

ISSN 0044-4537

Том 97, Номер 11

Ноябрь 2023



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 11, 2023

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Теплопроводность висмутидов цезия в жидком состоянии
А. Ш. Агажанов, Р. Н. Абдуллаев, А. Р. Хайрулин, С. В. Станкус 1537
- Термохимические характеристики 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-бензохинона
П. Е. Горюнова, К. И. Пашанова, Г. А. Новичков, Н. Н. Смирнова, А. В. Пискунов, А. В. Маркин 1543
- Термодинамика реакции восстановления кислорода на поверхности допированного азотом графена
В. А. Кисленко, С. В. Павлов, С. А. Кисленко 1547
- Стандартные энтальпии образования глицил-L-тирозина и продуктов его диссоциации в водных растворах
О. Н. Крутова, М. И. Базанов, В. В. Черников, П. Д. Крутов 1556
- Линия насыщения этана в рамках теории ренормгруппы с использованием уравнения Клапейрона–Клаузиуса
С. В. Рыков, И. В. Кудрявцева, С. А. Рыков 1561
- Дифференциальный эксперимент при исследовании диффузии свинца в жидком олове
Н. П. Углев, С. Н. Углев 1573
- Особенности термической обработки бетона
А. В. Ульянов, И. А. Полунина, А. К. Буряк 1579

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Физико-химические и каталитические свойства Mo-Zr/ZSM-5 катализаторов дегидроароматизации метана
Ж. Б. Будаев, Л. Л. Коробицына, А. А. Степанов, Е. Ю. Герасимов, А. В. Восмерилов 1584
- Скорости элементарных моно- и бимолекулярных стадий в неидеальной реакционной системе с учетом не прямых корреляций в кластерном вариационном методе
Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин 1594

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Термодинамические характеристики реакций образования комплексов железа(II) и железа(III) с L-аланином в водных растворах
Г. Б. Эшова, Дж. А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода, М. А. Тоирзода 1605

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Параметрическая оценка энергии тетрельных связей в комплексах тетраэдрических молекул с аммиаком и галогенид-анионами
Е. В. Барташевич, С. Э. Мухитдинова, И. В. Ключев, В. Г. Цирельсон 1611
- Люминесцентные свойства разнолигандных хинальдинаатов неодима(III)
И. В. Калиновская 1620

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Финслер-лагранжева кинетическая модель структуризации ленгмюровского монослоя
Н. Г. Крылова, Г. В. Грушевская 1627

Катодное выделение водорода на механосинтезированных карбидных частицах вольфрама и железа: WC , Fe_3C , Fe_3W_3C , Fe_6W_6C
Н. В. Лялина, А. В. Сюгаев, М. А. Еремина, С. Ф. Ломаева 1638

НОВЫЕ подходы к синтезу наноструктурированных электродных материалов на основе двойных фосфатов лития и кобальта в солевых расплавах
Н. В. Жаров, М. В. Маслова, В. И. Иваненко, Р. И. Корнейков 1647

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Экспресс-поиск и характеристика нитросоединений методами визуализационной масс-спектрометрии
И. С. Пыцкий, Е. С. Кузнецова, А. К. Буряк 1655

Адгезия и фазовый переход смачивания в системе жидкий висмут–расплавленный галогенид щелочного металла
В. П. Степанов 1660

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Карты эффективности для сопоставления свойств различных хроматографических систем
В. И. Дейнека, И. П. Блинова 1665

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

О влиянии жертвенных реагентов на образование пероксида водорода в реакции фотохимического восстановления воды суспензиями сульфида кадмия
О. А. Федяева, Е. Г. Пошелюжная 1670

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Роль радикалов при превращении трифторметана в пламени смесей метана с кислородом
С. Н. Копылов, П. С. Копылов, И. П. Елтышев, И. Р. Бегишев 1674

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.223:669.765'886

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВИСМУТИДОВ ЦЕЗИЯ
В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

© 2023 г. А. Ш. Агажанов^{а,*}, Р. Н. Абдуллаев^а, А. Р. Хайрулин^а, С. В. Станкус^а

^аИнститут теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

*e-mail: scousekz@gmail.com

Поступила в редакцию 21.03.2023 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 12.05.2023 г.

Экспериментально исследована теплопроводность жидких сплавов системы цезий–висмут с содержанием Bi 20–66 ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до 1173 К с погрешностью 4–6%. Обнаружено, что величина теплопроводности жидких висмутидов цезия для указанных составов и температур принимает низкие, типичные для жидких солей, значения от 0.7 до 4.5 Вт/(м К). По результатам измерения теплопроводности рассчитаны температуропроводность и число Лоренца. Анализ температурных и концентрационных зависимостей изученных свойств косвенно подтверждает существующие в литературе взгляды о наличии в расплавах висмутидов щелочных металлов упорядоченных структур, называемых ионными комплексами, оказывающими существенное влияние на теплофизические свойства расплавов и разрушающимися с ростом температуры.

Ключевые слова: жидкие сплавы Cs–Bi, теплопроводность, температуропроводность, число Лоренца, ионные комплексы, метод лазерной вспышки

DOI: 10.31857/S004445372311002X, EDN: PBRFDG

Висмутиды щелочных металлов M–Bi (M – щелочной металл) обладают рядом интересных физических свойств. В зависимости от соотношения компонентов твердые соединения M–Bi имеют разный тип химической связи. Так, висмутиды состава MBi₂ являются сверхпроводниками, а соединения M₃Bi проявляют свойства полупроводников [1] и являются перспективными материалами для фотокатодов вакуумных фотоэлектронных приборов [2]. Жидкие сплавы M–Bi относятся к так называемым ионно-металлическим расплавам [1, 3–6], в которых помимо металлического типа связи в той или иной степени проявляется ионная или ионно-ковалентная связь с образованием упорядоченных структур, именуемых ионными комплексами. В этих комплексах оказывается запертой основная часть электронов проводимости. Это приводит к необычному поведению температурных и концентрационных зависимостей многих физических свойств таких систем [4–12]. Так, например, на концентрационных зависимостях удельного электросопротивления (ρ_{el}) жидких систем M–Bi экспериментально обнаружены острые пики при концентрациях висмута $X_{Bi} = 25$ ат. % (системы Li–Bi, Na–Bi),

либо широкие максимумы, лежащие в интервале $X_{Bi} = 25$ –40 ат. % (системы K–Bi, Rb–Bi, Cs–Bi) [5–7]. Следует отметить, что среди всех жидких систем M–Bi у расплавов Cs–Bi реализуются самые большие эффекты аномального поведения теплофизических характеристик [5, 11]. Величина ρ_{el} у жидких висмутидов цезия достигает 4.5×10^{-5} Ом м, что в 40 раз превышает ρ_{el} жидкого висмута (у других систем M–Bi величина максимума ρ_{el} достигает 2.0×10^{-5} Ом м) [5–7]. Появление ионной связи вызывает увеличение плотности, так называемый эффект “химического сжатия” [8]. Для системы Cs–Bi величина максимального относительного сжатия мольного объема составляет примерно –42% и является одной из самых больших среди всех бинарных жидкометаллических сплавов [11]. Развитие теоретических представлений о природе возникновения ионных комплексов в системах M–Bi сдерживается отсутствием или недостатком информации о ряде термодинамических свойств, включая данные по теплопроводности. С практической точки зрения получение прецизионных экспериментальных данных по таким свойствам в широком

интервале концентрации и температур упрощает анализ и оценку перспектив использования ионно-металлических расплавов для разработки новых устройств и технологий.

В настоящей работе приведены высокоточные данные по теплопроводности (λ) и температуропроводности (a) жидких сплавов системы Cs–Bi с содержанием висмута $X_{\text{Bi}} = 20\text{--}66$ ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до 1173 К. По полученным данным построены концентрационные и температурные зависимости коэффициентов переноса тепла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования теплопроводности жидких сплавов Cs–Bi проводились методом лазерной вспышки [13]. В основе этого метода передняя сторона плоскопараллельного твердого образца нагревается коротким (менее 1 мс) лазерным импульсом и с помощью ИК-детектора фиксируется изменение температуры обратной поверхности. Из термограммы разогрева этой поверхности определяется величина температуропроводности. В распоряжении авторов настоящей работы имеется реализующая данный метод установка LFA-427 фирмы NETZSCH (Германия). Авторами была проведена адаптация LFA-427 к работе с расплавами [13], в рамках которой разработаны конструкции измерительных ампул для жидких образцов и держателей, методика определения теплопроводности для расплавов, алгоритмы и программы математической обработки данных. Погрешность определения λ составляет 4–6% в интервале температур 500–1273 К [13]. Для измерений λ жидких сплавов Cs–Bi использовались герметичные ампулы из нержавеющей стали марки 12X18H10T, в которых толщина зондируемого слоя расплавов составляла примерно 2.5 мм. Воспроизводимость результатов в различных термических циклах подтвердила химическую инертность стали 12X18H10T к жидким сплавам Cs–Bi.

Величина температуропроводности сплавов Cs–Bi рассчитывалась по результатам измерения λ и литературным данным по плотности (ρ) и удельной теплоемкости (c_p) по формуле $a = \lambda/(\rho c_p)$. Данные по ρ и c_p сплавов Cs–Bi были получены методом просвечивания образца узким пучком гамма-излучения [11] и методом смещения [14] с неопределенностями 0.4 и 0.4–0.7% соответственно. Погрешность рассчитанных данных a оценивается в 4–6% в зависимости от температуры [13]. Для измерений λ в настоящей работе и величин ρ и c_p в [11, 14] исследуемые образцы готовились из одних и тех же исходных материалов Cs

и Bi с чистотой 99.94 и 99.98 мас. % соответственно. Все эксперименты по свойствам λ , ρ и c_p жидких сплавов Cs–Bi осуществлялись в одной лаборатории в институте теплофизики СО РАН.

Высокая химическая активность цезия не позволяет приготавливать образцы заданного состава и проводить заполнение измерительных ампул на воздухе из-за образования окислов, оказывающих сильное влияние на свойства сплавов. Для проведения этих операций в инертной атмосфере использовался перчаточный бокс со шлюзом, оснащенный электронными весами (с погрешностью 2–3 мг), электропечью и сварочным устройством. Все этапы подготовки образцов, которые включали взвешивание компонентов Cs и Bi на электронных весах, их заполнение в стальные ампулы, переплавка цезия и герметизация ампул электродуговой сваркой, проводились непосредственно в атмосфере высокочистого аргона (99.992 об. %) внутри бокса. Реальное содержание Bi в полученных сплавах определялось весовым методом и составляло 20.15 ± 0.02 , 26.44 ± 0.03 , 40.01 ± 0.05 , 49.19 ± 0.04 , 56.92 ± 0.06 и 65.96 ± 0.05 ат. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений теплопроводности λ и температуропроводности a представлены на рис. 1, из которого видно, что величины λ , a жидких сплавов Cs–Bi с температурой растут монотонно и имеют крайне низкие значения. Так, например, теплопроводность для всех составов пробегает значения от 0.7 до 4.5 Вт/(м К) на всем исследованном интервале температур, что примерно в 4–20 раз меньше, чем у чистых металлических расплавов висмута [15] и цезия [16]. Такие низкие значения теплопроводности характерны больше для расплавленных солей [17] и хорошо согласуются с пиками электросопротивления на концентрационной зависимости [5]. Все это прямо указывают на существенную локализацию электронов проводимости в жидкой системе Cs–Bi. Рост кривых $\lambda(T)$, $a(T)$ в совокупности с отрицательными значениями температурной производной сопротивления для сплавов с содержанием висмута 20–50 ат. % [5] может свидетельствовать о постепенной диссоциации ионных комплексов, что должно приводить к высвобождению все большего числа свободных электронов в расплавах при их нагреве. Так, из графиков видно, что наименее теплопроводным расплавом является состав $\text{Cs}_{60}\text{Pb}_{40}$, для которого наблюдается наиболее резкий рост кривой $\lambda(T)$, чем у других составов. Величина его теплопроводности при нагреве от точки ликвидуса до 1173 К увеличивается более чем в 2 раза, тогда как у других сплавов λ возрастает в 1.1–1.6 раза. Это косвенно мо-

жет указывать на то, что для данного состава доля ионных комплексов в расплаве максимальная среди всех составов, что хорошо согласуется с результатами по ρ_{el} [5].

Аппроксимация полученных данных λ и a проводилась методом наименьших квадратов в интервале от температуры ликвидуса до 1173 К в следующем виде:

$$f(T) = f(T_L) + A(T - T_L) + B(T - T_L)^2, \quad (1)$$

где $f = \lambda, a$; T_L – температура ликвидуса, A, B – константы. Величина λ в уравнении (1) рассчитывается в единицах Вт/(м К), величина a – в $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Коэффициенты аппроксимации приведены в таблице 1. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек от сглаженных значений не превышают 1.1–4.5%.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости тепло- и температуропроводности расплавов системы Cs–Bi при 1000 К вместе с литературными данными [12] для системы Rb–Bi при той же температуре. Значения для чистых металлов взяты из [15, 16, 18]. Как видно, концентрационные зависимости λ и a для обеих систем практически полностью совпадают в пределах погрешности измерения, что указывает на то, что расплавы в этих системах можно рассматривать как изоструктурные. Также можно заметить, кривые $\lambda(X_{Bi})$ и $a(X_{Bi})$ заметно сильно отклоняются от рассчитанных по правилу аддитивности значений. Наблюдаются размытые минимумы $\lambda(X_{Bi})$ и $a(X_{Bi})$ в интервале концентрации $X_{Bi} = 26$ –57 ат. %, где значения коэффициентов переноса тепла λ и a для системы Cs–Bi примерно в 16–17 и 13–50 раз меньше соответственно, чем у чистых компонентов. Эти результаты коррелируют с данными по электросопротивлению систем Cs–Bi и Rb–Bi, которые на концентрационных зависимо-

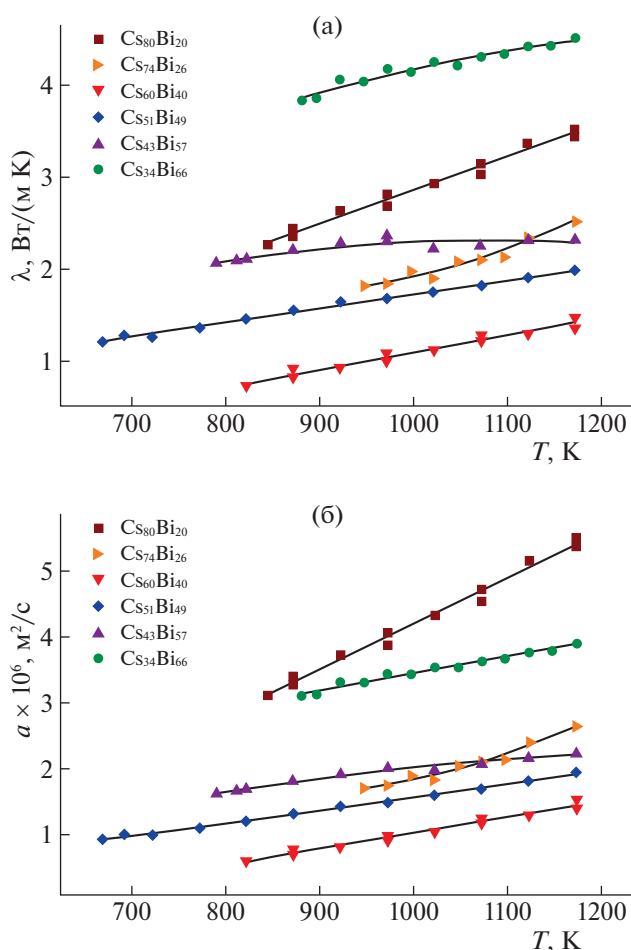


Рис. 1. Результаты по теплопроводности (а) и температуропроводности (б) жидких сплавов системы Cs–Bi. Черные линии – аппроксимация (1).

стях $\rho_{el}(X_{Bi})$ имеют широкие максимумы в интервале 25–40 ат. % Bi [5, 6].

Обзор литературы [1, 3–7, 19, 20] показывает, что предлагаемые рядом авторов модели структу-

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимации для теплопроводности и температуропроводности жидких сплавов Cs–Bi*

X_{Bi} , ат. %	T_L , К	$\lambda(T_L)$	$A_1 \times 10^3$	$B_1 \times 10^6$	$a(T_L)$	$A_2 \times 10^3$	$B_2 \times 10^6$
20	834.2	2.254	3.67	0.0	3.042	6.99	0.0
26	951.8	1.823	1.57	7.5	1.716	2.15	9.5
40	794.9	0.701	1.89	0.0	0.539	2.40	0.0
49	665.8	1.205	1.55	0.0	0.910	1.98	0.0
57	784.7	2.065	1.74	–3.0	1.622	2.24	–1.9
66	873.5	3.853	2.97	–2.8	3.124	2.53	0.0

Примечание. Коэффициенты A_1 и B_1 относятся к теплопроводности, A_2 и B_2 – к температуропроводности.

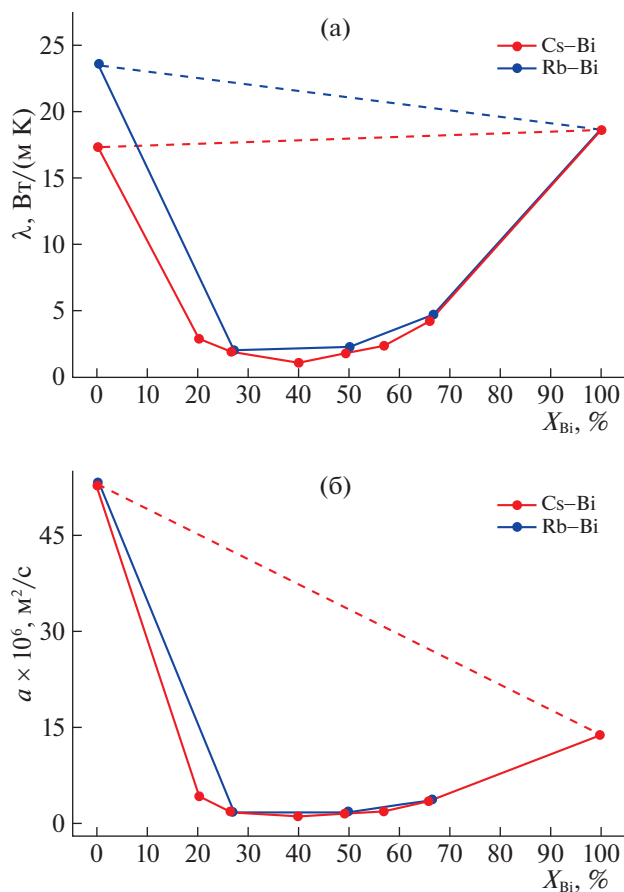


Рис. 2. Концентрационные зависимости теплопроводности (а) и температуропроводности (б) жидких сплавов систем Cs–Bi и Rb–Bi [12] при 1000 К. Пунктирные линии представляют расчет по правилу аддитивности.

ры расплавов щелочных металлов с висмутом [3–6] основаны на экспериментальных данных по электропроводности [5–7] жидких сплавов М–Bi и некоторых, очень немногочисленных, результатах нейтронографических исследований [19, 20] и измерений термодинамической активности [4]. Согласно этим моделям, в такой жидкой системе имеются ассоциированные комплексы с частично ионным или ионно-ковалентным характером химической связи, причем доля этих комплексов достигает максимума при определенных стехиометрических составах. Причиной возникновения плотных ионных комплексов является большая разница электроотрицательностей щелочных металлов и Bi. Из-за этой разницы электроны с щелочного атома М переходят к более электроотрицательному Bi. В итоге, химическая связь и структура расплава становится солеподобной. Авторы [4–6, 19] предположили, что в структуре расплавов М–Bi существуют два типа ассоциатов: “простые” комплексы со стехиометрическим

соотношением 3 : 1 (октетные соединения M_3Bi) и полианионные ассоциаты в виде фрагментов теллуриподобных цепей из анионов Bi. Для октетного соединения M_3Bi на валентных оболочках четырех входящих в такой комплекс атомов имеется восемь электронов. Эти электроны группируются в одну устойчивую внешнюю оболочку иона Bi^{3-} , а три щелочных иона $3M^+$ располагаются вокруг, удерживаемые кулоновскими силами. В случае же с полианионными ассоциатами, то согласно [5] данные соединения представляют собой цепочки из анионов висмута различной длины, окруженные катионами M^+ . Анионы висмута в цепочках связаны друг с другом ковалентными связями, а с щелочными катионами M^+ — ионными связями. Согласно [5] максимальное содержание этих ассоциатов достигается в районе 40 ат. % Bi, при котором данный состав соответствует средней длине цепочки из четырех анионов: Bi_4^{6-} . По мнению авторов [5] средняя длина этих цепочек строго зависит от состава, сокращаясь до одного аниона Bi, т.е. до октетного соединения $M_3^+Bi^{3-}$. Идеи о структуре полианионных соединений косвенно подтверждаются результатами нейтронографических исследований расплавов K–Bi, Rb–Bi и Cs–Bi [19, 20]. Таким образом, согласно взглядам [3–6], часть валентных электронов в расплавах М–Bi удерживается в рассматриваемых комплексах и не участвует в проводимости, что подтверждается довольно низкими значениями коэффициентов переноса тепла для жидких сплавов Cs–Bi в настоящей работе (см. рис. 1, 2) и сплавов Rb–Bi в [12].

С использованием полученных результатов измерений по λ расплавов Cs–Bi и литературных данных [5] по ρ_{el} этой системы рассчитано число Лоренца ($L = \lambda \rho_{el} / T$) при 900 К и построена его концентрационная зависимость (рис. 3). Неопределенность величины L оценивается в 7%. На график добавлены также теоретическое число Лоренца для электронного газа $L_0 = 2.445 \times 10^{-8}$ Вт Ом/К² (пунктирная линия) и концентрационная зависимость ρ_{el} [5]. Как можно заметить, виды зависимостей $L(X_{Bi})$ и $\rho_{el}(X_{Bi})$ довольно схожи между собой и имеют пики при $X_{Bi} = 40$ ат. %. Величина L для этого состава превышает теоретическое значение L_0 почти в 1.7 раза. Это качественно указывает на минимизацию доли свободных электронов в расплавах вблизи данного состава, что подтверждается видом зависимости электросопротивления.

Таким образом, получены новые экспериментальные данные по теплопроводности и температуропроводности жидких сплавов системы Cs–Bi с содержанием Bi 20–66 ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до 1173 К с погрешностью 4–6%. Было установлено, что теп-

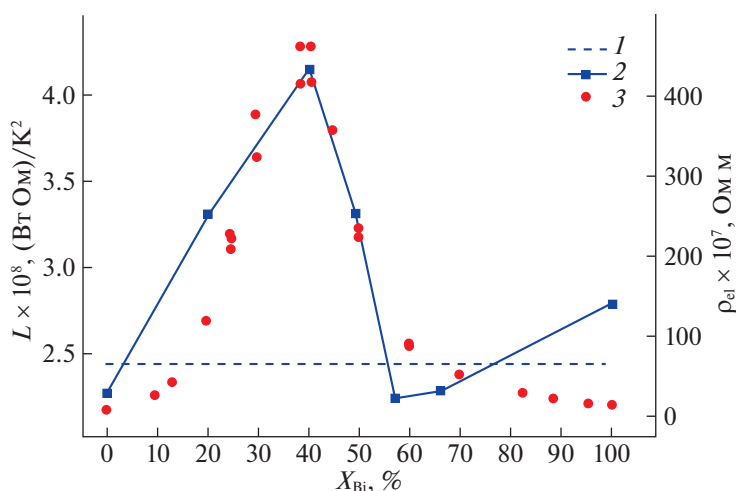


Рис. 3. Концентрационные зависимости числа Лоренца и электросопротивления для жидких сплавов системы Cs—Bi. 1 — теоретическое число Лоренца L_0 , 2 — наши расчеты L для 900 К, 3 — электросопротивление [5].

лопроводность и температуропроводность на концентрационных зависимостях имеют широкие минимумы в области $X_{\text{Bi}} = 26\text{--}57$ ат. %. Анализ полученных концентрационных и температурных зависимостей коэффициентов переноса тепла и числа Лоренца косвенно подтверждает существующие представления о формировании в жидкой системе Cs—Pb ближнего химического порядка в виде ионных комплексов, разрушающихся с ростом температуры.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИТ СО РАН (№ 121031800219-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Абдусялимова М.Н., Черногоренко В.Б. Висмутиды. Киев: Наукова думка, 1977. 138 с.
2. Королева О.С., Чулков Е.В. // ФТП. 1992. Т. 26. № 2. С. 223.
3. van der Lugt W. // Phys. Scr. 1991. V. 1991. № T39. P. 372.
<https://doi.org/10.1088/0031-8949/1991/T39/059>
4. Petric A., Pelton A.D., Saboungi M.-L. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 11. P. 2754.
<https://doi.org/10.1149/1.2095424>
5. Meijer J.A., van der Lugt W. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. № 48. P. 9779.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/48/024>
6. Xu R., Kinderman R., van der Lugt W. // J. Phys. Condens. Matter. 1991. V. 3. № 1. P. 127.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/1/010>
7. Steinleitner G., Freyland W., Hensel F. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 12. P. 1186.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19750791204>
8. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1719. *Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 10. P. 1946.
<https://doi.org/10.1134/S0036024417100181>
9. Stankus S.V., Abdullaev R.N., Khairulin R.A. // High Temp-High Press. 2018. V. 47. № 5. P. 403.
10. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N. // J. Eng. Thermophys. 2018. V. 27. № 3. P. 303.
<https://doi.org/10.1134/S1810232818030050>
11. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V. // Phys. Chem. Liq. 2020. V. 58. № 2. P. 143.
<https://doi.org/10.1080/00319104.2018.1553042>
12. Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Самошкин Д.А., Станкус С.В. // Журн. физической химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 971. *Agazhanov A.S., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 7. P. 1291.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421070037>
13. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. // Fusion Engineering and Design. 2020. V. 152. № 111456. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111456>
14. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С., Козловский Ю.М. // Теплофизика и аэромеханика. 2018. Т. 25. № 4. С. 665. *Stankus S.V., Savchenko I.V., Yatsuk O.S., Kozlovskii Y.M.* // Thermophysics and Aeromechanics. 2018. T. 25. № 4. C. 639.
<https://doi.org/10.1134/S0869864318040170>
15. Савченко И.В., Станкус С.В., Агажанов А.Ш. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 314. *Savchenko I.V., Stankus S.V., Agazhanov A.Sh.* // High Temp. 2013. V. 51. № 2. P. 281.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X13010148>

16. *Agazhanov A.S., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* // High Temp—High Press. 2018. V. 47. № 4. P. 311.
17. *An X., Cheng J., Yin H. et al.* // Int. J. Heat Mass Transf. 2015. V. 90. P. 872.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.07.042>
18. *Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Самошкин Д.А., Станкус С.В.* // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24. № 6. С. 955. *Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* // Thermophysics and Aeromechanics. 2017. V. 24. № 6. P. 927.
<https://doi.org/10.1134/S0869864317060117>
19. *Hochgesand K., Winter R.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 17. P. 7551.
<https://doi.org/10.1063/1.481328>
20. *van der Aart S.A., Verhoeven V.W.J., Verkerk P.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 2. P. 857.
<https://doi.org/10.1063/1.480612>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547'1.186

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-ПАРА-БЕНЗОХИНОНА

© 2023 г. П. Е. Горюнова^а, К. И. Пашанова^б, Г. А. Новичков^а, Н. Н. Смирнова^а,
А. В. Пискунов^б, А. В. Маркин^{а,*}

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022 Нижний Новгород, Россия

^бИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

*e-mail: markin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 25.04.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Впервые методом калориметрии сгорания определена энергия сгорания кристаллического 2,6-ди-трет-бутил-пара-бензохинона при температуре $T = 298.15$ К. По экспериментальным данным рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения. Полученные термодинамические характеристики 2,6-ди-трет-бутил-пара-бензохинона были сопоставлены с литературными данными для других производных бензохинона, изученных ранее.

Ключевые слова: бензохинон, калориметрия сгорания, энергия сгорания, энтальпия сгорания, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0044453723110092, EDN: VLNVBT

Хиноны широко распространены в природе в качестве пигментов и биологически активных веществ, встречающихся в различных живых организмах (бактериях, грибах, растениях и некоторых животных) [1–5].

Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам хиноны и их производные играют жизненно важную роль в химической [6–8] и фармацевтической промышленности [9–12]. Данные соединения проявляют высокую биологическую активность (антиоксиданты [13, 14], коэнзим Q_{10} [15], витамины группы К [16, 17], природные антибиотики [18]) и играют значительную роль в процессах переноса электронов и фотохимических процессах [19–21].

Перспективными областями применения соединений хинонового типа являются производство красящих веществ (красителей и пигментов), а также регулирование свободнорадикальных процессов [22, 23]. Природные соединения хиноновых красителей обладают лучшей способностью к окрашиванию, стабильностью, яркостью и стойкостью по сравнению с другими альтернативными натуральными красителями [24]. Кроме того, они безопаснее для окружающей среды, чем многие используемые вещества, что делает их потенциальными заменителями синтетических аналогов [25].

Помимо вышеуказанных практических применений, в последние десятилетия интерес исследователей в области органической и координационной химии сосредоточен на синтезе новых замещенных бензохинонов, а также изучении их реакционной способности [26]. Причиной внимания к соединениям данного класса являются уникальные редокс-свойства хинонов, а также их участие в процессах переноса кислорода в живых системах [27].

Широкое практическое применение обуславливает необходимость изучения физико-химических и, в частности, термодинамических свойств хинонов и их производных. В продолжение ранее начатых исследований [28, 29], настоящая работа посвящена определению стандартных термодинамических характеристик сгорания и образования кристаллического 2,6-ди-трет-бутил-пара-бензохинона при $T = 298.15$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца

Исследуемый 2,6-ди-трет-бутил-пара-бензохинон (рисунок 1) был синтезирован в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук ($M(C_{14}H_{20}O_2) = 220.307$ г/моль), по методике, описанной в [30]. Вещество представляет собой оранжевые/корич-

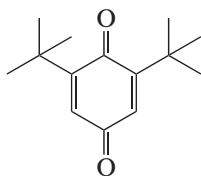


Рис. 1. Структурная формула 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона.

невые кристаллы. Спектральные характеристики вещества (ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопия) соответствуют опубликованным ранее [30].

2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон перекристаллизовали из гексана для удаления примесей, а затем удаляли следовые количества растворителя в условиях пониженного давления форвакуумного насоса. Чистота поликристаллического образца была подтверждена элементным анализом и масс-спектрометрией. Спектр ЯМР показал, что данное вещество не имеет примесей. Согласно результатам элементного анализа, погрешность по группе C—H составляет не более 0.2%.

На основании приведенных исследований установлено, что содержание основного вещества было 99 мол. %.

Аппаратура и методика измерений

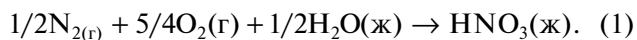
Энтальпию сгорания исследуемого 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона определяли в усовершенствованном калориметре с изотермической оболочкой и статической бомбой перевернутого типа марки В-08 [31]. Калибровку калориметра проводили с использованием образца эталонной бензойной кислоты марки К-2 ($M = 122.1213$ г/моль, $\rho = 1.320$ г/см 3 , $-\Delta_c U = 26432.4 \pm 1.9$ Дж/г). Энергетический эквивалент калориметра $W = (14805 \pm 5)$ Дж/К был определен в результате шести калибровочных экспериментов. Надежность калориметра была проверена путем сжигания тщательно высушенного образца янтарной кислоты ($-\Delta_c U = 12639.3 \pm 8.0$ Дж/г) [32].

Образец 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона помещали в самоуплотняющийся сосуд из стали — калориметрическую бомбу, снабженную двумя вентилями (для впуска кислорода и выпуска газообразных продуктов сгорания). Во всех экспериментах бомбу дважды продували кислородом (для удаления воздуха) и помещали в калориметрический сосуд (0.5×10^{-4} кг), заполненный дистиллированной водой. Сгорание проводилось в атмосфере кислорода ($p = 30$ атм) в присутствии дистиллированной воды (1.00 см 3) в бомбе при $T = 298.15$ К. Энергия поджига во всех

экспериментах (при калибровке и с образцом) была постоянной (5.7 ± 0.1) Дж.

Энергии сгорания всех вспомогательных материалов были определены в условиях калориметрической бомбы в серии предварительных измерений. Полученные значения энергии сгорания хлопчатобумажной нити [$\text{C}_{1.686}\text{H}_{0.843}\text{O}_{0.843}$], парафина [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$] соответствуют определенным ранее в работе [33] и составляют $\Delta_c U_{(\text{х.н})} = -(16736.0 \pm 11.1)$ Дж/г, $\Delta_c U_{(\text{пар})} = -(46744 \pm 8)$ Дж/г соответственно.

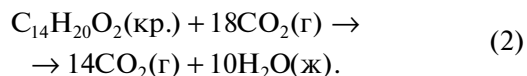
После калориметрических измерений бомба была тщательно промыта изнутри дистиллированной водой. Промывочную жидкость кипятили для удаления растворенного диоксида углерода. Раствор, извлеченный из бомбы в конце каждого эксперимента, титровали стандартным раствором гидроксида натрия для определения образующейся азотной кислоты. Энергия образования $\Delta_f U_{(\text{х.н})} = -59.7$ кДж/моль соответствует реакции [33, 34]:



Газообразные продукты сгорания анализировали на содержание углекислого газа методом Россини [33] с точностью $\pm 5 \times 10^{-4}$ г. Содержание CO_2 равно массовой доле (0.9998 ± 0.0002) в конечных продуктах реакции. Следует отметить, что при визуальном осмотре поверхности бомбы образования сажи не наблюдалось.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергия сгорания $\Delta_c U$ исследуемого 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона при $T = 298.15$ К рассчитывалась как средняя величина из результатов шести опытов. Расчеты проведены для следующей реакции сгорания образца:



Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Для приведения энергии сгорания $\Delta_c U$ к стандартным условиям ($\Delta_c U^\circ$) использовали поправку Уошберна [34, 35].

$$-\Delta_c U^\circ(298.15, \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2, \text{кр.}) = 7957.3 \pm 5.3 \text{ кДж/моль}.$$

На основании полученного среднего значения энергии сгорания $\Delta_c U^\circ$, молярной массы и поправки, обусловленной изменением числа молей газов, рассчитывали стандартную энтальпию сго-

Таблица 1. Результаты опытов по определению энергии сгорания кристаллического 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона при $T = 298.15$ К

Параметр	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	Опыт № 5	Опыт № 6
m , г	0.18305	0.17916	0.17342	0.18102	0.18035	0.17804
$m_{\text{(пар)}}$, г	0.36044	0.35861	0.35885	0.35785	0.36010	0.34967
$m_{\text{(х.н.)}}$, г	0.00512	0.00515	0.00495	0.00453	0.00485	0.00504
W , Дж/К	14805	14805	14805	14805	14805	14805
ΔT , К	1.59093	1.5759	1.56182	1.57737	1.58317	1.54534
$\Delta_c U$, Дж	23553.9	23331.3	23122.9	23353.1	23439.0	22878.9
$-\Delta_c U_{\text{(пар)}}$, Дж	16848.3	16762.7	16773.9	16727.2	16832.4	16344.8
$-\Delta_c U_{\text{(х.н.)}}$, Дж	85.7	86.2	82.8	75.8	81.2	84.3
$-\Delta_f U_{\text{(HNO}_3\text{)}}$, Дж	9.96	8.79	9.37	9.96	11.13	10.54
$-\Delta_c U$, Дж/г	36110.0	36133.2	36078.4	36129.3	36120.3	36166.9
$-\langle \Delta_c U \rangle = 36123.1 \pm 23.8$ Дж/г						

Обозначения: m — масса образца, $m_{\text{(пар)}}$ — масса парафина, $m_{\text{(х.н.)}}$ — масса хлопчатобумажной нити, W — энергетический эквивалент калориметра, ΔT — подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен; $\Delta_c U$ — полная энергия сгорания, $-\Delta_c U_{\text{(пар)}}$ — поправка на энергию сгорания парафина; $-\Delta_c U_{\text{(х.н.)}}$ — поправка на энергию сгорания хлопчатобумажной нити; $-\Delta_f U_{\text{(HNO}_3\text{)}}$ — поправка на энергию образования азотной кислоты; $-\Delta_c U$ — энергия сгорания 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона в условиях калориметрической бомбы.

Таблица 2. Стандартные энергии сгорания, энтальпии сгорания и энтальпии образования производных *орто*- и *пара*-бензохинона при $T = 298.15$ К

Вещества	$-\Delta_c U^\circ$	$-\Delta_c H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$
	кДж/моль		
2,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>пара</i> -бензохинон	7957.3 ± 5.3	7967.2 ± 5.4	400.3 ± 7.0
3,5-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>орто</i> -бензохинон [28]	7949.5 ± 6.6	7959.4 ± 6.6	408.1 ± 7.1
3,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>орто</i> -бензохинон [28]	7947.5 ± 6.7	7957.4 ± 6.7	410.0 ± 7.4
<i>пара</i> -бензохинон [37]	2734.3 ± 2.5	2745.9 ± 2.5	186.8 ± 0.7
2,5-дигидрокси-3,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>пара</i> -бензохинон [29]	7548.1 ± 5.1	7555.5 ± 5.2	812.0 ± 6.7

сгорания $\Delta_c H^\circ$ 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона при $T = 298.15$ К.

$$-\Delta_c H^\circ(298.15, \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2, \text{кр.}) = 7967.2 \pm 5.4 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартная энтальпия образования исследуемого бензохинона $\Delta_f H^\circ$ в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К была получена с использованием стандартных энтальпий образования газообразного углекислого газа (-393.51 ± 0.13 кДж/моль) и жидкой воды (-285.830 ± 0.042 кДж/моль) [36]

$$-\Delta_f H^\circ(298.15, \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2, \text{кр.}) = 400.3 \pm 7.0 \text{ кДж/моль.}$$

Полученные термохимические характеристики 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона были сопоставлены с подобными значениями для исследованных ранее производных хинонов (табл. 2).

Как видно из табл. 2, для сравниваемых 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона, 3,5-ди-*трет*-бутил-*орто*-бензохинона, 3,6-ди-*трет*-бутил-*орто*-бензохинона, являющихся изомерами, энтальпии образования принимают одинаковые значения в пределах допустимой погрешности [28].

Кроме того, следует отметить, что включение объемных *трет*-бутильных групп в молекулу *пара*-бензохинона [37] и изменение их взаимного расположения, а также введение различных функциональных групп [29] приводит к снижению значений энтальпий образования $\Delta_f H^\circ$ исследуемых соединений.

