

*В. З. ГАБДРАКИПОВ, А. И. КУПЧИШИН, С. П. ПИВОВАРОВ, К. Б. ТЛЕБАЕВ.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПЕРФТОРДЕКАНА**

Полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ рассчитаны колебательные спектры перфтордекана и на основании ранее найденных свободных энергий Гиббса рассчитаны параметры ИК-спектров для интервала температур 200–400°К. Огибающая спектра вычислялась как интеграл свертки с Лоренцовой функцией. Получено согласие с экспериментальными спектрами при разных температурах.

Ранее были проведены квантово-химические расчеты конформеров перфторалканов [1-3] и по их результатам были рассчитаны колебательные спектры и термодинамические функции для трех наиболее устойчивых кон-

формеров перфтордекана  $C_{10}F_{22}$  [4]. По рассчитанным свободным энергиям Гиббса можно найти суммарный колебательный спектр равновесной смеси конформеров  $C_{10}F_{22}$  при разных температурах.

Свободные энергии Гиббса  $\Delta G$  (кал/моль/град) и равновесные концентрации устойчивых конформеров  $W$ , с торсионными углами  $\approx 60^\circ$ ,  $\approx 162^\circ$  и  $180^\circ$  в интервале температур 200–400 К, рассчитанные полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ

T, °K	60°		162°		180°	
	$\Delta G$	W	$\Delta G$	W	$\Delta G$	W
200	15429,27	0,82919	16116,10	0,14617	16814,47	0,0246
225	11838,82	0,70667	12351,93	0,22415	12875,95	0,0692
250	8006,22	0,56766	8344,39	0,28808	8691,17	0,14426
275	3940,03	0,43476	4102,33	0,32409	4269,50	0,24114
300	-351,433	0,32364	-365,60	0,33238	-380,12	0,34399
325	-4860,18	0,23868	-5051,28	0,32147	-5249,21	0,43986
350	-9578,66	0,17690	-9947,10	0,30059	-10329,92	0,5225
375	-14499,8	0,13291	-15045,79	0,27624	-15614,80	0,59085
400	-19617,00	0,10167	-20340,75	0,25202	-21097,06	0,64631

Если предположить, что перфтордекан содержит только эти три конформера, то концентрации каждого из них  $W$  можно оценить из распределения Гиббса

$$W_i = \exp(-\Delta G_i / \sum_j \Delta G_j), \quad (1)$$

где  $\Delta G_j$  – рассчитанная свободная энергия Гиббса (табл.).

Интенсивность поглощения в инфракрасном спектре пропорциональна квадрату производной дипольного момента по колебательной координате.

$$A_f \sim \partial \mu / \partial Q_f, \quad (2)$$

где  $A$  – оптическая плотность для полосы поглощения с волновым числом  $f$ ;  $\mu$  – дипольный момент молекулы;  $Q_f$  – колебательная координата. Расчет дает числовые значения максимумов полос поглощения, т.е. линейчатый спектр, который неудобно сопоставлять с экспериментом.

Чтобы получить более реалистичскую картину необходимо вычислить интеграл свертки полученного линейчатого спектра с «приборной функцией», которая определяет форму линии. Для колебательных спектров наиболее подходящей считается функция Лоренца [5]

$$L(f) = L_{\max}^j / ((f - f_j)^2 + \gamma_j^2), \quad (3)$$

где  $L_{\max}^j$  – интенсивность (коэффициент поглощения) в максимуме для  $j$ -ой полосы;  $\gamma_j$  – ширина полосы на середине ее высоты (полуширина). Модельный спектр равен:

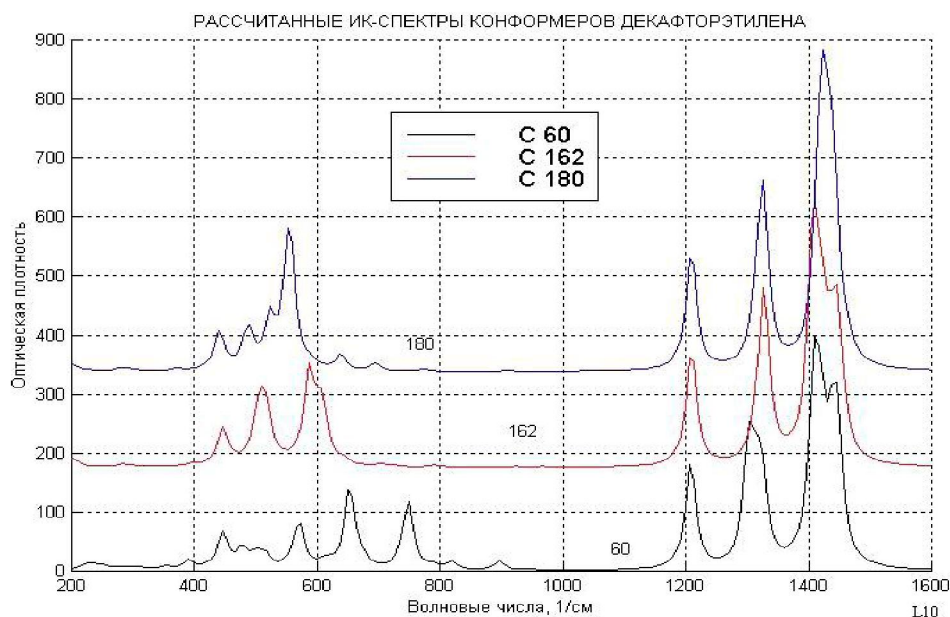
$$A(f) = \sum_j \int A_f L(f - f_j) df. \quad (4)$$

