

ры с дроссельными ограничителями расхода. Вместе с тем анализ подшипников с внешним наддувом газа показывает, что лучшие эксплуатационные характеристики имеют частично пористые газостатические опоры.

С целью определения одной из главных выходных характеристик ШУ – точности вращения вала, в ГОУВПО «КНАГТУ» проведен комплекс экспериментов по исследованию динамического положения шпинделей, работающих на газовых опорах с пористыми вставками и дросселями. Эксперименты выполнены с использованием автоматизированной системы исследований, построенной на базе персонального компьютера, которая позволяет решать следующие задачи: определять частоту вращения вала, измерять

перемещение вращающегося вала в смазочном слое подшипников и строить траекторию движения оси вала.

Качественный анализ траекторий движения шпинделя показал на практическое отсутствие их размытости, т.е. ось вала двигалась по постоянной траектории, занимая стабильное положение в подшипниках. Количественная оценка результатов наблюдений показала на заметное снижение погрешности вращения вала, работающего на опорах с пористыми вставками. Установлено, что уменьшение радиального биения шпинделя составляет 16...22%. Это свидетельствует о перспективе использования такого типа газовых опор высокоскоростных ШУ металлообрабатывающих станков авиационной промышленности.

Химические науки

**АДДИТИВНЫЕ СХЕМЫ
РАСЧЕТА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ
X-ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНОВ**

Виноградова М.Г., Стороженко М.В.

*Тверской государственный университет, Тверь,
e-mail: mgvinog@mail.ru*

Феноменологические методы выступают как эффективный инструмент исследования закономерностей, связывающих свойства веществ со строением молекул. Они не отменяют, а дополняют методы квантовой химии, статистиче-

ской термодинамики, молекулярной механики и т.д., прежде всего, тем, что пригодны для массового расчёта и прогнозирования физико-химических свойств химических соединений.

Феноменологические методы реализуются в виде аддитивных схем расчета и прогнозирования, последние успешно применяются в гомологических рядах [1, 2]. Рассмотрим аддитивные схемы расчета для X-замещённых алканов (X = F, Cl, Br, I, OH, ...).

Простые схемы игнорируют взаимное влияние между несвязанными атомами

$$P_{C_n H_{2n+2-m} X_m} = (n-1)p_{C-C} + (2n+2-m)p_{C-H} + mp_{C-X} \quad (1)$$

В первом приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не да-

лее чем через один скелетный атом по цепи молекулы

$$P_{C_n H_{2n+2-m} X_m} = h_{CC} p_{C-C} + h_{CH} p_{C-H} + h_{CX} p_{C-X} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CX_1} \Gamma_{CX} + x_{XX_1} \Gamma_{XX} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} + x_{CCX_1} \Delta_{CCX} + x_{CXX_1} \Delta_{CXX} + x_{XXX_1} \Delta_{XXX}, \quad (2)$$

где $h_{CC} = (n-1)$, $h_{CH} = (2n+2-m)$, $h_{CX} = m$.

Во втором приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не да-

лее чем через два скелетных атома по цепи молекулы.

$$P_{C_n H_{2n+2-m} X_m} = h_{CC} p_{C-C} + h_{CH} p_{C-H} + h_{CX} p_{C-X} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CX_1} \Gamma_{CX} + x_{XX_1} \Gamma_{XX} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} + x_{CCX_1} \Delta_{CCX} + x_{CXX_1} \Delta_{CXX} + x_{XXX_1} \Delta_{XXX} + x_{CC_2} \tau_{CC} + x_{CX_2} \tau_{CX} + x_{XX_2} \tau_{XX}. \quad (3)$$

В третьем приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не да-

лее чем через три скелетных атома по цепи молекулы.

$$P_{C_n H_{2n+2-m} X_m} = h_{CC} p_{C-C} + h_{CH} p_{C-H} + h_{CX} p_{C-X} + x_{CC_1} \Gamma_{CC} + x_{CX_1} \Gamma_{CX} + x_{XX_1} \Gamma_{XX} + x_{CCC_1} \Delta_{CCC} + x_{CCX_1} \Delta_{CCX} + x_{CXX_1} \Delta_{CXX} + x_{XXX_1} \Delta_{XXX} + x_{CC_2} \tau_{CC} + x_{CX_2} \tau_{CX} + x_{XX_2} \tau_{XX} + x_{CC_3} \omega_{CC} + x_{CX_3} \omega_{CX} + x_{XX_3} \omega_{XX}. \quad (4)$$

При определённых допущениях схема (4) переходит в (3), а последняя схема – в (2).