Работа осуществлена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в

рамках ГЗ при НОЦ “Техноплатформа2035”, проект FSWR-2021-014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pereyra C.E., Dantas R.F., Ferreira S.B. et al.* // *Cancer Cell Int.* 2019. V. 19. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s12935-019-0925-8>
2. *Campora M., Francesconi V., Schenone S. et al.* // *Pharmaceuticals.* 2021. V. 14. P. 1. <https://doi.org/10.3390/ph14010033>
3. *Bakasso S., Lamien-Meda A., Lamien C.E. et al.* // *Pak. J. Biol. Sci.* 2008. V. 11. P. 1429–1435. <https://doi.org/10.3923/pjbs.2008.1429.1435>
4. *Ma Q., Wei R., Sang Z.* // *Nat. Prod. Commun.* 2020. V. 15. P. 1. <https://doi.org/10.1177/1934578X20902898>
5. *Bringmann G., Mutanyatta-Comar J., Knauer M. et al.* // *Nat. Prod. Rep.* 2008. V. 25. P. 696. <https://doi.org/10.1039/B803784C>
6. *Jali B.R.* // *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2021. V. 11. P. 11679. <https://doi.org/10.33263/BRIAC114.1167911699>
7. *Balachandran C., Al-Dhabi N.A., Duraipandiyar V. et al.* // *Biotechnol. Lett.* 2021. V. 43. P. 1005. <https://doi.org/10.1007/s10529-021-03089-y>
8. *El-Najjar N., Gali-Muhtasib H., Ketola R.A. et al.* // *Phytochem. Rev.* 2011. V. 10. P. 353. <https://doi.org/10.1007/s11101-011-9209-1>
9. *Khan A., Tania M., Fu S. et al.* // *Oncotarget.* 2017. V. 8. P. 51907. <https://doi.org/10.18632/oncotarget.17206>
10. *Ballout F., Habli Z., Rahal O.N. et al.* // *Drug Discov. Today.* 2018. V. 23. P. 1089–1098. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2018.01.043>
11. *Ahmad A., Mishra R.K., Vyawahare A., et al.* // *Saudi Pharm. J.* 2019. V. 27. P. 1113–1126. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.09.008>
12. *Sahoo P.M.S., Behera S., Behura R. et al.* // *Biointerface Research in Appl. Chem.* 2022. V. 12. P. 3247. <https://doi.org/10.33263/BRIAC123.32473258>
13. *Kelso G.F., Porteous C.M., Coulter C.V. et al.* // *J. Biol. Chem.* 2001. V. 276. P. 4588. <https://doi.org/10.1074/jbc.M009093200>
14. *Xiong R., Siegel D., Ross D.* // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2014. V. 280. P. 285. <https://doi.org/10.1007/s12640-018-9953-8>
15. *Olson K.R., Clear K.J., Derry P.J. et al.* // *Free Radic. Biol. Med.* 2022. V. 182. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2022.02.018>
16. *Chatron N., Hammed A., Benoit E. et al.* // *Nutrients.* 2019. V. 11. P. 1. <https://doi.org/10.3390/nu11010067>
17. *Stone M.D., Nelsestuen G.L.* Vitamin K: Blood Coagulation and Use in Therapy. *Encyclopedia of Biological Chemistry.* Elsevier. 2004. P. 394. <https://doi.org/10.1016/B0-12-443710-9/00738-9>
18. *Tran T., Saheba E., Arcerio A.V. et al.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2004. V. 12. P. 4809–4813. <https://doi.org/10.1007/s00044-016-1550-x>
19. *Lobermann F., Weisheit L., Trauner D.* // *Org. Lett.* 2013. V. 15. P. 4324. <https://doi.org/10.1021/ol401787n>
20. *Hielscher R., Yegres M., Voicescu M. et al.* // *Biochemistry.* 2013. V. 52. P. 8993. <https://doi.org/10.1021/bi4009903>
21. *Lu X., Altharawi A., Gut J. et al.* // *Med. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 1029. <https://doi.org/10.1021/ml300242v>
22. *Caille J.R., Debuigne A., Jérôme R.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 27. <https://doi.org/10.1021/MA048561O>
23. *Hodge P., Gautrot J.E.* // *Polym. Int.* 2009. V. 58. P. 261. <https://doi.org/10.1002/PI.2528>
24. *Riikka R.* Anthraquinones from the fungus *Dermocybe sanguinea* as textile dyes. University of Helsinki, Helsinki, 2002. 107 p.
25. *Dulo B., Phan K., Githaiga J.* // *Waste and Biomass Valorization.* 2021. V. 12. P. 12: 6339–6374. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01443-9>
26. *Ankudinov N.M., Nelyubina Yu.V., Perekalin D.S.* // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. P. 1. <https://doi.org/10.1002/chem.202200195>
27. *Er S., Suh C., Marshak M.P. et al.* // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 885. <https://doi.org/10.1039/c4sc03030c>
28. *Pashanova K.I., Abakumov G.A., Markin A.V. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2016. V. 92. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.09.003>
29. *Pashanova K.I., Goryunova P.E., Sologubov S.S. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2021. V. 66. P. 1970. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c01042>
30. *Omura K.* // *Synthesis.* 1998. V. 1998. P. 1145. <https://doi.org/10.1055/s-1998-2118>
31. *Lebedev B., Kulagina T., Smirnova N. et al.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2004. V. 205. P. 230. <https://doi.org/10.1002/macp.200300039>
32. *Vanderzee C.E., Månsson M., Sunner S.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1972. V. 4. P. 533. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(72\)90075-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(72)90075-4)
33. *Rossini F.D.* Experimental Thermochemistry. Interscience, New York, 1956. P. 75.
34. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1982. V. 11. Suppl. 2.
35. *Washburn E.W.* // *J. Res. Natl. Bur. Standards.* 1933. V. 10. P. 525.
36. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. Hemisphere Publishing Corp.: New York, 1989.
37. *Pilcher G., Sutton L.E.* // *J. Chem. Soc.* 1956. P. 2695.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.653

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
НА ПОВЕРХНОСТИ ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ ГРАФЕНА

© 2023 г. В. А. Кисленко^{a,b}, С. В. Павлов^b, С. А. Кисленко^{b,*}

^aСколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

^bОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*e-mail: kislenco@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принята к публикации 26.05.2023 г.

С помощью DFT-моделирования рассчитаны профили свободной энергии реакции восстановления кислорода в кислотной и щелочной средах на поверхности допированного азотом графена в сравнении с бездефектным графеном. Рассмотрены как четырех-, так и двухэлектронный ассоциативный механизм реакции. Расчеты выполнены в большом каноническом ансамбле при фиксированном потенциале электрода. Показано, что расчеты при фиксированном потенциале дают существенное отличие от общепринятого расчета при фиксированном заряде поверхности. Обнаружено, что электрокаталитическое действие азотной примеси связано с ростом энергии хемосорбции интермедиата ООН, что снижает энергию реакции протонирования молекулы кислорода. Также показано, что в щелочной среде азотная примесь ингибирует двухэлектронный механизм реакции.

Ключевые слова: реакция восстановления кислорода, электрокатализ, графен, азотная примесь

DOI: 10.31857/S0044453723110158, **EDN:** VLDXBV

ВВЕДЕНИЕ

Реакция восстановления кислорода (РВК) в топливных элементах является наиболее затрудненной, и ее катализ критически важен для создания эффективных топливных элементов [1]. Наиболее эффективными электрокатализаторами РВК являются металлы платиновой группы. Однако, в силу дороговизны и проблем деградации, требуется разработка более дешевых и долговечных электрокатализаторов.

Перспективной альтернативой являются химически модифицированные графеноподобные материалы (см. обзоры [2–4]). На сегодняшний день накоплен большой массив данных, демонстрирующий электрокаталитические свойства графенов, допированных серой, фосфором, бором [4]. Однако наиболее изученными являются графены, допированные азотом. Допирование азотом позволяет снизить перенапряжение восстановления кислорода [5–7], а также запустить РВК по четырехэлектронному механизму [6, 8].

N-допированные углеродные материалы проявляют электрокаталитические свойства как в щелочной, так и кислотной среде. Однако их эффективность выше в щелочной среде [9, 10]. Кро-

ме того, в щелочи N-допированные графены показывают более высокую электрохимическую стабильность и долговечность, превышающую в том числе Pt-электрокатализаторы [7, 11, 12].

Выделяют три химические формы азота в графеноподобных материалах — пиридиновый, пиррольный и графитовый атомы азота. Однако экспериментальные данные по определению электрокаталитических центров крайне противоречивы. В работе [11] утверждается, что графитовые атомы азота обеспечивают катализ РВК, тогда как в [13] — пиридиновые атомы N. В работе [6] считают, что и пиридиновый, и графитовый азот ускоряют РВК. В [8] приходят к выводу, что графитовый N увеличивает предельный диффузионный ток, пиридиновый N — уменьшает перенапряжение реакции. Дальнейший прогресс в данной области, в частности, определение механизма каталитического действия азота, требует привлечение расчетных методов и теории.

Использование DFT-моделирования в подобных задачах широко распространено. Было показано, что примесный атом азота делает хемосорбцию молекулы O₂ энергетически более выгодной [14]. Также установлено, что одиночный замещающий атом азота на графеновом крае существен-

но снижает барьер адсорбции O_2 [15]. В более поздней работе построен профиль свободной энергии РВК в кислотной среде [16]; показан экзотермический характер каждой элементарной реакции, протекающей по четырехэлектронному механизму. Однако расчет выполнен для электро-нейтральной кластерной системы, тогда как потенциал полуволны РВК на поляризационных кривых составляет порядка 0.7–0.9 В (vs. SHE) [5, 17], что означает существенный положительный заряд поверхности.

Наибольшее распространение для исследования электрокаталитических реакций на сегодняшний день получил метод Норскова, именуемый вычислительным водородным электродом (ВВЭ) [18]. Метод позволяет рассчитать профиль свободной энергии многостадийной электрохимической реакции при заданном потенциале. Данный подход использовался в работе [19] для расчета термодинамики РВК на N-допированном графене в щелочной среде. Было показано, что ассоциативный механизм более выгоден, чем диссоциативный. Необходимо отметить однако, что ВВЭ основан на ряде предположений и упрощений, которые не обязательно выполняются в реальных системах [20]. Один из недостатков метода — расчет при фиксированном заряде поверхности (чаще всего при нулевом заряде) с последующими несамосогласованными поправками к свободной энергии адсорбированных интермедиатов, в том числе связанными с учетом потенциала поверхности. Вместе с тем, в реальной системе РВК протекает при постоянном потенциале электрода, заряд поверхности при этом в общем случае ненулевой и непостоянный. Недавно разработанный подход моделирования при фиксированном потенциале [21] дает особенно заметные отличия от ВВЭ для двумерных материалов, в которых при зарядке происходит смещение уровня Ферми относительно зонной структуры в силу низкой плотности электронных состояний [22–24]. Так, например, моделирование реакции выделения кислорода на Ni- и Co-допированном графене при фиксированном потенциале предсказывает отличную лимитирующую стадию по сравнению с традиционным ВВЭ [25].

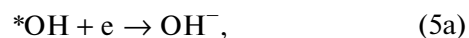
В данной работе, с помощью DFT-моделирования при фиксированном потенциале электрода (в большом каноническом ансамбле для электронной подсистемы) впервые рассчитывается термодинамика РВК на поверхности графена, содержащего примесный атом азота (графитовый атом азота). Для сравнения приводятся энергетические профили реакции для бездефектного графена, что ранее не было представлено в литерату-

ре. Акцент в работе сделан на определении механизма электрокаталитического действия азотной примеси и лимитирующей стадии, а также на анализе отличий от традиционного ВВЭ.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Детали DFT-моделирования. DFT-расчеты выполнены с использованием программного пакета JDFTx [26]. В расчетах применялась континуальная модель водного электролита CANDLE [26]. Концентрация фоновых электролитов (KCl) составляла 1 М. Использовался обменно-корреляционный функционал GGA-PBE. Для корректного учета сил Ван-дер-Ваальса была применена DFT-D3-коррекция [27]. Применялись ультрамягкие псевдопотенциалы типа GBRV [28]. Энергия обрезания для волновых функций и электронной плотности была 28 и 140 Хартри соответственно. Использовалась гамма-центрированная $5 \times 5 \times 1$ к-сетка. Критерий сходимости энергии во время самосогласованного шага был равен 10^{-8} Хартри. Ионная оптимизация проводилась до тех пор, пока разница между последовательными шагами не превышала 10^{-6} Хартри по энергии и среднеквадратичная сила, действующая на атомы, не превышала 5×10^{-5} Хартри/Бор. Все расчеты выполнены с учетом поляризации спинов. Распределение спиновой плотности для всех систем после оптимизации оказалось нулевым за исключением физически адсорбированной молекулы кислорода, что связано с триплетным основным состоянием молекулы кислорода. Расчетная ячейка была представлена прямоугольным однослойным графеном размером $12.8 \text{ \AA} \times 12.3 \text{ \AA}$ с расстоянием $15 \text{ \AA}$ по направлению, перпендикулярному плоскости графена.

Рассматриваемые механизмы РВК. В щелочной среде рассматривался следующий ассоциативный четырехэлектронный (4e) механизм восстановления кислорода [29]:

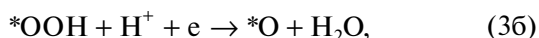


а также двухэлектронный (2e) вариант, при котором третья реакция имеет вид:

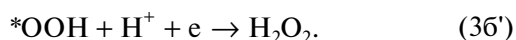


где знак * обозначает адсорбированные/хемосорбированные на поверхности интермедиаты.

В кислотной среде рассматривался следующий 4e-механизм:

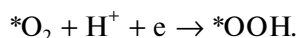


а также двухэлектронный вариант, при котором третья реакция имеет вид:



Диссоциативный механизм РВК не рассматривается в силу высокого барьера реакции диссоциации молекулы O_2 на поверхности графена (более 2 эВ) [30].

Расчет свободной энергии элементарных стадий РВК. Методику расчета свободной энергии элементарных стадий РВК рассмотрим на частном примере реакции (26) электрон-протонного переноса в кислотной среде:



В рамках метода ВВЭ свободная энергия данной реакции записывается следующим образом:

$$\Delta G_{\text{ВВЭ}} = G_{\text{HЗ}}({}^*\text{OOH}) - (G_{\text{HЗ}}({}^*\text{O}_2) + G(\text{H}^+) + \mu_e),$$

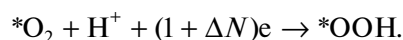
где $G_{\text{HЗ}}({}^*\text{OOH})$ и $G_{\text{HЗ}}({}^*\text{O}_2)$ — свободные энергии каталитической поверхности с адсорбированными/хемосорбированными интермедиатами OOH и O_2 при нулевом заряде (НЗ) системы, $G(\text{H}^+)$ — свободная энергия протона в растворе при заданном рН, μ_e — абсолютный электрохимический потенциал электрона. Принимая во внимание равновесие реакции $1/2\text{H}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{H}^+ + e$, протекающей на стандартном водородном электроде (СВЭ), и определяя электрохимический потенциал электрона на катализаторе относительно электрохимического потенциала электрона на СВЭ, получим [18]:

$$\Delta G_{\text{ВВЭ}} = G_{\text{HЗ}}(\text{OOH}^*) - \left(G_{\text{HЗ}}(\text{O}_2^*) + \frac{G(\text{H}_{2(\text{r})})}{2} - 0.059\text{pH} - |e|V \right), \quad (6)$$

где V — потенциал электрода относительно СВЭ, $G(\text{H}_{2(\text{r})})$ — свободная энергия газообразного водорода.

Расчеты при постоянном потенциале (в отличие от расчетов при постоянном (нулевом) заряде) предполагают, что система не является замкнутой и соединена с резервуаром электронов с

заданным электрохимическим потенциалом. Это приводит к тому, что изменение числа электронов в реакции (26) отличается от единицы на некоторую величину ΔN :



Энергия реакции в большом каноническом ансамбле приобретает вид [22, 25]:

$$\begin{aligned} \Delta G_\mu &= G_\mu(\text{OOH}^*) - \\ &- \left(G_\mu(\text{O}_2^*) + \frac{G(\text{H}_{2(\text{r})})}{2} - 0.059\text{pH} - |e|V \right) - \\ &- \Delta N\mu = \Delta G'_\mu - \Delta N\mu, \end{aligned} \quad (7)$$

где $G_\mu(\text{OOH}^*)$ и $G_\mu(\text{O}_2^*)$ — свободные энергии каталитической поверхности с адсорбированными OOH и O_2 соответственно, вычисленные при фиксированном электрохимическом потенциале электронов μ :

$$\mu = \mu_e^{\text{СВЭ}} - |e|V,$$

где $\mu_e^{\text{СВЭ}}$ — электрохимический потенциал электронов в СВЭ, равный -4.66 эВ для модели CAN-DLE [31].

Таким образом, соотношение (6) отличается от (7) отсутствием члена $-\Delta N\mu$ и расчетом энергий $G_{\text{HЗ}}({}^*\text{OOH})$ и $G_{\text{HЗ}}({}^*\text{O}_2)$ при нулевом заряде, вместо фиксированного потенциала V .

Свободная энергия иона OH^- , присутствующего в реакциях (2a)–(5a), рассчитывалась из уравнения [31]:

$$G(\text{H}^+) + G(\text{OH}^-) = G(\text{H}_2\text{O}).$$

Свободная энергия сольватированной молекулы воды $G(\text{H}_2\text{O})$ была получена из DFT-расчетов напрямую.

Свободные энергии отдельных молекул и исследуемых поверхностей с адсорбированными интермедиатами были рассчитаны с учетом колебательного спектра:

$$G = E_{\text{эл}} + ZPE + \Delta H_{\text{колеб}}(T) - TS_{\text{колеб}},$$

где $E_{\text{эл}}$ — электронная энергия, получаемая из DFT-расчетов, ZPE — энергия нулевых колебаний, $\Delta H_{\text{колеб}}(T)$ — вклад колебательного движения атомов в энтальпию и $S_{\text{колеб}}$ — колебательная энтропия. Частоты собственных колебаний были рассчитаны с помощью метода конечных разностей. Амплитуда возмущений для расчета силовой матрицы была 0.02 Бора. Колебательный спектр рассчитывался в точке Г. Данный спектр должен иметь три нулевые моды [32]. В силу чис-

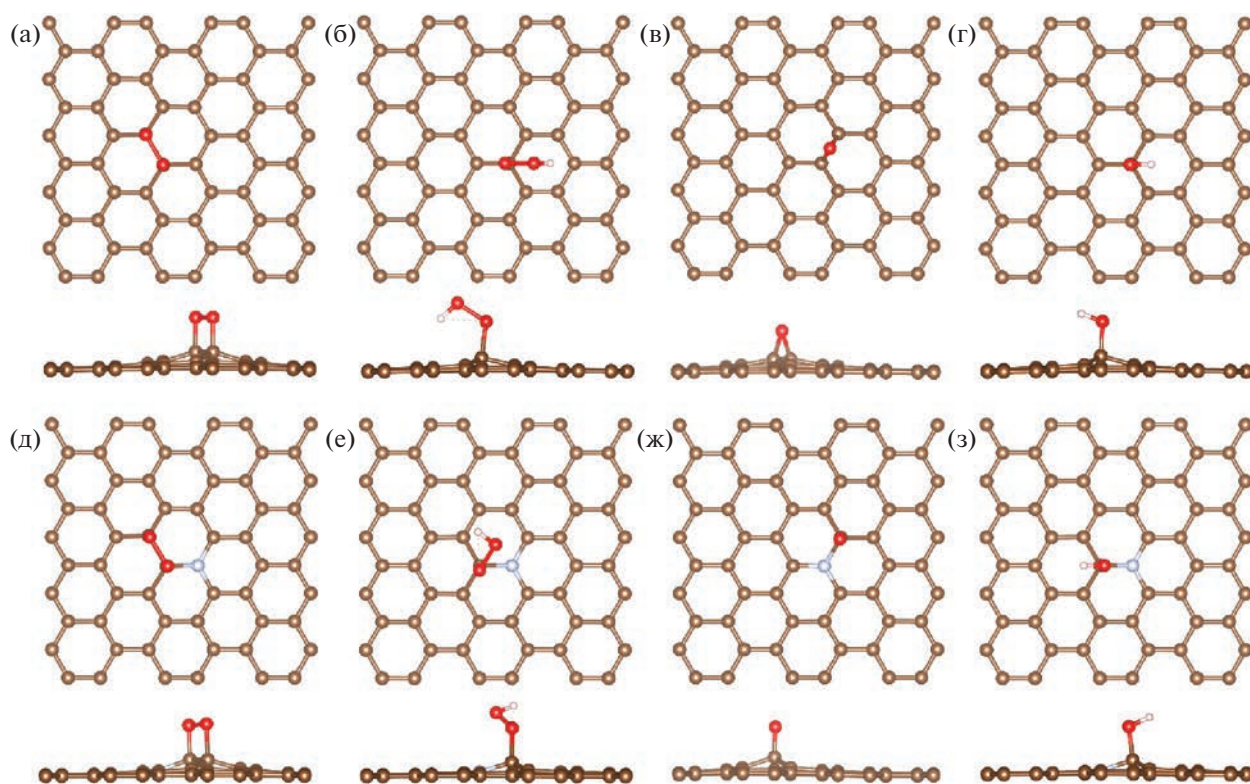


Рис. 1. Вид сверху и сбоку хемосорбированных молекул O_2 и интермедиатов OOH , O , OH (а, б, в, г) соответственно на поверхности бездефектного графена; д, е, ж, з — аналогично для N-допированного графена.

ленных ошибок, расчеты предсказывают наличие трех малых нефизичных мнимых частот, которые отбрасывались.

В расчетах исследовались две системы: бездефектный графен и графен, содержащий примесный атом азота, замещающий один атом углерода в исходной графеновой решетке. Анализ показал, что наиболее энергетически устойчивые конфигурации интермедиатов на N-допированном графене возникают, когда хемосорбция происходит на соседнем с атомом азота атоме углерода, что согласуется с предыдущими расчетами [14, 16, 19]. Это положение рассматривалось в данной работе в качестве каталитического центра. Оптимизированные конфигурации интермедиатов на бездефектном и N-допированном графене показаны на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При моделировании было обнаружено, что молекула кислорода на поверхности графена может находиться как в состоянии физической, так и химической адсорбции. При физической адсорбции расстояние до графеновой плоскости порядка $3 \text{ \AA}$, тогда как хемосорбированная молекула O_2 ориентирована параллельно графену и

образовывает с поверхностью две химические связи $C-O$ длиной порядка $1.5 \text{ \AA}$ (рис. 1а и д), аналогично работам [14, 33]. В этой связи профили свободной энергии РВК рассчитывались для обоих состояний.

На рис. 2 показаны профили свободной энергии, рассчитанные при постоянных потенциалах для бездефектного (а) и N-допированного (б) графенов в щелочной среде при pH 14. Зеленая кривая соответствует 4е-механизму, в котором первая элементарная реакция соответствует физической адсорбции кислорода ($*O_{2(ф)}$); красная кривая соответствует хемосорбции кислорода ($*O_{2(х)}$). Желтая кривая — двухэлектронное ветвление РВК. Разница по энергии между соседними ступенями (соединенными пунктирной линией) показывает величину свободной энергии соответствующих элементарных реакций.

Первичный расчет выполнен при потенциале 0.4 В (относительно СВЭ), что соответствует потенциалу реакции восстановления кислорода с нулевым перенапряжением (на идеальном катализаторе) при pH14. Рассмотрим термодинамику реакции на поверхности бездефектного графена (рис. 2а). Хемосорбированное состояние $*O_{2(х)}$ является метастабильным, так как лежит по энергии выше физически адсорбированного $*O_{2(ф)}$,

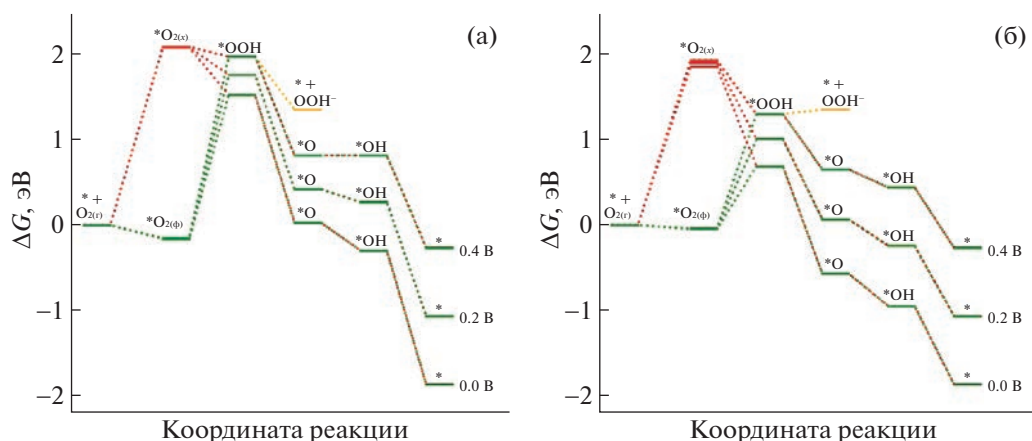


Рис. 2. Профиль свободной энергии реакции восстановления кислорода на поверхности бездефектного (а) и N-допированного (б) графенов в щелочной среде при pH 14.

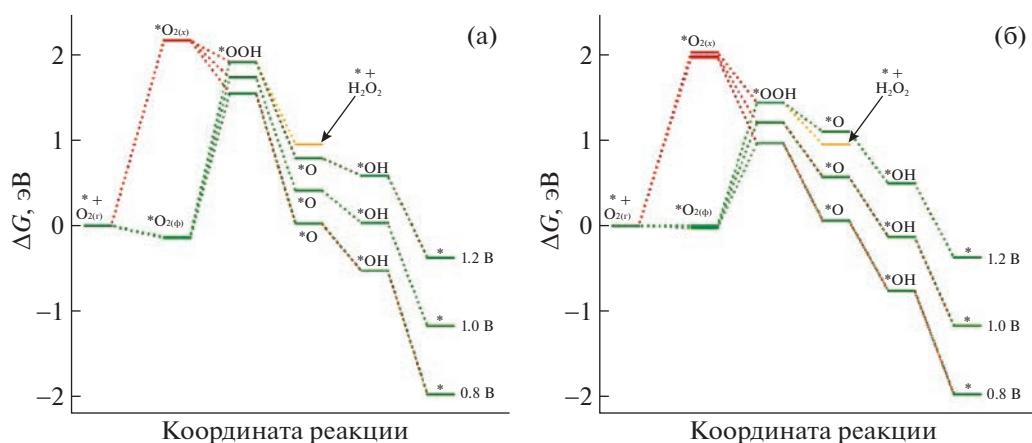


Рис. 3. Профиль свободной энергии реакции восстановления кислорода на поверхности бездефектного (а) и N-допированного (б) графенов в кислой среде при pH 0.

что согласуется с литературными данными [14, 33]. В этой связи, реакция хемосорбции эндотермическая, что создает термодинамический барьер РВК более 2 эВ. При физической адсорбции первая реакция экзотермическая, однако следующая реакция (2а) протонирования O_2 идет с существенными затратами энергии порядка 2.1 эВ. Данная энергия сопоставима с энергией диссоциации молекулы кислорода на поверхности бездефектного графена 2.4 эВ [30]. Однако при уменьшении потенциала графена энергия реакции (2а) уменьшается, и при перенапряжении 0.4 В становится порядка 1.7 эВ. Таким образом, исключение из рассмотрения диссоциативного механизма реакции восстановления кислорода является оправданным. В целом, как показывают расчеты, на бездефектном графене протекание реакции восстановления кислорода затруднено.

Азотная примесь приводит к снижению энергии хемосорбированной молекулы O_2 и уменьшению барьера хемосорбции (рис. 2б). Однако, более существенная стабилизация наблюдается для радикала $*OOH$. Это приводит к значительному снижению энергии реакции (2а) с ~2.1 эВ до ~1.3 эВ при протекании реакции через состояние $*O_{2(ф)}$ и, как следствие, катализу РВК. Необходимо отметить, что финальная реакция (3а') двухэлектронного механизма становится эндотермической. Таким образом, примесный атом азота катализирует 4е-механизм, и ингибирует 2е-механизм РВК, что согласуется с экспериментом [6, 8]. На рис. 1 приведены также расчеты при более отрицательных потенциалах 0.2 и 0 В. Чем меньше потенциал (больше перенапряжение), тем менее затрудненной становится РВК протекающая через физическую адсорбцию O_2 , что должно приводить к росту плотности тока на по-

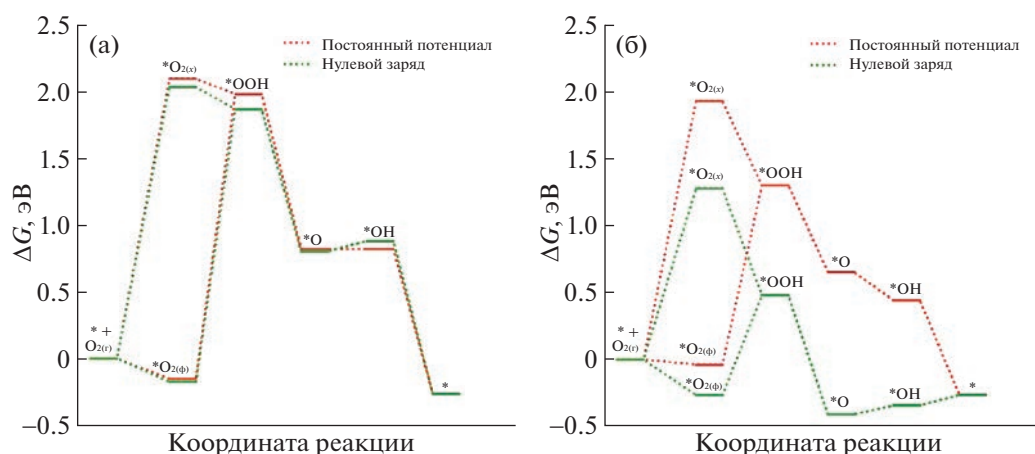


Рис. 4. Сравнение свободных энергий РВК при потенциале 0.4 В, вычисленных при постоянном потенциале и постоянном заряде (с помощью стандартного вычислительного водородного электрода) в щелочной среде при pH 14.

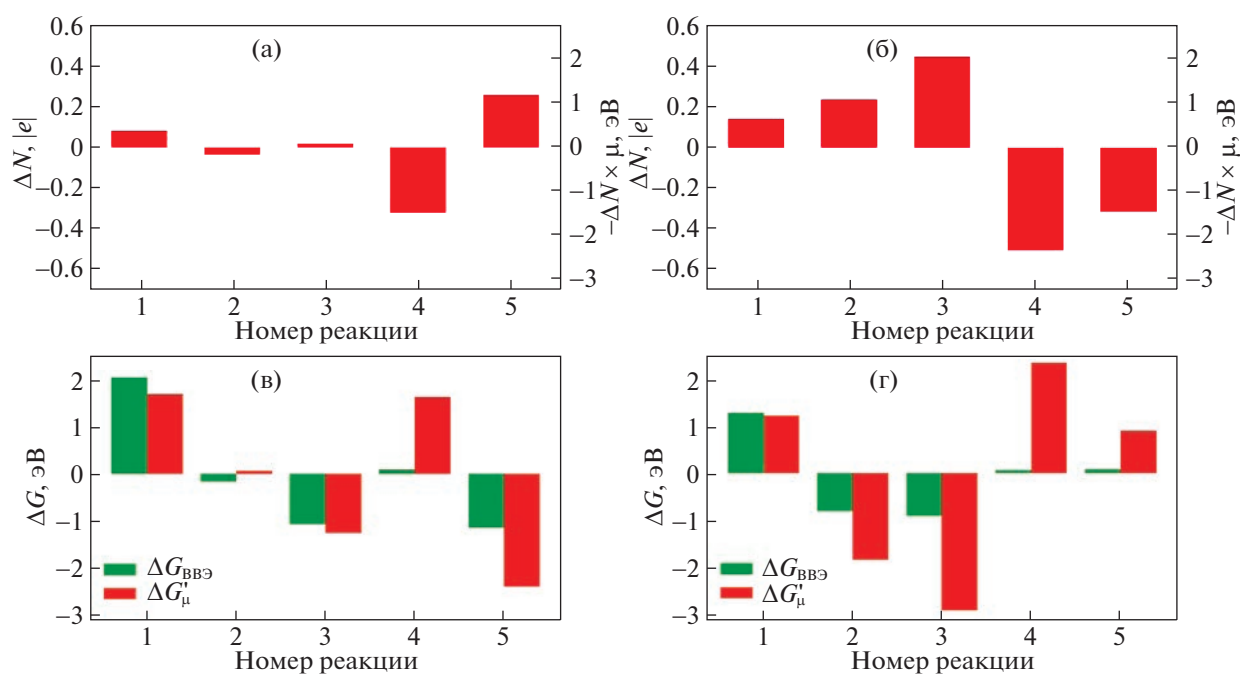


Рис. 5. Разница в предсказываемом количестве перенесенных электронов между большим каноническим ансамблем и методом ВВЭ для каждой элементарной стадии (1а–5а) для бездефектного (а) и N-допированного (б) графена. Значения $\Delta G_{\text{ВВЭ}}$ и G_{μ}^* вычисленные в методе ВВЭ и при фиксированном потенциале соответственно для бездефектного (в) и N-допированного (г) графена. Потенциал $U = 0.4$ В, pH 14.

верхности графена. Реакция через хемосорбцию O_2 по-прежнему затруднена. Таким образом, для N-допированного графена расчеты предсказывают протекание РВК без хемосорбции молекулы кислорода. Реакция (2а) является лимитирующей.

На рис. 3 показаны профили свободной энергии РВК в кислой среде при pH 0. Расчеты выполнены также для нескольких потенциалов: $U =$

$= 1.2$ В, что соответствует протеканию РВК с нулевым перенапряжением при pH 0; и $U = 1$ и 0.8 В, что соответствует перенапряжению 0.2 и 0.4 В соответственно. Основным электрокаталитический эффект азотной примеси также связан с существенным снижением энергии реакции (2б) протонирования $*\text{O}_{2(\phi)}$. Однако в кислой среде наши расчеты предсказывают одновременное протекание реакции по 2e- и 4e-механизмам.

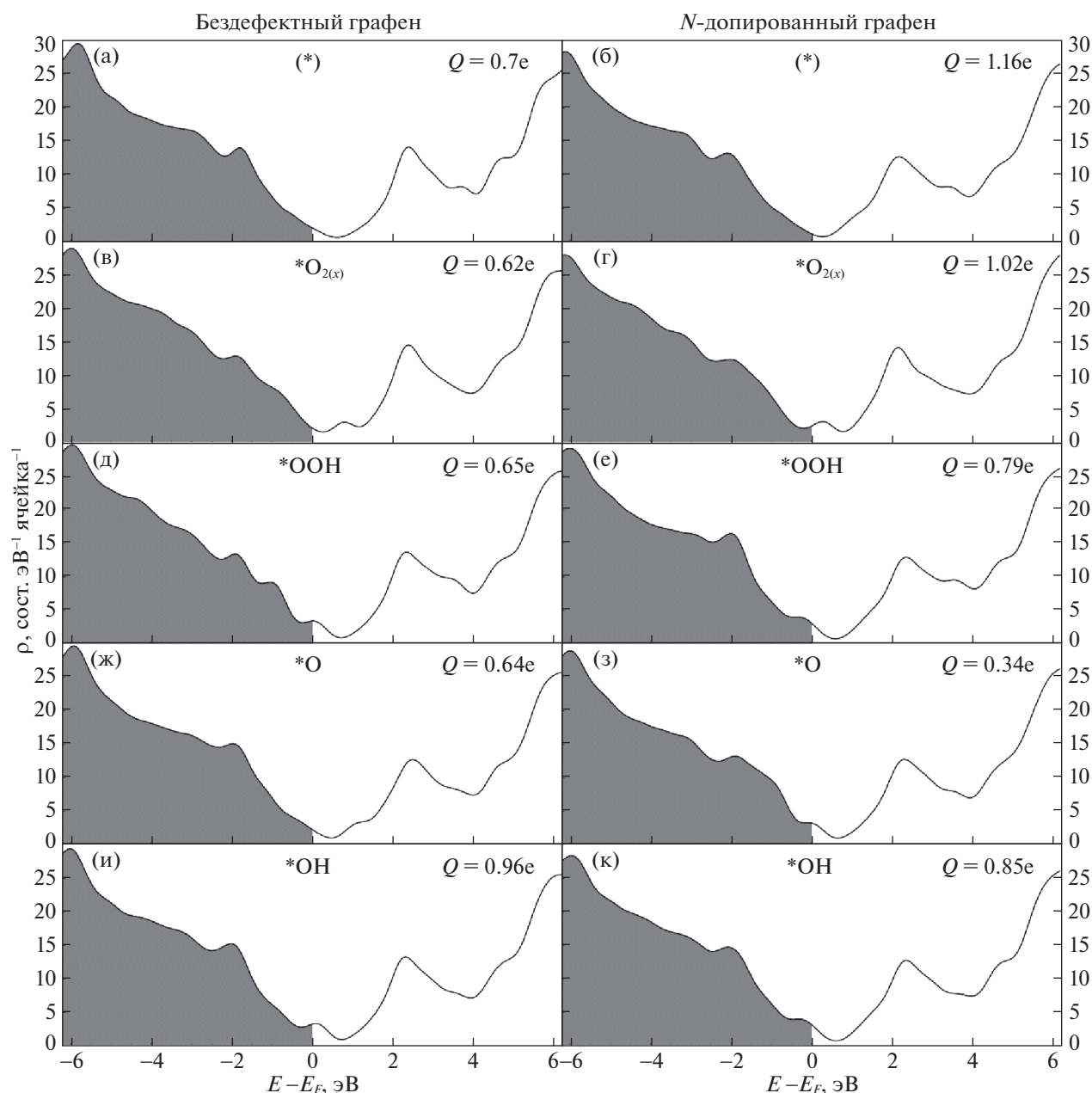


Рис. 6. Графики зависимости плотности электронных состояний моделируемой поверхности с хемосорбированными интермедиатами реакции восстановления кислорода. На рисунках указан заряд систем Q при потенциале 0.4 В. Левая колонка – бездефектный графен; правая колонка – N-допированный графен.

На рис. 4 приводится сравнение свободных энергий реакций, полученных в большом каноническом ансамбле при фиксированном потенциале, а также с помощью стандартного вычислительного водородного электрода. Расчеты представлены для 4-механизма. Для бездефектного графена оба метода дают близкие значения, тогда как для графена с азотной примесью наблюдаются существенные отличия. Метод ВВЭ предсказывает значительно недооцененную энергию

реакции хемосорбции O_2 . Свободные энергии последней и предпоследней стадий являются эндотермическими в рамках ВВЭ, тогда как при постоянном потенциале экзотермическими.

Как отмечалось в деталях моделирования, соотношения (6) и (7) для расчетов свободных энергий реакций в двух методах отличаются членом $-\Delta N\mu$, а также параметрами, при которых вычисляется свободная энергия поверхности с интермедиатами на ней. Для прояснения различий, на-

блюдаемых на рис. 4, на рис. 5 показана величины ΔN ($-\Delta N_{\mu}$), а также сравнение G_{μ}' и $\Delta G_{\text{ВВЭ}}$ для всех элементарных реакций (1а–5а) (потенциал $U = 0.4$ В, рН 14). На поверхности бездефектного графена оба метода дают несущественные отличия в количестве перенесенных электронов ΔN для первых трех стадий РВК (рис. 5а); для стадий (4а) и (5а) отличия более заметные. Отличаются также величины G_{μ}' и $\Delta G_{\text{ВВЭ}}$ (рис. 5в), при этом, с учетом члена $-\Delta N_{\mu}$ разница между G_{μ}' и $\Delta G_{\text{ВВЭ}}$ нивелируется. На N-допированном графене отличия более существенные (рис. 5б и г), что отражается в итоговом профиле РВК на рис. 4б.

Необходимо отметить, что нейтральный (незаряженный) графен обладает низкой плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми [23]. По этой причине, при зарядке графена происходит смещение энергии Ферми относительно зонной структуры [22–24, 34] (в отличие, например, от металлов). Величина этого смещения зависит от локальной плотности электронных состояний, которая, в свою очередь, изменяется при химической модификации графена. Хемосорбция различных интермедиатов приводит к различному изменению плотности электронных состояний и различному заряджению поверхности (рис. 6). Ненулевое значение величины ΔN связано с различным заряджением поверхности при хемосорбции различных интермедиатов.

Таким образом, в данной работе с помощью DFT-моделирования в большом каноническом ансамбле при фиксированном потенциале исследована термодинамика реакции восстановления кислорода на поверхности графена, содержащего замещающий атом азота. Показано, что механизм электрокаталитического действия азотной примеси в щелочной и кислотной средах состоит в уменьшении энергии реакции образования интермедиата OON^* , которая является лимитирующей. При этом найдено, что в щелочи азотная примесь ингибирует двухэлектронный механизм РВК. Результаты расчетов для N-допированного графена при фиксированном потенциале существенно отличаются от стандартного вычислительного водородного электрода. Разница объясняется как отличиями в свободных энергиях поверхности в обоих методах, так и в количестве перенесенных электронов в элементарных реакциях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-00535). Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСП РАН) [35]. Для получения результатов, представленных в данной статье, были использованы вычислительные мощности Жореса, суперкомпьютера Сколтеха [36].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferriday T.B., Middleton P.H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 35. P. 18489.
2. Ma R., Lin G., Zhou Y. et al. // npj Comput. Mater. 2019. V. 5. № 1. P. 78.
3. Zhang L., Lin C., Zhang D. et al. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 13. P. 1805252.
4. Wang B., Liu B., Dai L. // Adv. Sustain. Syst. 2021. V. 5. № 1. P. 2000134.
5. Jia Y., Zhang L., Zhuang L. et al. // Nat. Catal. 2019. V. 2. № 8. P. 688.
6. Begum H., Ahmed M.S., Kim Y.-B. // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 12431.
7. Tabassum H., Zou R., Mahmood A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 42. P. 16469.
8. Lai L., Potts J., Zhan D. et al. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 7. P. 7936.
9. Wan K., Yu Z.-P., Li X.-H. et al. // ACS Catal. 2015. V. 5. № 7. P. 4325.
10. Rauf M., Zhao Y.-D., Wang Y.-C. et al. // Electrochem. commun. 2016. V. 73. P. 71.
11. Yang H., Miao J., Hung S.-F. et al. // Sci. Adv. 2016. V. 2. № 4. P. e1501122.
12. Kim I.T., Song M., Kim Y. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 47. P. 22026.
13. Guo D., Shibuya R., Akiba C. et al. // Science. 2016. V. 351. № 6271. P. 361.
14. Okamoto Y. // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 256. № 1. P. 335.
15. Ikeda T., Boero M., Huang S.-F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 38. P. 14706.
16. Zhang L., Xia Z. // Ibid. 2011. V. 115. № 22. P. 11170.
17. Wan X., Shui J. // Sci. Adv. 2022. V. 1. № 1. P. e1400129.
18. Nørskov J.K., Rossmeisl J., Logadottir A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 46. P. 17886.
19. Yu L., Pan X., Cao X. et al. // J. Catal. 2011. V. 282. № 1. P. 183.
20. Oberhofer H. Handbook of Materials Modeling. Methods: Theory and Modeling. Cham: Springer International Publishing, 2018. 1987 p.
21. Sundararaman R., Goddard W.A., Arias T.A. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 11. P. 114104.
22. Kim D., Shi J., Liu Y. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 29. P. 9127.
23. Kislenco V.A., Pavlov S.V., Kislenco S.A. // Electrochim. Acta. 2020. V. 341. P. 136011.
24. Pavlov S.V., Kislenco V.A., Kislenco S.A. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 33. P. 18147–18155.
25. Gao G., Wang L.-W. // J. Catal. 2020. V. 391. P. 530.
26. Sundararaman R., Letchworth-Weaver K., Schwarz K. et al. // SoftwareX. 2017. V. 6. P. 278.
27. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 15. P. 154104.

