симметричных фрагментов, участвует не более половины от полного числа электронов каждого из них.

Примерами жестких фрагментов могут служить молекулы или их участки, не содержащие нежестких связей, по которым происходит внутреннее вращение; остов молекулы без делокализованных  $\pi$ -электронов и т.п.

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

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

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

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

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

$$U_3(r_{jj'}) = (1 - \gamma_3) e^2 \cdot \frac{V_j V_{j'}}{r_{jj'}} \exp\left(-\frac{2\sqrt{5} r_{jj'}}{R_B}\right) \quad (11)$$

(единица в коэффициенте в правой части введена для учета взаимного отталкивания экранированных ядер).

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

(свободный конденсат) + (флюид-желе)  $\rightleftharpoons$  (свободный флюид) + (конденсат-желе)

привело к выводу о том, что вне атома электронный газ *раслаивается* на пары компонент [16]: ближе к атому доминирует пара «конденсат-желе и свободный флюид», дальше — «флюид-желе и свободный конденсат». *Ковалентная* связь относится к случаю смещения равновесия вправо: процесс спаривания валентных электронов при образовании ковалентной связи означает превращение одноэлектронных ячеек флюида-желе и свободного конденсата в двухэлектронные ячейки конденсата-желе и в пустые ячейки свободного флюида. При увеличении расстояния  $r$  между атомами равновесие смещается влево. Этому случаю соответствует *вандерваальсовское* поле, которое, следовательно, создают компоненты флюида-желе и свободного конденсата.

## Описание вандерваальсовых взаимодействий

Согласно (10) для энергии поля, создаваемого флюидом-желе и свободным конденсатом, т.е. для случая вандерваальсового взаимодействия, имеем:

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

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

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

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

Рассмотрим взаимодействие жесткого фрагмента (атома, молекулы) с однородной плоской поверхностью макроскопического тела, атомы которого, образующие рассматриваемую поверхность, связаны между собой жесткими связями. Благодаря однородности поверхности 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

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

Для числа электронов, участвующих в связях,  $V$ , найдем:

$$V = \pi r_t^2 2r_a n_e; \quad n_e = \frac{3kV_a}{4\pi r_a^3}; \quad \rightarrow V = kV_a \frac{3r_t^2}{2r_a^2}$$

$$\frac{d(V^{1/b})}{dr_t} = \frac{2}{b} \left( \frac{3kV_a}{2r_a^2} \right)^{1/b} r_t^{2/b-1} \quad (15)$$

где  $V_a$ ,  $r_a$  — «валентность» (т.е. число электронов атома, участвующих в рассматриваемом взаимодействии) и ковалентный радиус атома плоскости,  $k$  — доля поверхности, заполненной образующими ее атомами. Таким образом, характеристиками однородной плоской поверхности являются валентность, размеры ее атомов и плотность их укладки, что связано с химической природой поверхности и параметрами кристаллической структуры.

Для  $i$ -й компоненты энергии взаимодействия жесткого фрагмента (“ $x$ ”) с плоскостью получим:

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

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

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

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

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

Для координаты и энергии потенциальной ямы найдем<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} r_{\min,p} &= R_P \left( \frac{kV_x V_a R_B^2}{r_a^2} \right)^{1/54} ; \quad R_P = 5.905 R_B \\ E_{\min,p} &= -6.870 \cdot 10^{-4} \frac{e^2}{R_B} \left( \frac{r_{\min,p}}{R_P} \right)^{36} = -6.870 \cdot 10^{-4} \frac{e^2}{R_B} \left( \frac{kV_x V_a R_B^2}{r_a^2} \right)^{2/3} \end{aligned} \quad (19)$$

<sup>1</sup> Несмотря на то, что в выражении для минимума потенциальной энергии число  $V_x$  участвует в степени 2/3, для обычно рассматриваемых в адсорбции температур из-за сильной асимметрии потенциальной функции (18) для вычисления обобщенных зарядов следует использовать показатель 3/4.