По приведенным выше схемам проведен расчёт энтальпий образования X-замещённых алканов (X = F, Cl, Br, I, OH, ...) по данным

[3-7]. В табл. 1 представлены результаты расчёта энтальпии образования хлоралканов, а в табл. 2 – результаты расчёта энтальпии образования фтор-, бромалканов и гидроксизамещённых алканов.

Таблица 1

Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования хлорзамещённых алканов (в кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки при их различном числе				
	$\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К)				
	3	6	10	13	16
r_{CH}	-17,437	-20,029	-15,757	-14,840	-15,086
r_{CC}	-7,292	25,215	-1,033	4,025	4,480
r_{CCL}	-31,443	-28,380	-36,684	-37,284	-36,619
Γ_{CC}	-	-5,960	11,869	2,932	3,110
Γ_{CCL}	-	-9,877	2,193	-3,805	-3,913
Γ_{CCLL}	-	2,876	9,049	7,752	7,014
Δ_{CCC}	-	-	-13,411	-6,898	-7,063
Δ_{CCCL}	-	-	-10,267	-4,978	-4,990
Δ_{CCCLL}	-	-	-4,300	-1,360	-1,217
Δ_{CCLLCL}	-	-	-1,088	1,605	2,048
τ_{CC}	-	-	-	1,729	1,755
τ_{CCL}	-	-	-	0,825	0,945
τ_{CCLL}	-	-	-	5,316	5,026
ω_{CC}	-	-	-	-	0,095
ω_{CCL}	-	-	-	-	-0,318
ω_{CCLL}	-	-	-	-	-1,280
$ \bar{\epsilon} $	9,1	2,7	2,4	1,0	1,0
ϵ_{\max}	-30,2	7,1	5,5	-3,4	-3,4

Приведенная таблица даёт сравнительную характеристику схем, последовательно учитывающих валентные и невалентные взаимодействия (по мере удаленности последних по цепи молекулы). Видно, что в зависимости от полноты учета влияния несвязанных атомов согласие между рассчитанными и экспериментальными

значениями $\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К), как и следовало ожидать, улучшается, причем показатели, как средняя абсолютная ошибка расчета $|\bar{\epsilon}|$, так и максимальное отклонение ϵ_{\max} стремятся к некоторому пределу. Заметное улучшение согласия расчёта с экспериментом начинается с учёта тройных 1,1,1-взаимодействий.

Таблица 2

Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования фтор-, бром- и гидроксизамещённых алканов (в кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К)			Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^\circ$ (г, 298 К)		
	X = F	X = Br	X = OH		X = F	X = Br	X = OH
r_{CH}	43,172	-17,600	-22,220	Δ_{cxx}	-70,180	11,848	---
r_{CC}	-332,883	-6,092	35,335	Δ_{xxx}	-30,872	2,200	---
r_{CX}	-302,643	17,300	-134,841	τ_{cc}	48,978	4,113	0,511
Γ_{CC}	236,752	-16,635	-3,196	τ_{cx}	7,596	-0,564	-9,145
Γ_{CX}	135,960	-17,570	-23,829	τ_{xx}	7,927	7,153	-15,152
Γ_{XX}	66,743	6,300	---	ω_{cc}	---	-0,428	-5,754
Δ_{CCC}	-140,587	4,078	-2,212	ω_{cx}	---	3,175	-7,724
Δ_{CCX}	-135,964	8,932	0,221	ω_{xx}	---	---	9,971
$ \bar{\epsilon} $					1,6	0,6	2,0
ϵ_{\max}					-10,9	2,8	-9,8

Рассчитанные величины, в общем, вполне согласуются с экспериментальными.

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. – Тверь: ТвГУ, 2002. – 232 с.
2. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Количественные корреляции «структура – свойство» алканов. Аддитивные схемы расчёта. – Тверь: ТвГУ, 1999. – 96 с.
3. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 944 с.
4. Pedley I.B., Naylor R.D., Kirly S.P. Thermochemical data of organic compounds. – L.; N.-Y.: Cherman and Hall. 1986. – P. 87-232.
5. Колесов В.П. Термохимия галогензамещённых метана // Успехи химии. – 1978. – Т. 47, №7. – С. 1145–1168.
6. Папина Т.С., Колесов В.П., Голованова Ю.Г. Стандартные энтальпии образования бромформа // Журн. физ. химии. – 1982. – Т. 56, № 11. – С. 2711–2714.
7. Колесов В.П., Папина Т.С. Термохимия галогензамещённых этана // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 5. – С. 754–776.