28. *Garrity K.F., Bennett J.W., Rabe K.M. et al.* // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V. 81. P. 446.
29. *Kakaei K., Esrafil M.D., Ehsani A.* Chapter 6 – Oxygen Reduction Reaction // *Graphene Surfaces* / ed. Kakaei K., Esrafil M.D., Ehsani A. Elsevier, 2019. V. 27. P. 203–252.
30. *Yan H.J., Xu B., Shi S.Q., Ouyang C.Y.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. № 10. P. 104316.
31. *Gunceler D., Letchworth-Weaver K., Sundararaman R. et al.* // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2013. V. 21. № 7. P. 74005.
32. *Ashcroft N., Mermin D.* *Solid State Physics*. Cengage Learning, 1976. 848 p.
33. *Sorescu D.C., Jordan K.D., Avouris P.* // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105, № 45. P. 11227.
34. *Heller I., Kong J., Williams K.A. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 22. P. 7353.
35. *Savin G.I., Shabanov B.M., Telegin P.N., Baranov A.V.* // *Lobachevskii J. Math.* 2019. V. 40. № 11. P. 1853.
36. *Zacharov I., Arslanov R., Gunin M. et al.* // *Open Eng.* 2019. V. 9. № 1. P. 512.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦИЛ-L-ТИРОЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. О. Н. Крутова^а, М. И. Базанов^а, В. В. Черников^а, П. Д. Крутов^{а,*}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 18.05.2023 г.

Принята к публикации 22.05.2023 г.

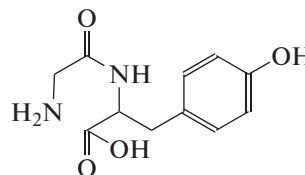
Определены энтальпии растворения кристаллического глицил-L-тирозина в воде и в водных растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Измерения проводили на калориметрической установке с автоматической записью кривой температура–время. Величины стандартных энтальпий сгорания и образования глицил-L-тирозина были рассчитаны по аддитивно групповому методу, основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первоначального окружения для атомов. Рассчитаны стандартные энтальпии образования дипептида и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Ключевые слова: термодинамика, растворы, калориметр, дипептид, энтальпия

DOI: 10.31857/S0044453723110171, **EDN:** YZMIML

Особый интерес представляет собой изучение термохимии биологически активных веществ. Глицил-L-тирозин входит в состав лекарственного препарата “Неонутрина”, восполняющего дефицит аминокислот в организме. Это раствор незаменимых и заменимых аминокислот, необходимых для синтеза белка в организме и достижения положительного баланса азота при парентеральном питании и восполнении потерь аминокислот при диализе, разработан специально для пациентов с нарушением функций почек. Знание термохимических характеристик дипептидов необходимо для понимания и последующего моделирования процесса биосинтеза белка, протекающего в биологических системах. Данные по термодинамическим характеристикам растворов дипептидов необходимы в различных областях, где находят применение эти соединения: фармакологии, медицине, пищевой и косметической промышленности, для разработки, обоснования и оптимизации технологических процессов с участием этих соединений и их комплексов с металлами [1–5].

Структурная формула глицил-L-тирозина ($C_{11}H_{14}N_2O_4$) имеет вид:



Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования глицил-L-тирозина и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения дипептида в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат глицил-L-тирозина (Молекулярный вес: 238.24) фирмы “Sigma-Aldrich” без дальнейшей очистки. Содержание основного вещества 98.8% (по массе) отвечало квалификации препарата. Бескарбонатный раствор КОН готовили по обычной методике [6] из реактива марки “х.ч.” с использованием свежеперегнанного бидистиллята.

Таблица 1. Энтальпии растворения глицил-L-тирозина в воде при 298.15 К

m , г	$M \times 10^3$, моль $\text{HG}^\pm/1000 \text{ г H}_2\text{O}$	n , моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль HG}^\pm$	$-\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ(\text{HG}^\pm, \text{p-p},$ $n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$	$-\Delta_f H^\circ(\text{HG}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O},$ гип., недисс., 298.15 K)
0.0101	1.015	55 107	19.21 (± 0.25)	718.51	718.8
0.0200	2.011	27 829	19.32	718.62	718.9
0.0402	4.043	13 845	19.48	718.78	719.0
0.0575	5.783	9 680	19.65	718.95	719.2
0.0683	6.869	8 149	19.87	719.17	719.4
0.0802	8.0663	6 940	20.02	719.32	719.6
0.1015	10.20	5 484	20.56	720.16	720.4
0.1302	13.09	4 275	20.99	720.29	720.5

Обозначения: m — масса навески, значение в скобках — погрешность в тепловых эффектах растворения дипептида в воде.

Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени [7]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам — энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат KCl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки “х.ч.” из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных энтальпий растворения KCl(к) в воде $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [8] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Объем калориметрической жидкости составлял 43.27 мл. Навеску дипептида взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г. Экспериментальные данные по энталь-

пиям растворения кристаллического глицил-L-тирозина в воде и в растворах гидроксида калия представлены в табл. 1 и 2. Доверительный интервал среднего значения $\Delta_{\text{sol}}H$ вычисляли с вероятностью 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины стандартных энтальпий сгорания и образования глицил-L-тирозина были рассчитаны по аддитивно групповому методу [9–12] основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первоначального окружения для атомов. Расчет энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения проводили по формуле:

$$\Delta_{\text{c(f)}}H^\circ(\text{тв.}) = \sum A_i \Delta_{\text{c(f)}}H_i^\circ, \quad i = 1, 2, 3 \dots n, \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{c(f)}}H_i^\circ$ — энергетический вклад в теплоту сгорания и образования определенной атомной группы, A_i — число таких атомных групп в молекуле, n — число типов атомных групп в молекуле. Исходные данные для расчета $\Delta_f H = -699.3 \pm 1.9$ кДж/моль исследуемого соединения приведены в табл. 3.

Процесс растворения глицил-L-тирозина в воде можно представить схемой:



Стандартные энтальпии образования раствора глицил-L-тирозина при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HG}^+, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HG}^+, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{\text{sol}}H(\text{HG}^+, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (3)$$

Таблица 2. Энтальпии растворения глицил-L-тирозина в растворе КОН при различных концентрациях и $T = 298.15 \text{ K}$ (кДж/моль)

m , г	C_{KOH}° , моль/л	$\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль
0.0201	0.003395	32.08 ± 0.27
0.0205		31.99 ± 0.25
0.0205		32.09 ± 0.28
0.0401	0.006779	33.24 ± 0.25
0.0402		33.33 ± 0.26
0.0405		33.26 ± 0.25
0.0601	0.01045	34.67 ± 0.25
0.0600		34.78 ± 0.27
0.0601		34.63 ± 0.26

где $\Delta_f H^\circ(\text{HG}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K})$ — стандартная энтальпия образования кристаллического пептида; $\Delta_{\text{sol}} H(\text{HG}^\pm, 298.15 \text{ K})$ — энтальпия растворения глицил-L-тирозина в воде (табл. 1).

Энтальпии образования глицил-L-тирозина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависят от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартную энтальпию образования недиссоциированной молекулы глицил-тирозина в состоянии гипотетическом недиссоциированном при конечном разведении в водном растворе находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HG}^+, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{HG}^+, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \\ 298.15 \text{ K}) + \alpha(\text{G}^-)[\Delta_f H^\circ(3) + \Delta_f H^\circ(2)] \\ + \alpha(\text{HG}^\pm)\Delta_f H^\circ(2) - \alpha(\text{H}_3\text{G}^{2+})\Delta_f H^\circ(1), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\alpha(\text{G}^-)$, $\alpha(\text{HG}^\pm)$, $\alpha(\text{H}_2\text{G}^+)$, $\alpha(\text{H}_3\text{G}^{2+})$ — доли частиц $\text{HG}^\pm$, H_3G^{2+} , H_2G^+ , G^- соответственно; $\Delta_f H^\circ(1) = -1.2 \pm 0.3 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H^\circ(2) = -25.2 \pm 0.3 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H^\circ(3) = -43.2 \pm 0.3 \text{ кДж/моль}$. Их численные значения определены ранее [13]. Расчет равновесий показывает, что вкладом второго члена можно пренебречь. Доли частиц H_3G^{2+} , H_2G^+ , $\text{HG}^\pm$ составляли не более 2.3×10^{-3} , 1.6×10^{-4} , 3.2×10^{-6} соответственно. Суммарный вклад третьего и четвертого слагаемых правой части уравнения (4) не превышал 0.25 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартную энтальпию образования глицил-L-тирозина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (4), на нулевое значение молярности раствора m . Точки в координатах $((-\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}); m \times 10^3)$, удовлетворительно укладывались на прямую, зависимость оказалась линейной (рис. 1).

В результате по МНК найдена величина:

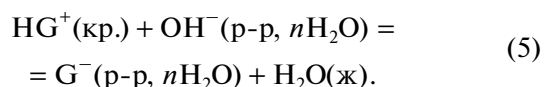
$$\Delta_f H^\circ(\text{HG}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = -718.5 \pm 2.4 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартную энтальпию образования частицы G^- в водном растворе определяли, используя данные по теплоте растворения пептида в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее

Таблица 3. Численные значения энергетических вкладов в величины энтальпии образования глицил-тирозина с учетом первичного атомного окружения [11, 12]

Группа	$-\Delta_f H^\circ_{(\text{тв.})i}$, кДж/моль
(C)—COOH	435.3 ± 2.3
(C) ₂ —CH ₂	27.8 ± 1.8
(C)—NH ₂	50.8 ± 21.2
(C) ₂ —NH	28.9 ± 38.1
(C)(N)—CH ₂	42.6 ± 20.6
(C) ₂ (N)—CH	21.6 ± 20.4
((C)—C ₆ H ₄ —OH)	150.1 ± 21.2

1 : 2 (табл. 3). Процесс растворения дипептида в растворе KOH можно представить схемой:



Расчет показал, что полнота протекания реакции (5) составляла не менее 99.9%.

Энтальпии растворения глицил-L-тирозина в растворе KOH были экстраполированы на нулевое значение ионной силы раствора с помощью уравнения с одним индивидуальным параметром [14]:

$$\Delta_f H_{(5)} - \Delta Z^2 \psi(I) = \Delta_f H_{(5)}^\circ + iI, \quad (6)$$

где $\Delta_f H_{(5)}$ и $\Delta_f H_{(5)}^\circ$ — тепловые эффекты процесса (5) при конечном и нулевом значениях ионной силы, i — эмпирический коэффициент, I — ионная сила раствора, ΔZ^2 — изменение квадратов зарядов реагирующих частиц, $\psi(I)$ — функция ионной силы, вычисляемая теоретически.

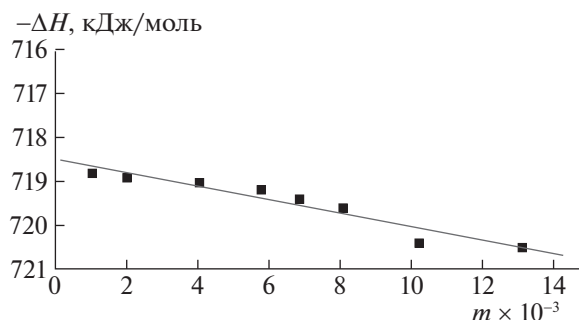


Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования глицил-L-тирозина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении ($y = A + Bx$, где $A = -718.492 \pm 0.1359$, а $B = -0.1546 \pm 0.0182$).

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования глицил-L-тирозина и продуктов его диссоциации в водном растворе

Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль
$\text{HG}^\pm$	Крист.	699.3 ± 2.4
	p-p, H_2O , станд. с., гип. недисс.	718.5 ± 2.4
H_3G^{2+}	p-p, H_2O , станд. с., гип. недисс.	744.9 ± 2.4
H_2G^+	p-p, H_2O , станд. с., гип. недисс.	743.7 ± 2.4
G^-	p-p, H_2O , станд. с.	675.3 ± 2.4

Используя полученные величины $\Delta_f H^\circ_{(5)}$ и значения $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p } \text{H}_2\text{O}, \text{ станд. с.}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ ж.}, 298.15 \text{ K})$, рекомендованные справочником [15], рассчитали стандартную энтальпию образования частицы G^- :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{G}^-, \text{p-p, H}_2\text{O}, \text{ станд. с.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HG}^+, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p, H}_2\text{O}, \text{ станд. с.}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ_{(5)} - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ ж.}, 298.15 \text{ K}) = \\ &= -699.3 - 230.04 + \Delta_f H^\circ_{(5)} + 285.83 = \\ &= -675.3 \pm 2.4 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (7)$$

Стандартные энтальпии образования частиц $\text{HG}^\pm$, H_2G^+ и H_3G^{2+} в состоянии: станд. с., гип. недисс. находили по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HG}^\pm, \text{p-p, H}_2\text{O}, \text{ станд. с.}, \text{ гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{G}^-, \text{p-p, H}_2\text{O}, \text{ станд. с.}, \\ \text{ гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - \Delta_f H^\circ(3) = \\ = -679.1 - 43.2 = -718.5 \pm 2.4 \text{ кДж/моль,} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{G}^+, \text{p-p, H}_2\text{O}, \text{ станд. с.}, \text{ гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{HG}^\pm, \text{p-p, H}_2\text{O}, \text{ станд. с.}, \\ \text{ гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - \Delta_f H^\circ(2) = \\ = -718.5 - 25.2 = -743.7 \pm 2.4 \text{ кДж/моль,} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{G}^{2+}, \text{p-p, H}_2\text{O}, \text{ станд. с.}, \text{ гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{G}^+, \text{p-p, H}_2\text{O}, \text{ станд. с.}, \\ \text{ гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - \Delta_f H^\circ(1) = \\ = -743.7 - 1.2 = -744.9 \pm 2.4 \text{ кДж/моль.} \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $\Delta_f H^\circ(1)$, $\Delta_f H^\circ(2)$, $\Delta_f H^\circ(3)$ – стандартные энтальпии ступенчатой диссоциации глицил-тирозина в водном растворе [13].

Значение стандартной энтальпии образования недиссоциированной молекулы глицил-L-тирозина $\Delta_f H^\circ(\text{HG}^\pm, \text{p-p, H}_2\text{O}, \text{ станд. с.}, \text{ гип. недисс.}, 298.15 \text{ K})$ удовлетворительно согласуется с ранее полученной величиной.

Значения стандартных энтальпий образования глицил-L-тирозина и продуктов его диссоциации в водном растворе представлены в (табл. 4). Для получения эмпирических корреляций, связывающих термодинамические характеристики взаимодействия растворенного вещества с растворителем и размером растворяемых молекул, отличающихся по своей физико-химической природе, необходимо накопить достаточное количество экспериментальных данных по энтальпиям растворения аминокислот и пептидов [16–

Таблица 5. Энтальпии растворения ряда биолгандов в воде при 298.15 K (кДж/моль)

Вещество	$-\Delta_{\text{sol}} H$	$M \times 10^3$, моль $\text{HG}^\pm/1000 \text{ г H}_2\text{O}$	Вещество	$\Delta_{\text{sol}} H$	$m \times 10^3$, моль $\text{HG}^\pm/1000 \text{ г H}_2\text{O}$
Глицил-L- тирозина	19.21 ± 0.25	1.015	Пиколиновая кислота [17]	16.02 ± 0.25	0.6600
Глицил-D,L-тиро- зина [10]	23.11 ± 0.25	0.844	Изоникотиновая кислота [18]	15.18 ± 0.25	0.7631
L-Серин [19]	11.18 ± 0.25	2.041	β -Аминомасляная кислота [21]	-2.65 ± 0.25	2.210
Изосерин [19]	12.30 ± 0.25	2.041	α -Аминомасляная кислота [22]	6.33 ± 0.25	1.937
L-Изолейцин [20]	2.14 ± 0.25	0.2282	γ -Аминомасляная кислота [23]	0.40 ± 0.25	1.821
D,L-Норлейцин [20]	В воде не рас- творим	—			

23]. Это позволило бы проверить аддитивность вкладов межмолекулярных взаимодействий для различных групп молекул.

Аминокислоты, пептиды могут существовать в виде оптических изомеров (L- и D-форм) и их смеси (DL-форма). Хиральные различия проявляются на многих физико-химических свойствах в том числе и в энтальпиях растворения ΔH_s . В табл. 5 представлены данные по энтальпиям растворения ряда биополимеров. При взаимодействии две гидратированные молекулы стремятся ориентироваться таким образом, чтобы повышать стерические различия в корреляциях для атомов D-D- или L-L-пар по сравнению с их D-L-парами. Следовательно, гидрофобные взаимодействия в разбавленных растворах дипептидов зависят от позиции хирального центра в цвиттер-ионной молекуле. Хиральные различия, очевидно, будут усиливаться при переходе от аминокислот к пептидам вследствие увеличения количества хиральных центров, причем значительно усиливает различие рост размера бокового радикала.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках проекта № FZZW-2023-0008. Исследование проводилось с использованием ресурсов Центра совместного использования научного оборудования ISUCT (при поддержке Министерства науки и высшего образования России, грант № (075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумен А.В., Бутюгов А.А., Назаров П.Г., Малинин В.В. // Бюл. эксперим. химико-технологического университета. 2001. Т. 131. № 2. С. 314.
2. Чалисова Н.И., Закуцкий А.Н., Анискина А.И. и др. // Мед. акад. журн. 2006. Т. 6. № 3. С. 57–63.
3. Козлов И.Г., Горина Н.К., Чередеева А.Н. // Иммунология. 1997. № 2. С. 45–48.
4. Маркевичева Е.А., Купцова С.В., Румин Л.Д. // Вопр. мед. химии. 2002. Т. 48. № 6. С. 570–576.
5. Miller D.M., DeSilva D., Pickart L., Aust S.D. // Adv. Exp. Medi Biol. 1990. V. 264. P. 79–84.
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 398 с.
7. Lytkin A.I., Barannikov V.P., Badelin V.G., Krutova O.N. // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. V. 139. P. 3683–3689. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08604-y>
8. Parcker W.B. Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS. 1965. B. 2. P. 342.
9. Волков А.В., Платонова О.Ю., Крутова О.Н., Градусов В.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. В. 4. С. 7.
10. Кочергина Л.А., Баделин В.Г., Крутова О.Н., Волков А.В., Дамрина К.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 7. С. 1129.
11. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 55 [Russ. J. Phys. Chem. A. 65 (1), 14 (1991)].
12. Тахистов А.В., Пономарев Д.А. Органическая масс-спектрометрия. С.-Петербург: BBM, 2002. С. 346.
13. Kiss T., Szucs Z. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. V. 2. P. 2443.
14. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов, М.: Высш. школа. 1982. 313 с.
15. Термические константы веществ / Спр. под ред. В.П. Глушко. Вып. III. М.: ВИНТИ. 1965–1971.
16. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Тарасова Г.Н. // Изв. вузов. химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 76.
17. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Крутова Е.Д. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 12. С. 1904.
18. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Крутова Е.Д. // Там же. 2020. Т. 94. № 7. С. 1002.
19. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 2. С. 197.
20. Кочергина Л.А., Баделин В.Г., Лыткин А.И. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 8. С. 11.
21. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Крутов П.Д. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 649.
22. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. // Там же. 2016. Т. 90. № 8. С. 1160.
23. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Там же. 2016. Т. 90. № 9. С. 1350.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.71

ЛИНИЯ НАСЫЩЕНИЯ ЭТАНА В РАМКАХ ТЕОРИИ РЕНОРМГРУППЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА–КЛАУЗИУСА

© 2023 г. С. В. Рыков^{a,*}, И. В. Кудрявцева^a, С. А. Рыков^b^aНациональный исследовательский университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия^bСанкт-Петербургский государственный морской технический университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Для этана разработана система взаимосогласованных уравнений (СВУ), описывающая давление, p_s , плотность пара, ρ^- , и плотность жидкости, ρ^+ , производную $p'_s(T)$, теплоту парообразования, r , и на линии фазового равновесия в диапазоне от тройной точки и до критической точки. В СВУ также включена “кажущаяся” теплота парообразования r^* , которая связана с теплотой парообразования r : $r = r^*(1 - \rho^-/\rho^+)$. На основе термодинамического анализа установлено: 1) условие, что средний диаметр $d_f > 0$ выполняется в каждой точке линии насыщения, за исключением критической точки, в которой $d_f = 0$, 2) средний диаметр строго убывает в интервале $T_{tr} < T < T_c$. СВУ передает линию фазового равновесия этана в пределах экспериментальной неопределенности данных Funke M. и др. (2002) в диапазоне от тройной точки (p_{tr} , ρ_{tr} , T_{tr}) до критической точки (p_c , ρ_c , T_c). При этом СВУ передает особенности критической точки в соответствии с теорией ренормгруппы (РГ), разработанной Zhou Z. и др. (2022) для системы асимметричных систем. На основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса и теории ренормгруппы получено выражение для “кажущейся” теплоты парообразования. Проведен анализ среднего диаметра $d_f = D_{2\beta}\tau^{2\beta} + D_{1-\alpha}\tau^{1-\alpha} + D_\tau\tau$ для двух групп комплексов: а) $D_{2\beta} = 0.1$, $\eta = D_{2\beta}/D_{1-\alpha} = -0.14$ и $\phi = D_{2\beta}/D_\tau = 0.13$, б) $D_{2\beta} = 0.048$, $\eta = -0.18$ и $\phi = 0.12$, которые соответствуют значениям $D_{2\beta}$, η и ϕ , полученным Wang L. и др. (2013) в рамках РГ и моделирования опытных данных этана на линии насыщения. На основе предложенной СВУ рассчитан средний диаметр, d_f , этана для комплексов а) и б) и установлено, что наиболее точно средний диаметр, установленный на основе данных Funke M. и др. (2002), передает СВУ в диапазоне от T_{tr} до T_c с параметрами $D_{2\beta} = 0.0039$, $\eta = -0.14$ и $\phi = 0.13$.

Ключевые слова: этан, линия упругости, линия фазового равновесия, теория ренормгруппы, средний диаметр, критические индексы, уравнение Клапейрона–Клаузиуса

DOI: 10.31857/S0044453723110286, EDN: EKNATX

Исследованию линии фазового равновесия (ЛФР) чистых веществ посвящено множество работ. При этом, в настоящее время для ряда веществ получена обширная информация о плотности, ρ^- , и давлении, p_s , насыщенного пара и плотности насыщенной жидкости, ρ^+ , в диапазоне параметров состояния от температуры тройной точки, T_{tr} , до критической температуры, T_c . К этим веществам относится, в частности, этан (C_2H_6), для которого имеется обширная информация [1–21] о ρ^- , p_s , ρ^+ свойствах, включая высокоточные данные [1] для интервала температур от 180 до 350.3 К для ρ^- , от 90 до 350.3 К для ρ^+ , от

95 до 350.3 К для p_s и данные [14], относящиеся к широкой окрестности критической точки. Эта информация позволяет исследовать особенности среднего диаметра d_f :

$$d_f = \frac{\rho^+ + \rho^-}{2\rho_c} - 1, \quad (1)$$

линии насыщения C_2H_6 в ρ^+ , в области сильно развитых флуктуаций параметра порядка в рамках теории ренормгруппы (РГ) [22, 23], здесь ρ_c — критическая плотность. Теория РГ White J.A. получила развитие в [24, 25] применительно к жидкостям, с учетом их асимметрии относительно

критической изохоры. В [24, 25] исследовано поведение d_f ряда веществ, включая этан, и получен ряд комплексов для компонентов среднего диаметра. Наряду с d_f для характеристики линии насыщения используется параметр порядка d_s :

$$d_s = \frac{\rho^+ - \rho^-}{2\rho_c}. \quad (2)$$

Наличие экспериментальных данных [1] и теоретических результатов [24, 25] о характере поведения d_f в окрестности критической точки позволяет разработать для C_2H_6 систему уравнений, которые, с одной стороны, передают экспериментальную информацию о ρ^- , p_s , ρ^+ данных [1] в пределах неопределенности этих данных, с другой стороны удовлетворяют требованиям РГ для асимметричных систем.

Изменение d_f и d_s в окрестности критической точки определяются следующими зависимостями [24]:

$$d_f = D_{2\beta}\tau^{2\beta} + D_{1-\alpha}\tau^{1-\alpha} + D_\tau\tau, \quad (3)$$

$$d_s = D_1\tau^\beta + D_2\tau^{\beta+\Delta}, \quad (4)$$

где $\tau = 1 - T/T_c$; D_1 , D_2 , $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$ и D_τ — индивидуальные постоянные, α , β и Δ — критические индексы.

Постоянные $D_{2\beta}$ и комплексы $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ и $D_{2\beta}/D_\tau$ рассчитаны в [24] на основе РГ для ряда веществ, в том числе и C_2H_6 .

В ряде работ показано, что средний диаметр индивидуальных веществ вблизи критической точки принимает отрицательные значения, например [26]. В то же время, результаты [24, 25, 27] показывают, что d_f в диапазоне от T_c до T_{tr} положительный, $d_f > 0$.

Цель данной работы заключается, во первых, в разработке для линии фазового равновесия этана системы уравнений, взаимосогласованных по α , β , Δ , ρ_c , T_c и критическому давлению p_c и которая в пределах экспериментальной неопределенности передает высокоточные опытные данные о p_s , ρ^- и ρ^+ [1] и удовлетворяет зависимостям (3) и (4). Во-вторых, дать ответ на вопрос о знаке среднего диаметра в широкой окрестности критической точки. В-третьих, провести сравнительный анализ моделей линии фазового равновесия этана, в которых $D_{2\beta}$, $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ и $D_{2\beta}/D_\tau$ рассчитаны соответственно на основе [24] и экспериментальных данных [1]. В-четвертых, на основе уравнения Клапейрона—Клаузиуса и результатов РГ установить структуру “кажущейся” теплоты парообразования, r^* , в окрестности критической точки и

поведение теплоты парообразования r и ее производной, $r'(T)$, в окрестности тройной точки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Знак среднего диаметра

Для того, чтобы ответить на вопрос о знаке среднего диаметра, включая окрестность критической точки, рассмотрим два состояния вещества, находящегося в сосуде, внутренний объем которого равен V . В состоянии I вещество массой $M = \rho_c V$ находится при температуре $T = T_c$ и имеет плотность $\rho_c = M/V$. Понизим температуру до значения $T \in [T_{tr}, T_c)$ и переведем вещество в состояние II. Вещество при этом перейдет в состояние пар—жидкость, при этом пар займет некоторый объем $V^- = V/2 + \Delta V$, а жидкая фаза вещества объем $V^+ = V/2 - \Delta V$, где $\Delta V = \Delta V_1/2$, $\Delta V_1 = V^- - V^+$ — разность объемов, занимаемых в сосуде паром и жидкостью ($\Delta V > 0$, так как $\rho^+ > \rho^-$ при одинаковой температуре $T \in [T_{tr}, T_c)$). Массы паровой и жидкой фаз вещества в состоянии II будут равны соответственно $M^- = \rho^- V^-$ и $M^+ = \rho^+ V^+$. Так как $M^+ + M^- = M$, то имеет место равенство:

$$M = \rho^+ V^+ + \rho^- V^- = \rho_c V. \quad (5)$$

Из (5) следует:

$$\rho^+ \left(\frac{V}{2} - \Delta V \right) + \rho^- \left(\frac{V}{2} + \Delta V \right) = \rho_c V. \quad (6)$$

Из (6) непосредственно следует:

$$\begin{aligned} & \frac{\rho^+ + \rho^-}{2} V + (\rho^- - \rho^+) \Delta V = \\ & = \rho_c V \Leftrightarrow \left(\frac{\rho^+ + \rho^-}{2\rho_c} - 1 \right) + \frac{\rho^- - \rho^+}{2\rho_c} 2 \frac{\Delta V}{V} = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Учтем (1), (2) и приведем (7) к виду:

$$d_f - 2d_s \frac{\Delta V}{V} = 0 \Rightarrow \frac{d_f}{d_s} = 2 \frac{\Delta V}{V}. \quad (8)$$

Так как параметр порядка $d_s > 0$, а также $\Delta V > 0$ и $V > 0$, то из (8) следует, что $d_f > 0$ при любой температуре $T \in (T_{tr}, T_c)$. С ростом температуры объем, который занимает пар, V^- , и параметр d_s уменьшаются, а объем жидкости, V^+ , увеличивается (следовательно ΔV уменьшается). Поэтому из (8) также следует, что d_f этана строго убывает при $T < T_c$.

Модель линии фазового равновесия

Система уравнений, описывающая линию фазового равновесия этана, выбрана в соответствии с рекомендациями [28]. Она включает уравнение паровой ветви линии насыщения, $\rho^- = \rho^-(T)$, разработанное на базе модифицированного уравнения Клапейрона–Клаузиуса [28]:

$$\rho^-(T) = \frac{T}{r^*(T)} p'_s(T). \quad (9)$$

Кажущаяся теплота парообразования r^* (9) и теплота парообразования r связаны равенством: $r^* = r(1 - \rho^-/\rho^+)^{-1}$.

В (9) производная $p'_s(T)$ рассчитывается на основе уравнения давления насыщенного пара [29]:

$$p_s = p_c e^{-\frac{a_0 \tau^2}{t}} \left(1 + a_1 \tau + a_2 |\tau|^{2-\alpha} + a_3 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + a_4 \tau^3 + a_5 \tau^4 + a_6 \tau^5 + a_7 \tau^6 \right), \quad (10)$$

где $t = T/T_c$, $\tau = T/T_c - 1$; a_i ($i = 0, 1, 2, \dots, 7$) – постоянные коэффициенты.

Плотность насыщенного пара, $\rho^-(T) = \rho_c(d_f - d_s + 1)$, в окрестности критической точки, согласно соотношениям (3) и (4), полученным в рамках РГ [24], имеет вид:

$$\rho_{rg}^-(T) = \rho_c \left(1 - D_\beta |\tau|^\beta - D_{\beta+\Delta} |\tau|^{\beta+\Delta} + D_{2\beta} |\tau|^{2\beta} + D_{1-\alpha} |\tau|^{1-\alpha} + D_\tau |\tau| \right). \quad (11)$$

Определим теперь структуру функции $r^* = r^*(\tau)$.

С этой целью, учитывая $\rho^-(T) = \rho_{rg}^-(T)$, приведем (9) к виду:

$$r^*(T) = \frac{T}{\rho_{rg}^-(T)} \frac{dp_s}{dT}. \quad (12)$$

Подставим (10) и (11) в правую часть (12) и при $\tau \rightarrow 0$ получим:

$$r^*(T) = \frac{p_c}{\rho_c} \left(d_0 + d_1 |\tau|^\beta + d_2 |\tau|^{2\beta} + d_3 |\tau|^{1-\alpha} + d_4 |\tau|^{3\beta} + d_5 |\tau| + d_6 |\tau|^{\beta+\Delta} + \sum_{n=7}^{12} d_n |\tau|^{\chi_n} \right), \quad (13)$$

где $\chi_7 = 1 + \beta - \alpha$, $\chi_8 = 4\beta$, $\chi_9 = 1 + \beta$, $\chi_{10} = 1 - \alpha + \Delta$, $\chi_{11} = 1 - \alpha + 2\beta$, $\chi_{12} = 1 + 2\beta$, $d_0 = a_1$.

Найдем теперь производную p'_s . Согласно (10) имеем:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{p_c}{T_c} e^{-\frac{a_0 \tau^2}{t}} h(\tau), \quad (14)$$

где

$$h(\tau) = \left(\frac{2a_0 \tau}{t} + \frac{2a_0 \tau^2}{t^2} \right) p_s + p_s e^{-\frac{a_0 \tau^2}{t}} \left[a_1 - (2-\alpha) a_2 \tau^{1-\alpha} - (2-\alpha+\Delta) a_3 \tau^{1-\alpha+\Delta} - \sum_{i=4}^7 (i-1) a_i \tau^{i-2} \right]. \quad (15)$$

Подставим (13) и (14) в (9) и придем к следующему выражению:

$$\rho^-(T) = \frac{\rho_c t h(\tau)}{\rho_c \left(d_0 + d_1 |\tau|^\beta + d_2 |\tau|^{2\beta} + d_3 |\tau|^{1-\alpha} + d_4 |\tau|^{3\beta} + d_5 |\tau| + d_6 |\tau|^{\beta+\Delta} + \sum_{n=7}^{12} d_n |\tau|^{\chi_n} \right)}. \quad (16)$$

С целью определить структуру $\rho^+(T)$, разложим правую часть (16) в ряд при $T \rightarrow T_c$. В результате получим:

$$\frac{\rho^-(T)}{\rho_c} = 1 - D_\beta |\tau|^\beta - D_{\beta+\Delta} |\tau|^{\beta+\Delta} + D_{2\beta} |\tau|^{2\beta} + D_{1-\alpha} |\tau|^{1-\alpha} + D_{3\beta} |\tau|^{3\beta} + D_\tau |\tau| + \sum_{n=7}^{15} D_n |\tau|^{\chi_n} + o(|\tau|^{\chi_{11}}), \quad (17)$$

где $\chi_{13} = 1 - \alpha + \beta + \Delta$, $\chi_{14} = 1 - \alpha + 3\beta$, $\chi_{15} = 1 + 3\beta$; o – символ Ландау.

При этом первые шесть коэффициентов (17) связаны с коэффициентами (10) и (13):

$$D_\beta = \frac{d_1}{a_1}, \quad D_{\beta+\Delta} = \frac{d_6}{a_1}, \quad D_{2\beta} = \frac{d_1^2}{a_1^2} + \frac{d_2}{a_1}, \quad (18)$$

$$D_{1-\alpha} = \frac{d_3}{a_1} + (2-\alpha) \frac{a_2}{a_1},$$

$$D_\tau = -\left(1 - \frac{d_5}{a_1} + 2 \frac{a_0}{a_1} \right), \quad (19)$$

$$D_{3\beta} = \left(\frac{d_1}{a_1} \right)^3 - 2 \frac{d_1 d_2}{a_1^2} + \frac{d_4}{a_1}.$$

Чтобы исключить из (17) компоненту $D_{3\beta} |\tau|^{\beta}$ (эта компонента согласно РГ [24] отсутствует в $\rho^-(T) = \rho_{rg}^-(T)$, см. (11)), достаточно выполнить условие:

$$d_4 = 2 \frac{d_1 d_2}{a_1} - \frac{d_1^3}{a_1^2}. \quad (20)$$

Действительно, если выполняется (20), то, как это следует из (19), $D_{3\beta} = 0$.

С целью удовлетворить (3) и (4), выберем выражение для $\rho^+ = \rho^+(T)$ в виде:

$$\rho^+(T) = \rho_c \left(1 + D_1 |\tau|^{\beta} + D_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + D_3 |\tau|^{2\beta} + D_4 |\tau|^{1-\alpha} + D_5 |\tau|^{3\beta} + D_6 |\tau| + \sum_{n=7}^{15} D_n |\tau|^{\chi_n} \right), \quad (21)$$

где

$$\begin{aligned} D_1 &= D_{\beta}, & D_2 &= D_{\beta+\Delta}, & D_3 &= D_{2\beta}, \\ D_4 &= D_{1-\alpha}, & D_5 &= D_{3\beta} = 0, & D_6 &= D_{\tau}. \end{aligned} \quad (22)$$

Задание $\rho^- = \rho^-(T)$ и $\rho^+ = \rho^+(T)$ соответственно на основе (16)–(18), (20) и (21), (22) обеспечивает передачу среднего диаметра и параметра порядка в окрестности критической точки в соответствии с соотношениями теории РГ (3) и (4).

Модели среднего диаметра этана

Критические параметры линии упругости (10) и линии насыщения (16), (21) этана выбраны в соответствии с рекомендациями [1] и [30]: $T_c = 305.322$ К, $p_c = 4.8722$ МПа, $\rho_c = 206.18$ кг/м³. Эти параметры отличаются от критических параметров принятых в [24], где $T_c = 305.32$ К, $p_c = 4.8718$ МПа, $\rho_c = 206.58$ кг/м³. Критические индексы выбраны в соответствии с МТ [31]: $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$, $\Delta = 0.5$.

В [24] на основе РГ для асимметричных систем рассчитаны следующие параметры линии насыщения этана:

$$\begin{aligned} D_{2\beta} &= 0.10, & D_{2\beta}/D_{1-\alpha} &= -0.14, \\ D_{2\beta}/D_{\tau} &= 0.13. \end{aligned} \quad (23)$$

На основе моделирования экспериментальных данных [32] авторы [24] получили для этана другой набор значений этих параметров:

$$\begin{aligned} D_{2\beta} &= 0.048, & D_{2\beta}/D_{1-\alpha} &= -0.18, \\ D_{2\beta}/D_{\tau} &= 0.12. \end{aligned} \quad (24)$$

При описании линии фазового равновесия этана мы рассмотрели несколько вариантов поиска коэффициентов уравнений (16) и (21), вклю-

чая соотношения (23) и (24). При этом мы использовали данные о p_s , ρ^- и ρ^+ [1]. Коэффициенты и параметры уравнений (10), (16) и (21) устанавливались на основе минимума функционалов:

$$F_x = \sum_{j=1}^N \left[Q_{x_j} \left(x_j^{(e)} - x_j^{(r)} \right) \right]^2, \quad (25)$$

где x — одно из свойств: p_s , ρ^- или ρ^+ ; Q_{x_j} — “вес” j -й экспериментальной точки $x_j^{(e)} - T_j$ [1]; $x_j^{(r)}$ — j -я точка, рассчитанная на базе (9), (16) или (21) при температуре T_j .

