ЭФФЕКТ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВРАЩЕНИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ

А.М. Долгоносов, А.Г. Прудковский

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Из-за роста теплоемкости молекулы при адсорбции преодоление барьера внутримолекулярного вращения в адсорбированном состоянии возможно при достаточно низких температурах. При появлении у молекулы внутренней вращательной свободы фрагменты располагаются относительно поверхности однородного адсорбента оптимальным с энергетической точки зрения образом, в результате чего энергия адсорбции молекулы резко возрастает. Описание этого эффекта стало возможным с помощью нелинейной молекулярно-статистической теории адсорбции [1,2], которая в отличие от традиционных подходов, применяющихся в молекулярно-статистической теории адсорбции, не использует довольно грубое приближение атом-атомных потенциалов. Найдено распределение для жесткой и нежесткой форм адсорбированной молекулы. Показано, что процесс нарушения жесткости адсорбированных молекул сопровождается двумерным фазовым переходом второго рода - слабым эффектом, проявляющимся в зависимости константы Генри от температуры. Разработан метод определения барьера внутримолекулярного вращения по температурной зависимости константы адсорбции молекулы. Определены барьеры вращения по С-С и С-О связям для ряда молекул.

[1]. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А. Неэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик адсорбции / В сб. «100 лет хроматографии»/ Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003, с.269-310.

[2]. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М.: Книжный дом ЛИБРОКОМ, 2009. 167 с.