Суммарный спектр смеси трех конформеров теперь можно записать как

$$A_{\text{sum}}(f) = W_{60} A_{60}(f) + W_{162} A_{162}(f) + W_{180} A_{180}(f). \quad (5)$$

На рис. 1 показаны рассчитанные ИК-спектры. Необходимо заметить, что расчет проводился в

Рис. 1. Рассчитанные ИК-спектры трех наиболее устойчивых конформеров перфтордекана. В функции Лоренца использовалась величина  $\gamma = 10 \text{ см}^{-1}$



гармоническом приближении и поэтому он не позволил оценить интенсивности составных тонов и обертонов, которые практически не проявляются в Рамановских спектрах, но весьма существенны в инфракрасном поглощении. Из

рисунка видно, что наибольшие различия наблюдаются в области  $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ .

На рис. 2 показаны суммарные спектры конформеров перфтордекана для разных температур.

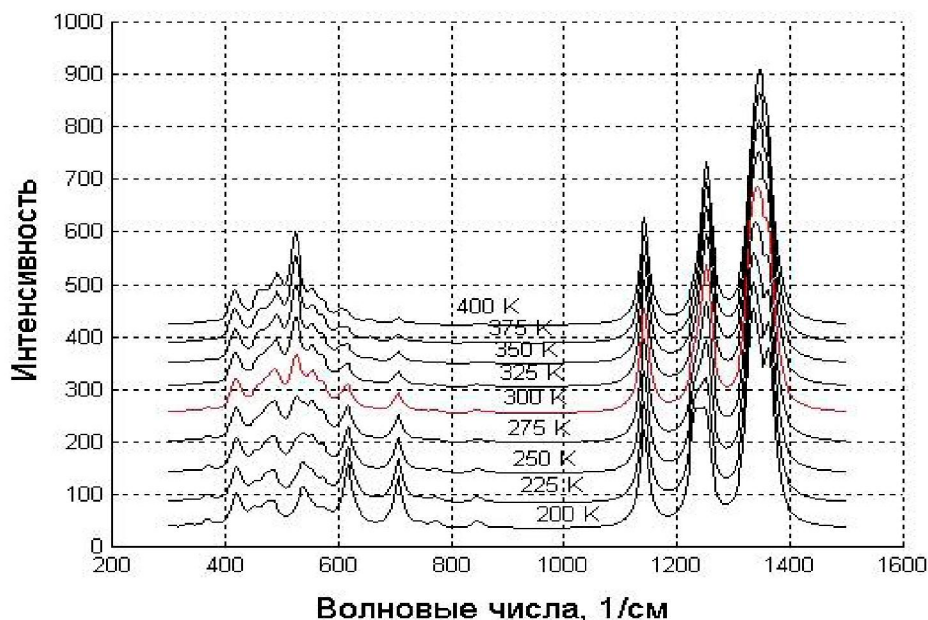


Рис. 2. ИК-спектры равновесной суммы конформеров перфтордекана в интервале температур 200–400 К

Из рисунка видно, что наибольшее влияние температуры проявляется в интервале частот от  $500\text{ до }700\text{ см}^{-1}$ . На рис. 3 показаны участки этих же спектров.

Экспериментальная зависимость ИК спектров тефлона от температуры исследовалась в [6].

Видно, что полоса при  $\sim 500\text{ см}^{-1}$  возрастает с ростом температуры, что качественно согласу-

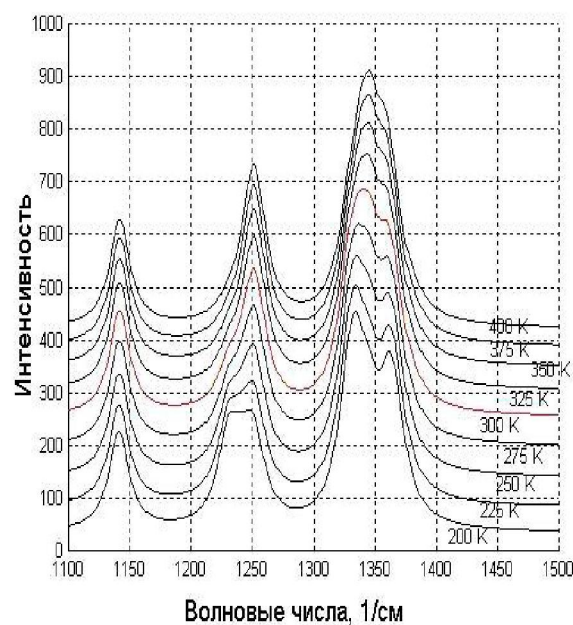
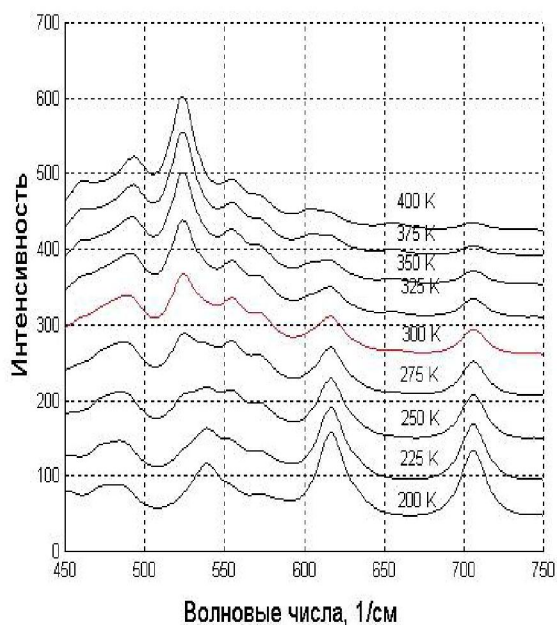