Рассмотрены три варианта задания $D_{2\beta}$, $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ и $D_{2\beta}/D_{\tau}$. В варианте I значения $D_{2\beta}$, $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ и $D_{2\beta}/D_{\tau}$ выбраны таким образом, чтобы с наименьшей неопределенностью передать значения среднего диаметра, $d_f^{||}$, рассчитанного на основе экспериментальных данных [1]. При этом мы потребовали выполнения соотношений $D_{2\beta}/D_{1-\alpha} = -0.14$, $D_{2\beta}/D_{\tau} = 0.13$ в соответствии с (23). В результате получены следующие значения коэффициентов $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$ и D_{τ} (рис. 1, линия 7):

$$\begin{aligned} D_{2\beta} &= 0.0039, & D_{1-\alpha} &= -39/1400 \\ & & \text{и } D_{\tau} &= 0.03. \end{aligned} \quad (26)$$

В варианте I процедура поиска коэффициентов (21) осуществлялась по следующей схеме:

— при вычислении коэффициентов (16) в цикле с малым шагом меняли значение $D_{2\beta}$ на отрезке [0.0001, 0.26];

— на каждом этапе цикла вычисляли коэффициенты $D_{1-\alpha}$ и D_{τ} , на основе равенств $D_{1-\alpha} = -D_{2\beta}/0.14$ и $D_{\tau} = D_{2\beta}/0.13$, полученных в рамках РГ [24]. Затем, используя целевую функцию (25), устанавливали остальные коэффициенты (16);

— на основе (16) в температурном интервале $T_{tr} < T < T_c$ рассчитывали массив данных $\rho_j^- - T_j$, $j \in \{1, 2, \dots, N\}$;

— находили коэффициенты (21) с помощью программы SVD [33] устанавливали минимум (26), рассчитывали массив данных $\rho_j^+ - T_j$, $j \in \{1, 2, \dots, N\}$ и, используя массив $\rho_j^- - T_j$, $j \in \{1, 2, \dots, K\}$, по формуле (1) рассчитывали массив данных, $d_{f,j}^{(r)} - T_j$, $j \in \{1, 2, \dots, N\}$, и вычисляли:

$$F_{d_f} = \sum_{j=1}^N \left(d_{f,j}^{(e)} - d_{f,j}^{(r)} \right)^2,$$

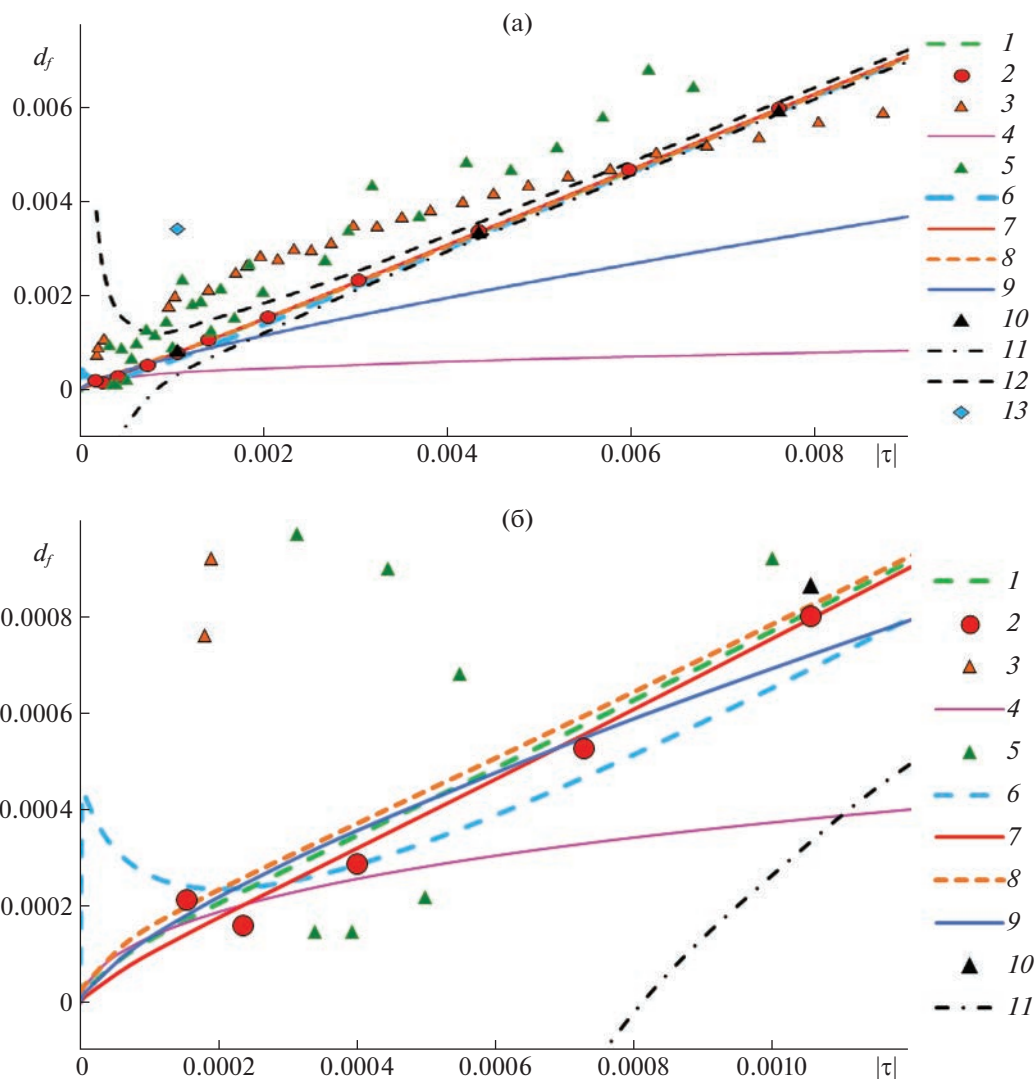


Рис. 1. Модели среднего диаметра: 1 – модель (16), (21) с параметрами (23), $d_f^{(III)}$; 2 – данные $d_f^{[1]}$ [1]; 3 – d_f , рассчитанные на основе РГ (23) [24]; 4 – расчет по локальному уравнению (3) с параметрами (23); 5 – данные [32]; 6 – расчет d_f по локальным уравнениям [1]; 7 – модель (16), (21) с параметрами (27), $d_f^{(I)}$; 8 – модель (16), (21) с параметрами (24), $d_f^{(II)}$; 9 – расчет по масштабному уравнению (3) с параметрами (24); 10 – $d_f^{[30]}$, расчет d_f на базе табличных данных [30]; 11 и 12 – границы, $d_f^{[1]} \pm \Delta_{d_f}$, экспериментальной неопределенности $d_f^{[1]}$, рассчитанные на основе (31); 13 – $d_f^{[34]}$, расчет d_f на базе табличных данных [34].

где $d_{f,j}^{(e)}$ – средний диаметр, рассчитанный на основе данных [1] при температуре T_j .

Оказалось, что минимальное значение F_{d_f} достигается при $D_{2\theta} = 0.0039$.

Остальные коэффициенты уравнений (10), (13), (16) и (21) определены на базе экспериментальных данных [1] и (25). Значения этих коэффициентов приведены в табл. 1–3.

Статистическую оценку точности передачи экспериментальных данных мы проводили, в со-

ответствии с рекомендациями [35], используя следующие статистические характеристики:

среднее квадратическое отклонение, RMS:

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i)^2}{n}}, \quad (27)$$

абсолютное среднее отклонение, AAD:

$$\text{AAD} = \frac{\sum |\delta y_i|}{n}, \quad (28)$$

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (10)

i	a_i	i	a_i
0	8.41	4	25.007278
1	6.4494306	5	48.702494
2	20.712471	6	47.91447
3	-10.262116	7	21.725312

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (13)

i	d_i	i	d_i
1	10.216797	7	-28953.633
2	16.159677	8	511493.25
3	-38.966908	9	-697508.14
4	25.559335	10	253411.06
5	10.177086	11	-51189.922
6	2.2070488	12	12745.768

Таблица 3. Коэффициенты уравнения жидкостной ветви линии насыщения (21)

i	D_i	i	D_i
1	1.5841394	9	-1769.8379
2	0.34220832	10	-10362.549
3	0.0039	11	10997.276
4	-39/1400	12	-308.80351
5	0	13	-9307.674
6	0.03	14	6073.9887
7	-1363.8684	15	-1836.5035
8	7878.6586	—	—

Таблица 4. Отклонения экспериментальных значений давления насыщения p_s этана, рассчитанные по уравнению (10)

Ссылка	n	RMS, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[1] ^a	53	0.0565	0.0158	-0.0114	0.0559
[1] ^b	52	0.0570	0.0161	-0.0116	0.0564
[2]	8	0.225	0.195	-0.145	0.185
[3]	28	0.178	0.17	0.149	0.0994
[4]	44	0.382	0.104	-0.0556	0.382
[5]	4	0.313	0.275	-0.275	0.173
[6]	18	0.00627	0.00431	-0.00356	0.00531
[8]	50	0.109	0.0721	-0.0102	0.109
[10]	182	0.499	0.309	-0.0179	0.5
[12]	20	0.283	0.22	-0.0283	0.289

^aЭкспериментальные данные и значение критической точки работы [1].

^bЭкспериментальные данные [1].

стандартное отклонение, SDV:

$$SDV = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i - BIAS)^2}{n-1}}, \quad (29)$$

систематическое отклонение, BIAS:

$$BIAS = \frac{\sum \delta y_i}{n}, \quad (30)$$

где $\Delta y_i = y_{\text{exp}}^{(i)} - y_{\text{calc}}^{(i)}$; $\delta y = 100 \Delta y_i / y_{\text{exp}}^{(i)}$, %, $y_{\text{exp}}^{(i)} = y_{\text{exp}}(T_i)$ и $y_{\text{calc}}^{(i)} = y_{\text{calc}}(T_i)$ — i -я точка свойства y ($y = \rho^+$, $y = \rho^-$ и $y = p_s$) соответственно из массива опытных данных [1–21] или рассчитанных по уравнениям (9), (16) или (21) при температуре $T = T_i$; n — количество точек.

Информация, полученная на основе (27)–(30) представлена в табл. 4–6.

Мы определили границы экспериментальной неопределенности $d_f^{[1]}$. С этой целью рассчитали относительные неопределенности среднего диаметра, ϵ_{d_f} , по формуле:

$$\epsilon_{d_f} = \sqrt{\left(\frac{\partial \ln d_f}{\partial \rho^-} \Delta_{\rho^-}\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln d_f}{\partial \rho^+} \Delta_{\rho^+}\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln d_f}{\partial \rho_c} \Delta_{\rho_c}\right)^2}, \quad (31)$$

где Δ_{ρ^-} , Δ_{ρ^+} и Δ_{ρ_c} абсолютные неопределенности опытных данных ρ^- , ρ^+ и критической плотности ρ_c , $\Delta_{\rho_c} = 0.15 \text{ кг/м}^3$, [1].

Используя полученные значения ϵ_{d_f} (31), рассчитали границы экспериментальной неопределенности $d_f^{[1]}$, $d_f^{[1]} \pm \Delta_{d_f}$ (линии 11 и 12, рис. 1), где $\Delta_{d_f} = \epsilon_{d_f} \times d_f^{[1]}$.

В варианте II мы рассмотрели систему уравнений (10), (16) и (21) с параметрами, выбранными в соответствии с (24) [24], полученными на основе моделирования экспериментальных данных [32] (линия 8, рис. 1):

$$D_{2\beta} = 0.048, \quad D_{1-\alpha} = -4/15 \quad \text{и} \quad D_{\tau} = 0.4. \quad (32)$$

В рамках варианта II коэффициенты (16) и (21) рассчитаны на основе (25) и приведены в табл. 7. и табл. 8.

В варианте III мы выбрали $D_{2\beta}$, $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ и $D_{2\beta}/D_{\tau}$ в соответствии с рекомендациями теории РГ [24], (23) (линия 1, рис. 1):

$$D_{2\beta} = 0.1, \quad D_{1-\alpha} = -\frac{10}{14}, \quad D_{\tau} = \frac{10}{13}. \quad (33)$$

В рамках варианта III коэффициенты (16) и (21) рассчитаны на основе (25) и приведены в табл. 9 и табл. 10. В вариантах II и III использова-

на линия упругости (10) с коэффициентами, приведенными в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В случае этана для расчета коэффициентов (10), (16) и (21) использована только экспериментальная информация о p_s , ρ^- и ρ^+ , однако для ряда веществ, например, хладагента R23, с этой целью можно также использовать опытные данные о “кажущейся” теплоте r^* [36].

Выбор $D_{2\beta}$, $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ и $D_{2\beta}/D_\tau$ в соответствии с (26) – вариант I, (24) – вариант II и (23) – вариант III, позволяет на основе (10), (16) и (21) описать данные о p_s , ρ^- и ρ^+ [1] в пределах экспериментальной неопределенности этих данных (рис. 2–4). Однако в точности описания среднего диаметра варианты II и III несколько уступают варианту I (рис. 1а, линии 1, 7 и 8) – это заметно в окрестности критической точки (рис. 1б). В вариантах I и III комплексы $D_{2\beta}/D_{1-\alpha}$ и $D_{2\beta}/D_\tau$ совпадают, но $D_{2\beta}^{(3)}$ (вариант III) больше $D_{2\beta}^{(1)}$ (вариант I) в 26 раз.

Рабочая область (область температур, при которых d_f лежит в пределах неопределенности $d_f^{[1]}$, рассчитанных на основе данных о ρ^- и ρ^+ [1]) модели (3) с параметрами (23) составляет $\tau \leq 0.00105$, а с параметрами (24) эта область несколько шире: $\tau \leq 0.00138$. В области $0.0003 \leq \tau \leq 0.0005$ значения d_f^{rg} , полученные на основе (3) с параметрами (23), РГ [24], лучше согласуются с опытными данными [32], чем значения d_f , рассчитанные на базе (3) с параметрами (24). С нашей точки зрения, связано это с тем, что при рас-

Таблица 5. Отклонения экспериментальных значений плотности насыщенного пара ρ^- этана, рассчитанные по уравнению (16)

Ссылка	n	RMS, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[1] ^a	45	0.303	0.125	0.0132	0.306
[1] ^b	32	0.107	0.0537	0.0387	0.101
[1] ^c	21	0.0152	0.013	–0.0004	0.0155
[14] ^d	39	0.944	0.804	0.804	0.501
[14] ^e	39	0.0882	0.0727	0.0593	0.0661
[66]	13	1.59	0.791	0.791	1.43
[15]	11	0.147	0.126	0.00767	0.154
[12]	14	0.816	0.684	0.584	0.591

^aЭкспериментальные данные и данные, полученные экстраполяцией опытных данных в окрестности критической точки и тройной точки [1].

^bЭкспериментальные данные и данные, полученные экстраполяцией в окрестности критической точки.

^cЭкспериментальные данные.

^dИспользованы критические параметры [14]: $T_c = 305.2692$ К, $\rho_c = 206$ кг/м³.

^eИспользованы критические параметры данной работы: $T_c = 305.322$ К, $\rho_c = 206.18$ кг/м³.

чете параметров (23) и (24) в [24] использованы различные критические индексы: в случае (23) $\beta = 0.3062$ и $\delta = 4.978$ (получены авторами [24] на основе РГ), а в случае (24) $\beta = 0.326$, $\delta = 4.8$ (критические индексы, рассчитаны в рамках модели Изинга).

Поведение среднего диаметра $d_f^{[1]}$ (линия 6, рис. 1б) и параметра порядка $d_s^{[1]}$, рассчитанных на основе уравнений жидкостной и паровой вет-

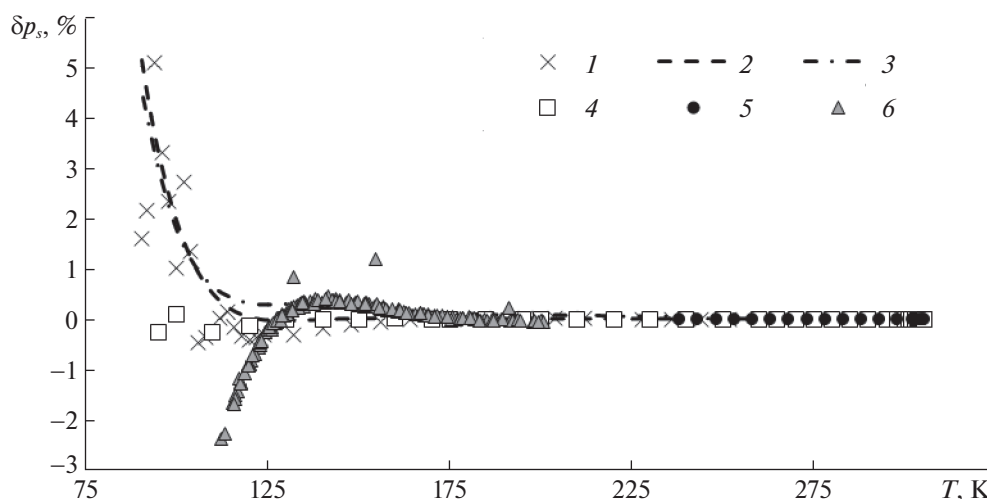


Рис. 2. Относительные отклонения $(p_{s,e} - p_{s,calc})/p_{s,e} \times 100\%$, давления $p_{s,calc}$, рассчитанного по уравнению (10), от: а) расчетных значений, $p_{s,e}$: 1 – [30]; 2 – [1]; 3 – [34]; б) опытных данных, $p_{s,e}$: 4 – [1]; 5 – [6]; 6 – [10].

Таблица 6. Отклонения экспериментальных значений плотности насыщенной жидкости ρ^+ этана, рассчитанные по уравнению (21)

Ссылка	<i>n</i>	RMS, %	AAD, %	BIAS, %	SDV, %
[1] ^a	43	0.0602	0.0265	−0.0172	0.0584
[1] ^b	32	0.0609	0.00871	−0.00086	0.0103
[14] ^c	39	0.0102	0.551	−0.546	0.509
[14] ^d	39	0.742	0.132	0.126	0.0767
[16]	20	0.0622	0.05	0.0406	0.0484
[17]	43	0.0421	0.0285	−0.0194	0.0378
[18]	22	0.0743	0.0695	0.0308	0.0693
[19]	17	0.0574	0.0525	0.0525	0.024
[6]	13	1.44	0.594	−0.3	1.46
[7]	10	0.33	0.256	0.245	0.233
[9]	2	0.0347	0.0337	0.0337	0.0118
[15]	11	0.0436	0.0342	−0.02	0.0406

^aЭкспериментальные данные и данные, полученные экстраполяцией экспериментальных данных в окрестности критической точки [1].

^bЭкспериментальные данные.

^cИспользованы критические параметры [14]: $T_c = 305.2692$ К, $\rho_c = 206$ кг/м³.

^dИспользованы критические параметры данной работы: $T_c = 305.322$ К, $\rho_c = 206.18$ кг/м³.

Таблица 7. Коэффициенты уравнения (13)

<i>i</i>	d_i	<i>i</i>	d_i
1	10.216797	7	−29770.46
2	15.875257	8	522322.34
3	−37.426722	9	−711197.04
4	24.658214	10	257557.9
5	7.7907971	11	−51778.303
6	4.4338704	12	12863.739

Таблица 8. Коэффициенты уравнения (21)

<i>i</i>	D_i	<i>i</i>	D_i
1	1.5841394	9	−1942.361
2	0.68748246	10	−11993.531
3	0.048	11	12426.249
4	−4/15	12	−243.57912
5	0	13	−10500.887
6	0.4	14	6770.1764
7	−1639.9827	15	−2038.1638
8	9162.2436	—	—

вей линии насыщения [1], в окрестности критической точки не согласуется с РГ [24, 25] и результатами, полученными в [37, 38] в рамках модели Янга-Янга. Это обусловлено, в частности тем, что $d_f^{[1]}$ и $d_s^{[1]}$, согласно [1], в асимптотической окрестности критической точки описываются зависимостями: $d_f^{[1]} = D_1\tau^{\beta_1} + D_2\tau^{\beta_2} + o(\tau^{\beta_2})$ и $d_s = D_1\tau^{\beta_1} - D_2\tau^{\beta_2} + o(\tau^{\beta_2})$, где $\beta_1 = 0.329$ и $\beta_2 = 0.346$, которые не согласуются с (3) и (4).

Средний диаметр $d_f^{[34]}$ (рис. 1а, маркер 13), рассчитанный на основе табличных данных [34], не согласуется с данными $d_f^{[1]}$ в широком интервале температур, и в окрестности критической точки значительно выходит за границу экспериментальной неопределенности $d_f^{[1]}$ (рис. 1а, линии 11 и 12).

Средний диаметр $d_f^{[30]}$ (рис. 1а, маркер 10), рассчитанный на базе табличных данных [30], удовлетворительно согласуется с $d_f^{[1]}$ в интервале $0.001 \leq \tau \leq 1 - T_{tr}/T_c$ (рис. 1а), однако фундаментальное уравнение состояния (ФУС) [30] в окрестности критической точки уступает (рис. 1б, линия 10) по точности описания $d_f^{[1]}$ вариантам I–III, разработанным на основе системы уравнений (10), (16) и (21) (рис. 1б, линии 1, 7 и 8).

Мы установили, что варианты I–III практически с одинаковой неопределенностью описывают p_s , ρ^- , ρ^+ и d_f [1] во всем диапазоне температур, за исключением асимптотической окрестности критической точки (рис. 1б, линии 1, 7, 8).

О том, что предложенная в рамках вариантов I–III модель линии фазового равновесия (10), (16), (21) адекватно (с малым отклонением) описывает экспериментальные данные о ρ^- и ρ^+ [1] свидетельствует не только малое значение абсолютного среднего отклонения (absolute average deviation): $AAD = 0.013\%$ и $AAD = 0.00086\%$ (табл. 5 и 6), но и то, что систематическое отклонение (systematic deviation) по модулю много меньше абсолютного среднего отклонения: $|BIAS| = 0.0004\%$ и $|BIAS| = 0.000871\%$ соответственно. Если значения AAD и $BIAS$ по модулю близки, $AAD \approx |BIAS|$, то: а) в случае $BIAS < 0$ модель систематически завышает расчетные данные относительно опытных данных; б) если $BIAS > 0$, то это означает, что опытные данные систематически завышены относительно модели.

Модель среднего диаметра, разработанная в рамках варианта I, с малой неопределенностью описывает данные о $d_f^{[1]}$ [1] в температурном интервале $T_{tr} < T < T_c$ (линия 7, рис. 1). Модели

среднего диаметра $d_f^{(II)}$ (вариант II) и $d_f^{(III)}$ (вариант III) с большей неопределенностью (рис. 16, линии 1 и 8), чем $d_f^{(I)}$, описывают данные о $d_f^{(I)}$ [1], но также не выходят за границы экспериментальной неопределенности $d_f^{(I)}$ (рис. 1, линии 11 и 12).

Известные данные, [39, 40], о теплоте парообразования этана не согласуются, как отмечено в [30], с очень точными данными о p_s , ρ^- и ρ^+ [1]. Поэтому мы сравнили значения теплоты парообразования $r^{(9)}$, рассчитанные в рамках предложенной модели, с расчетными данными, $r^{[30]}$, [30] (рис. 5, линия 2) и значениями r , которые рассчитали, используя (9), на основе уравнений линии упругости и линии насыщения [1] (рис. 5, линия 3). Значения $|\delta r|$, $\delta r = (r^{[29]} - r)/r^{[29]} \times 100$, %, при температурах $150 \text{ K} < T < T_c$ и $T_{tr} < T < 150 \text{ K}$ составляют соответственно $|\delta r| < 0.1\%$ и $|\delta r| < 0.3\%$. Отметим, что максимальное отклонение данных [39] от $r^{(9)}$ и $r^{[29]}$ достигает 3% (рис. 5, маркеры 1).

Мы оценили, насколько адекватно предложенная модель линии фазового равновесия (10), (16), (21) описывает поведение жидкого этана при низких температурах и давлениях. Для этого были привлечены экспериментальные данные о теплоемкости насыщенной жидкости, C'_x [41–43]. В указанной области параметров состояния, как установлено в [44], поведение насыщенного пара описывается с высокой точностью уравнением Клапейрона–Менделеева, а теплоемкость насыщенной жидкости, C'_x , идеально-газовая изобар-

Таблица 9. Коэффициенты уравнения (13)

i	d_i	i	d_i
1	10.216797	7	−30841.372
2	15.539887	8	536344.31
3	−34.539834	9	−728877.1
4	23.595667	10	262885.97
5	5.4094689	11	−52528.552
6	6.6281719	12	13013.638

Таблица 10. Коэффициенты уравнения (21)

i	D_i	i	D_i
1	1.5841394	9	−2108.9064
2	1.0277143	10	−13492.87
3	0.1	11	13760.261
4	−10/14	12	−190.53712
5	0	13	−11615.344
6	10/13	14	7426.069
7	−1888.0334	15	−2228.7972
8	10338.007	—	—

ная теплоемкость, C_p^0 , и производная, $r'(T)$, связаны зависимостью [45]:

$$C'_x - C_p^0 = -\frac{dr}{dT}. \quad (34)$$

В [45] на основе термодинамического анализа также доказано, что функция $f(T) = |dr/dT|$ при-

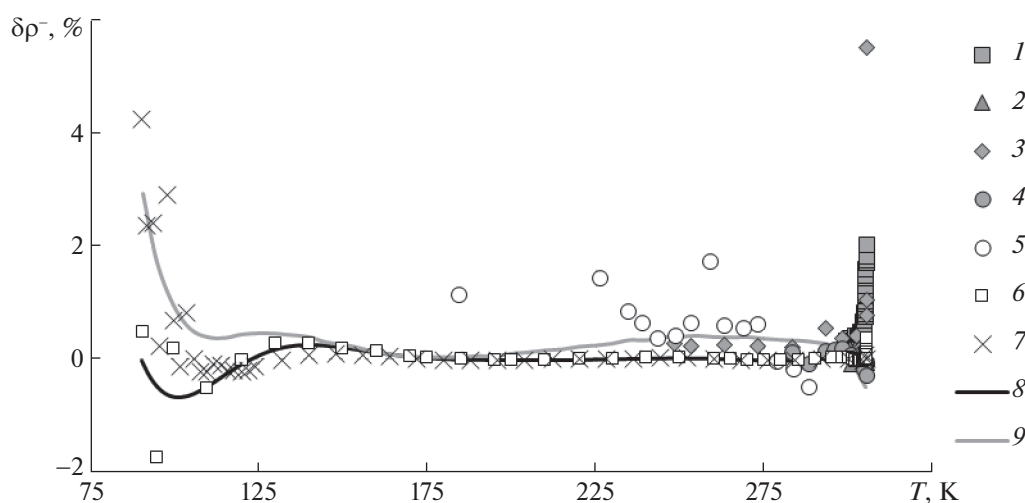


Рис. 3. Относительные отклонения $(\rho_e^- - \rho_{\text{calc}}^-)/\rho_e^- \times 100\%$, плотности ρ_{calc}^- насыщенного пара, рассчитанные по (16), от: а) опытных данных, ρ_e^- : 1 – [14]; 2 – [14] (с критическими параметрами данной работы); 3 – [6]; 4 – [15]; 5 – [12]; 6 – [1]; б) расчетных значений, ρ_e^- : 7 – [30]; 8 – [1]; 9 – [34].

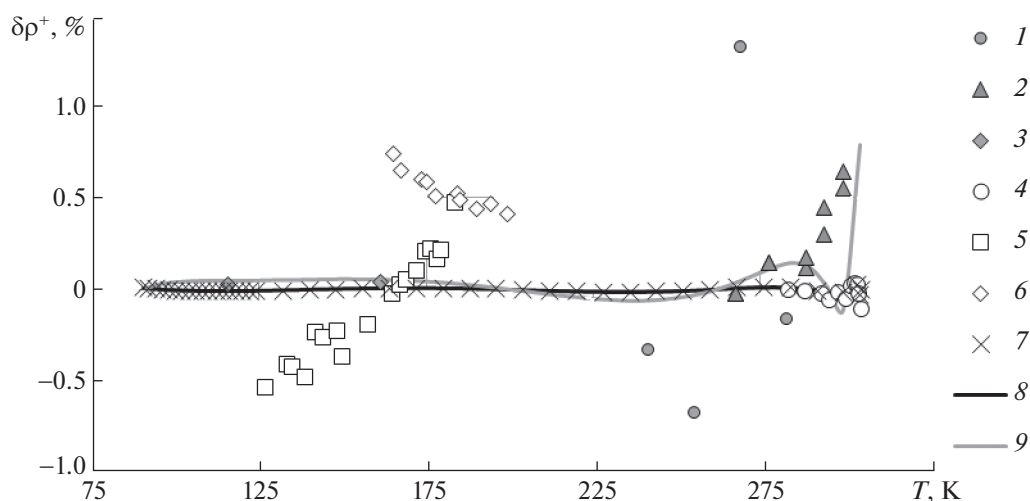


Рис. 4. Относительные отклонения $(\rho_e^+ - \rho_{calc}^+)/\rho_e^+ \times 100\%$ плотности ρ_{calc}^+ жидкости на линии насыщения, рассчитанные по уравнению линии насыщения (21), от: а) экспериментальных данных, ρ_e^+ : 1 – [5]; 2 – [7]; 3 – [9]; 4 – [15]; 5 – [20]; 6 – [13]; б) расчетных значений, ρ_e^- : 7 – [30]; 8 – [1]; 9 – [34].

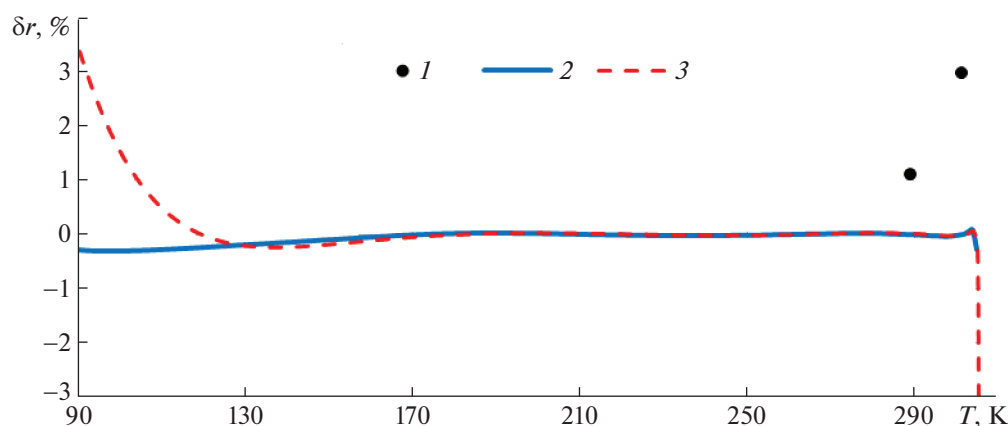


Рис. 5. Относительные отклонения $\delta r = (r_e - r_{calc})/r_e \times 100\%$, теплоты парообразования r_{calc} , рассчитанной по (9), от опытных [39] и расчетных [1, 30] данных r_e : 1 – [39]; 2 – [30]; 3 – [1].

нимает минимальное значение в некоторой окрестности тройной точки.

В рамках предложенной модели ЛФЗ (10), (16) и (21), как показал наш анализ: а) подтверждается (34) (рис. 6, линия 1 и маркеры 2, 3, 4), C_p^0 рассчитана по известной зависимости [30]; б) выполняется вывод [45] о наличии минимума у функции $f(T) = |dr/dT|$ (рис. 6, линия 1).

Расчеты $f(T) = |dr/dT|$, выполненные на основе: а) уравнения (9) с привлечением уравнений линии насыщения и упругости [1] (рис. 6, линия 5); б) табличных данных об энтальпии насыщенного пара этана [30] (рис. 6, маркеры 6), также показы-

вают, что $|dr/dT|$ имеет минимум в области низких температур. Однако, значения $|dr/dT|$, рассчитанные на основе [1] и [30], согласуются между собой только до $T \approx 135$ К (рис. 5). Начиная с $T \approx 135$ К, значения $|dr/dT|$, рассчитанные в рамках вариантов I–III и на базе табличных данных [30], и разность, $C_x' - C_p^0$, удовлетворяют (34) (рис. 6) в пределах экспериментальной погрешности $C_x' - C_p^0$ [41–43]. И только в асимптотической окрестности тройной точки, где $|dr/dT|$ в рамках предложенной модели ЛФЗ хорошо согласуется с $C_x' - C_p^0$ [41–43] (рис. 6, линии 1, 7, 8), поведение

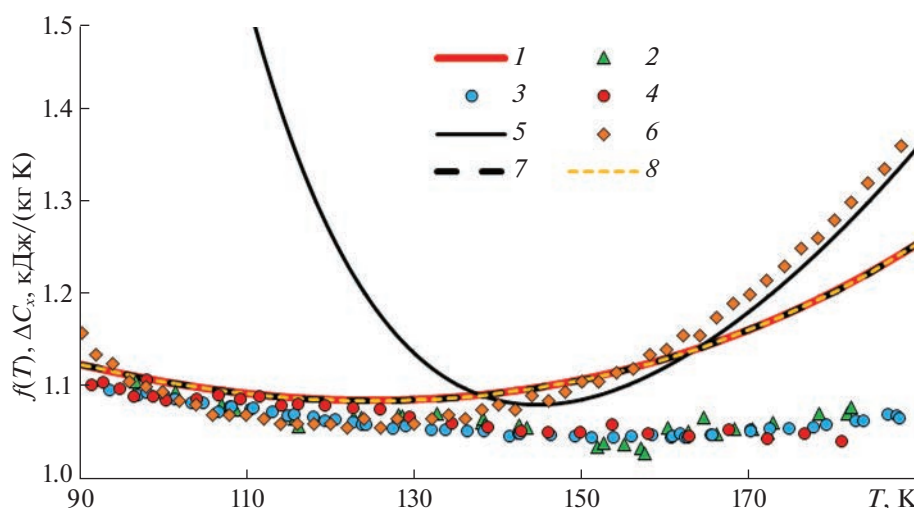


Рис. 6. Поведение $\Delta C_x = C'_x - C_p^0$ и $f(T) = |dr/dT|$ в окрестности тройной точки: 1 – $f(T)$, вариант I; 2 – ΔC_x [41]; 3 – ΔC_x [42]; 4 – ΔC_x [43]; 5 – расчет по локальным уравнениям ЛФЗ [1]; 6 – расчет по табличным данным об энтальпии на линии насыщения [30]; 7 – $f(T)$, вариант II; 8 – $f(T)$, вариант III.

$|dr/dT|$ [30] (рис. 6, маркеры 6) перестает удовлетворять (34).

То, что предложенная модель ЛФР адекватно воспроизводит наиболее точную информацию о теплоте парообразования, [29], и теплоемкости насыщенной жидкости, C'_x [41–43] (в окрестности тройной точки), свидетельствует о том, что модель “не переобучена”. Действительно, в случае вариантов I–III коэффициенты (10), (16) и (21) устанавливались только на основе информации о p_s , ρ^- , ρ^+ [1]. Поэтому могла возникнуть ситуация, когда модель ЛФЗ “переобучена”, т.е. с высокой точностью воспроизводит исходную информацию, (p_s , ρ^- , ρ^+ [1]), а информацию, которая не использовалась, (r , C'_x , а в вариантах II–III, и d_f), описывается моделью с недопустимо большой погрешностью. Примером такой “переобученной” модели может служить модель ЛФЗ этана [1], которая с высокой точностью описывает опытные значения p_s , ρ^- , ρ^+ [1], а r и C'_x воспроизводит с недопустимо большой неопределенностью (рис. 5 и 6), а также не удовлетворяет (34). Признаком, что модель ЛФЗ [1] “переобучена” в асимптотической окрестности критической точки, что при приближении к критической точке наблюдается рост d_f [1] (рис. 16, линия 6), а должен, согласно результатам РГ [24], строго убывать. В отличие от моделей ЛФЗ [1] и [30], модель ЛФЗ (10), (16) и (21) в пределах неопределенности экспериментальных данных [1, 41–43] описывает p_s , ρ^- , ρ^+ , d_f и C'_x , данных о теплоте парообразования [30], удовлетворяет (34)

и результатам, полученным в рамках теории РГ [22–25].

Таким образом, на основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса (9), структурно включающего “кажущуюся” теплоту парообразования (13) и производную $p'_s(T)$ от давления насыщенного пара p_s (10), описана плотность на паровой ветви линии насыщения и разработано выражение для жидкостной ветви линии насыщения (21). Установлено, что на основании только экспериментальных данных, включая [1], о плотности насыщенных жидкости и пара нельзя сделать однозначный вывод о знаке среднего диаметра в асимптотической окрестности критической точки (рис. 46). На основе термодинамического анализа установлено, что условие $d_f > 0$ выполняется в диапазоне от T_{tr} до T_c . В критической точке $d_f = 0$. Показано, что уравнения (10), (16) и (21) удовлетворяют требованиям современной теории критических явлений, передают поведение среднего диаметра и параметра порядка в соответствии с зависимостями (3) и (4), разработанными на основе теории РГ для асимметричных систем. При этом СВУ позволяет в пределах экспериментальной неопределенности описать прецизионные данные этана о p_s , ρ^- , ρ^+ и d_f , включая [1, 6, 9, 15], в диапазоне от тройной точки и до критической точки. Отмечается численное согласие полученных результатов с результатами теории РГ для реальной жидкости. Так, в рамках варианта II для определения коэффициентов среднего диаметра (3) использовались только результаты РГ. Предложенный метод может быть востребован

при обработке данных на линии упругости и кри-
вой сосуществования малоизученных в термоди-
намическом плане веществ, например, перфтор-
октана [46]. Метод позволяет с малой неопреде-
ленностью рассчитать теплоемкость насыщен-
ной жидкости в окрестности тройной точки, тепло-
ту парообразования, обеспечить согласованность
(p_s , ρ^- , ρ^+ , r , d_f , d_s , r^* , C_x) данных, критических
параметров и критических индексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Funke M., Kleinrahn R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 2017.
2. Brown T.S., Kidnay A.J., Sloan E.D. // Fluid Phase Equilib. 1988. V. 40. P. 169.
3. Barclay D.A., Flebbe J.L., Manley D.B. // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. P. 135.
4. Straty G.C., Tsumura R. // J. Res. NBS. 1976. V. 80A. P. 35.
5. Guggioni R.J., Eldridge J.W., Okay V.C., Lee T.J. // AIChE J. 1974. V. 20. P. 357.
6. Douslin D.R., Harrison R.H. // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 491.
7. Kahre L.C. // J. Chem. Eng. Data. 1973. V. 18. P. 267.
8. Pope G.A. Calculation of Argon, Methane, and Ethane Virial Coefficients at Low Reduced Temperature Based on Data Obtained by Isochorically Coupled Burnett Experiments Ph.D. thesis, Rice University, Houston, 1972.
9. Chui C.-H., Canfield F.B. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 2933.
10. Van Hook W.A. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 234.
11. Beattie J.A., Hadlock C., Poffenberger N. // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 93.
12. Porter F. // J. Am. Chem. Soc. 1926. V. 48. P. 2055.
13. Maass O., Wrigh C.E. // Ibid. 1921. V. 43. P. 1098.
14. Pestak M.W., Goldstein R.E., Chan M.H.W. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 599.
15. Sliwinski P. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1969. V. 63. P. 263.
16. Shinsaka K., Gee N., Freeman G.R. // J. Chem. Thermodyn. 1985. V. 17. P. 1111.
17. Orrit J.E., Laupretre J.M. // Adv. Cryog. Eng. 1978. V. 23. P. 573.
18. Haynes W.M., Hiza M.J. // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. P. 179.
19. McClune C.R. // Cryogenics. 1976. V. 16. P. 289.
20. Leadbetter A.J., Taylor D.J., Vincent B. // Can. J. Chem. 1964. V. 42. P. 2930.
21. Mason S.G., Naldrett S.N., Maass O.A. // Can. J. Res. 1940. V. 18. P. 103.
22. White J.A. // Fluid Phase Equilib. 1992. V. 75. P. 53.
23. Salvino L.W., White J.A. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 4559.
24. Wang L., Zhao W., Wu L. et al. // Ibid. 2013. V. 139. P. 124103.
25. Zhou Z., Cai J., Hu Y. // Molecular Physics. 2022. V. 120. P. e1987541.
26. Yata J., Hori M., Niki M. et al. // Fluid Phase Equilib. 2000. V. 174. P. 221.
27. Vorob'ev V.S., Ustyuzhanin E.E., Ochkov V.F. et al. // High Temp. 2020. V. 58. P. 333.
28. Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. P. 012017.
29. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. и др. // Вестн. Международной академии холода. 2022. № 4. С. 76.
30. Bucker D., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35. P. 205.
31. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
32. Weiner J., Langley K.H., Ford N.C. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 879.
33. Форсайт Дж., Малькольм Н., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 280 с.
34. Козлов А.Д., Мамонов Ю.В., Роговин М.Д. и др. Таблицы стандартных справочных данных. Этан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 91...625 К и давлениях 0.1...70 МПа. ГСССД 196—01. Москва: Стандартинформ, 2008. 36 с.
35. Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В. и др. // Измерительная техника. 2021. № 2. С. 9—15.
36. Соловьев Г.В., Суханин Г.И., Столяров Н.Н., Чашкин Ю.Р. // Холодильная техника. 1978. № 6. С. 30.
37. Vorobev V.S., Ochkov V.F., Rykov V.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. P. 012016.
38. Rykov S.V., Kudriavtseva I.V., Sverdlov A.V., Rykov V.A. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2285. P. 030070.
39. Miyazaki T., Hejmadi A.V., Powers J.E. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 105.
40. Dana L.I., Jenkins A.C., Burdick J.N., Timm R.C. // Refrig. Eng. 1926. V. 12. P. 387.
41. Wiebe R., Hubbard K.H., Brevoort M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 611.
42. Roder H.M. // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A. 1976. V. 80A. P. 739.
43. Witt R.K., Kemp J.D. // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 273.
44. Шнильрайн Э.Э. // Теплофизика высоких температур. 1966. Т. 4. С. 450.
45. Клецкий А.В. Исследование и описание взаимосогласованными уравнениями состояния термодинамических свойств и вязкости холодильных агентов // Автореф. дис. на соискание уч. ст. доктора техн. наук. Л.: ЛТИХП, 1978. 48 с.
46. Хайрулин Р.А., Станкус С.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 529.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 621.78.066;669-154;536-33

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ДИФФУЗИИ СВИНЦА В ЖИДКОМ ОЛОВЕ

© 2023 г. Н. П. Углев^{а,*}, С. Н. Углев^б

^аПермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

^бООО Информационные технологии-Поволжье, Пермь, Россия

*e-mail: ouglev@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 04.05.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Приведено описание трех подобных, но конструкционно различающихся экспериментов по исследованию диффузии свинца в расплавленном олове при температурах выше точки плавления свинца. Их сравнительные результаты не имеют объяснения в рамках общепринятой парадигмы жидкого состояния и указывают на существование дополнительного к обычной диффузии механизма массообмена в расплаве, полностью отличающегося от общепринятых моделей. Показано, что в металлическом расплаве массоперенос компонентов в значительной степени определяется площадью лиофобной поверхности, контактирующей с жидким металлом, что подтверждает сформулированное ранее предположение о существовании межфазного слоя на границе между расплавом и стенкой капилляра, а также потока атомов компонентов в этом слое, находящихся в состоянии бозонов.