### **Расчет важнейших характеристик адсорбции на графите**

Применим полученные простые соотношения для описания адсорбции молекул однородными адсорбентами с плоской поверхностью. Типичным представителем таких адсорбентов является графит. Его атомы имеют по 6 электронов ( $V_a \leq 6$ ). Ковалентный радиус определяется из постоянной решетки:  $2r_a = l_{CC} = 2.69R_B$ . Гексагональная укладка атомов на плоскости базисной грани графита соответствует величине

$$k = \frac{6 \cdot \pi r_a^2 / 3}{6\sqrt{3} r_a^2} = \frac{\pi\sqrt{3}}{9} \approx 0.605$$

По формуле (19) найдем энергию взаимодействия с поверхностью графита атома углерода  $sp^3$  с валентностью 4:  $E_C = -7.225$  кДж/моль. Эта величина менее, чем на 1%, отличается от эмпирического значения ( $U_0$ ), приведенного в работах [6-10]. Минимальное расстояние от ковалентной сетки графита до наиболее жесткого элемента смежной ковалентной сетки – трехлучевой звезды, образованной четырьмя атомами ( $V_x \leq 6 \cdot 4$ ), составляет согласно (19) не более, чем:  $3.356 \text{ \AA}$ . Сделанная оценка близка к эмпирическому значению расстояния между смежными атомными сетками графита  $3.35 \text{ \AA}$  [1]. Это означает, что сетку, образующую базисную грань графита можно представить как набор указанных выше жестких звезд, правильно уложенных на плоскости предыдущей атомной сетки графита.

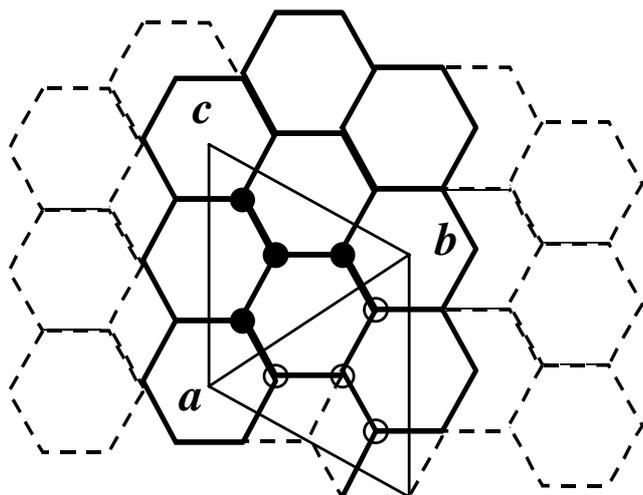


Рис. Строение и взаимное расположение смежных ковалентных сеток графита.

Кружки одного цвета обозначают атомы одного из жестких элементов верхней сетки.

Треугольники – правильные фигуры, описанные вокруг таких элементов, и полностью, без наложений покрывающие плоскость сетки. Пунктиром обозначены связи нижней сетки.

Энергия адсорбции каждой такой фигуры согласно (19) равна 23.16 кДж/моль. Граничные эффекты двукратного учета шести перекрестных связей атомов смежных плоскостей (на нижней плоскости по периметру  $abc$  расположены 6 атомов, которые одновременно взаимодействуют с атомами смежных треугольников) составляют согласно (13) 7.509 кДж/моль и их необходимо вычесть. Наконец, при определении удельной энергии односторонней поверхности полученную разность (15.65 кДж/моль) следует поделить пополам (7.825 кДж/моль). Площадь, занимаемая фигурой на адсорбенте – это площадь равностороннего треугольника  $abc$  со стороной  $4r_a\sqrt{3}$ :  $37.60R_B^2$ . Взяв отношение энергии к площади, найдем удельную энергию адсорбции плотного монослоя адсорбата на базисной грани графита:  $\varepsilon = 0.7651$  кДж/моль·Å<sup>2</sup>. Используя этот коэффициент, можно найти площадь, занимаемую молекулой на графите, по ее энергии адсорбции и наоборот. Например, можно рассчитать площадь  $sp^3$ -гибризованного атома

углерода  $7.225/0.744=9.711$  ( $\text{\AA}^2$ ), что находится в полном соответствии с ранее найденной величиной [6,7] и с принятыми данными о вандерваальсовых размерах атома углерода в алканах [17].

### **Связь вандерваальсовых размеров с обобщенным зарядом**

В предыдущем абзаце неявно предполагалась независимость энергии адсорбированного монослоя от сорта взаимно изолированных атомов или молекул, его составляющих. Этот тезис легко доказать из принципа минимальности энергии системы свободных частиц в поле однородного адсорбента. 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 ( $A$  и  $B$ , 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 для минимума потенциальной энергии адсорбции на однородном адсорбенте (19) следует, что потенциал адсорбата, равный

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

не зависит от свойств последнего. Следовательно, энергия адсорбции группы взаимно изолированных молекул пропорциональна с коэффициентом  $u_s$  сумме их обобщенных зарядов, т.е.:  $A = u_s q_A N_A$ ,  $B = u_s q_B N_B$ , 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 типа «В», соответственно, на поверхности адсорбента,  $S$  - площадь поверхности адсорбента. Из двух последних соотношений следует:

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

Итак, природа вандерваальсовых сил такова, что площадь, занимаемая молекулой на однородном адсорбенте, пропорциональна ее обобщенному заряду. Связь (21) между энергетическими и геометрическими свойствами молекулы впервые была использована в работе [5].