**НАНОМЕТРОВЫЕ
КЛАСТЕРЫ В СТРУКТУРАХ
ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ФАЗ**

^{1,2}Голубев А.М., ²Отрощенко Л.П.,
²Соболев Б.П.

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва,
e-mail: amgol@mail.ru;

²Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова РАН, Москва

Кристаллические структуры многих химических соединений содержат кристаллографические позиции, дефектные по составу или по заселению, или дефектные одновременно по этим двум признакам. Интерпретация подобных ситуаций как «на 40% полиэдр данного катиона – октаэдр, а на 60% – куб» не является корректной с точки зрения кристаллохимии. Одним из вариантов интерпретации подобных ситуаций в случае отсутствия соразмерной или несооразмерной модуляции является представление разупорядоченных структур как суперпозиции атомной матрицы базовой структуры одного состава и статистически расположенных упорядоченных нанометровых фрагментов (кластеров) другой структуры, отличной от базовой по составу. Атомный мотив кластеров должен частично совпадать с базовой структурой для облегчения встраивания кластеров в эту структуру. В работе показано применение такого подхода для объяснения строения фаз $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ с базовой матрицей флюорита и фазы $Na_{2,5}Ca_{10}Ln_{1,5}Y_5F_{42}$, кристаллическая решетка которой является сверхрешеткой, по отношению к решетке флюорита. В первом случае кластеры – нанометровые фрагменты сверхрешеточной фазы статистически распределены в атомной матрице флюорита, а во втором – в атомной матрице структуры, построенной из кластеров, статистически распределены фрагменты структуры флюорита. Предложенный подход подтверждается совпадением

экспериментальных и теоретических заселенностей кристаллографических позиций.

Неупорядоченные флюоритоподобные фазы (твердые растворы) $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ кристаллизуются, как и флюорит в пр. гр. . Результаты структурных исследований данных фаз в большинстве случаев доведены до уровня значений факторов расходимости 0,5-1,5%. Однако при этом единственная катионная позиция структуры *4a* является дефектной по составу ($Ba_{4-x}R_x$), а 2-3 анионные позиции дефектны по заселенности. Межатомные расстояния катион-анион и анион-анион исключают существование корректного атомного ансамбля в рамках одной элементарной ячейки. Подобные ситуации для молекул или ионов с фиксированной координацией разрешаются в рамках статистического разупорядочения, например в случае ионов аммония NH_4^+ , нитрат-иона NO_3^- , фосфат-иона PO_4^{3-} , или гетерополианионов более сложного состава $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$. В структурах $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$, вследствие ионного характера межатомных взаимодействий нет фиксированных атомных группировок, существующих в виде ионов в растворах, или расплавах. Поэтому априори нельзя выделить атомные ансамбли, статистически распределенные в базовой матрице. Сведения о преимущественных атомных (ионных) группировках могут быть взяты из структур упорядоченных фаз $Ba_mR_nF_{2m+3n}$, кристаллизующихся в системах BaF_2-RF_3 . Предложенный в [1] кластер нанометрового размера $\{A_8B_6X_{68-69}\}$ как структурообразующий фрагмент упорядоченных флюоритоподобных фаз был экспериментально установлен для упорядоченных фаз $Ba_mR_nF_{2m+3n}$ в результате рентгеноструктурного анализа монокристаллов $Ba_4Y_3F_{17}$ и $Ba_4Yb_3F_{17}$. При статистическом размещении таких кластеров или их ассоциатов в матрице флюорита рентгеноструктурный анализ фиксирует элементарную ячейку примерно такого же объема, как в исходной фазе BaF_2 пр. гр. , как и для флюорита. Но при этом все катионные позиции оказываются дефектны по составу. Основная анионная позиция *8c* становится не полностью заселенной, так как часть пустых анионных кубов $\{F_8\}$ замещаются на центрированные кубооктаэдры $\{F_{13}\}$. Появляются две новые, также дефектные по заселению, анионные позиции, отвечающие анионным кубооктаэдрам (*48i*) и атомам фтора, располагающимся внутри кубооктаэдра (*4b*). Атомный мотив в структуре является типичным для неупорядоченных фаз. Попытки выделения из ближайшего катионного окружения приемлемых по кристаллохимическим критериям координационных полиэдров кроме куба, имеющегося в базовой флюоритовой матрице, приводят к двум полиэдрам: квадратной антипризме для катионов меньшего размера (*R*) и десятивершиннику – сфенокороне для катионов большего размера (*Ba*). Соединение этих полиэдров между собой с соблюдением