Ключевые слова: диффузия, металлический расплав, носитель эффекта диффузии, межфазное течение, диффузия в объеме, кластерная структура расплава

DOI: 10.31857/S0044453723110328, **EDN:** EKPYYL

Краткий обзор общепринятых моделей диффузии представлен в коллективной работе [1]. Ранее, в работе [2], нами было высказано предположение о новом безактивационном механизме диффузии в металлических расплавах, предполагающем существование как однокомпонентной, так и многокомпонентной жидкости в виде кластеров компонентов, отделенных друг от друга подвижным моноатомным слоем атомов, находящихся в состоянии непрерывного движения и перемешивания. При этом механизме ключевое значение для скорости массообмена в объеме имеют размеры кластеров, определяющие количество точек обмена подвижными атомами при перемешивании. Чем меньше размеры кластеров (например, при повышении температуры), тем больше точек контакта между ними, и тем чаще происходит обмен, ускоряющий процесс взаимной диффузии компонентов в объеме жидкого сплава.

Особое значение при реализации данного предполагаемого механизма массообмена имеет непрерывный одноатомный межфазный слой, формирующийся за внешней границей жидкого образца (включающего окружающий его адсорбционный слой), за счет слияния внешних моно-

атомных слоев,двигающихся вокруг периферийных кластеров, прилегающих к лиофобной стенке. Учитывая предполагаемую подвижность атомов компонентов расплава, следует ожидать самоорганизации движения атомов в этом слое вдоль вектора сил гравитационного или центробежного поля. При этом очевидно, что более тяжелые атомы (например, свинца) будут двигаться в сторону уменьшения гравитационного (или центробежного) потенциала, вытесняя более легкие атомы (например, олова) вверх, что приведет к частичному расслоению межфазного слоя по высоте образца, а, с учетом массообмена межфазного слоя с объемом, — к последующему частичному расслоению всего объема расплава, что и наблюдается в эксперименте [3]. Тем не менее, несмотря на внутреннюю непротиворечивость предлагаемого механизма, для его подтверждения прежде всего следует экспериментально доказать, или опровергнуть существование подвижного одноатомного слоя на межфазной границе между расплавом и стенкой сосуда, в котором находится металлический расплав. Очевидно, что непосредственная фиксация этого слоя технически достаточно затруднительна, поэтому его присутствие возможно установить только косвенным мето-

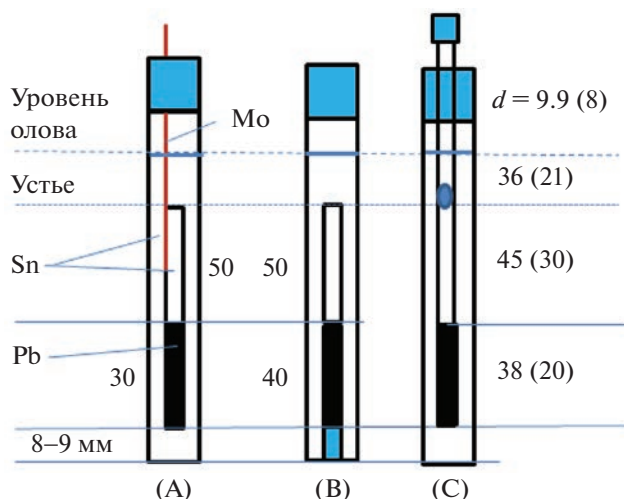


Рис. 1. Варианты устройства ячеек для исследования диффузии свинца в олове.

дом, при соответствующей организации эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подтверждения существования подвижного одноатомного слоя на межфазной границе между расплавом и лиофобной стенкой капилляра нами были проведены исследования обратного процесса — диффузионного растворения тяжелого компонента (свинца) в легком (олове) при температуре, гарантирующей жидкое состояние обоих компонентов. Эксперименты по диффузии проводили в ячейке, выполненной из кварца, которая состояла из двух частей: малой пробирки с открытым выходом вверх (внутренним диаметром 3.1 мм), содержащая небольшое количество свинца, дополненное доверху, до выходного устья, оловом (источник свинца); и большой пробирки, заполненной оловом (внутренним диаметром 9.9 мм), в которую полностью погружали малую пробирку таким образом, чтобы уровень олова был выше ее устья. При этом малая пробирка не касалась внутренних стенок внешней емкости. Различие вариантов эксперимента заключалось в способе фиксации источника свинца в объеме большой пробирки (рис. 1).

В варианте А источник подвешивали на жесткой молибденовой проволоке диаметром 0.7 мм, которую закрепляли в пробке; в случае В источник был припаян ко дну внешней пробирки через столбик из кварцевой палочки высотой 8–9 мм; в третьем случае С, внутреннюю пробирку выполняли в удлиненном варианте для закрепления ее в пробке. При этом расстояние от дна внешней емкости также составляло 8–9 мм, а устье внутренней пробирки (источника диффундирующего

свинца) представляло собой отверстие в стенке трубки, диаметром 3–3.5 мм. Вариант С был исполнен в двух модификациях, отличающихся уровнем залитого свинца, расстоянием от верхнего уровня свинца до устья, расстоянием от устья до верхнего уровня олова. Внутренний диаметр внешней пробирки во второй модификации составлял 8 мм (на рис. 1 размеры второй модификации С указаны в скобках).

Для исключения разрушения образцов из-за увеличения объема металла во время плавления, подготовленные образцы предварительно разогревали на газовой горелке двигаясь сверху, при визуальном контроле перемещения границы плавления олова сверху вниз до точки, находящейся ниже середины внутренней пробирки со свинцом; несколько раз вакуумировали для исключения воздушных пробок, и переносили в электронагревательную печь, разогретую заранее до температуры эксперимента. Наличие границы фазового перехода жидкость–твердое в объеме олова (232°C) гарантировало сохранение свинца во внутренней пробирке в твердом состоянии ($T_{пл} = 327^\circ\text{C}$). За начало эксперимента принимали момент достижения температуры разогреваемой ячейки 340°C, измеряемой ртутным термометром с контролем по термопаре.

Эксперимент по массопереносу заключался в выдержке ячеек в печи определенное время, охлаждении на воздухе в вертикальном положении, после чего металлический стержень извлекали целиком из внешней стеклянной оболочки и разрезали поперек на отдельные части длиной 5–10 мм, с замером их положения по высоте. После чего отделяли друг от друга внешние и внутренние фрагменты. Дальнейшая подготовка проб определялась требованиями рентгено-флуоресцентного метода анализа, для которого необходимо иметь плоский однородный образец с площадью не менее 0.5 см². С этой целью каждую пробу плавил при интенсивном перемешивании в микротигле с последующим резким охлаждением (закалкой) при выплескивании на холодный стальной блок, что позволяло усреднить и зафиксировать концентрацию в каждой пробе. Далее определяли составы проб по заранее построенной шкале на приборе “Элвакс”. Погрешность определения свинца при этом не превышала 0.1 мас. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ожидаемый механизм массообмена для всех вариантов эксперимента заключается в диффузии жидкого свинца из нижней части источника вверх через жидкое олово до устья, и далее — продолжения диффузии в олове, заполняющем внешнюю пробирку. При этом очевидно, что в соответствии с законами Фика концентрация

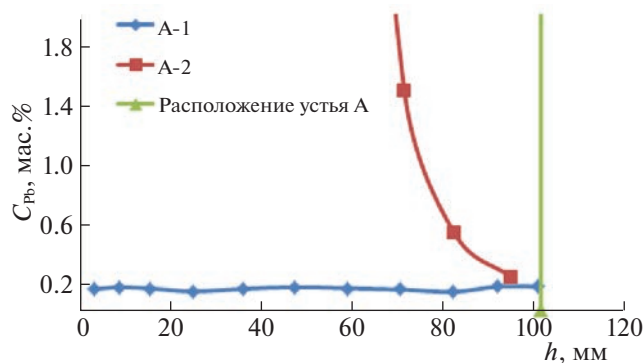


Рис. 2. Концентрация свинца во внешней (А-1) и внутренней (А-2) пробирках после проведения эксперимента в ячейке А. Температура 358°C; Длительность — 240 мин. Вертикальная линия — расположение выходного устья источника, h — высота от дна внешней пробирки.

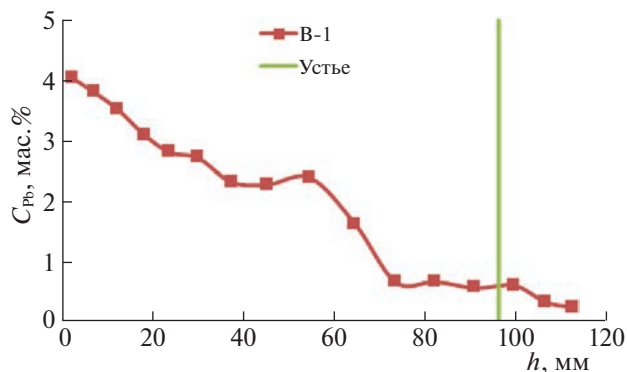


Рис. 3. Концентрация свинца во внешней (В-1) пробирке после проведения эксперимента в ячейке В. Температура 366°C. Длительность — 218 мин. Вертикальная линия — расположение устья источника.

свинца по длине диффузионного пути должна постепенно снижаться. Очевидно также, что во всех трех вариантах эксперимента ожидаемые распределения свинца как во внутренних малых пробирках (источниках), так и во внешних, должны быть примерно одинаковы, с учетом небольших вариаций из-за некоторой разницы в длительности экспериментов, температуры, длины внутреннего диффузионного мостика от поверхности свинца до выходного устья, и диаметра внешней пробирки.

Однако, уже в варианте А наблюдается существенное отклонение от ожидаемого распределения концентрации свинца во внешнем объеме — она не уменьшается по всей длине пути от устья источника до дна внешней емкости (рис. 2).

Ситуация дополнительно запутывается при сравнении варианта А с результатами эксперимента по варианту В, в котором концентрация свинца на дне внешней емкости в 20 раз больше, и наблюдается значительный градиент его концентрации по высоте, знак которого противоположен ожидаемому (рис. 3).

Этот результат одновременно указывает и на то, что производительность диффузионного источника в варианте В стала практически на порядок больше, чем в варианте А, хотя концентрация свинца в устье В больше, чем в А, следовательно, средняя “движущая сила” диффузии в источнике в случае В даже меньше, чем в А. Столь существенное увеличение производительности диффузионного источника за счет незначительного изменения конструкции экспериментальной ячейки и параметров эксперимента не может быть объяснено в рамках традиционных представлений о механизме диффузии. По-видимому, в случае “В” изменяется механизм массообмена — мы предполагаем, что совместно с классической диффузией, в ячейке реализуется второй меха-

низм, связанный с течением свинца в виде мономолекулярного слоя сначала по внутренней, а затем и по внешней стенке малой пробирки, включая поверхность кварцевого столбика, на котором установлен источник свинца. Потенциальное течение [4, стр. 179] протекает по механизму прямого гидравлического сифона, поскольку уровень свинца в источнике выше дна внешней пробирки. Далее, под воздействием перепада уровней, свинец растекается вверх по внутренней поверхности большой пробирки в пределах постулируемого нами межфазного слоя до уровня устья источника, и, из-за процесса взаимообмена атомами между пленкой и объемом образца, постепенно изменяет состав расплава в объеме внешней пробирки. Объемная диффузия, связанная с подвижностью атомов в межкластерном объеме, с учетом обмена атомами с межфазным слоем выше уровня устья, приводит к постепенному изменению концентрации свинца и выше уровня устья, вплоть до верхней границы жидкого олова.

Для проверки этого предположения проведены два дополнительных эксперимента С, в которых источник закреплен в пробке без контакта с внешней пробиркой (рис. 1). Однако их результаты (рис. 4) показывают, что производительности диффузионного источника в обоих случаях становятся еще больше, и во много раз превосходят вариант А, несмотря на уменьшение среднего значения “движущей силы” процесса диффузии в источниках свинца (внутренних пробирках, рис. 5).

Этот результат, в соответствии с предлагаемым механизмом массообмена, может быть объяснен следующим образом: свинец в объеме источника за счет объемной диффузии постепенно поднимается до уровня выходного отверстия (устья источника), аналогично вариантам А и В, далее его диффузионное движение продолжается в тонкой трубке вверх до верхнего уровня олова, а также

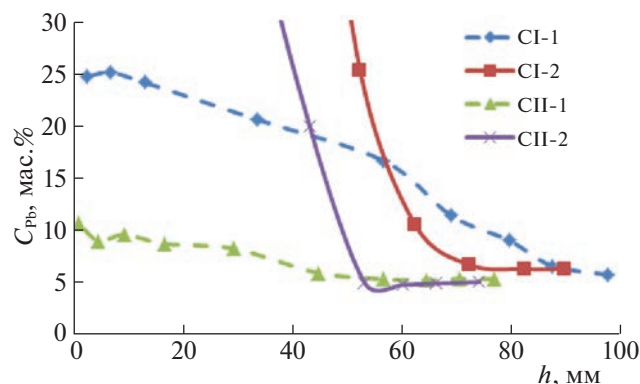


Рис. 4. Концентрация свинца во внешних (CI-1, CI-1, пунктир-ромбики, пунктир-треугольники, соответственно) и внутренних (CI-2, CI-2, квадратики, крестики соответственно) пробирках после проведения эксперимента в ячейках С. Температура CI–364°C; CI–359°C. Длительность – 274 мин.

переходит и в объем внешней пробирки, где диффузия также продолжается как вверх, так и вниз. При этом на всех прилегающих стенках сосудов формируется одноатомный межфазный слой, имеющий в своем составе тяжелый компонент – свинец. При движении вверх слой достигает верхней границы расплавленного олова во внешней пробирке, на которой он продолжает формироваться на границе с воздухом (точнее – с продуктами окисления металлов). Поскольку объемная диффузия свинца в олове внешней пробирки продолжается и вниз тоже, межфазный слой, сформировавшийся на внешней стенке источника, смыкается через верх со слоем на внутренней стенке большой пробирки. С этого момента создаются условия для потенциального течения [4] свинца из источника во внешнюю приемную емкость по принципу прямого сифона, причем интенсивность этого механизма во много раз больше, чем объемной диффузии, поскольку течь по нему, в конечном итоге, будут чистые компоненты. Очевидно, чем больше периметр поперечного сечения потока, тем выше его производительность; в то же время, чем больше длина сифона, тем больше его гидравлическое сопротивление потоку. В связи с этим становится понятной причина резкого увеличения производительности “диффузионного” источника свинца в эксперименте С: во-первых, по сравнению с А и В, длина пути по стенке тонкой трубки до стенки широкой пробирки при движении вверх составляет 81 или 51 мм, против 150 мм для В, в то время как для А топологически непрерывной лиофобной поверхности контакта практически вообще не существует; во-вторых, длительность эксперимента значительно больше. Кроме того, разница результатов между модификациями С связана с тем, что периметр течения во внешней пробирке второй

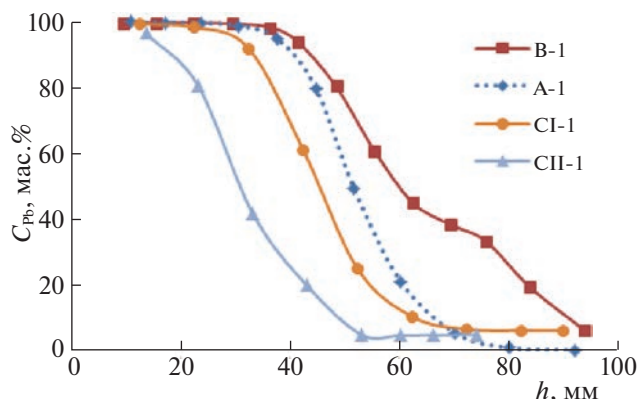


Рис. 5. Распределение свинца по высоте для всех вариантов источников свинца после проведения эксперимента.

модификации CI заметно меньше. Меньше и перепад уровней свинца между источником и дном внешней емкости, являющегося “движущей силой” межфазного потока по принципу прямого сифона [5].

Дополнительно следует обратить внимание на распределение концентрации свинца в верхней части источника CI-1, увеличивающейся снизу вверх, что не соответствует представлениям о чисто диффузионном механизме действия источников (рис. 5, треугольники). Приводим точные значения концентраций для трех верхних точек этой зависимости: 4.81 мас. % (при $h = 60.2$ мм), 4.91% (66.2 мм), 5.07% (74.2 мм).

Следует заметить, что эффекты распределения концентрации компонентов, аналогичные вышеописанным, часто пытаются связать с конвекцией расплава в объеме под воздействием градиента температуры по высоте образца, или прямо с градиентом плотности расплава, возникающей из-за диффузии. Мы не можем отрицать возможность конвекции в расплавах, однако нами неоднократно было показано, что при проведении исследований в узких емкостях (капиллярах и пробирках) эффект конвекции отсутствовал, по крайней мере, в пределах разрешающей способности методики [6, 7]. Тем не менее, даже возможное наличие конвекции расплава во внешней пробирке никак не сможет объяснить увеличение производительности внутреннего диффузионного источника на два порядка при сравнении результатов экспериментов А и С.

Другим известным механизмом процесса расслоения и диффузии в капиллярах, предлагаемым в научной литературе, является механизм Марангони–Гиббса, заключающийся в перераспределении компонентов жидкости под воздействием градиента температуры таким образом, чтобы общая поверхностная энергия системы уменьша-

лась. Определяющим фактором в этом случае является зависимость поверхностной энергии от температуры (для свинца -0.26×10^{-3} Дж/(К м)). Поскольку, обычно, верх печи, работающей в стационарных условиях, имеет более высокую температуру (на $3-5^\circ\text{C}$), вверх должен скапливаться компонент, дающий наибольший парциальный вклад в снижение общей энергии системы. В случае смеси олова со свинцом таким компонентом является свинец, имеющий и меньшую поверхностную энергию (480×10^{-3} Дж/(К м²)). При этом следует учитывать и дополнительную адсорбцию поверхностно-активного компонента на межфазной границе расплава и лиофобной стенки капилляра. Оценка по уравнению Гиббса для сплава олово–свинец (40 мас. %) на основе данных по поверхностному натяжению компонентов [8], с учетом практической аддитивности этого свойства [9], показывает, что повышение концентрации свинца на поверхности находится в пределах 30% ат. Эта величина достигается при разности поверхностных энергий компонентов в 95×10^{-3} Дж/(К м²). Увеличение температуры на 5°C приводит к уменьшению поверхностной энергии свинца еще на 1.3×10^{-3} Дж/(К м²), что может добавить к концентрации его в верхней части капилляра оценочно еще около 0.4% ат. Таким образом, перемещение атомов по механизму Марангони–Гиббса не может иметь большого значения ни для процесса расслоения, ни для диффузионного переноса. При этом следует добавить, что прямой эксперимент [7] подтвердил этот вывод.

Отдельно стоит остановиться на свойствах атомов предполагаемого межфазного слоя, обеспечивающих достаточно необычный механизм массопереноса.

В исходном эксперименте И.В. Гаврилина [10], являющегося ключевым для настоящего исследования, показано, что после выдержки металлического расплава (например, олово–свинец) в вертикальном капилляре в течение 1–2 ч, асимптотически устанавливается частичное расслоение компонентов по высоте капилляра, которое далее уже не изменяется. Этот результат позволяет выстроить следующую логическую цепочку [2]: поскольку в состоянии достигнутого равновесия существует градиент концентрации компонентов, вдоль капилляра обязательно возникает встречная диффузия атомов Sn и Pb, которая направлена на уменьшение образовавшегося перепада концентраций. Но процесс расслоения при этом тут же возвращает систему в сторону исходного стационарного равновесия. Таким образом, в объеме вертикального жидкого образца должны одновременно двигаться и вверх, и вниз атомы каждого из обоих компонентов, которые не могут остановиться, так как законы диффузии

Фика (как и аналогичные законы Фурье для потока тепла) имеют фундаментальный характер, и напрямую связаны со вторым законом термодинамики. При этом возникает проблема различимости атомов одного сорта, имеющих разнонаправленные направления движения. Не понятно, почему, например, одни атомы свинца двигаются вверх под воздействием градиента концентрации, а другие, точно такие же, двигаются вниз, участвуя в процессе расслоения. Проблема статистической различимости снимается, если принять, что каждый из процессов протекает в отдельной фазе. Известно, что диффузия охватывает весь объем жидкого образца, включая адсорбционный слой, следовательно, процесс расслоения проходит за пределами этой фазы, в отдельном прилегающем к нему межфазном слое.

Далее, если систему оставить в термодинамически изолированном состоянии, то оба встречных процесса будут протекать безостановочно и бесконечно долго, без рассеивания энергии (бездиссипативно). Это возможно только в случае отсутствия силового взаимодействия подвижных атомов с остальными атомами решетки, и друг с другом. Этим свойством обладают только бозоны [11, 12]. Поэтому в межфазном и междоменовом пространствах двигаются плотным потоком бозоны в виде слоя толщиной в один атом [2].

ВЫВОДЫ

1. Сравнительно незначительные конструктивные отличия в исследовательских ячейках, при организации процесса диффузионного массообмена в металлических расплавах, оказывают сильное влияние на его скорость, что указывает на существование в жидкостях дополнительного механизма массообмена, превосходящего во много раз по интенсивности процесс объемной диффузии.

2. Наибольшее влияние на сложный массообмен в металлическом расплаве оказывает наличие топологически непрерывной поверхности контакта жидкости с лиофобной стенкой, указывающее на то, что второй механизм массообмена связан с течением компонентов вдоль этой поверхности в направлении градиента гравитационного поля.

3. Совместное рассмотрение эффекта частичного расслоения металлических расплавов в капиллярах и диффузии в объеме, позволяет сделать вывод о существовании межфазного слоя на границе жидкости и лиофобной стенкой сосуда, в котором находится расплав, представляющего собой отдельную фазу, в объеме которой свободно перемещаются атомы компонентов, способные к массообмену с основной фазой расплава.

4. Бездиссипативность совмещенных процессов диффузии и расслоения в расплавах указывает на то, что подвижные атомы в межфазном и межкластерном слое являются бозонами.

5. Поток бозонов в межфазном слое демонстрирует способность к потенциальному течению.

Исследования выполнены с использованием научного оборудования “Центра наукоемких химических технологий и физико-химических исследований” ПНИПУ в соответствии с проектом Пермского НОЦ “Рациональное недропользование” (RFMEFI62120X0038).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов В.М., Пингин В.В., Антонова Л.Т. и др. *Алюминий и его сплавы в жидком состоянии*. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 265 с.
2. Углев Н.П., Углев С.Н. // *Расплавы*. 2018. № 4. С. 411.
3. Гаврилин И.В., Фролова Т.Б., Захаров В.П. // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1984. № 3. С. 191.
4. Мендельсон К. *Физика низких температур*. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 230 с.
5. Углев Н.П. // *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*. 2012. № 13. С. 7.
6. Углев Н.П., Углев С.Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. № 4. С. 508.
7. Ouglev N.P., Diryakova E.Yu. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015. № 7. Р. 532.
8. Вилсон Д.Р. *Структура жидких металлов и сплавов*. Перевод с англ. М.: Металлургия, 1972. 247 с.
9. Taylor J.W. // *Acta Met.* 1956. V. 4. № 5. Р. 460.
10. Гаврилин И.В. // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1985. № 2. С. 66.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика: Учебное пособие*. В 10 т. Т. V. *Статистическая физика*. М.: Наука, 1964. 568 с.
12. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. *Курс теоретической физики*. Том II. М.: Наука, 1971. 936 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 543.544.: 666.972

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ БЕТОНА

© 2023 г. А. В. Ульянов^а, И. А. Полунина^а, А. К. Буряк^{а,*}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва 119071, Россия

*e-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследованы продукты термической обработки образцов бетона, содержащих пластификатор и противоморозную добавку (карбамид). Установлено, что термообработка бетона выше 100°C сопровождается гидролизом карбамида с выделением аммиака и углекислого газа. При температуре выше 200°C начинается разрушение пластификатора и деструкция карбамида, оставшегося в порах бетона. Выделение аммиака из бетона продолжается вплоть до 300°C. В той же области наблюдается выделение токсичных продуктов распада пластификатора. Дана оценка энергетики наблюдаемых процессов.

Ключевые слова: термообработка, бетон, масс-спектрометрия, модификаторы, карбамид

DOI: 10.31857/S004445372311033X, **EDN:** YWNTAX

ВВЕДЕНИЕ

При выполнении строительных работ часто необходимо возведение бетонных конструкций стен и перекрытий в зимних условиях. Однако при температуре ниже 5°C, твердение бетона значительно замедляется, а при отрицательных температурах — практически прекращается [1, 2]. Замедление процесса взаимодействия цемента вяжущего с водой увеличивает время набора прочности бетона и ухудшает его качество. Для устранения негативных факторов и увеличения прочности бетона используются технологии, основанные на ускорении процессов гидратации и понижении температуры замерзания воды в составе бетона [2, 3]. В качестве противоморозных добавок используют нитриты и хлориды натрия, кальция, нитрат аммония, мочевины, аммиачную воду, другие органические и неорганические добавки [3, 4]. Введение противоморозных добавок — технологически простой, удобный и дешевый способ зимнего бетонирования, который в разы экономичнее, чем способы утепления бетона, его паро- и электропрогрева, электрообогрева и других методов сквозной и периферийной термообработки. Совершенствование технологии зимнего бетонирования при отрицательных температурах потребовало одновременного применения противоморозных добавок и термической обработки бетона. При применении методов термообработки бетона необходимо строго соблюдать заданный температурный режим. Однако в на-

стоящее время не существует нормативных документов, регламентирующих расчет и технологию прогрева бетона. В результате как внутренняя, так и внешняя термообработка бетона не всегда обеспечивает равномерное прогревание его объема, может сопровождаться локальным перегревом бетона, десорбцией и деструкцией органических добавок и модификаторов, сопровождающихся выделением в газовую среду токсичных соединений. Цель работы — исследование продуктов термической обработки бетона, содержащего различные органические модифицирующие добавки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельные образцы бетона № 1 и № 2 получали путем смешения в 1 л воды, портландцемента марки 500 (7.5 кг), песка (2.5 кг) и 40 г суперпластификатора СП-3 (сополимер полиметиленафталинсульфоната и лигносульфоната натрия). В образец № 2 добавляли 150 г карбамида. Из бетона формировались кубы размером 15 × 15 см, которые высушивали 24 ч при 40°C и затем охлаждали в морозильной камере до –15°C в течение 3 суток. Образцы хранили при комнатной температуре в течение 7 дней, перед анализом их дробили на прессе.

Для изучения продуктов термообработки бетона использовали метод термодесорбционной масс-спектрометрии, позволяющий проводить качественную и количественную идентифика-

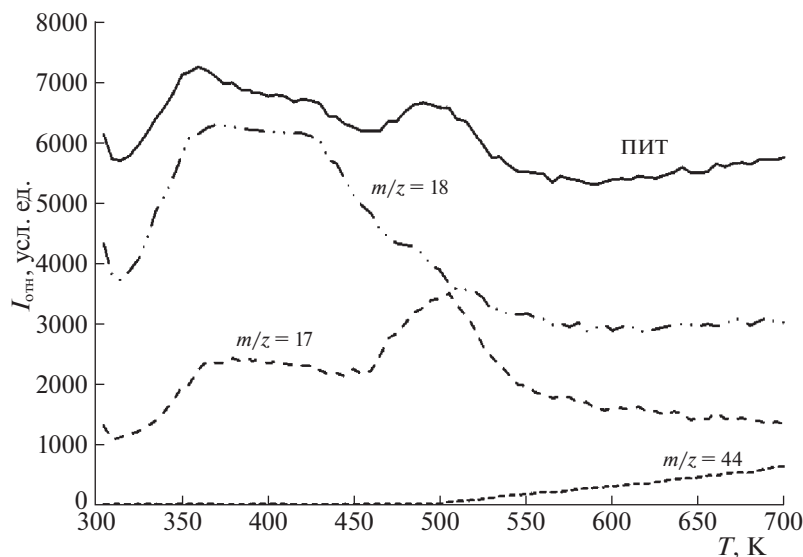


Рис. 1. Масс-термограммы образца бетона № 1 с суперпластификатором.

цию выделяющихся веществ и давать оценку энергетических параметров протекающих процессов. Кварцевая ампула с образцом и нагревателем вводилась в область источника ионов. Скорость нагрева образца 20 град/мин в диапазоне 30–450°C. Анализ реакционных смесей проводили с помощью масс-спектрометра JEOL JMS-D300 (Jeol, Япония). Масс-спектры электронной ионизации получены в режиме положительных ионов в диапазоне масс 40–450 Да с прямым вводом образца. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, ток ионизации 300 мкА. Идентификацию соединений осуществляли с помощью программы библиотечного поиска и на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации органических соединений при ионизации электронами [5]. Данные о количественном составе получали, используя стандарты, либо предполагая, что сечения ионизации стандартных и близких к ним по структуре веществ одинаковы. Кинетические параметры процессов образования обнаруженных соединений рассчитывали методом характеристических точек [6].

Анализ суперпластификатора и продуктов его термодеструкции проводили методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации МАЛДИ [7] с помощью масс-спектрометра Ultra-Flex II TOF (Bruker Daltoniks, Германия), оснащенного азотным лазером ($\lambda = 337$ нм, энергия лазерного излучения 110 кДж, частота импульса до 20 Гц), времяпролетным масс-анализатором и рефлектоном [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены масс-термограммы образца бетона № 1 которые регистрировали по полному ионному току (ПИТ). В интервале температур 300–700 К приведены масс-линии воды (молекулярный ион с m/z 18, основной осколочный ион с m/z 17) и углекислого газа (m/z 44). Наличие в бетоне макро-, мезо- и микропор, включая закрытые поры, затрудняет выделение молекул воды [3, 4]. Такое диффузионное “замедление” приводит к тому, что выделение воды из образца регистрируется при нагревании бетона вплоть до 450°C. Максимальное выделение воды наблюдается при 100–150°C. Энергия активации десорбции воды E_a в области 100°C составляет 30 кДж/моль. В области 250°C на масс-линии гидроксильных ионов с m/z 17 появляется отчетливый максимум ($E_a = 140$ кДж/моль, порядок реакции $n = 2$) из-за разрушения хемосорбированных молекул воды и молекул пластификатора. При этой температуре регистрируется начало выделения CO_2 вследствие разрушения органического модификатора СП-3 ($E_a = 80$ кДж/моль, $n = 2$) и появление органических соединений.

Суперпластификатор СП-3 – сополимер, наиболее распространенная в нашей стране добавка, используемая для разжижения бетона, позволяющая существенно снизить его водопотребность. Для анализа сополимеров и крупных молекул более удобно использовать метод масс-спектрометрии МАЛДИ [7]. На рис. 2 приведен масс-спектр МАЛДИ пластификатора и продуктов его деструкции, среди которых присутствуют пики протонированных молекул нафталинсульфокислоты с m/z 369, осколков сополимера, а также

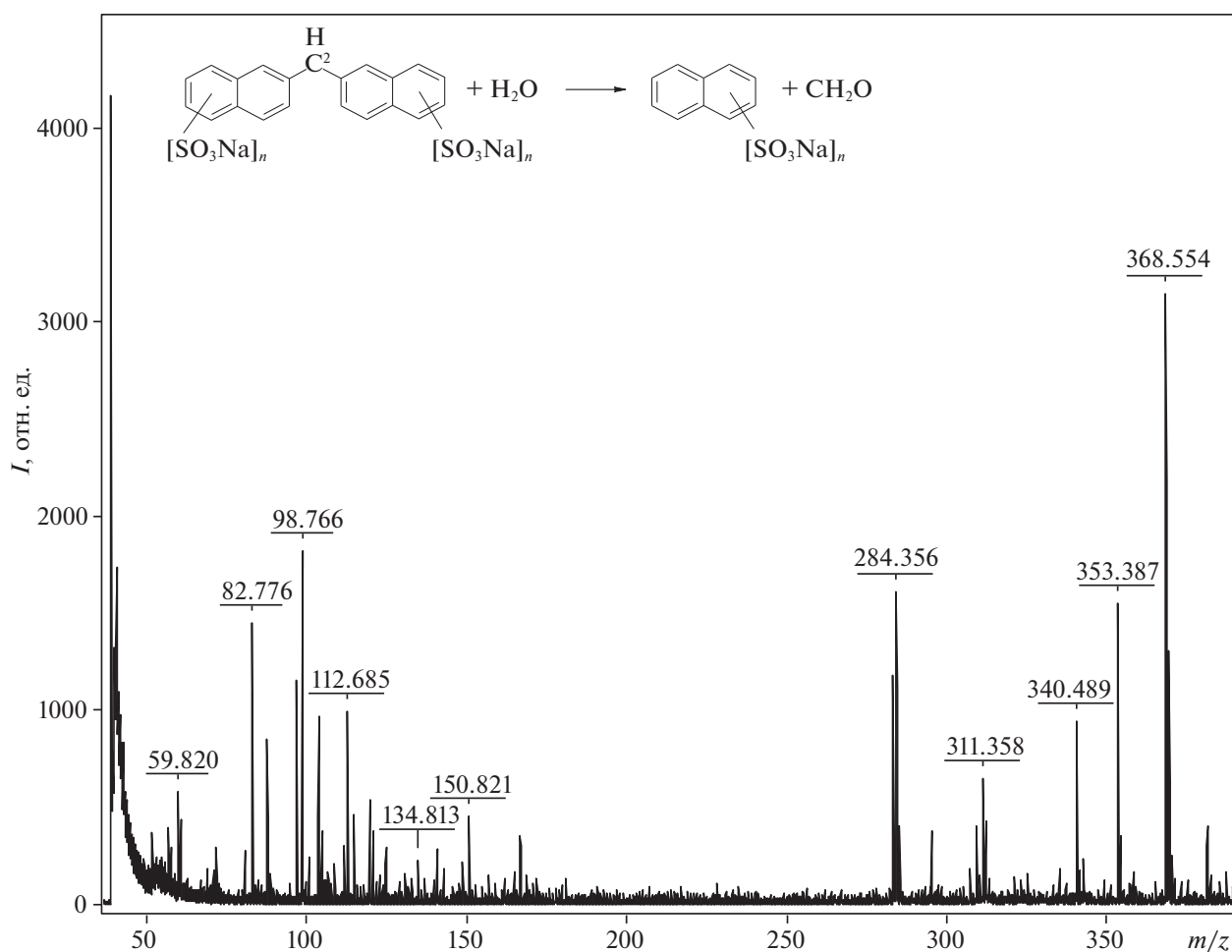


Рис. 2. МАЛДИ масс-спектр суперпластификатора СП-3 и продуктов его термодеструкции при 250°C.

токсичного продукта термогидролиза — формальдегида ($[\text{MH}]^+$ с m/z 31).

На рис. 3 приведены масс-термограммы образца бетона № 2, содержащего суперпластификатор и карбамид. Из образца № 2 при 100°C наблюдается максимальное выделение воды (масс-линии с m/z 18 и 17), а также начинается выделение карбамида (молекулярный ион с m/z 60, основные осколочные ионы с m/z 44 и 17 [5]) и продуктов его гидролиза — аммиака (молекулярный ион с m/z 17) и CO_2 (m/z 44). Максимум выделения молекулярного карбамида из бетона — 180°C ($E_a = 70$ кДж/моль, $n = 1$). При дальнейшем повышении температуры до 250°C оставшийся в порах карбамид разлагается с выделением аммиака ($E_a = 90$ кДж/моль, $n = 2$) и CO_2 ($E_a = 160$ кДж/моль, $n = 2$). Дальнейший рост выделения CO_2 обусловлен разложением суперпластификатора и, возможно, разложением сложных комплексных солей, образующихся в объеме цементного камня при реакции аммиака с углекислым газом.

Чистый карбамид (рис. 4) в тех же экспериментальных условиях максимально сублимируется при температуре 130°C ($E_a = 55$ кДж/моль, $n = 1$) с одновременным разложением на аммиак (m/z 17) и CO_2 (m/z 44).

Смещение температурного интервала выделения карбамида и продуктов его разложения из бетона № 2, по сравнению с сублимацией чистого карбамида, в основном связано с наличием микропор в бетоне, что замедляет диффузию и затрудняет выделение молекул из объема материала. Такое замедление будет способствовать взаимодействию аммиака с CO_2 с образованием карбонатов и бикарбонатов аммония, других сложных комплексных солей, где ион аммония частично замещает ионы натрия и калия цементного камня. Карбонаты и бикарбонаты аммония были обнаружены в бетоне № 2 методом МАЛДИ-МС. Выделение аммиака из бетона продолжается вплоть до 300°C, возможно, из-за хемосорбции аммиака в пористом пространстве или разложения солей аммония. В той же области на-

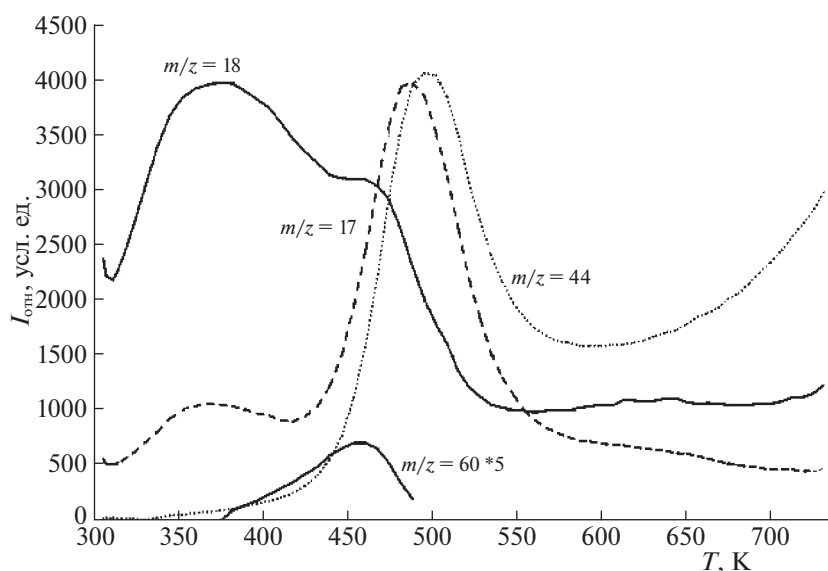


Рис. 3. Масс-термограммы образца бетона № 2, содержащего карбамид и суперпластификатор.

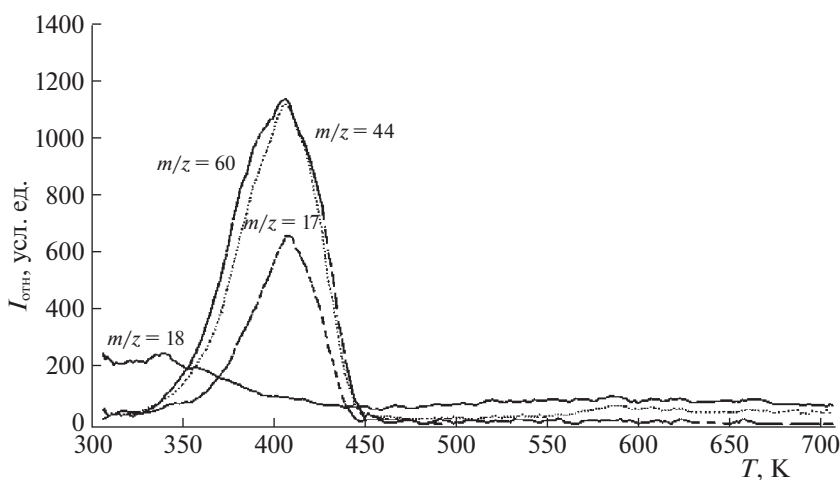


Рис. 4. Масс-термограммы карбамида.