Рис. 3. ИК-спектры равновесной суммы конформеров перфтордекана в интервале температур 200–400 К в областях частот  $450\text{--}750\text{ см}^{-1}$  и  $1100\text{--}1500\text{ см}^{-1}$

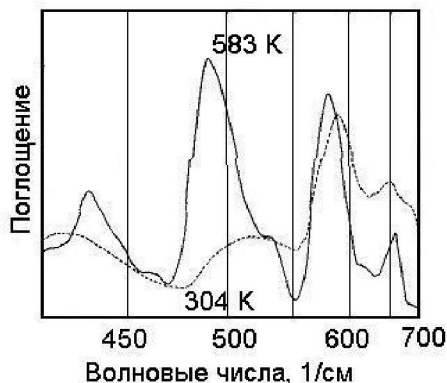


Рис. 4. Участок экспериментального спектра тефлона в области  $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$  при 304 и 583 °К

ется с результатами расчетов. Нужно учесть, что расчеты систематически завышают частоты на  $50\text{--}100\text{ см}^{-1}$ . В [6] температурные изменения интерпретировались как результат возникновения неких конформационных дефектов в спирали ППФЭ. Предполагалось, что спирали однородные и имеют торсионный угол  $180^\circ$ . Гипотеза о возникновении конформационных дефектов не противоречит результатам настоящих расчетов, если принять, что переходы конформеров « $60^\circ$ »  $\rightarrow$  « $162^\circ$ »  $\rightarrow$  « $180^\circ$ » в полимере происходит не сразу во всей цепи, а участками, что более вероятно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 384 с.
2. Бурнетт У., Эллиджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. 364 с.
3. Илиел Э., Аллинжер Н., Моррисон Г. Конформационный анализ. М.: Мир, 1969. 592 с.
4. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
5. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 382 с.
6. Brown R.G. // J. Chem. Phys. V. 40, N 10. xxxx. 2900-2908.

## Резюме

Перфтордеканның құбылмалы спектрлары жарты эмпирилі квантты-химиялық РМЗ әдісімен есептелген, сонымен бірге Гиббстің ертеректе табылған еркін қуатының негізінде ИК-спектрларының арақашықтығы да  $200\text{--}400\text{ К}$  қысымдағы интервалды температураға есептеледі. Қуатынан айырылған спектр Лоренцо функцияларымен (қызметтерімен) интеграл орамы ретінде табылды. Демек, әртүрлі температурада тәжірибеленген спектрлармен келісім орнатылған.

## Summary

By the quantum-chemical method the vibrational spectrums of Perfluordecane have been calculated. On the base of earlier on founded Gibb's free energies the parameters of infrared spectrums have been calculated for the temperature regions from 200 to 400 K. The rounding of spectrum was calculating as integral with Lowrence function. It was obtained an agreement with the experimental spectrums at different temperatures.

Поступила 21.09.07г.

*А. С. АСКАРОВА, М. Ж. РЫСПАЕВА, И. Э. ВОЛОШИНА, С. А. БОЛЕГЕНОВА*

## **ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАДИУСА ВПРЫСКИВАЕМЫХ КАПЕЛЬ НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ ЖИДКОГО ТОПЛИВА**

Проведено численное исследование влияния начального радиуса впрыскиваемых капель жидкого топлива на его горение. Получены распределения температуры по высоте камеры сгорания, капель впрыскиваемого топлива для различных радиусов и для двух видов топлив.

Изучение параметров горения паровоздушных смесей представляет интерес как для практики (пожаро- и взрывобезопасность технологических процессов, двигатели внутреннего сгорания и т.д.), так и для развития теоретических представлений о процессе горения жидких топлив.

Горение распыленного жидкого топлива в турбулентном потоке воздуха широко используется в различных устройствах. В условиях, типичных для камер сгорания, из-за нестационарного характера турбулентных пульсаций и инерционности капель скорость их обтекания оказывается настолько значительной, что горение капель