### **Выражение теплоемкости молекулы через обобщенный заряд**

Закон равнораспределения формулируется следующим образом [18]: в классическом пределе каждому квадратичному члену в гамильтониане соответствует вклад в энергию, равный  $\frac{1}{2}RT$ . При закреплении молекулы на поверхности адсорбента ее теплоемкость растет, т.к. поступательные степени свободы ее атомов, нормальные к поверхности, заменяются колебательными. Колебательная степень свободы дает вдвое больший вклад, чем любая другая (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 в случае нарушения аддитивности энергии по атом-атомным потенциалам число квадратичных по координате членов в гамильтониане также не аддитивно. С другой стороны, как было показано выше, 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, происходящее согласно закону равнораспределения из-за роста числа «потенциальных» степеней свободы, должно быть пропорционально обобщенному заряду молекулы.

Если молекула состоит из атомов разных типов, то следует применить условие нормировки обобщенных зарядов. Для молекулы аддитивными

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 внутренних степеней свободы ( $\sigma$ ), были бы пропорциональны полученному эффективному числу атомов. В случае жесткой молекулы обобщенный заряд и число степеней свободы пропорциональны эффективному числу атомов в степени  $3/4$ . Сказанное описывается следующим образом:

$$N^* = \frac{M}{\langle m_i \rangle} = \frac{V}{\langle V_i \rangle} = \frac{\sum m_i \sum V_i}{\sum m_i V_i}; \quad \sigma = N^{*3/4} = \left( \frac{MV}{\sum m_i V_i} \right)^{3/4} = \left( \frac{M}{\sum m_i V_i} \right)^{3/4} \cdot V^{3/4} = \frac{q}{e \langle V_i \rangle^{3/4}},$$

где  $q = eV^{3/4}$ ,  $M = \sum m_i$ ,  $V = \sum V_i$ , угловые скобки обозначают усреднение, индекс  $i$  нумерует атомы в молекуле. 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  $\langle V_i \rangle = 4$ , что и было использовано в [5-11].

Для изменения теплоемкости жесткой молекулы при адсорбции, получим:

$$\Delta C_V = \frac{R}{2} (\sigma - \vartheta) = \frac{R}{2} \left[ \left( \frac{M}{\sum m_i V_i} \right)^{3/4} q e^{-1} - \vartheta \right] \quad (22)$$

где  $\vartheta$  — показатель несвободы [11], связанный с изменением числа степеней свободы для молекулы как целого.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32771).

### **Список литературы**

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях.- М.: Химия, 1975.- 384 с.
2. D.Parazova, N.Dimov, D.Bonchev // *J. Chromatogr.*-1980.-V.188.- P.297
3. Буряк А.К. // *Изв. АН, сер. хим.* 2000. №4. С. 681-687.
4. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. - М., Наука, 1982.-312с
5. Долгоносов А.М.// *ДАН.*-1994.-Т.338, №6.- С.39-42.
6. Dolgonosov A.M.// *J. Phys. Chem. B*, -1998.-V. 102, No.24.- P. 4715-4730.
7. Долгоносов А.М.// *ДАН.*- 1998.- Т.358, №3.- С.355-359.
8. Долгоносов А.М.// *Журн. физ. химии.*- 1998.-Т.72, №1.- С.101-106.
9. Долгоносов А.М.// *Журн. физ.химии.*- 1998.-Т.72, №7.- С.1281-1285.
- 10.Долгоносов А.М.// *Журн. физ.химии.*- 2001.-Т.75, №3.- С. 391-399.
- 11.Долгоносов А.М.// *ДАН.*-2001.-Т.377, №4.- С. 488-492.
- 12.Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. С. Лундквиста, Н.Марча.- М., Мир, 1987.- 400 с.
- 13.Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика. Т.3. Квантовая механика. - М., Наука, 1974.- 752 с.
- 14.Долгоносов А.М. // *Журн.неорг.химии.*- 2000.-Т.45, №6.-С. 997-1004.
- 15.Dolgonosov A.M. // *Rus.J.Phys.Chem.*- 2000.- V.74, Suppl.2.-P.S324-S334.
- 16.Долгоносов А.М.// *Журн. физ.химии.*- 2001.-Т.75, № 10.-С.1813-1820.
- 17.Дашевский В.Г., Конформационный анализ органических молекул, Москва, Химия, 1982, 272 с.
- 18.Балеску Р., Равновесная и неравновесная статистическая механика.- М., Мир, 1978, Т.1, 405 с.