блюдается выделение токсичных продуктов распада суперпластификатора.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что при термообогреве бетона с органическими модификаторами необходимо выдерживать температуру обогрева не выше 100°C, так как термическая обработка модифицированного бетона может сопровождаться как выделением в газовую среду токсичных продуктов распада модификаторов, так и их накоплением в системе пор бетона, что ухудшит его эксплуатационные качества.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии установлено, что термическая обработка бетона выше 100°C сопровождается гидролизом противоморозной добавки (карбамида) с образованием аммиака и углекислого газа. Выделение аммиака из бетона продолжается до 300°C. В той же области температур наблюдается выделение токсичных продуктов термогидролиза суперпластификатора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Копылов В.Д.* Устройство монолитных бетонных конструкций при отрицательных температурах среды. М.: АСВ, 2014.
2. *Ghosh R.S., Mustard J.N.* // Canadian J. Civil Engineering. 2011. № 10 (3). P. 510.
3. *Рамачандран В.С.* Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1988.
4. *Изотов В.С., Соколова Ю.А.* Химические добавки для модификации бетона. М.: Палеотип, 2006.
5. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003.
6. *Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.* Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.
7. *Polunin K.E., Goncharova I.S., Ulyanov A.V. et al.* // Colloid J. 2017. V. 79. N. 2. P. 250. [*Полунин К.Е., Гончарова И.С., Ульянов А.В. и др.* // Коллоидн. журн. 2017. Т. 79. № 2 С. 198].
<https://doi.org/10.1134/S1061933X17020090>

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128:542.97:547.21:549.67

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Mo-Zr/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА

© 2023 г. Ж. Б. Будаев^{a,b}, Л. Л. Коробицына^a, А. А. Степанов^a,
Е. Ю. Герасимов^c, А. В. Восмерилов^{a,b,*}

^aИнститут химии нефти СО РАН, Томск, Россия

^bТомский государственный университет, Томск, Россия

^cИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: pika@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 10.02.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Исследовано влияние способа и количества циркония, введенного в катализатор 4Mo/ZSM-5, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды (бензол и нафталин). Катализатор был модифицирован цирконием методами пропитки и твердофазного смешения. Полученные цеолитные катализаторы исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, синхронного термического анализа. С повышением концентрации вводимого в катализатор 4Mo/ZSM-5 циркония снижается преимущественно сила и концентрация его сильных кислотных центров, отвечающих за процесс ароматизации метана, независимо от способа модифицирования. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлена морфология и размер частиц катализаторов, распределение в них Mo и Zr, а также наличие на их поверхности коксовых отложений. Каталитические испытания и последующий термический анализ образцов показали, что добавка циркония к катализатору 4Mo/ZSM-5 приводит не только к увеличению его каталитической активности, но и стабильности работы за счет снижения скорости коксообразования. Установлено, что наиболее эффективным в процессе дегидроароматизации метана является катализатор 4Mo/ZSM-5, модифицированный 1 мас. % Zr-методом твердофазного синтеза.

Ключевые слова: дегидроароматизация метана, металлцеолитные катализаторы, цеолит типа ZSM-5, микро-мезопористая структура, кислотность, конверсия, активность

DOI: 10.31857/S0044453723110055, **EDN:** KSNHRP

Дегидроароматизация метана в ароматические углеводороды без участия кислорода в присутствии металлцеолитных систем является перспективным направлением для создания альтернативного пути рационального использования природного и попутного нефтяного газов. Наиболее активными в данном процессе являются Mo/ZSM-5 катализаторы, исследованию которых посвящены многие публикации [1–10]. Общепринятым является тот факт, что активация молекул метана протекает на Mo₂C-центрах с образованием промежуточного продукта C₂H₄, дальнейшее превращение C₂-углеводородов происходит на бренstedовских кислотных центрах цеолита [1, 8, 10]. В ряде работ показано, что введение второго металла в качестве промоторного компонента в Mo/ZSM-5 катализатор может оказывать значительное влияние на его активность, селективность и устойчивость к заугле-

роживанию [11–15]. Исследовано влияние добавки к Mo-содержащему цеолитному катализатору таких металлов как Cu, Pt, Ni, La, Y и др. В работе [16] использовали добавку циркония к катализатору для повышения его ароматизирующей активности в процессе превращения этана и пропана. Целью настоящей работы было исследование влияния концентрации и способа введения модифицирующей добавки циркония в катализатор 4Mo/ZSM-5, полученный на основе цеолита с микро-мезопористой структурой, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе дегидроароматизации (ДГА) метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высококремнеземный цеолит с молярным отношением SiO₂/Al₂O₃ = 40, характеризующейся

микро-мезопористой структурой, был получен по методике, описанной в работе [17]. Катализаторы Mo/ZSM-5 готовили методом сухого механического смешения порошка синтезированного цеолита с наноразмерным порошком (НРП) Мо, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона [18]. Смешение осуществляли в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Полученные смеси прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха. Количество добавляемого к цеолиту нанопорошка Мо составляло 4 мас. %. Образцы с добавкой циркония готовили методом твердофазного синтеза (ТФС) путем смешения в вибромельнице катализатора 4%Mo/ZSM-5 с расчетным количеством наноразмерного порошка циркония (0.5–3.0 мас. %). Другая серия образцов получена методом пропитки катализатора 4%Mo/ZSM-5 раствором гидратированного нитрата циркония ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Все катализаторы после модифицирования цирконием прокаливали при температуре 550°C в течение 4 ч. В результате были получены следующие образцы — методом пропитки 4%Mo-0.5–3%Zr/ZSM-5 и методом ТФС 4%Mo-0.5–3%Zr/ZSM-5 (в дальнейшем для упрощения обозначения катализаторов — “%” не будут указываться).

Качество полученных цеолитов контролировали с помощью метода ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры образцов снимали на спектрометре “Nicolet 5700” в области 4000–400 см^{-1} . Степень кристалличности цеолитов определяли по методике, описанной в работе [19]. Оценку параметров пористой структуры и определение площади удельной поверхности образцов проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020), точность измерения указанных величин составляет 10%. Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить количество и распределение кислотных центров по силе. Адсорбцию аммиака осуществляли при 100°C до полного насыщения образца, затем удаляли физически адсорбированный аммиак продувкой потоком гелия при той же температуре в течение 2 ч, после чего проводили десорбцию в интервале температур 100–600°C при скорости подъема температуры — 10 К/мин. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора. Силу кислотных центров оценивали по положению температурных максимумов.

Процесс неокислительной конверсии метана проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре

750°C и атмосферном давлении, объемная скорость подачи метана составляла 1000 ч^{-1} . Объем загружаемого в трубчатый кварцевый реактор катализатора составлял 1.0 см^3 , размер его гранул — 0.5–1.0 мм. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии с использованием хроматографа “Хроматэк-Кристалл 5000.2”. Для нахождения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм), а для определения состава газовой фазы — капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × 0.32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм) колонки. Погрешность измерения хроматографическим методом составляет 2.5%. Для оценки каталитических свойств образцов определяли степень превращения метана, выход и селективность образования продуктов реакции. Подробно методика испытания катализаторов в процессе дегидроароматизации метана описана в работе [20]. Анализ образующихся в процессе конверсии метана газообразных продуктов показывает, что они состоят в основном из этана и этилена, кроме них в газовой фазе присутствуют водород и неперевращенный метан, а также в самом начале процесса образуются небольшие количества CO, CO₂ и H₂O. В жидких продуктах превращения метана преобладают бензол и нафталин, в следовых количествах содержатся толуол, ксилол и алкилнафталины.

Исследование структуры и микроструктуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) — на электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм и в сканирующем режиме электронов, рассеянных на большие углы (HAADF STEM). Запись изображений осуществляли с помощью ПЗС-матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, USA). Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) SuperX (Thermo Fisher Scientific, USA) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ.

Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносили на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных или молибденовых сетках, с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2, что позволяло добиться равномерного распределения частиц по поверхности подложки. Образец помещали в спирт, нанесенный на ультразвуковой диспергатор, после этого происходило испарение и последующее осаждение частиц образца на медную сеточку.

Образование коксовых отложений и их природу изучали с помощью синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter (“NETZSCH”,

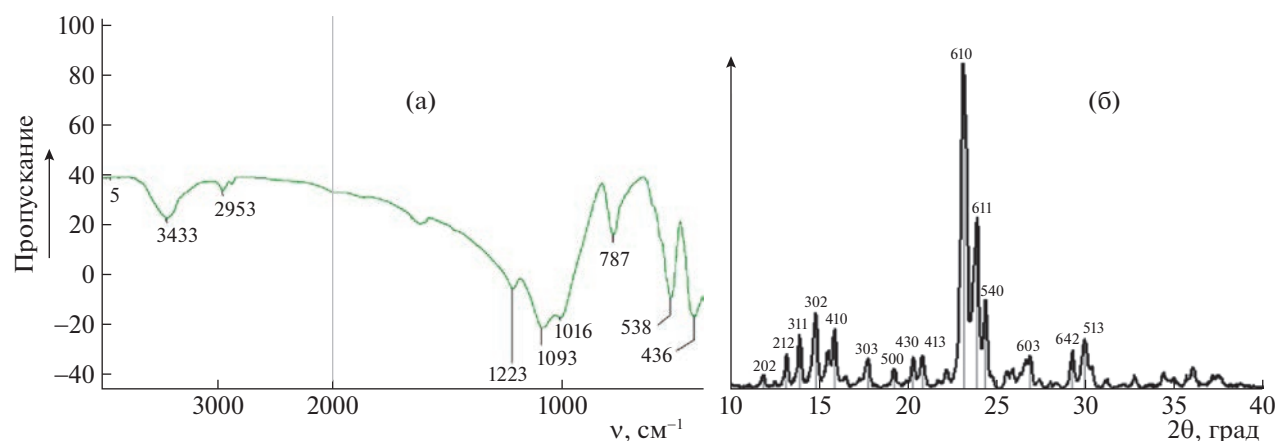


Рис. 1. ИК-спектр (а) и рентгенограмма (б) микро-мезопористого цеолита структурного типа ZSM-5.

Германия) в температурном интервале от 25 до 900°C со скоростью нагрева образца 10 К/мин. Для проведения эксперимента катализаторы помещали в алюмооксидный тигель и проводили обработку в атмосфере смеси газа аргона (20 мл/мин) и воздуха (80 мл/мин).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены результаты исследования методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа микро-мезопористого цеолита типа ZSM-5, который служил носителем для всех катализаторов.

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что цеолит имеет полосу поглощения в области 540–550 см^{-1} , относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ каркаса, обусловленную присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец и определяющую структуру цеолита типа ZSM-5. Степень кристалличности цеолита составляет 100%. Из полученной рентгенограммы образца

следует, что он относится к цеолиту типа ZSM-5, хорошо кристаллизован и не содержит в своем составе примесных фаз.

В табл. 1 представлены текстурные характеристики цеолитных катализаторов, модифицированных цирконием методами твердофазного синтеза и пропитки.

Как можно видеть из результатов исследования текстуры катализаторов, значения удельной площади поверхности и объема пор практически не изменяются при модифицировании цирконием, независимо от способа введения.

В табл. 2 приведены результаты исследования кислотных свойств исследуемых катализаторов. Видно, что сила и концентрация сильных кислотных центров цеолита, ответственных за протекание реакции ароматизации метана, снижается с увеличением количества введенного в него циркония, что связано с взаимодействием добавки циркония с бренстедовскими кислотными центрами цеолита. Характер изменения кислотных свойств цеолита при введении циркония зависит

Таблица 1. Текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	$S_{\text{уд}}(\text{ВЕТ}), \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{сум}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезопор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микропор}}, \text{ см}^3/\text{г}$
4Mo/ZSM-5	302	0.17	0.06	0.11
4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (пропитка)	295	0.16	0.05	0.11
4Mo-1Zr/ZSM-5 (пропитка)	293	0.17	0.06	0.11
4Mo-2Zr/ZSM-5 (пропитка)	288	0.17	0.06	0.11
4Mo-3Zr/ZSM-5 (пропитка)	281	0.17	0.06	0.11
4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (ТФС)	295	0.17	0.07	0.10
4Mo-1Zr/ZSM-5 (ТФС)	291	0.16	0.06	0.10
4Mo-2Zr/ZSM-5 (ТФС)	290	0.16	0.06	0.10
4Mo-3Zr/ZSM-5 (ТФС)	285	0.16	0.06	0.10

Обозначения: $V_{\text{сум}}$ — суммарный объем пор.

Таблица 2. Кислотные свойства катализаторов

Катализатор	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_{Σ}
	°C		мкмоль/г		
4Mo/ZSM-5	200	470	680	274	954
4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (пропитка)	190	440	672	233	905
4Mo-1Zr/ZSM-5 (пропитка)	190	435	664	228	892
4Mo-2Zr/ZSM-5 (пропитка)	185	430	639	199	838
4Mo-3Zr/ZSM-5 (пропитка)	180	420	605	167	772
4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (ТФС)	200	440	657	237	894
4Mo-1Zr/ZSM-5 (ТФС)	190	420	643	231	874
4Mo-2Zr/ZSM-5 (ТФС)	185	410	634	222	856
4Mo-3Zr/ZSM-5 (ТФС)	180	400	623	188	811

Обозначения: T_I и T_{II} — температуры максимума низко- и высокотемпературных пиков соответственно; C_I и C_{II} — концентрация слабых и сильных кислотных центров соответственно; C_{Σ} — суммарная концентрация кислотных центров.

от метода приготовления катализатора. Катализаторы, полученные методом пропитки цеолита, характеризуются большей силой сильнокислотных центров по сравнению с образцами, приготовленными методом ТФС, но несколько меньшей их концентрацией.

Результаты исследований по превращению метана на исследуемых катализаторах представлены на рис. 2.

Катализаторы, содержащие 1% Zr, независимо от способа его введения в цеолит, проявляют более высокую активность в течение 180 мин работы по сравнению с катализаторами, содержащими другое количество циркония. При повышении концентрации вводимого в цеолит циркония методом пропитки снижается начальная активность за 20 мин реакции, но растет стабильность работы катализатора со временем протекания процесса

(рис. 2а). Такая же тенденция наблюдается для образцов, полученных методом твердофазного синтеза, но для них характерна более высокая активность и стабильность работы при одинаковой концентрации циркония в катализаторах, приготовленных разными способами (рис. 2б). Такое различие в каталитических свойствах образцов может быть связано с большей силой сильнокислотных центров и с более высокой суммарной концентрацией кислотных центров катализаторов, полученных методом пропитки по сравнению с катализаторами, полученными ТФС. Увеличение силы бренстедовских кислотных центров и концентрации кислотных центров приводит к росту скорости образования углеродных отложений и более быстрой потере активности катализатора. Для катализаторов 4Mo/ZSM-5, содержащих 0.5–1% Zr, полученных как методом пропитки, так и методом твердофазного синтеза, не наблю-

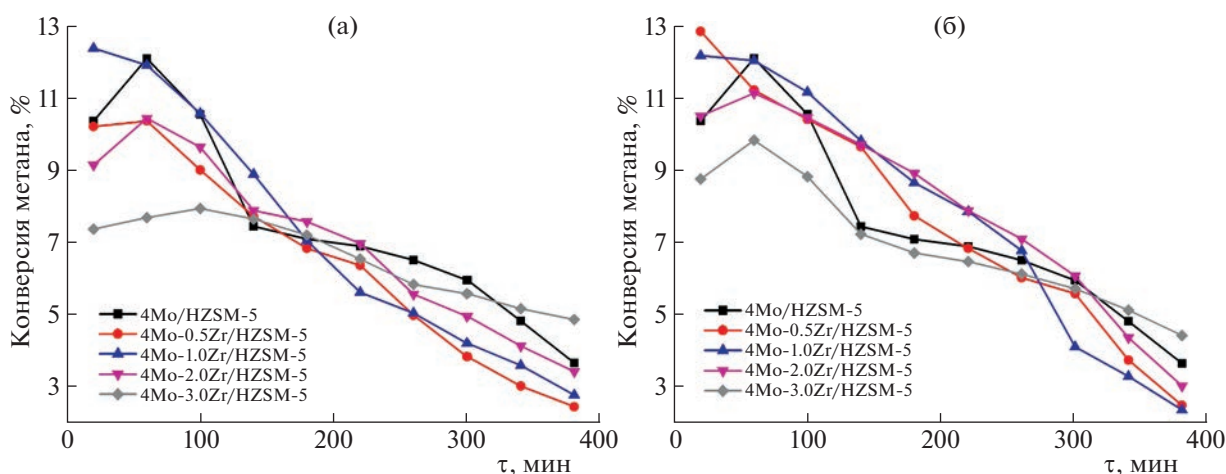


Рис. 2. Изменение конверсии метана со временем работы катализаторов, полученных методом пропитки (а) и твердофазным синтезом (б).

дается выраженного индукционного периода после 60 мин реакции, что, по-видимому, связано с образованием активных центров (Mo_2C и ZrO_2), необходимых для активации молекул метана, на более ранней стадии процесса [8, 10]. Увеличение концентрации Zr в катализаторе до 2 и 3% приводит к отчетливому проявлению индукционного периода после 60–120 мин реакции, как это наблюдалось для исходного образца Mo/ZSM-5 (рис. 2). Таким образом, изменяя количество и способ введения циркония в катализатор Mo/ZSM-5 можно получать системы, отличающиеся активностью и их скоростью дезактивации в процессе ДГА метана. Наибольшая конверсия метана в течение 240 мин реакции наблюдается для катализатора 4Mo-1Zr/ZSM-5 , полученного методом твердофазного синтеза с использованием наноразмерного порошка циркония. Согласно данным ПЭМБР, частицы Zr способствуют снижению коксообразования, следовательно, такие катализаторы проявляют более высокую каталитическую активность в процессе ДГА метана по сравнению с исходным катализатором Mo/ZSM-5 . По-видимому, на образце 4Mo-1Zr/ZSM-5 происходит оптимальное распределение Zr, Mo и Al в цеолите, в результате чего данный катализатор проявляет наибольшую активность.

Изменение выхода образующихся продуктов превращения метана со временем работы исследуемых катализаторов приведено на рис. 3.

Газообразные продукты превращения метана на исследуемых катализаторах представлены, преимущественно, этаном и этиленом (рис. 3а, б). Для всех образцов характерно увеличение выхода газообразных продуктов со временем протекания процесса. Максимальный суммарный выход этана и этилена наблюдается на образцах, содержащих 1% Zr, и он не зависит от способа его введения в катализатор. Увеличение концентрации вводимого в катализатор циркония приводит к уменьшению количества образующихся газообразных продуктов. При достижении 3%-й концентрации Zr в катализаторах, полученных методами пропитки и твердофазного синтеза, наблюдается значительное снижение суммарного выхода этана и этилена, который становится ниже, чем на исходном катализаторе 4Mo/ZSM-5 . Наименьшее количество газообразных продуктов образуется на пропиточном образце, содержащем 3% Zr.

В составе жидких продуктов превращения метана, полученных на исследуемых катализаторах, содержатся в основном бензол и нафталин (рис. 3в, г, д, е). Выход бензола и нафтalina достигает максимальных значений за 60 мин реакции, после чего он постепенно снижается. Добавка 0.5% Zr к катализатору 4Mo/ZSM-5 не приводит к увеличению выхода бензола. При введении в катали-

затор 1% Zr, независимо от способа модифицирования, наблюдается повышение образования бензола в начальный период реакции. При дальнейшем увеличении содержания Zr в катализаторе происходит уменьшение выхода бензола, которое происходит более плавно со временем работы катализаторов, содержащих 2 и 3%, чем на образцах с меньшей концентрацией циркония. Наибольшее количество бензола образуется на катализаторе, полученном методом твердофазного синтеза и содержащем 1% Zr. Добавка циркония к катализатору 4Mo/ZSM-5 во всех случаях снижает выход нафтalina в исследуемом временном интервале испытаний. Исключением является образец с добавкой 1% Zr, введенного методом твердофазного синтеза, на котором образуется максимальное количество нафтalina.

На рис. 4 приведены результаты электронно-микроскопического исследования катализатора 4Mo-1Zr/ZSM-5 , полученного методом пропитки, после 380 мин реакции. Видно, что частицы Mo и Zr распределены равномерно по объему образца и характеризуются размерами от 0.2 до 100 нм. Ранее нами было показано, что в цеолите Mo стабилизируется в двух формах: в виде частиц карбида молибдена (Mo_2C), размером до 100 нм, расположенных на внешней поверхности цеолита, и в виде Mo-содержащих кластеров с размерами менее 1 нм, локализованных в каналах цеолита [21]. Частицы Zr локализуются как на внешней, так и во внутренней поверхности цеолита в форме частиц оксида циркония (ZrO_2) размером до 20 нм, который не восстанавливается в процессе дегидроароматизации метана, т.е. частиц карбида циркония не образуется [22]. Присутствие Mo и Zr в объеме цеолита подтверждается данными EDX-анализа. Методом электронной микроскопии бинарных частиц Mo и Zr в образце не обнаружено. На микроснимке катализатора 4Mo-1Zr/ZSM-5 наблюдается равномерное распределение отдельных частиц Mo и Zr, размеры которых не превышают 2 нм (рис. 4в).

С увеличением в катализаторе 4Mo/ZSM-5 концентрации Zr до 2% на микроснимках наблюдается аналогичная картина, отличие состоит лишь в том, что образуются более крупные частицы ZrO_2 округлой формы и размером 10–30 нм (рис. 5). По мере протекания процесса дегидроароматизации метана крупные поверхностные частицы Mo_2C покрываются слоем углерода со структурой графита и толщиной около 5–7 нм (рис. 5г). Частицы ZrO_2 также подвержены коксообразованию, на них образуются слои графита толщиной 1–2 нм. Таким образом, частицы Zr, проявляя каталитическую активность в реакции ДГА метана, в меньшей степени подвергаются зауглероживанию по сравнению с частицами Mo

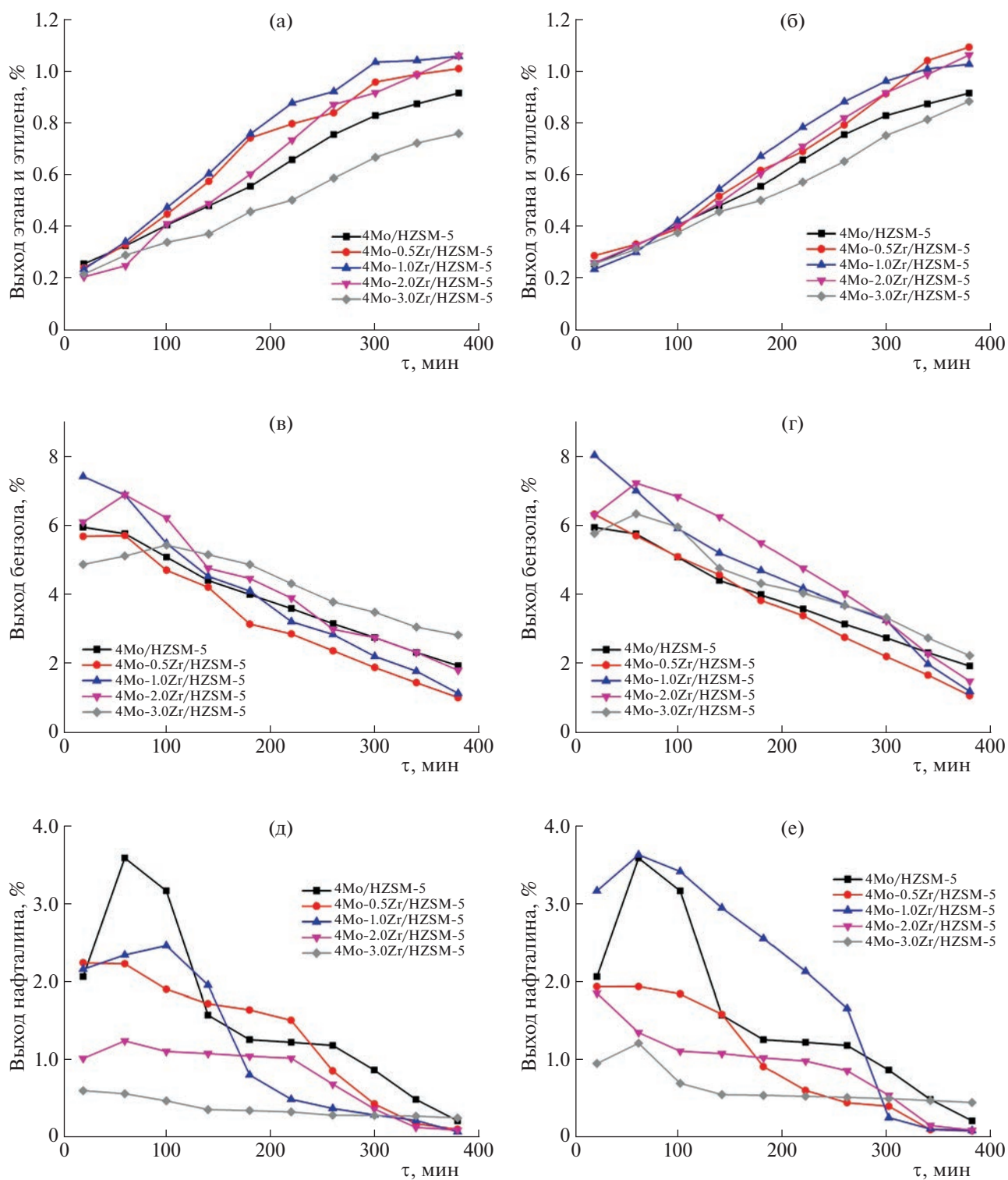


Рис. 3. Изменение суммарного выхода этана и этилена (а, б), бензола (в, г) и нафталина (д, е), образующихся в процессе конверсии метана на катализаторах 4Mo-Zr/HZSM-5, полученных методом пропитки (а, в, д) и методом твердофазного синтеза (б, г, е).

[22]. Аналогичный характер распределения коксовых отложений наблюдается для катализатора 1Mo-4Zr/HZSM-5.

После каталитических испытаний в процессе ДГА метана в течение 380 мин образцы подвергались синхронному термическому анализу (рис. 6).

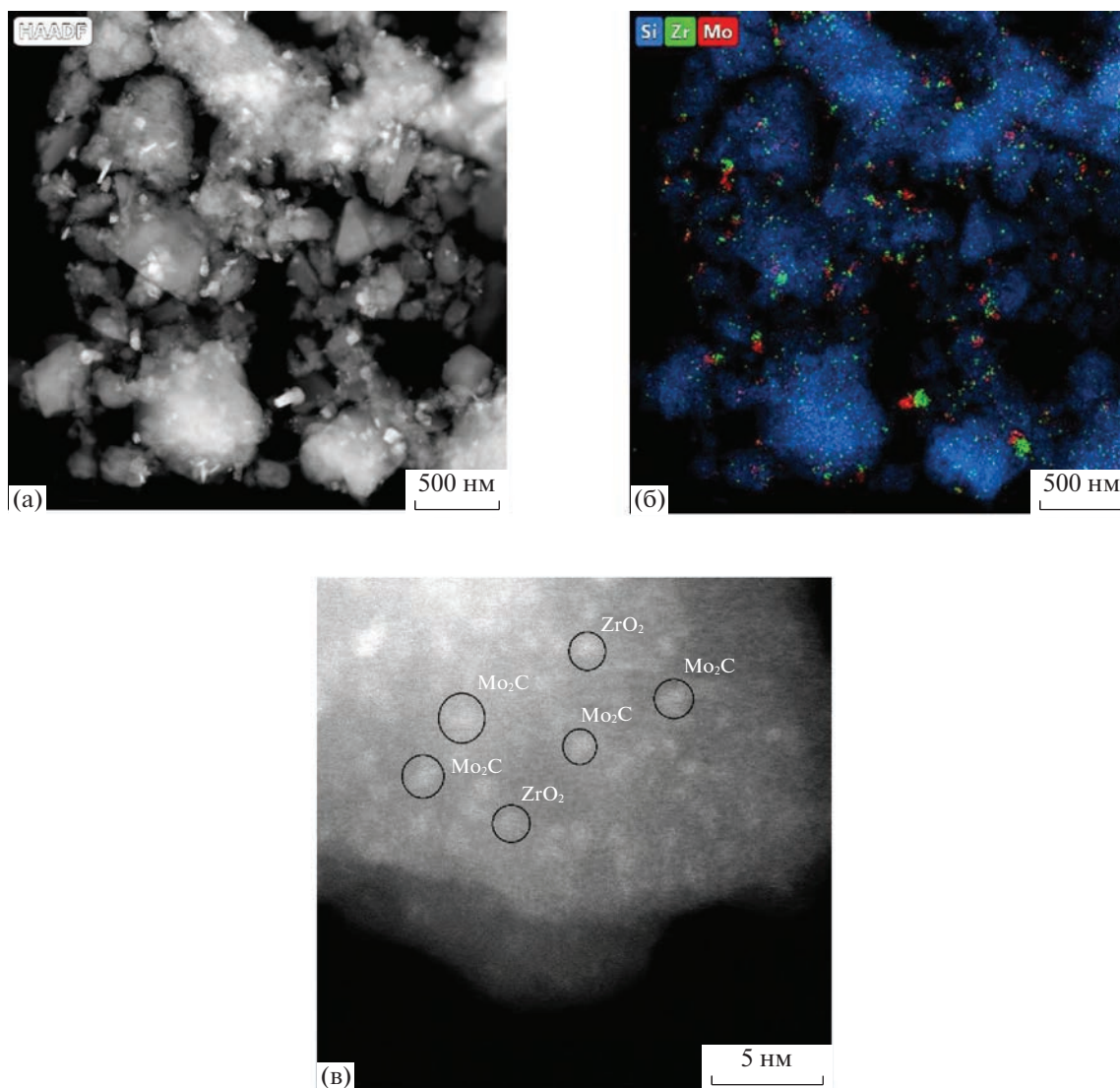


Рис. 4. ПЭМБП-снимки катализатора 4Mo-1Zr/ZSM-5 после процесса неокислительной конверсии метана: HAADF STEM-изображение частиц катализатора (а); элементное картирование частиц катализатора (б); HAADF STEM-изображение образца катализатора с частицами Mo и Zr (в).

На всех образцах с повышением температуры от комнатной до 335°C наблюдается удаление адсорбированной воды, сопровождаемое уменьшением их массы и эндоэффектами до 130°C и соответствующими максимумами на кривых ДТГ. При повышении температуры от 335 до 450°C регистрируется увеличение массы образцов, обусловленное окислением карбида молибдена и образованием его оксида. Дальнейшее повышение температуры приводит к выгоранию на всех образцах основного количества коксовых отложений, которые состоят из поликонденсированных ароматических соединений, образующихся на поверхности и в каналах цеолита [23, 24].

Модифицирование катализатора 4Mo/ZSM-5 цирконием приводит к уменьшению углеродных отложений от 11.88% (4Mo/ZSM-5) до 11.09%

(4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (пропитка) и 9.89% (4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (ТФС)), а температура максимумов их выгорания снижается с 547 до 542 и 529°C для образцов, модифицированных соответственно методами пропитки и твердофазного синтеза. Увеличение содержания циркония в образцах, приготовленных разными способами, приводит к уменьшению количества, образующего на них коксовых отложений и соответственно к росту стабильности работы катализаторов. Для образцов, полученных методом пропитки, характерно более высокое образование углеродных отложений, что является причиной их сравнительно быстрой потери активности.

На образцах, модифицированных Zr методом твердофазного синтеза, наблюдается наличие высокотемпературного плеча при 635°C на кривой

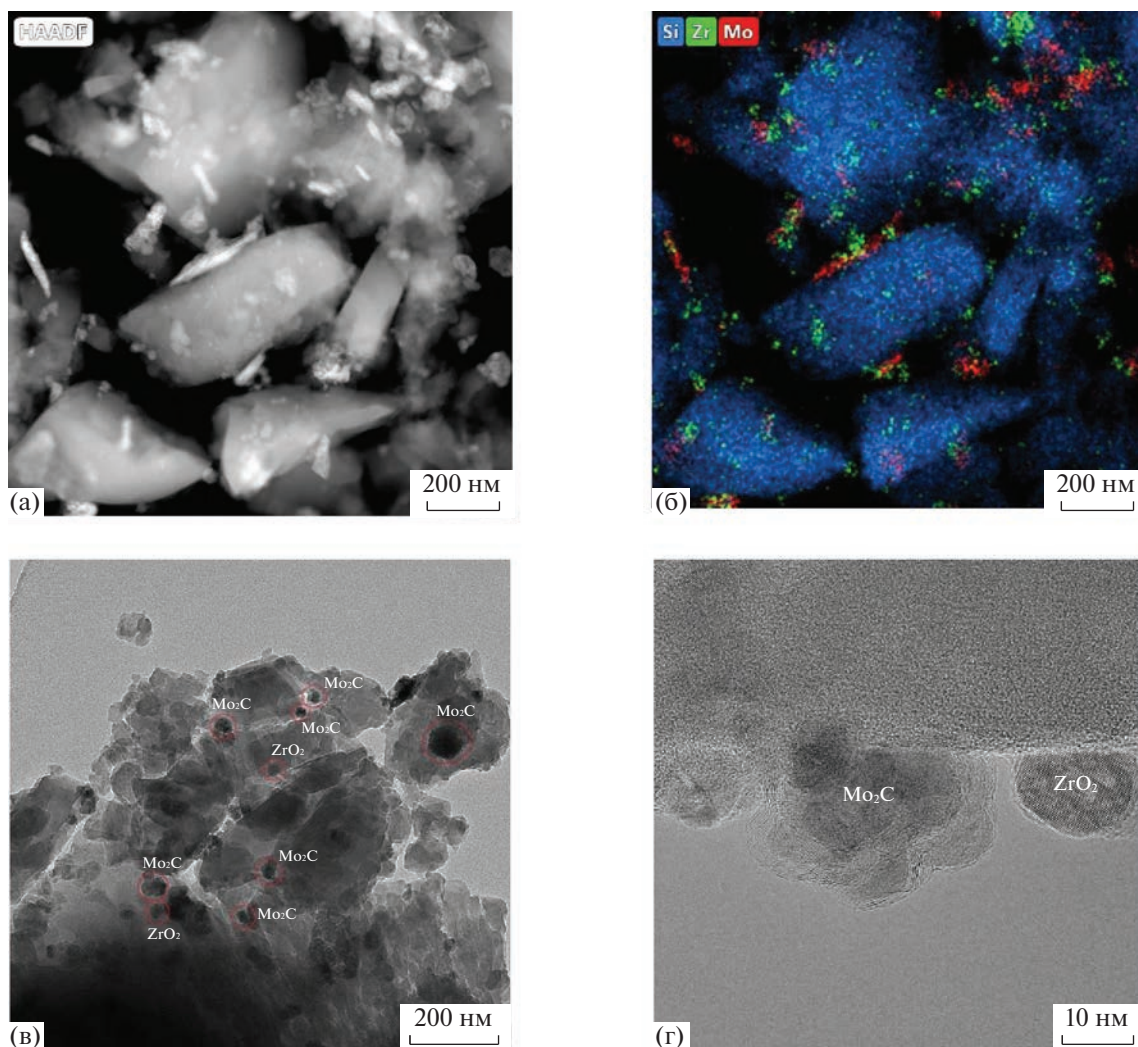


Рис. 5. ПЭМВР-снимки катализатора 4Mo-2Zr/ZSM-5 после процесса неокислительной конверсии метана: HAADF STEM-изображение частиц катализатора (а); элементное картирование частиц катализатора (б); ПЭМВР-изображение катализатора с частицами Mo_2C и ZrO_2 (в) и частицами Mo_2C и ZrO_2 , покрытыми слоем углерода (г).

ДТГ. Аналогичное плечо наблюдается для образцов, полученных методом пропитки и содержащих 2 и 3% Zr. Наличие четко выраженного плеча указывает на существенное различие продуктов уплотнения, образующихся на образцах, по степени их конденсации. Экзоэффект для высокотемпературного плеча растет с увеличением концентрации в катализаторе циркония независимо от способа его введения. Наибольший экзоэффект наблюдается для образца, содержащего 3% Zr, полученного методом пропитки. Образование большего количества высококонденсированных продуктов уплотнения на образцах, полученных методом пропитки, является основной причиной более быстрой потери их активности в процессе ДГА метана. Катализаторы, содержащие 3% Zr, полученные методами пропитки и твердофазного синтеза, характеризуются более низкой начальной активностью, поэтому на них содержится

наименьшее количество кокса, и соответственно конверсия метана на них снижается более плавно по сравнению с другими образцами.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние способа введения в катализатор 4Mo/ZSM-5 модифицирующей добавки циркония на его физико-химические и каталитические свойства в процессе дегидроароматизации метана. Добавка циркония не приводит к изменению текстуры поверхности частиц катализатора независимо от способа модифицирования. С повышением концентрации вводимого в катализатор 4Mo/ZSM-5 циркония снижается преимущественно сила и количество его сильных кислотных центров, а также суммарная концентрация кислотных центров. Установлено, что наиболее высокую активность проявляет катали-

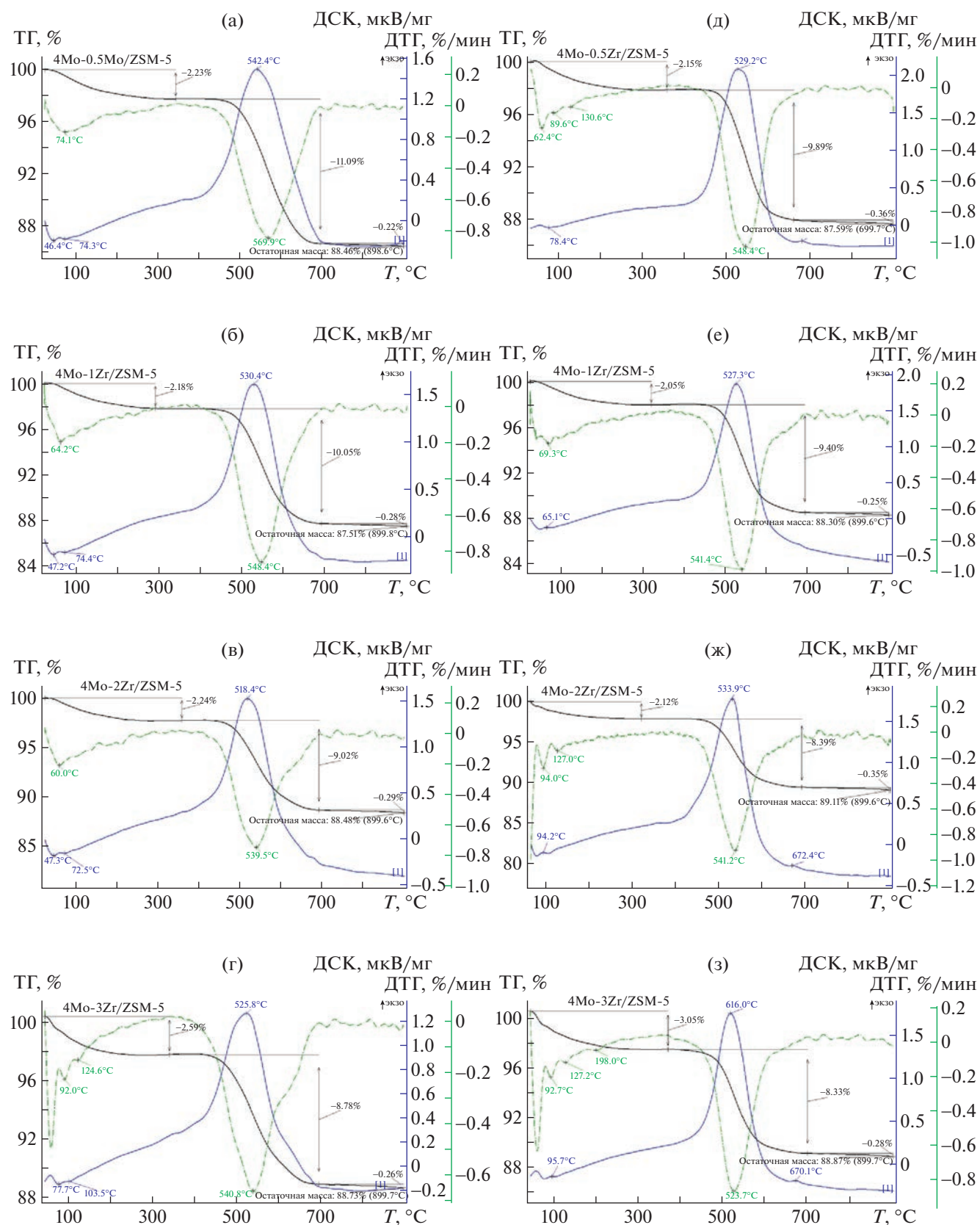


Рис. 6. Термограммы закоксированных катализаторов, модифицированных цирконием методами пропитки (а, б, в, г) и твердофазного синтеза (д, е, ж, з).

затор 4Mo/ZSM-5, содержащий нанопорошок Zr в количестве 1%. Более низкую активность показал катализатор, полученный методом пропитки раствором соли $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$. Модифицирование катализатора 4Mo/ZSM-5 цирконием приводит к увеличению образования бензола в процессе неокислительной конверсии метана. Электронно-микроскопические исследования полученных катализаторов после проведения процесса ДГА метана показали, что частицы Zr подвержены коксообразованию, однако в меньшей степени по сравнению с частицами Mo. Полученные результаты по активности и стабильности модифицированных цирконием различными методами цеолитных катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана хорошо согласуются с данными, отражающими природу и количество образующегося на них кокса. Так, активность образцов, модифицированных Zr методом пропитки, снижается быстрее, чем катализаторов, полученных методом твердофазного синтеза, вследствие более высокой скорости протекания реакции коксообразования. Увеличение концентрации вводимого в катализатор 4Mo/ZSM-5 циркония до 2 и 3%, независимо от способа модифицирования, приводит к уменьшению его активности в процессе ДГА метана и соответственно к снижению количества образующегося на нем кокса.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Исследование катализаторов методом ПЭМВР проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma S., Guo X., Zhao L. et al. // J. Energy Chem. 2013. V. 22. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60001-7](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60001-7)
2. Wang B., Albarracin-Suazo S., Pagan-Torres Y. et al. // Catal. Today. 2017. V. 285. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.023>
3. Ramasubramanian V., Ramsurn H., Price G.L. // J. Energy Chem. 2019. V. 34. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.09.018>
4. Corredor E.C., Chitta P., Deo M.D. // Fuel Process. Technol. 2019. V. 183. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.038>
5. Rahman M., Infantes-Molina A., Boubnov A. et al. // J. Catal. 2019. V. 375. P. 314. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.002>
6. Chen L., Lin L., Xu Z. et al. // J. Catal. 1995. V. 157. P. 190. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1279>
7. Kiani D., Sourav S., Tang Y. et al. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 1251. <https://doi.org/10.1039/D0CS01016B>
8. Menon U., Rahman M., Khatib S.J. // Appl. Catal. A, General. 2020. V. 608. P. 117870. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117870>
9. Ogawa Y., Xu Y., Zhang Z. et al. // Resources Chem. Mater. 2022. V. 1. P. 80. <https://doi.org/10.1016/j.recem.2022.01.004>
10. Kosinov N., Hensen E.J.M. // Adv. Mater. 2020. V. 32. P. 2002565. <https://doi.org/10.1002/adma.202002565>
11. Chen L., Lin L., Xu Z. et al. // Catal. Lett. 1996. V. 39. P. 169. <https://doi.org/10.1007/BF00805578>
12. Wang L., Xu Y., Wong S. et al. // Appl. Catal. A: 1997. V. 152. P. 173. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00366-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00366-3)
13. Liu S., Dong Q., Ohnishi R. et al. // Chem. Commun. 1997. № 15. P. 1445. <https://doi.org/10.1039/A702731A>
14. Wang Q., Lin W. // J. Nat. Gas Chem. 2004. V. 13. P. 91. <https://doi.org/10.1109/TIP.2004.823822>
15. Sridhar A., Rahman M., Infantes-Molina A. et al. // Appl. Catal. A, General. 2020. V. 589. P. 117247. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117247>
16. Восмери́кова Л.Н., Во́лынкина А.Н., Восмери́ков А.В. и др. // НефтьГазХимия. 2015. № 1. С. 37. [Vosmerikova L.N., Volynkina A.N., Vosmerikov A.V. et al. // Oil & Gas Chemistry. 2015. No. 1. P. 37 (In Russ)]
17. Korobitsyna L.L., Zharnov K.N., Stepanov A.A. et al. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2019. V. 12. P. 118. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0111>
18. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1988. 200 с. [Gusev A.I. Nano-crystalline materials: methods of obtaining and properties. Yekaterinburg: IPM UrO RAN, 1998. 200 p. (In Russ.)]
19. Shukla D., Pandya V. // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1983. V. 44. P. 147.
20. Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., Korobitsyna L.L. et al. // Kinetics and Catalysis. 2005. V. 46. № 5. P. 724. <https://doi.org/10.1007/s10975-005-0128-2>
21. Zaikovskii V.I., Vosmerikov A.V., Anufrienko V.F. et al. // Doklady Physical Chemistry. 2005. V. 404. P. 201. <https://doi.org/10.1007/s10634-005-0060-1>
22. Denardin F.G., Perez-Lopez O.W. // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 295. P. 109961. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109961>
23. Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. // Catalysis in Industry. 2022. V. 14. P. 11. <https://doi.org/10.1134/S2070050422010093>
24. Song Y., Zhang Q., Xu Y. et al. // Appl. Catal. A: General. 2017. V. 530. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.016>

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.12+536.77

СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ МОНО- И БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТАДИЙ В НЕИДЕАЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ С УЧЕТОМ НЕПРЯМЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В КЛАСТЕРНОМ ВАРИАЦИОННОМ МЕТОДЕ

© 2023 г. Е. В. Вотяков^{a,*}, Ю. К. Товбин^b^a*CYENS Centre of Excellence, Constantinou Paleologou 1, 1011 Nicosia, Cyprus*^b*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия***e-mail: karaul@gmail.com*

Поступила в редакцию 30.04.2023 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Выведены уравнения для скоростей элементарных моно- и бимолекулярных стадий для неидеальных реакционных систем в рамках теории абсолютных скоростей реакций в кластерном вариационном методе (КВМ). Теория учитывает различие между взаимодействиями частиц, находящихся в основном и активированном (переходном) состояниях. Локально равновесные распределения частиц рассчитываются в КВМ, учитывающим влияние не прямых корреляций, что позволяет выйти за пределы квазихимического приближения, отражающего эффекты только прямых корреляций между взаимодействующими частицами. Скорости относятся к элементарным стадиям для адсорбции и десорбции с учетом и без учета диссоциации молекул на однородной плоской грани (100), а также для скорости теплового движения перескоков молекул в соседние вакантные узлы. Проверено условие самосогласованности описания скоростей элементарных стадий и равновесного состояния системы в приближениях КВМ, начиная от базисного квадратного кластера 2×2 и выше, используемых для аппроксимации вероятностей реализации реакционных кластеров моно- и бимолекулярных стадий размера K_1 и K_2 . Обсуждается принцип аппроксимации расчета многочастичных вероятностей размера K_1 и K_2 через вероятности базисных кластеров меньшего размера.

Ключевые слова: скорости стадий, неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, кластерный вариационный метод, самосогласованность расчета равновесия и скоростей стадий

DOI: 10.31857/S0044453723110341, EDN: ОРВОЕО

1. ВВЕДЕНИЕ

Реальные физико-химические реакционные системы как правило неидеальны. В них присутствуют межмолекулярные взаимодействия ответственные за то, что поведение этих систем является отличным от поведения идеальных систем [1–4]. Например, притяжение молекул приводит к формированию конденсированных фаз, что усложняет описание в них физико-химических процессов по сравнению с разреженными газами. Важной характеристикой таких систем служат области существования разных фазовых состояний системы, микроскопические связи между которыми описываются теории фазовых переходов [5–9].

Межмолекулярные взаимодействия являются причиной неидеальных локальных распределений реагентов. Скорости элементарных стадий зависят от способа пространственной организации реагентов и их соседей (образующих реакционный кластер), которые влияют на величины локальных

энергий активаций, напрямую зависящих от локального распределения частиц в рассматриваемой стадии [10, 11]. Традиционно в идеальных системах скорость элементарных стадий на микроскопическом уровне описывается в рамках теории абсолютных скоростей реакций [12–16]. В конденсированной фазе молекулы реагентов постоянно находятся в поле действия соседних молекул. Потенциалы взаимодействия реагентов и соседних молекул влияют на потенциальную поверхность реакции, которая меняет свои характеристики по отношению к той же реакции в отсутствие соседей (как это имеет место в газовой фазе).

Скорость элементарной стадии бимолекулярной реакции рассчитывается на основании закона действующих масс [12–16]:

$$U_{ij} = k_{ij} n_i n_j, \quad k_{ij} = k_{ij}^0 \exp(-\beta E_{ij}), \quad (1)$$

где k_{ij} — константа скорости элементарной реакции $i + j \rightarrow \text{продукты}$, n_i — концентрация молекул,

измеряемая как число молекул сорта i в единице объема, k_{ij}^0 — предэкспонента константы скорости, E_{ij} — энергия активации реакции между реагентами i и j , $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — константа Больцмана. Если в случае гетерогенного процесса площадь поверхности не меняется в ходе реакции, то поверхностную концентрацию частиц можно характеризовать как “степень заполнения” поверхности θ_i , тогда $U_{ij} = k_{ij}^0 \theta_i \theta_j$ [13, 16]. Для расчета констант скоростей реакций наибольшее распространение получила теория абсолютных скоростей реакций (ТАСР) [12], которая связывает константы скорости реакций со статистическими суммами реагентов и активированного комплекса (АК) на основе закона действующих масс. Считается, что молекулы в реакционной системе распределены равновесно, и лимитирует стадия химического превращения. Другими словами, предполагаются отсутствие диффузионного торможения на макроскопическом уровне, а также отсутствие диффузионно-контролируемого режима реакции на молекулярном уровне, и, наконец, отсутствие влияния межмолекулярных взаимодействий.

Для описания свойств неидеальных реакционных систем можно использовать молекулярно-кинетическую теорию в рамках модели решеточного газа (МРГ) [10, 11], разработанную для взаимодействующих компонентов смесей с короткодействующим сферическим потенциалом взаимодействия. Равновесные распределения компонентов в МРГ рассматривались ранее в работах [17–21].

В МРГ объем системы разбивается на ячейки, размером порядка среднего размера молекулы. В МРГ любая ячейка может быть занята частицей сорта i , ($\gamma_f^i = 1$, остальные $\gamma_f^i = 0$) где $1 \leq i \leq s - 1$ (s — число компонентов системы), или быть свободной (вакантной) в этом случае индекс $i = s$ ($\gamma_f^s = 1$, остальные $\gamma_f^i = 0$) [10]. Как указано выше, θ_i — степень заполнения решеточной системы частицами сорта i (или ее числовая плотность), причем $\sum_{j=1}^s \theta_j = 1$, а θ — полное заполнение решеточной системы всеми компонентами системы i , $1 \leq i \leq s - 1$, $\theta = \sum_{j=1}^{s-1} \theta_j$, т.е. доля свободных узлов равна $\theta_s = 1 - \theta$. Отношения $x_i = \theta_i / \theta$ — представляют собой мольную долю компонента i среди всех молекул смеси.

Каждая ячейка имеет z ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное взаимодействие. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц ij обозначим через ϵ_{ij} . Параметр взаимодействия любой частицы с

вакансией равен нулю. Межчастичные взаимодействия приводят к коррелированному пространственному распределению реагентов (вместо хаотического). Для описания этого факта необходимо использовать как минимум парные функции распределений частиц θ_{ij} , характеризующие вероятность встречи реагентов, необходимой для реализации химического превращения, которая протекает на малых расстояниях между реагентами. Этот факт позволяет в задачах химической кинетики ограничиться рассмотрением пространственного распределения только z ближайших соседей. При рассмотрении бимолекулярных стадий на решетке $z = 4$ число ближайших соседей будет равно $2(z-1)$, которое для краткости условно обозначим как z_2 .

Согласно теории неидеальных реакционных систем выражения для скоростей элементарных одноузельных стадий имеют вид

$$U_f^i = K_f^i V_f^i, \quad V_f^i = \left\langle \gamma_f^i \prod_{g=1}^z \sum_{j_g=1}^s \gamma_{j_g}^i \exp(\beta \delta \epsilon_{fg}^{ij_g}) \right\rangle, \quad (2)$$

где знак угловых скобок означает проведение суммирования по всем конфигурациям соседних частиц j по узлам g вокруг центральной частицы сорта i на узле с номером f . Усреднение по состояниям занятости всех углов приводит к появлению полного множества КФ типа $\theta_{j_{g_1} \dots j_{g_z}}$, которое представляет собой вероятность образования в реакционном кластере, состоящем из центрального узла f и его всех соседей $g_1 \dots g_z$, ансамбля частиц сорта $j_1 \dots j_z$; K_f^i — константа скорости одноузельной стадии $i \rightarrow \text{продукт}$ на узле f , V_f^i — концентрационная составляющая скорости одноузельной стадии, которая учитывает изменение высоты активационного барьера от локального состава (в отсутствие взаимодействия $V_f^i = \theta_f^i$ она равна концентрации реагента i), $\delta \epsilon_{fg}^{ij} = \epsilon_{fg}^{ij*} - \epsilon_{fg}^{ij}$, ϵ_{fg}^{ij*} — параметр взаимодействия активированного комплекса (АК), образованного из реагента i с соседней частицей j в узле g ($\epsilon_{AA}^* = \alpha \epsilon_{AA}$). Все соседние частицы $j_1 \dots j_z$, входящие в реакционный кластер, влияют на энергию активации стадии через соответствующие вклады $\delta \epsilon_{fg}^{ij}$.

Аналогично для двухузельных стадий имеем выражения

$$U_{fg}^{ij} = K_{fg}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij}) V_{fg}^{ij}, \quad V_{fg}^{ij} = \left\langle \gamma_f^i \gamma_g^j \prod_{h=1}^{z_2} \sum_{l=1}^s \gamma_h^l \exp(\beta \delta \epsilon_{fh}^{il}) \right\rangle, \quad (3)$$

где знак угловых скобок означает проведение суммирования по всем конфигурациям соседних частиц l по узлам h вокруг центральной пары ча-

стиц сорта ij на узлах с номерами fg ; z_2 — число ближайших соседей центральной пары fg , K_{fg}^{ij} — константа скорости двухузельной стадии $i + j \rightarrow$ продукты на узлах f и g , V_{fg}^{ij} — концентрационная составляющая скорости двухузельной стадии (в отсутствие взаимодействия молекул $V_{fg}^{ij} = \theta_f^i \theta_g^j$). Величина ϵ_{ij} появляется при выделении локального вклада АК — это энергия взаимодействия реагентов $i + j$ до появления АК (связь между узлами fg внутри АК является его внутренней и в явном виде не выписывается). Вокруг центральных реагентов на узлах fg находятся соседние узлы $h_1 \dots h_{z_2}$, содержащие ансамбль частиц $n_1 \dots n_{z_2}$. По всем их конфигурациям проводится суммирование в выражении (3). Каждое слагаемое в (3) есть функция $\theta_{fg h_1 \dots h_{z_2}}^{ijn_1 \dots n_{z_2}}$ представляющая собой вероятность образования в реакционном кластере, состоящем из центральных узлов f и g всех их соседей $n_1 \dots n_{z_2}$, ансамбля частиц сорта $ijn_1 \dots n_{z_2}$. Все соседние частицы $n_1 \dots n_{z_2}$, входящие в реакционный кластер, влияют на энергию активации стадии через соответствующие вклады $\delta \epsilon_{fgh}^{ijn} = \epsilon_{fgh}^{ijn*} - \epsilon_{fgh}^{ijn}$, где $\epsilon_{fgh}^{ijn*} = \epsilon_{fh}^{in*} + \epsilon_{gh}^{jn*}$ и $\epsilon_{fgh}^{ijn} = \epsilon_{fh}^{in} + \epsilon_{gh}^{jn}$ — все парные параметры взаимодействия определены выше.

В простейшем квазихимическом приближении (КХП), сохраняющем эффекты ближнего порядка выражение для скорости бимолекулярной реакции типа Лэнгмюра–Хиншельвуда U_{fg}^{AB} , протекающей на двух соседних узлах f и g однородной системы между компонентами $A + B$, согласно теории неидеальных реакционных систем [10, 11], запишется следующим образом:

$$U_{fg}^{AB} = k_{fg}^{AB} \exp(-\beta \epsilon_{fg}) \theta_{fg}^{AB} \Lambda_{fg}^{AB}, \quad (4)$$

где функция неидеальности Λ_{fg}^{AB} имеет вид

$$\Lambda_{fg}^{AB} = \prod_{h \in (z(f)-1)} S_{fh}^A \prod_{h \in (z(g)-1)} S_{gh}^B, \quad (5)$$

$$S_{fh}^A = \sum_{j=1}^s t_{fh}^{Aj} \exp\left(\beta \left(\epsilon_{fh}^{Aj*} - \epsilon_{fh}^{Aj}\right)\right).$$

Здесь индекс h относится к ближайшим соседям узла f или g , но без включения самих индексов g или f соответственно; для функции S_{gh}^B одновременно индексы A и f в (5) заменяются на индексы B и g ; θ_{ij}^* — параметр взаимодействия АК реакции, образующегося из частицы сорта i с соседней частицей сорта j .

В выражениях (4) и (5) функция $t_{fh}^{ij} = \theta_{fh}^{ij} / \theta_f^i$ — условная вероятность нахождения частиц j рядом с частицами i , здесь функции θ_{fh}^{ij} имеют смысл ве-

роятности нахождения рядом двух частиц i и j . Так как система однородна, то здесь нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только для того, чтобы указать на различия в положениях реагентов: $\theta_{fh}^{ij} = \theta_{ij}$ и $t_{fh}^{ij} = t_{ij}$. В обсуждаемом приближении k_{AB} — константа скорости, которая полагается постоянной и равной константе скорости в уравнении (1). В общем случае $\theta_{ij} \neq \theta_j \theta_i$. В отсутствие взаимодействия молекул уравнения переходят в хорошо известные уравнения идеальных реакционных систем, для которых $\theta_{ij} = \theta_i \theta_j$.

Латеральные взаимодействия двояко влияют на скорости элементарных реакций. Они меняют: 1) вероятность встречи реагентов при миграции по решетке (в формуле (4) находится сомножитель θ_{AB} вместо произведения $\theta_A \theta_B$); и 2) высоты активационных барьеров по сравнению с идеальной системой (с газовой фазой) — этот вклад описывает функция неидеальности Λ_{fg}^{AB} . В функциях S_A и S_B суммирование ведется по всем s сортам соседних частиц, обозначаемых индексом j . Функции S_j представляют собой компоненты функции неидеальности реакционной системы, которые учитывают влияние соседних частиц на высоту активационного барьера реакции.

Адсорбции частицы A из газа без диссоциации отвечает наличию на решетке свободного узла B , а обратному процессу десорбции — наличию на решетке частицы A [10, 11]. Соответственно для диссоциативной адсорбции требуется наличие двух свободных соседних узлов рядом BB , а диссоциативной десорбции — двух частиц AA . Случай двух центральных частиц AB в формулах (3)–(5) отражает миграцию компонента A в соседний свободный узел B при тепловом движении.

КХП учитывает только прямые корреляции. Чем лучше учет эффектов корреляции, тем точнее расчет пространственных молекулярных распределений, и, соответственно, тем точнее расчет термодинамических и кинетических характеристик. Учет эффектов корреляций можно улучшить, если вместо КХП применить кластерный вариационный метод (КВМ) [22–24]. В недавней работе авторов разработан общий подход построения КВМ-моделей и на численных примерах показано как получить точное решение с увеличением базисного кластера КВМ [25].

В данной работе рассмотрено применение КВМ [25] для задач описания кинетики процессов адсорбции и десорбции, протекающих без диссоциации и с диссоциацией молекул газовой фазы на квадратной решетке (грань (100)). В указанных случаях минимальный размер реакционных кластеров равен $K_1 = 5$ узлов для процессов без диссоциации молекул газа и $K_2 = 8$ узлов для диссоциирующихся молекул. Для расчета скоро-

стей элементарных стадий необходимо иметь технику расчета нужных вероятностей реакционных кластеров в рамках более точного КВМ, чем в КХП. Для решения данной задачи обсудим общий подход к ее решению, а затем приведем конкретные примеры приближений с учетом не прямых корреляций.

2. ТОЧНЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ВЕРОЯТНОСТЯМИ КОНФИГУРАЦИЙ

Для описания конфигураций частиц А в бинарной смеси А + В будем использовать спинные переменные работы [25]: $\sigma_f = 1$ отвечает частицам А, и $\sigma_f = -1$ отвечает частицам В. (Запись состояний занятости узлов f в переменных $\sigma_f = 1$ отвечает в МРГ состояниям занятости этих узлов и отсутствию частиц при $\sigma_f = -1$ [10, 17]. Эта линейная связь позволяет переходить от спинных переменных к переменным МРГ ($\gamma_f^A = (\sigma_f + 1)/2$, $\gamma_f^B = 0$), она сохраняет одинаковую размерность корреляторов в разной форме записи.)

Рассмотрим решетку, состоящую из N узлов. Согласно введенным понятиям в работе [25], корреляция спинов на кластере β состоящего из узлов n_β описывается произведением

$$\sigma_{f_1} \dots \sigma_{f_{n_\beta}} = \prod_{k=1}^{n_\beta} \sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k},$$

где $\hat{\sigma}_{f_k} = 1$, если узел f_k принадлежит кластеру n_β , и $\hat{\sigma}_{f_k} = \sigma_{f_k}$ если узел f_k не принадлежит кластеру n_β . Переменные $\hat{\sigma}_{f_k}$ введены в дополнение к переменным σ_{f_k} для удобства работы с переменными размерами кластеров, содержащих рассматриваемый узел f_k . Связь между переменными $\hat{\sigma}$ и σ задана так, чтобы $\sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k} = 1$, если узел f_k находится вне кластера. Это позволяет от произведения из $n_\beta < N$ членов слева переходить к произведению N членов справа и ввести формально суммирование по всем узлам решетки N вне зависимости от значения n_β и расположения кластера β .

Арифметический корреляционный фактор ξ определяется как арифметическое среднее от указанных корреляций

$$\begin{aligned} \xi_N(\hat{\sigma}_{f_1} \dots \hat{\sigma}_{f_N}) &= \\ &= \sum_{\sigma_{f_1}} \dots \sum_{\sigma_{f_N}} \left[\prod_{k=1}^N \sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k} \right] \theta_N(\sigma_{f_1} \dots \sigma_{f_N}), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \theta_N(\sigma_{f_1} \dots \sigma_{f_N}) &= \\ &= \frac{1}{2^{n_\beta}} \sum_{\hat{\sigma}_{f_1}} \dots \sum_{\hat{\sigma}_{f_N}} \left[\prod_{k=1}^N \sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k} \right] \xi_N(\hat{\sigma}_{f_1} \dots \hat{\sigma}_{f_N}). \end{aligned} \quad (7)$$

Параллельно вводится геометрический корреляционный фактор η как:

$$\begin{aligned} \eta_N(\hat{\sigma}_{f_1} \dots \hat{\sigma}_{f_N}) &= \\ &= \frac{1}{2^{n_\beta}} \sum_{\sigma_{f_1}} \dots \sum_{\sigma_{f_N}} \prod_{k=1}^N [\sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k}] \ln \theta_N(\sigma_{f_1} \dots \sigma_{f_N}), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \ln \theta_N(\sigma_{f_1} \dots \sigma_{f_N}) &= \\ &= \sum_{\hat{\sigma}_{f_1}} \dots \sum_{\hat{\sigma}_{f_N}} \prod_{k=1}^N [\sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k}] \ln \eta_N(\hat{\sigma}_{f_1} \dots \hat{\sigma}_{f_N}), \end{aligned} \quad (9)$$

Важно отметить, что в выражениях (7) и (8) в показателе степени нормирующего множителя по общему числу состояний рассматриваемых функций присутствует размер кластера n_β . Это связано с тем, что при суммирование по всем узлам N производится отбор только ненулевых вкладов через функции $\hat{\sigma}$ [25], которые обеспечивают взаимную обратимость связей (6), (7) и (8), (9) и позволяет записать единый алгоритм расчета средних для кластера любой формы в любом месте на решетке из N узлов.

Из последней формулы выразим в явном виде выражение для вероятности реализации кластера n_β через геометрический корреляционный фактор, которую ниже будем называть η -разложением:

$$\begin{aligned} \theta_{n_\beta}(\sigma_{f_1} \dots \sigma_{f_{n_\beta}}) &= \\ &= \exp \sum_{\sigma_{f_1}} \dots \sum_{\sigma_{f_{n_\beta}}} \prod_{k=1}^{n_\beta} [\sigma_{f_k} \hat{\sigma}_{f_k}] \ln \eta_{n_\beta}(\hat{\sigma}_{f_1} \dots \hat{\sigma}_{f_{n_\beta}}) = \\ &= \exp \sum_{k=0}^{n_\beta} \sum_{\{f_1 \dots f_k\}} [\sigma_{f_1} \dots \sigma_{f_k}] \ln \eta_{f_1 \dots f_k}. \end{aligned} \quad (10)$$

Двойное суммирование во второй формуле (10) выполняется согласно следующему правилу: в первой сумме фиксируются число узлов и тип подкластера, во второй сумме перебираются все способы расположения выбранного подкластера при η -разложении на кластере размерности $\sigma_{f_1} \dots \sigma_{f_k}$, составленных из спинных переменных подкластера.

Уравнения (6)–(10) являются формальными алгебраическими соотношениями между тремя семействами функций θ , ξ , η . Имея одно семейство функций, например, θ , можно найти два других, например, ξ , η . Вероятности θ являются удобными для формулировки задачи, ξ -функции выполняют согласование внутренних подкластеров внутри кластера большого размера, а η -функции позволяют записать расщепление вероятности кластера большого размера через состояния его внутренних подкластеров.

Если выбранное N представляет собой базисный кластер КВМ и достаточно велико, то через функции θ , ξ , η можно получить точное решение

для распределения частиц на решетке. В КВМ можно использовать любой набор базисных кластеров, размер которых может быть как меньше, так и больше размера реакционного кластера. Равновесные распределения частиц на базисных кластерах и всех их подкластерах рассчитываются по методу [25], основы которого даны ниже в Приложении.

3. РЕАКЦИОННЫЕ КЛАСТЕРЫ В КВМ

В КВМ задается набор базисных кластеров и далее вводится приближение, что базисные кластеры распределены при равновесии случайным образом с учетом взаимного перекрывания, и каждый подкластер базисного кластера встречается однократно. Это условие позволяет найти вероятности базисных кластеров и всех подкластеров меньше K [21–25]. Это есть первый точный уровень согласования базисных кластеров и их подкластеров, который реализуется всегда в КВМ в силу его построения.

На грани (100) для одноузельных элементарных стадий в неидеальных реакционных системах формируется реакционный кластер размера $K_1 = 5$, а для двухузельных стадий — $K_2 = 8$.

Рассмотрим две ситуации по отношению размера базисного кластера K к размерам реакционных кластеров K_1 и K_2 . Если реакционные кластеры K_1 и K_2 меньше K , то они могут быть получены из K из первого уровня согласования, путем усреднения K по части узлов до K_1 и K_2 . Если реакционные кластеры K_1 или K_2 больше размера базисного кластера K , то возникает вопрос как реакционные кластеры аппроксимируются через базисные кластеры, так как первый уровень согласования в КВМ между базисными кластерами и их подкластерами уже недостаточен. Для решения этого вопроса привлекается формула разложения вероятностей (10) для K_1 и K_2 через геометрические корреляционные факторы.

Следует отметить различие корреляторов, которые фигурируют в методе корреляционных функций (КФ) [10, 26–30] и КВМ [21–25]. Первые имеют произвольную размерность от унарных до требуемого заданного размера K_1 или K_2 , изменяясь на единицу за счет последовательного появления новых соседних частиц, тогда как вторые меняются с изменением размера базисного кластера ($m \times n$) сразу на несколько узлов в соответствии с геометрией решетки (здесь это плоская квадратная решетка с $z = 4$) с сохранением выпуклости формы кластера K .

На примере семейства КФ для кластеров размер K_1 и/или K_2 несложно показать, что кластер с одним центральным узлом расцепляется в КХП через совокупность парных КФ при учете прямых корреляций между центральным узлом и его со-

седями независимо для каждого соседа: т. е. между собой соседи не влияют друг на друга [10, 17]. Этот же принцип переносится на семейства КФ с двумя центрами, когда в КХП также выделяются независимые вклады между всеми соседями [10].

В случае КВМ принцип выделения всех подкластеров внутри базисного кластера даже для кластера $K = 2 \times 2$ означает полный перебор всех связей, без выделения центральных узлов и их соседей. Последнее может приводить к таким ситуациям, когда два соседних узла рядом с двумя центральными узлами дают вклад от не прямых корреляций даже при парном расщеплении всей вероятности кластера K_2 (см. ниже).

4. ПРИМЕРЫ РАСЦЕПЛЕНИЙ

Рассмотрим несколько примеров. В формулах ниже квадратные скобки означают кластер, точка внутри скобок $[\cdot_k]$ есть означает k -й узел кластера, по которому выполнено усреднение, символ $[\circ_k]$ означает не усредненный k -й узел кластера, вносящий свой вклад с величиной σ . Кластер, состоящий из одного узла в η -разложении выглядит:

$$\theta[\sigma_1] = \exp\{\eta[\cdot] + \sigma_1\eta[\circ_1]\}. \quad (11)$$

Вероятности горизонтальной и вертикальной пары узлов запишутся как

$$\theta[\sigma_1\sigma_2] = \exp\{\eta[\cdot\cdot] + \sigma_1\eta[\circ_1\cdot] + \sigma_2\eta[\cdot\circ_2] + [\sigma_1\sigma_2]\eta[\circ_1\circ_2]\}. \quad (12)$$

$$\theta\left[\begin{smallmatrix}\sigma_1 \\ \sigma_2\end{smallmatrix}\right] = \exp\left\{\eta\left[\begin{smallmatrix}\cdot \\ \cdot\end{smallmatrix}\right] + \sigma_1\eta\left[\begin{smallmatrix}\circ_1 \\ \cdot\end{smallmatrix}\right] + \sigma_2\eta\left[\begin{smallmatrix}\cdot \\ \circ_2\end{smallmatrix}\right] + \sigma_1\sigma_2\eta\left[\begin{smallmatrix}\circ_1 \\ \circ_2\end{smallmatrix}\right]\right\}. \quad (13)$$

Выражение для вероятности квадрат 2×2 запишется через η -разложение в виде

$$\begin{aligned} \theta\left[\begin{smallmatrix}\sigma_1 & \sigma_2 \\ \sigma_3 & \sigma_4\end{smallmatrix}\right] = & \exp\left\{\eta\left[\begin{smallmatrix}\cdot\cdot \\ \cdot\cdot\end{smallmatrix}\right] + \sigma_1\eta\left[\begin{smallmatrix}\circ_1\cdot \\ \cdot\cdot\end{smallmatrix}\right] + \sigma_2\eta\left[\begin{smallmatrix}\cdot\circ_2 \\ \cdot\cdot\end{smallmatrix}\right] + \right. \\ & + \sigma_3\eta\left[\begin{smallmatrix}\cdot\cdot \\ \circ_3\cdot\end{smallmatrix}\right] + \sigma_4\eta\left[\begin{smallmatrix}\cdot\cdot \\ \cdot\circ_4\end{smallmatrix}\right] + \sigma_1\sigma_2\eta\left[\begin{smallmatrix}\circ_1\circ_2 \\ \cdot\cdot\end{smallmatrix}\right] + \\ & + \sigma_1\sigma_3\eta\left[\begin{smallmatrix}\circ_1\cdot \\ \circ_3\cdot\end{smallmatrix}\right] + \sigma_3\sigma_4\eta\left[\begin{smallmatrix}\cdot\cdot \\ \circ_3\circ_4\end{smallmatrix}\right] + \sigma_2\sigma_4\eta\left[\begin{smallmatrix}\cdot\circ_2 \\ \cdot\circ_4\end{smallmatrix}\right] + \\ & + \sigma_1\sigma_4\eta\left[\begin{smallmatrix}\circ_1\cdot \\ \cdot\circ_4\end{smallmatrix}\right] + \sigma_2\sigma_3\eta\left[\begin{smallmatrix}\cdot\circ_2 \\ \circ_3\cdot\end{smallmatrix}\right] + \sigma_1\sigma_2\sigma_3\eta\left[\begin{smallmatrix}\circ_1\circ_2 \\ \circ_3\cdot\end{smallmatrix}\right] + \\ & + \sigma_1\sigma_2\sigma_4\eta\left[\begin{smallmatrix}\circ_1\circ_2 \\ \cdot\circ_4\end{smallmatrix}\right] + \sigma_2\sigma_3\sigma_4\eta\left[\begin{smallmatrix}\cdot\circ_2 \\ \circ_3\circ_4\end{smallmatrix}\right] + \\ & \left. + \sigma_1\sigma_2\sigma_4\eta\left[\begin{smallmatrix}\circ_1\circ_2 \\ \cdot\circ_4\end{smallmatrix}\right] + \sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4\eta\left[\begin{smallmatrix}\circ_1\circ_2 \\ \circ_3\circ_4\end{smallmatrix}\right]\right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

При построении аппроксимаций через выражение (10) используются естественные с физической точки зрения предположения, что вклад одиночных узлов внутри пар и квадрата одинаков: $\eta[\circ] = \eta[\circ\circ] = \eta\begin{bmatrix} \circ \\ \cdot \end{bmatrix} = \eta\begin{bmatrix} \circ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix}$. Аналогично, одинаков вклад пары на расстоянии ближайших узлов: $\eta[\circ\circ] = \eta\begin{bmatrix} \circ \circ \\ \cdot \end{bmatrix}$, $\eta\begin{bmatrix} \circ \\ \circ \end{bmatrix} = \eta\begin{bmatrix} \circ \cdot \\ \circ \end{bmatrix}$, и так далее.

Если для кластеров размером больше, чем ближайшие пары все квадраты в η -разложении кладутся равными нулю, то формула для вероятности реализации одной из конфигураций квадрата выразится как

$$\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \sigma_3 & \sigma_4 \end{bmatrix} = \exp\left\{\eta\begin{bmatrix} \cdot \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} + (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)\eta[\circ] + (\sigma_1\sigma_2 + \sigma_3\sigma_4)\eta[\circ_1 \circ_2] + (\sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_4)\eta\begin{bmatrix} \circ_1 \\ \circ_3 \end{bmatrix}\right\} \quad (15)$$

Последнее выражение можно переписать через унарные и парные вероятности полностью исключая η -функции:

$$\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \sigma_3 & \sigma_4 \end{bmatrix} = \text{const} \times \frac{\theta[\sigma_1\sigma_2]\theta[\sigma_3\sigma_4]\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_3 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_4 \end{bmatrix}}{\theta(\sigma_1)\theta(\sigma_2)\theta(\sigma_3)\theta(\sigma_4)}. \quad (16)$$

Полученное выражение (16) представляет собой наилучшее приближение к вероятности квадрата 2×2 при условии того, что нам известны только вероятности парных функций. Данный пример демонстрирует следующий алгоритм разложения кластеров большего размера через известные вероятности кластеров меньшего размера: (1) вероятность большого кластера записывается через η -разложение; (2) кладутся равными нулю η для кластеров размером большим, чем размер заданного базисного кластера; (3) оставшиеся η перегруппируются в большом кластере с тем, чтобы записать их через вероятности извест-

ных кластеров. Ниже выписаны некоторые примеры, полученные по этому алгоритму.

Вероятность кластера (2×3) при условии, что известна вероятность кластеров (2×2) запишется в виде

$$\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_5 \\ \sigma_3 & \sigma_4 & \sigma_6 \end{bmatrix} = \text{const} \times \frac{\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \sigma_3 & \sigma_4 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_2 & \sigma_5 \\ \sigma_4 & \sigma_6 \end{bmatrix}}{\theta\begin{bmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_4 \end{bmatrix}} \quad (17)$$

Аналогично для вероятности $(m \times (n+1))$ кластера, если известны вероятности $(m \times n)$ кластеров (здесь использована замена номера узла на номер элемента матрицы, отражающего соответствующий кластер):

$$\theta\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \cdots & \sigma_{1n} & \sigma_{1n+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \sigma_{m1} & \sigma_{m2} & \cdots & \sigma_{mn} & \sigma_{mn+1} \end{bmatrix} = \text{const} \times \theta\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \cdots & \sigma_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \sigma_{m1} & \sigma_{m2} & \cdots & \sigma_{mn} \end{bmatrix} \times \theta\begin{bmatrix} \sigma_{12} & \cdots & \sigma_{1n} & \sigma_{1n+1} \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ \sigma_{m2} & \cdots & \sigma_{mn} & \sigma_{mn+1} \end{bmatrix} \times \frac{1}{\theta\begin{bmatrix} \sigma_{12} & \cdots & \sigma_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \sigma_{m2} & \cdots & \sigma_{mn} \end{bmatrix}} \quad (18)$$

Если известна вероятность квадратного кластера $K = 2 \times 2$, то необходимые вероятности реакционных кластеров размерности K_1 и K_2 согласно (10) и изложенной выше процедуре выразятся следующим образом

$$\theta\begin{bmatrix} \cdot & \sigma_2 & \cdot \\ \sigma_3 & \sigma_1 & \sigma_4 \\ \cdot & \sigma_5 & \cdot \end{bmatrix} = \text{const} \times \theta\begin{bmatrix} \cdot & \sigma_2 \\ \sigma_3 & \sigma_1 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_2 & \cdot \\ \sigma_1 & \sigma_4 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_3 & \sigma_1 \\ \cdot & \sigma_5 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \cdot \end{bmatrix} \times \theta(\sigma_1) \frac{1}{\theta\begin{bmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_1 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_5 \end{bmatrix}\theta[\sigma_3\sigma_1]\theta[\sigma_1\sigma_4]}. \quad (19)$$

$$\theta\begin{bmatrix} \cdot & \sigma_3 & \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_5 & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \cdot & \sigma_7 & \sigma_8 & \cdot \end{bmatrix} = \text{const} \times \theta(\sigma_1)\theta(\sigma_2) \frac{\theta\begin{bmatrix} \cdot & \sigma_3 \\ \sigma_5 & \sigma_1 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_5 & \sigma_1 \\ \cdot & \sigma_7 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_3 & \sigma_4 \\ \sigma_1 & \sigma_2 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \sigma_7 & \sigma_8 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_2 & \sigma_6 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_2 & \sigma_6 \\ \sigma_8 & \cdot \end{bmatrix}}{\theta[\sigma_5\sigma_1]\theta\begin{bmatrix} \sigma_3 \\ \sigma_1 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_7 \end{bmatrix}\theta[\sigma_1\sigma_2]\theta\begin{bmatrix} \sigma_4 \\ \sigma_2 \end{bmatrix}\theta\begin{bmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_8 \end{bmatrix}\theta[\sigma_2\sigma_6]}. \quad (20)$$

После $K = 2 \times 2$, следующий уровень повышения точности КВМ есть набор базисных кластеров $K = k1s = K_1 + 2 \times 2$ (кластер $k1s$ подробно описан в [26]).

Реакционный кластер K_1 теперь входит в набор базисных кластеров K и не требует расщепления, а вероятность кластер K_2 запишется в следующем виде

$$\theta \begin{bmatrix} \cdot & \sigma_3 & \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_5 & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \cdot & \sigma_7 & \sigma_8 & \cdot \end{bmatrix} = \text{const} \times \theta[\sigma_1 \sigma_2] \times$$

$$\theta \begin{bmatrix} \cdot & \sigma_3 & \cdot \\ \sigma_5 & \sigma_1 & \sigma_2 \\ \cdot & \sigma_7 & \cdot \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_3 & \sigma_4 \\ \sigma_1 & \sigma_2 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \sigma_7 & \sigma_8 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \cdot & \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \cdot & \sigma_8 & \cdot \end{bmatrix} \quad (21)$$

$$\times \frac{\theta \begin{bmatrix} \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_1 & \sigma_2 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \sigma_7 & \cdot \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \cdot & \sigma_4 \\ \sigma_1 & \sigma_2 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \cdot & \sigma_8 \end{bmatrix}}{\theta \begin{bmatrix} \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_1 & \sigma_2 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \sigma_7 & \cdot \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \cdot & \sigma_4 \\ \sigma_1 & \sigma_2 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_2 \\ \cdot & \sigma_8 \end{bmatrix}}.$$

Здесь следует отметить структуру выражений в формуле (21), которая идентична структуре выражения для КХП — выделен вклад центральной пары частиц, участвующих в элементарной стадии, как и формулах (4), (5), и вклад от неидеальной реакционной системы, входящий в функцию неидеальности типа Λ_{fg}^{AB} .

Чтобы выявить отличия между методами КВМ и КФ рассмотрим самое простое парное расщепление K_2 , которое отвечает КХП в методе КВМ при $K = 2 \times 1$.

$$\theta \begin{bmatrix} \cdot & \sigma_3 & \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_5 & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \cdot & \sigma_7 & \sigma_8 & \cdot \end{bmatrix}_{CF} = \text{const} \times \theta[\sigma_1 \sigma_2] \times$$

$$\theta[\sigma_5 \sigma_1] \theta \begin{bmatrix} \sigma_3 \\ \sigma_1 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_7 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_4 \\ \sigma_2 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_8 \end{bmatrix} \theta[\sigma_2 \sigma_6]$$

$$\times \frac{\theta[\sigma_5 \sigma_1] \theta \begin{bmatrix} \sigma_3 \\ \sigma_1 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_7 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_4 \\ \sigma_2 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_8 \end{bmatrix} \theta[\sigma_2 \sigma_6]}{\{\theta[\sigma_1] \theta[\sigma_2]\}^3} \quad (22)$$

$$\theta \begin{bmatrix} \cdot & \sigma_3 & \sigma_4 & \cdot \\ \sigma_5 & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \cdot & \sigma_7 & \sigma_8 & \cdot \end{bmatrix}_{CVM} = \text{const} \times \theta[\sigma_1 \sigma_2] \times$$

$$\theta[\sigma_5 \sigma_1] \theta \begin{bmatrix} \sigma_3 \\ \sigma_1 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_7 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_4 \\ \sigma_2 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_8 \end{bmatrix} \theta[\sigma_2 \sigma_6]$$

$$\times \frac{\theta[\sigma_5 \sigma_1] \theta \begin{bmatrix} \sigma_3 \\ \sigma_1 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_7 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_4 \\ \sigma_2 \end{bmatrix} \theta \begin{bmatrix} \sigma_2 \\ \sigma_8 \end{bmatrix} \theta[\sigma_2 \sigma_6]}{\{\theta[\sigma_1] \theta[\sigma_2]\}^3} \times \quad (23)$$

$$\times \frac{\theta[\sigma_3 \sigma_4] \theta[\sigma_7 \sigma_8]}{\theta[\sigma_3] \theta[\sigma_4] \theta[\sigma_7] \theta[\sigma_8]}.$$

В уравнении (23) появляется дополнительный концентрационный множитель по сравнению с уравнением (22) в методе КФ, из-за формального перебора всех пар на центральных квадратных кластерах 2×2 . Последнее означает, что традиционное КХП построенное на системе КФ с одним центром не существует в системе КФ с двумя центрами, точно так же как и то, что в КВМ не существует исходной КХП аппроксимации (т.е. без присутствия не прямых корреляций) для кластера K_2 .

На рис. 1 дано отношение скоростей диссоциативной адсорбции ($r_{VV} = U_{VV}(22)/U_{VV}(23)$) и десорбции ($r_{AA} = U_{AA}(22)/U_{AA}(23)$) (символ А относится к занятому узлу решеточной системы и от-

ражает процесс десорбции, тогда как символ V относится к свободному узлу, на который идет адсорбция), в которых K_2 рассчитывалось согласно (22) и (23) для $\tau = T/T_{\text{crit}} = 1.1$ и $\alpha = 0.5$, здесь и ниже $\alpha = \epsilon_{AA}^*/\epsilon_{AA}$. Номера (22) и (23) относятся к номерам формул в тексте.

Видно, что отношение равно единице в области больших и малых плотностей, т.е. K_2 , рассчитанные по формулам (22) и (23) совпадают, а максимальные отличия при средних заполнениях θ составляет порядка 2%. Кривые 1 и 2 для адсорбции и десорбции в силу симметрии свойств адсорбционной системы относительно $\theta = 0.5$ совпадают. Этот численный пример демонстрирует что методы КФ и КВМ для парного приближения в K_2 дают практически близкие результаты.

5. САМОСОГЛАСОВАННОСТЬ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ И РАВНОВЕСИЯ

Центральным вопросом теории кинетических уравнений для неидеальных реакционных систем является требование самосогласованности описания равновесного состояния системы и скоростей элементарных стадий [10, 11, 31]. Это требование вытекает из второго начала термодинамики [32–34] и автоматически выполняется в теории идеальных реакционных систем [13, 33]. Суть требования заключается в следующем. Если скорости прямой и соответствующей обратной скорости реакций равны, то в системе реализуется равновесное распределение частиц. Поэтому теория на основе МРГ должна получать уравнения равновесного распределения в результате приравнивания скоростей противоположно направленных процессов любой стадии. Полное равновесное состояние системы не зависит от пути, по которому система в него приходит; таким образом, равновесное состояние может устанавливаться через протекание разных реакций и обязано совпадать с условием равновесия среды в целом. Другими словами, выражение для константы равновесия K бимолекулярной реакции $A + B \leftrightarrow C = D$ можно рассматривать как произведение двух независимых мономолекулярных процессов $A \leftrightarrow C$ и $B \leftrightarrow D$.

Кроме идеальных реакционных систем, требование самосогласованного описания равновесия и скоростей элементарных стадий ранее выполнялось только в КХП. Все приближения, в которых допускается некоррелированное распределение частиц, не обеспечивают самосогласованности описания скоростей стадий и равновесия (подробнее см. [10, 11]). В частности, к таким не самосогласованным выражениям для скоростей бимолекулярных стадий относятся все одночастичные приближения без учета эффектов корреляции — это приближения среднего поля, хаоти-

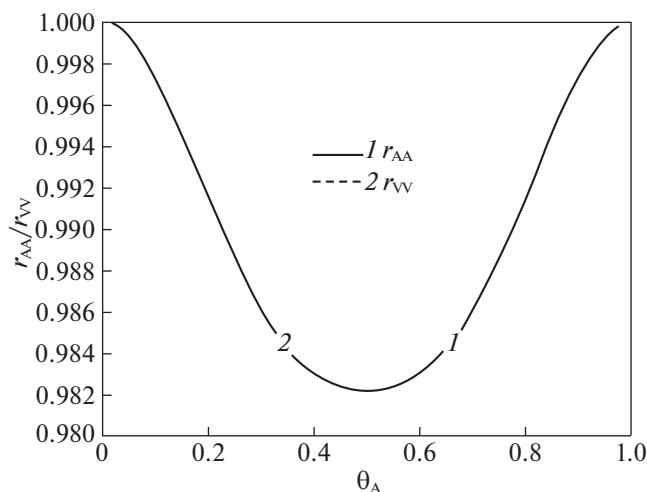


Рис. 1. Отношение скоростей диссоциативной адсорбции ($r_{VV} = U_{VV}(22)/U_{VV}(23)$) и десорбции ($r_{AA} = U_{AA}(22)/U_{AA}(23)$) в КХП при использовании метода КФ (1) и КВМ (2) для $\tau = T/T_{\text{крит}} = 1.1$ и $\alpha = 0.5$.

ческое приближение, приближение функционала плотности.

Самосогласованность описания равновесия и скоростей элементарных стадий теоретически проверяется для *средних* величин скоростей стадий, которые получаются взвешиванием по вероятностям всех реализуемых конфигураций частиц на рассматриваемом реакционном кластере (см. формулы (2) и (3)). *Локальная* самосогласованность закладывается *априори* для каждого фиксированного состояния реакционного кластера (т.е. для каждой конфигурации). Это стандартное условие в МРГ, которое идентично также основам кинетического метода Монте-Карло [35], так как оба метода оперируют вероятностями перехода частиц из одного узла решеточной системы в другой. (В кинетическом методе Монте-Карло не существует иных способов проверки качества процедур усреднения, кроме сравнения результатов кинетического моделирования, которые получаются при достижении термодинамического равновесия с независимыми результатами равновесного Монте-Карло).

Для базисного кластера 3×4 реакционные кластеры K_1 и K_2 получаются из усреднения по угловым узлам данного кластера и доказательство самосогласованности кинетики и равновесия не требуется, потому что для каждого локального слагаемых в выражении для средних скоростей постулировано его самосогласование в *явном виде*. Но для кластеров с размерами меньшими, чем размеры реакционных кластеров K_1 и K_2 , самосогласованность равновесного состояния с кинетическими уравнениями уже не является очевидной, так как на этапе замыкания, когда строятся

аппроксимации высших корреляторов через низшие, могут появляться неконтролируемые погрешности, которые приведут к нарушению локального равновесия для некоторых конфигураций, как, например, происходит для одночастичных приближений без учета эффектов корреляции для кластеров содержащих пару центральных узлов.

В методе КФ на основе КХП самосогласованность доказывается в явном виде через приравнивание средних прямых и обратных скоростей реакций [10, 11]. Аналогичное доказательство возможно в КВМ для расщеплений K_1 и K_2 выписанных в разделе 4. Однако этот аналитический путь является труднореализуемым. Для КВМ проще проверить что расщепление не нарушает локальное равновесие для всего списка возможных локальных конфигураций или провести численную проверку, как показано ниже.

Для проверки самосогласованности описания кинетики и равновесия в случае, когда базисные кластеры меньше размеров реакционных кластеров K_1 и K_2 , использовался численный анализ по указанным выше в разделах 3 и 4 правилам. Для кластеров K_1 достаточно доказать независимость отношения средних скоростей для адсорбции-десорбции без диссоциации (U_A/U_V) от свойств АК после усреднения по всем конфигурациям соседей. Для кластеров K_2 при анализе отношения средних скоростей (U_{AA}/U_{VV}) надо дополнительно указать на способ учета вклада центральной реакционной пары, т.к. в КВМ выделение всех подкластеров внутри базисного кластера означает полный перебор всех связей, без выделения центральных узлов и их соседей. Этот этап выполнен путем сравнения с точным математическим решением для КХП [10, 11] — он отвечает относительному сдвигу отношения (U_{AA}/U_{VV}) на величину $0.5 \cdot \beta \epsilon_{AA}$ (где ϵ_{AA} — энергия взаимодействия внутри центральной пары в формуле (4)).

Этим путем проанализировано все множество базисных кластеров, рассмотренных в работе [25] (уравнения для численного решения указаны в Приложении). На рис. 2 и 3 как пример показан результат численной проверки самосогласования для кластера $k1s$ для адсорбции без диссоциации ($U_A = U_V$) и с диссоциацией ($U_{AA} = U_{VV}$). Выражения для скоростей элементарных стадий с диссоциацией указаны в формуле (3), а в отсутствие диссоциации — формула (2) [10].

Равенство скоростей в прямом и обратном направлениях приводит к равновесным уравнениям адсорбции, связывающим равновесное давление P со степенью заполнения поверхности θ_A , которые имеют следующий вид [10]: $y = (a_0 P)^{1/m} = \theta_A \Lambda / (1 - \theta_A)$, где Λ — функция неидеальности равновесной реакционной систе-

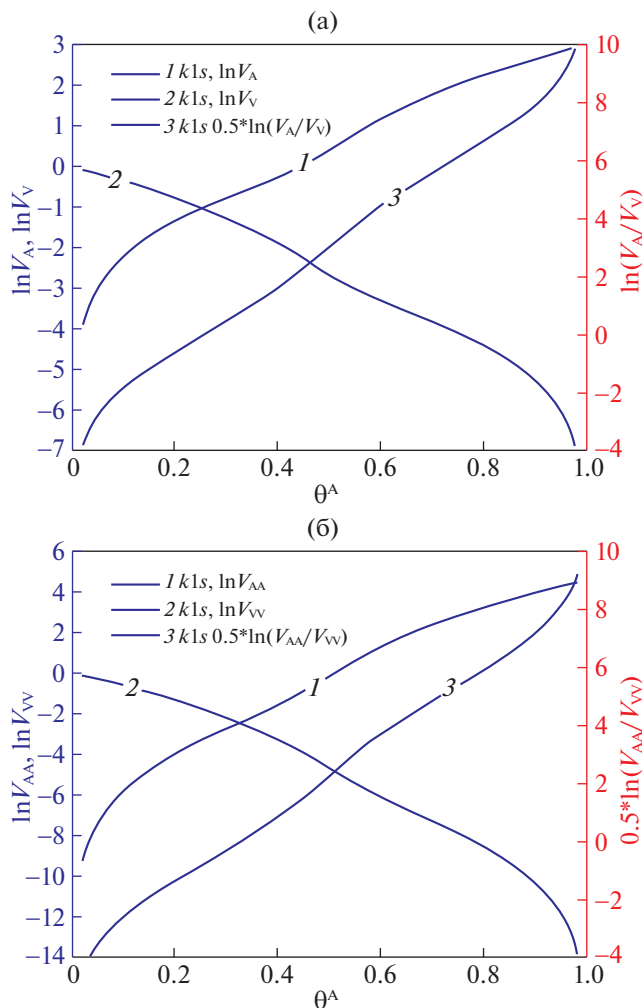


Рис. 2. Концентрационные составляющие скоростей недиссоциативной (а) и диссоциативной (б) адсорбции (1) и десорбции (2), а также отношение этих скоростей (3, у-ось) из которого по правилам самосогласованности обязана получиться равновесная изотерма, см. рис. 3. Расчеты для базисного кластера $k_1 s$, $\tau = T/T_{\text{crit}} = 1.1$, $\alpha = 0.5$.

мы — ее вид зависит от используемого приближения учета взаимодействия и эффектов корреляции. Здесь коэффициент адсорбции ($a_0 = (F)^m \beta \exp(\beta E)/F_0$) связан со статсуммами частицы в адсорбированном состоянии (F) и в газовой фазе (F_0), где $E = E_b$ — энергия связи частицы с поверхностью в отсутствие диссоциации ($m = 1$). В случае диссоциации частиц ($m = 2$) она равна $E = 2E_b - D$, D — энергия диссоциации.

В общем случае КВМ выписать явные выражения для изотермы подобно в КХП [10] является громоздкой алгебраической задачей, так как теперь изотерма задана в неявном виде как решение алгебраической системы большой размерности

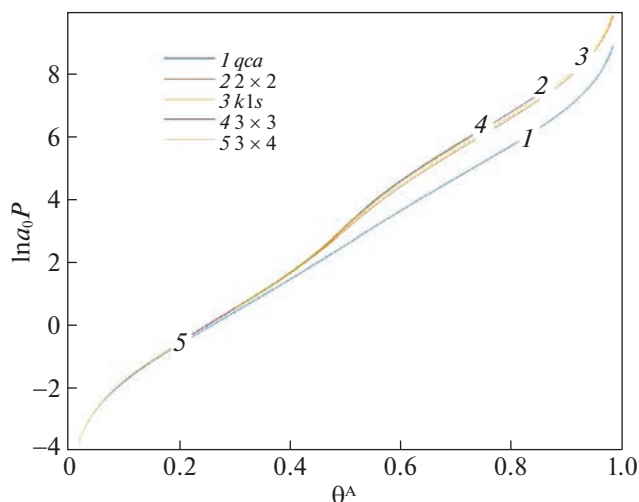


Рис. 3. Равновесные изотермы, $\tau = 1.1$, для приближения КХП (1), 2×2 (2), $k_1 s$ (3), 3×3 (4), 3×4 (5). $\tau_{\text{ay}} = 1.1$. Кривая 3 тождественна кривым 3 на двух полях рис. 2.

зависящей от базисного кластера, и внешнее давление входит в эту систему в виде Лагранжевого параметра. Чтобы численно доказать самосогласованность рассмотрим отношение концентрационных факторов, уравнения (2) и (3). При равновесии для $m = 1$ ($U_A = U_V$), и, следовательно, $V_A/V_V = K_V/K_A$, аналогично для $m = 2$ ($U_{AA} = U_{VV}$), $V_{AA}/V_{VV} = K_{VV}/K_{AA}$. Отношение концентрационных сомножителей слева представляет собой функцию заполнения поверхности, которая при равновесии не зависит от параметров АК, и представляет собой функцию внешнего давления. Поэтому $V_A/V_V = K_V/K_A$ и $V_{AA}/V_{VV} = K_{VV}/K_{AA}$ есть общие неявные выражения для изотерм, которые могут быть независимо рассчитано в КВМ [25].

Рисунок 2 состоит из трех кривых для логарифма концентрационной составляющей скорости недиссоциативной (а) и диссоциативной десорбции (б), адсорбции (1), десорбции (2) и логарифма их отношения (3, правая у-ось). При выполнении самосогласованности кривая 3 обязана для недиссоциативного случая совпадать с равновесной изотермой. Для диссоциативного случая кривая 3 есть половинное отношение сдвинутое относительно изотермы на величину $0.5 * \beta \epsilon_{AA}$ (где ϵ_{AA} энергия взаимодействия внутри центральной пары в формуле (4) — более подробно см. [10]).

Равновесные изотермы адсорбции представлены на рис. 3 для ряда базисных кластеров от КХП до кластера 3×4 . Хорошо видно, что кривые 3 на полях 2а,б полученные из отношений прямой и обратной скоростей элементарных реакций тождественны изотерме 3 на рис. 3, хотя все эти кривые получены разными численными способами.

Таким образом, результат проведенной в данной работе проверки показал, что КВМ дает самосогласованные выражения для скоростей одно- и двухузельных элементарных стадий для всех рассмотренных кластеров, начиная с базисного квадратного кластера 2×2 до кластера 3×4 .

6. ВЫВОДЫ

Построены выражения для скоростей элементарных моно- и бимолекулярных стадий в неидеальной реакционной системе в КВМ в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Теория отражает различие между взаимодействиями частиц, находящихся в основном и активированном состояниях, которое меняет локальные энергии активации для каждой из конфигураций соседних частиц. Локально равновесные распределения частиц рассчитываются в КВМ, учитывающим влияние не прямых корреляций между взаимодействующими частицами. Скорости относятся к элементарным стадиям для адсорбции и десорбции с учетом диссоциации молекул (U_{VV} , U_{AA}) и без ее учета (U_V , U_A) на однородной плоской грани (100), а также для скорости теплового движения перескоков молекул в соседние вакантные узлы (U_{AV}). Влияния межчастичного взаимодействия на скорости элементарных стадий анализируется в работе [36].

Проведена численная проверка выполнения условия самосогласованности описания скоростей стадий и состояния равновесия в КВМ. Полученные в данной работе результаты показали, что любые расширения в КВМ за уровень прямых корреляций в КХП обеспечивают самосогласованное описание равновесия и скоростей элементарных моно- и бимолекулярных стадий. Для скорости теплового движения молекул самосогласованность следует из равенства в однородной системе начального и конечного ее состояний.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет равновесного распределения в КВМ

Полная энтропия системы S в КВМ выражается как [25]

$$S = \sum_{\beta \leq \gamma} a_{\beta} S_{\beta}, \quad S_{\beta}/k_B = \sum_{\sigma_{f_1}} \dots \sum_{\sigma_{f_{n_{\beta}}}} \prod_{k=1}^{n_{\beta}} \theta_{\beta}(\sigma_{f_1} \dots \sigma_{f_{n_{\beta}}}) \ln \theta_{\beta}(\sigma_{f_1} \dots \sigma_{f_{n_{\beta}}}), \quad (\text{П.1})$$

где S_{β} — энтропийный вклад кластера размера β , a_{β} — геометрические коэффициенты, зависящие от топологии решетки и набора базисных кластеров размера γ . Эти коэффициенты находятся из решения следующей системы линейных уравнений, которая записывается для каждого подкластера α :

$$\sum_{\beta} q_{\beta}^{\alpha} a_{\beta} = 1, \quad \forall \alpha = \gamma \cap \gamma, \quad \beta = \gamma \cap \gamma, \quad \beta \geq \alpha, \quad (\text{П.2})$$

где q_{β}^{α} есть число подкластеров размера α , содержащихся в β кластере.

Полная внутренняя энергия рассматриваемой системы запишется в виде

$$E = \sum_{\sigma} \theta(\sigma) \mu(\sigma) + \frac{z}{2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \theta(\sigma_1, \sigma_2) \varepsilon(\sigma_1, \sigma_2), \quad (\text{П.3})$$

где $\mu(\sigma)$ — химический потенциал частицы, описываемой переменной σ , $\varepsilon(\sigma_1, \sigma_2)$ — параметры парного взаимодействия.

Введем понятие типа v подкластеров. Используя ξ -разложение для вероятностей θ (7), перегруппируем члены и запишем E как сумму по типам подкластеров

$$E = \sum_v \xi_v v_v, \quad v_v = \partial E / \partial \xi_v, \quad v_0 = 0, \\ v_1 = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \theta(\sigma) \mu(\sigma) + \frac{z}{2 \times 4} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \varepsilon(\sigma_1, \sigma_2) \times \\ \times (\sigma_1 + \sigma_2) = \frac{1}{2} (\mu_A + \mu_B) + \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}, \quad (\text{П.4})$$

$$v_2 = \frac{z}{2 \times 4} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \sigma_1 \sigma_2 \varepsilon(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) - \varepsilon_{AB},$$

$$v_3 = v_4 = \dots = 0.$$

Величина v_v есть параметр взаимодействия ассоциированный с корреляционным фактором ξ_v типа v . Если размер $|v|$ превышает латеральный радиус взаимодействия частиц, $v_v = 0$.

Свободная энергия системы (П.1) и (П.3) в приближении γ базисного кластера записывается как:

$$\beta F = \beta E - S = \sum_{v \in \gamma} \xi_v [\beta v_v - \Delta \eta_v], \quad \Delta \eta_v = \sum_{\beta \in v, \beta \leq \gamma} a_{\beta} \eta_{\beta}, \quad (\text{П.5})$$

где величины $\Delta \eta_v$ есть арифметическое среднее геометрических корреляционных факторов на перекрывающихся кластерах. Суммирование производится по всем подкластерам β , содержащихся в γ , которые имеют тип v .

Равновесное распределение требует выполнения условий: $\partial(\beta F) / \partial \xi_v = 0$, поэтому при равновесии из (П.5) сразу получаем $\Delta \eta_v = \beta v_v$.

Распишем свободную энергию в явном виде:

$$\beta F = \beta E - S = \sum_{v \in \alpha} \xi_v [\beta v_v - \Delta \eta_v] = -\eta_0 + \xi_1 (\beta v_1 - \Delta \eta_1) + \xi_2 (\beta v_2 - \Delta \eta_2) + \dots \quad (\text{П.6})$$

В равновесном состоянии системы все члены справа (П.6), кроме $\beta\eta_0$, равны нулю (этот член не равен нулю, так как $\xi_0 = 1$ в силу нормировки, и поэтому нет дифференцирования для ξ_0), таким образом $\beta F = -\Delta\eta_0$.

Также можно показать: $\Delta\eta_1 = \partial S / \partial \xi_1$ и $\Delta\eta_2 = \partial S / \partial \xi_2$. Если речь идет о модели Изинга, $m = \xi_1$, $E = (z/2)\xi_2$, то $\Delta\eta_1$ играет роль магнитного поля $\Delta\eta_1 = \beta h$, а роль обратной температуры играет $z\Delta\eta_2/2 = \beta J$ [25].

Алгоритм численного решения стартует с начального приближения для функций (29) и итерационным способом ищется через использование функций (30). Расчет $\Delta\eta_v$ идет по формуле (П.5) с проверкой условия равновесия $\Delta\eta_v = \beta v_v$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: Изд-во. иностр. лит., 1949. (Fowler R.H., Guggenheim E.A., Statistical Thermodynamics, London, 1939)
2. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. (J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1954.)
3. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с. (Moelwyn-Hughes E.A. Physical Chemistry. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961).
4. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
5. Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с.
7. Хачарутян А.Г. Теория фазовых превращений и структуры твердых растворов. М.: Наука, 1974. 265 с.
8. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
9. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
10. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ — твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas—solid surface processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1991.)
11. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Sci., 1990, V. 34. № 1—4. P. 1.
12. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с. (S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Princeton Univ., New York, 1941.)
13. Темкин М.И. // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. № 2. С. 169.
14. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964. 308 с.
15. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высш. школа, 1976. 374 с.
16. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 350 с.
17. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw—Hill Book Comp.Inc., 1956.)
18. Guggenheim E.A. Mixtures: the theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures solutions and alloys. Oxford: Clarendon Press, 1952. 271 p.
19. Barker J.A. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526.
20. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с. (Prigogine I.P. The Molecular Theory of Solutions. Interscience Publishers Inc., Amsterdam, New York, 1957).
21. Смирнова Н.А. Молекулярные модели растворов. Л.: Химия, 1987. 334 с.
22. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
23. Kikuchi R. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230.
24. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez / New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
25. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
26. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Там же. 2023. Т. 97. № 7. С. 1056.
27. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
28. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
29. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. (Croxtton C.A. Liquid State Physics — A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.) 35.
30. Мартынов Г.А. Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
31. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 2. С. 189.
32. Clausius R. Mechanical Theory of Heat. London, John van Voorst. 1867.
33. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
34. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 96. № 4. С. 483.
35. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К.М. Биндера. М.: Мир, 1982. 400 с. (Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics. Topics in Current Physics, Ed. by K. Binder, Berlin: Springer-Verlag, V.7. 1979).
36. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2024. Т. 98. В печати.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 546.722+546.723+547.466.23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) И ЖЕЛЕЗА(III) С L-АЛАНИНОМ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. Г. Б. Эшова^{a,*}, Дж. А. Давлатшоева^b, М. Рахимова^a,
Ф. Мираминзода^a, М. А. Тоирзода^c

^aНаучно-исследовательский институт Таджикского национального университета,
734025, Душанбе, Республика Таджикистан

^bТаджикский национальный университет, 734025, Душанбе, Республика Таджикистан

^cПедагогический институт, 734025, Гарм, Республика Таджикистан

*e-mail: eshova81@mail.ru

Поступила в редакцию 24.02.2023 г.

После доработки 13.04.2023 г.

Принята к публикации 14.04.2023 г.

Процессы образования координационных соединений железа(II) и железа(III) в водных растворах α -аланина изучены методом окислительного потенциала Кларка–Никольского при температуре 298.15 К и ионной силе раствора ($\text{Na}(\text{H})\text{ClO}_4$) 1.0 моль/л. Получены экспериментальные кривые зависимостей ЭДС системы от показателей концентраций ионов водорода, железа(III), железа(II) и α -аланина: pH , pC_{ox} , pC_{red} , pC_L соответственно. Они позволили установить, что процессы комплексообразования в изученной системе протекают ступенчато в широком интервале pH от 0.5 до 9.0. Формируются мооядерные координационные соединения состава: $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, а также гетеровалентный комплекс $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^+$. Определены вид и число координированных лигандов и катионов, общий состав образующихся комплексных соединений. Составлены химические модели реакций образования комплексов и определены области их доминирования.

Ключевые слова: оксредметрия, железо(II), железо(III), α -аланин, координационные соединения, потенциометрия, ЭДС, pH

DOI: 10.31857/S0044453723110079, **EDN:** KSHMBD

Координационные соединения переходных металлов с органическими лигандами проявляют выраженную физиологическую активность, являясь донорами жизненно важных микроэлементов и биомолекул [1, 2], обладают высоким фармакологическим эффектом и находят широкое применение при получении различных лекарственных препаратов, микроудобрений, биологически активных добавок.

Все теоретические и практические достижения координационной химии теснейшим образом взаимосвязаны с успехами в области физики, математики, применением новейших физико-химических методов исследования и расчетов, привлечением компьютерных программ и современных расчетных подходов, а также моделирования процессов.

В этой связи весьма важным становится моделирование химических равновесий в системах, в

которых параллельно протекает несколько процессов, в том числе реакции комплексообразования и окисления–восстановления. Существенное преимущество здесь имеет метод [3, 4] окислительного потенциала, который является высокочувствительным, простым, недорогим и удобным для изучения ступенчатого комплексообразования в окислительно-восстановительных системах [5].

Методом окислительного потенциала нами изучены процессы образования координационных соединений ацетатных, глицинатных, цитратных комплексов железа (III) и железа (II), меди и цинка с салициловой и ацетилсалициловой кислот с использованием платинового, железного, медного и цинкового электродов при различных ионных силах раствора, температурах и концентрационных параметрах компонентов исследованных систем [6–10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

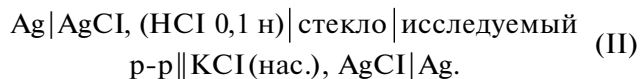
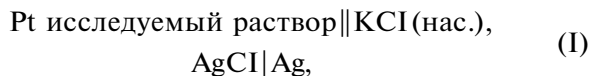
Процессы формирования комплексов в системе Fe(II)–Fe(III)–L–Ala–H₂O изучены в других условиях эксперимента, ионной силе раствора 1.0 моль/л и температуре 298.15 К. Получены экспериментальные зависимости ЭДС системы от одного из концентрационных параметров: pH, $pC_{\text{ок}}$, $pC_{\text{ред}}$ и pC_L (показатели концентраций ионов водорода, окисленной, восстановленной форм металла и лиганда соответственно).

Для проведения экспериментов использовалась эквимолекулярная смесь растворов солей перхлоратов железа(II) и железа(III) в 1 М растворе хлорной кислоты. Исходными реактивами были перхлораты двух и трехвалентного железа [11].

Концентрации железа(III) и железа(II) определялись по соответствующим методикам [12, 13].

Для предотвращения окисления Fe(II) эксперименты проводились под током газообразного азота (аргона). Перхлорат натрия (NaClO₄) очищали фильтрацией, концентрацию определяли весовым методом [14].

ЭДС системы определялась методом потенциометрии. В электролитическую ячейку помещали платиновый, стеклянный, вспомогательный, хлорсеребряный электроды, трубки для инертного газа. Измерение ЭДС системы проводили с помощью двух гальванических элементов:



Первый гальванический элемент необходим для измерения ЭДС системы, а второй – определения pH [15] раствора в электролитической ячейке. Рабочий раствор постоянно насыщался инертным газом. Значения ЭДС определены с помощью pH-метра марки 150 МИ.

Первый рабочий раствор готовился в мерной колбе на 50 мл и содержал эквимолекулярную смесь перхлоратов Fe(II), Fe(III) и α-аланина. Концентрация двух- и трехвалентного железа варьировалась в пределах 1×10^{-3} – 1×10^{-4} , а кислоты – от 1×10^{-3} до 3×10^{-3} моль/л. Постоянная ионная сила рабочих растворов поддерживалась хлорной кислотой. Второй рабочий раствор содержал все те же компоненты, что и первый, в одинаковом количестве. Ионную силу раствора поддерживали перхлоратами, гидроксидом натрия. Так достигалось более высокое значение pH второго рабочего раствора. Затем, первый рабочий раствор помещали в электролитическую ячейку и в течение 15–20 мин через него пропускали инертный газ, проводили измерение ЭДС

гальванических элементов (I) и (II). При титровании первого раствора вторым, pH системы постепенно смещается в щелочную область.

С учетом образования гетеровалентного координационного соединения для электродвижущей силы (E) получим следующее выражение:

$$E = E^0 + v \lg \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{ред}}} +$$

$$+ v \lg \left\{ \sum_{l=1}^p \sum_{s=0}^s \sum_{o=0}^l \sum_{v=0}^v p \beta^{1/p} P^{(p-1/p)} L^{1/p} h^{(1-v/p)} \right\} \quad (1)$$

$$+ \frac{\left\{ \sum_{q=1}^q \sum_{s=0}^s \sum_{x=0}^x \sum_{y=0}^y q \beta^q G^{\left(\frac{q-1}{q}\right)} L^{\frac{x}{q}} h^{\frac{x-y}{q}} \right\}}{1},$$

где E – ЭДС системы, E^0 – стандартная ЭДС системы, $v = RT/F$, $C_{\text{ред}}$ – концентрация восстановленной формы металла, $C_{\text{ок}}$ – концентрация окисленной формы металла, q и p – число атомов окисленной и восстановленной форм соответственно, y – число гидроксильных групп во внутренней координированной сфере комплекса Fe(III), v – число гидроксильных групп во внутренней координационной сфере комплекса Fe(II).

Уравнение (1) является основным уравнением ЭДС окислительно-восстановительных систем, в которых протекают реакции образования гидроксосоединений, моно- и полиядерных комплексов. Анализ частных зависимостей экспериментальной ЭДС от одного из переменных, при постоянстве всех остальных, позволяет определить состав и области существования координационных соединений в растворах, а также рассчитать численные значения констант образования [16].

Из уравнения (1) видно, что при уменьшении свободной концентрации ионов Fe(II) значение ЭДС должно возрастать. Наоборот, при уменьшении свободной концентрации ионов Fe(III) ее значение должно уменьшаться. Таким образом, можно установить наличие комплексов, образующихся в окислительно-восстановительной системе заданного состава растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с методикой экспериментов [6–10] вначале были получены зависимости ЭДС системы (E) от pH (рис. 1).

Согласно теории метода оксидометрии, последовательное формирование линейных участков с тангенсами углов наклона равными: 0, $-v$, $-2v$, $-3v$, $-v$, 0 свидетельствует о ступенчатом комплексообразовании Fe(III) и Fe(II).

Зависимость ЭДС системы от pH показала, что процесс комплексообразования протекает ступенчато в очень широком интервале pH от 0.5 до

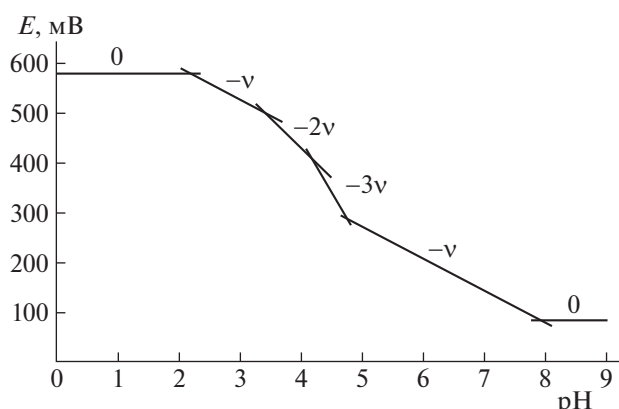


Рис. 1. Зависимость ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H₂O от pH при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{\text{Ala}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

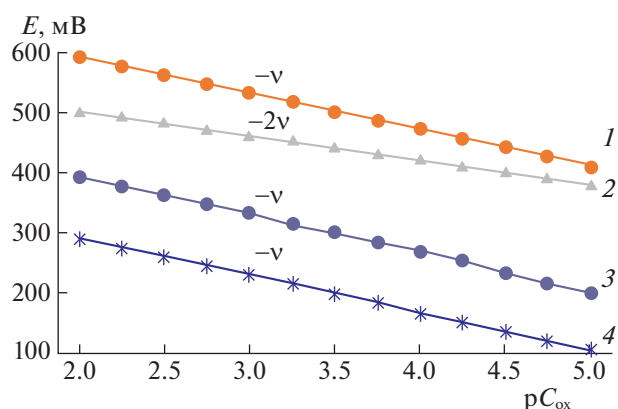


Рис. 2. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H₂O от pC_{ox} при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{\text{Ala}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: 1 – 3.0, 2 – 4.5, 3 – 6.0, 4 – 8.0.

9.0. В рабочих растворах после pH 9.0 начинается гидролиз Fe(III) и выпадает осадок бурого цвета.

Для определения точного количества атомов окисленной и восстановленной форм металла в составе формирующихся комплексных соединений получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы E от pC_{ox} (рис. 2) и E от pC_{red} (рис. 3).

Первая кривая (рис. 2) относится к pH 3.0. При других значениях pH: 4.5, 6.0, 8.0 получены наклоны равные $-v$, $-2v$ (-58 , -116 мВ). Это указывает на то, что в процессах комплексообразования участвует один и два атома трехвалентного железа, т.е. образуются мооядерные и биядерные комплексы.

Частное производное общего уравнения ЭДС (E) системы от показателя концентрации окисленной формы металла имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{\text{ox}}} \right)_{pC_{\text{red}}, pH, pC_L} = -\frac{v}{nq}. \quad (2)$$

Подобные эксперименты проведены при изменении концентрации двухвалентного железа, но постоянных значениях всех остальных параметров (рис. 3).

Известно, что двухвалентное железо образует координационные соединения после pH 4. Поэтому, кривые зависимости ЭДС от pC_{red} получены при pH 4.5 и выше.

Через экспериментальные точки зависимостей $E - pC_{\text{red}}$ (рис. 3) при различных pH можно провести один линейный участок с угловым коэффициентом $-v$, что отвечает образованию мооядерных координационных соединений железа(II) во всем изученном интервале.

Частное производное общего уравнения ЭДС (E) системы от показателя концентрации восстановленной формы железа имеет вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{\text{red}}} \right)_{pC_{\text{ox}}, pH, pC_L} = \frac{v}{np}, \quad (3)$$

только при $p = 1$ может быть равным v .

Далее получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы от показателя концентрации аминокпропионовой кислоты (pC_L) (рис. 4).

При pH 1.5 лиганд не координирует с центральным атомом комплексообразователя. При увеличении pH до 3.0 наклон становится равным v (58 мВ), так как к атому комплексообразователя

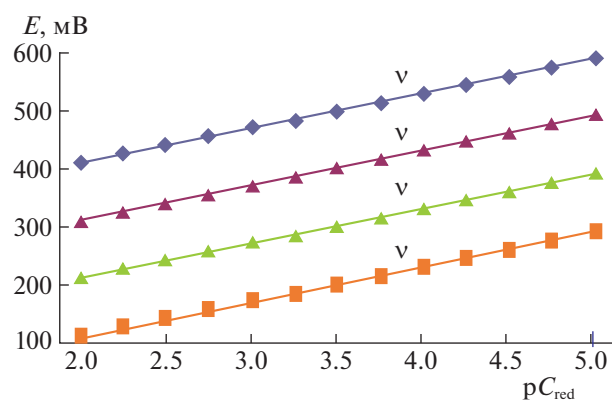


Рис. 3. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H₂O от pC_{red} при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{\text{Ala}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: 1 – 4.5, 2 – 5.5, 3 – 6.5, 4 – 8.0.

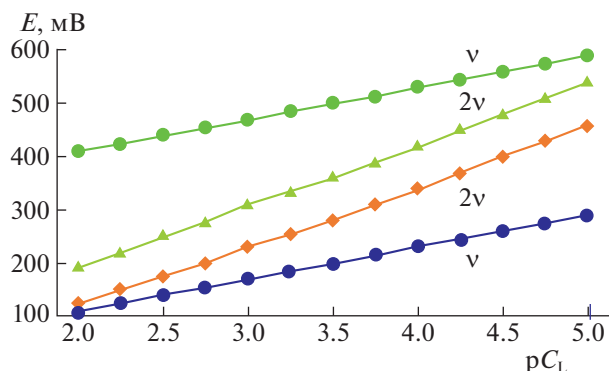


Рис. 4. Зависимости ЭДС Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H₂O от pC_L при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{Ala} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: 1 – 3.2, 2 – 4.5, 3 – 6.0, 4 – 8.0.

присоединяется один лиганд. Далее, с увеличением pH до 4.5 к металлу присоединяется еще один лиганд (всего уже 2), поэтому наклон кривых становится равным $2v$. Такой наклон кривых сохраняется вплоть до pH 6.0. С дальнейшим увеличением pH до значений 8.0–8.5 наклон уменьшается до v . Количество лигандов во внутренней координационной сфере снова становится равным 1.

Число аланин-ионов, входящих во внутреннюю координационную сферу, устанавливалось на основании совместного рассмотрения экспериментальных зависимостей $E - pC_L$ (рис. 4) и частной производной общего уравнения ЭДС системы от показателя концентрации лиганда:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = \frac{v}{n} \left(\frac{x}{q} - \frac{u}{p}\right), \quad (4)$$

где x – число аланин-ионов в комплексах Fe(III), u – число аланин-ионов в комплексах Fe(II).

Возможные варианты:

$$x = 0, \quad y = 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = v \left(\frac{0}{1} - \frac{0}{0}\right) = 0, \quad (5)$$

$$x = 1, \quad y = 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = v \left(\frac{1}{1} - \frac{0}{1}\right) = v, \quad (6)$$

$$x = 2, \quad y = 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = v \left(\frac{2}{1} - \frac{0}{1}\right) = 2v, \quad (7)$$

$$x = 2, \quad y = 1, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = v \left(\frac{2}{1} - \frac{1}{1}\right) = v. \quad (8)$$

Как видно, экспериментальные кривые $E - pC_L$ имеют именно такие наклоны.

Частная производная общего уравнения от pH при постоянстве всех остальных переменных имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox}, pC_L, pC_{red}} = -v \left(\frac{(u + v)}{p} - \frac{(x + u)}{q}\right), \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox}, pC_L, pC_{red}} = \frac{v}{1} \left(\frac{(0 + 0)}{1} - \frac{(1 + 0)}{1}\right) = -v, \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox}, pC_L, pC_{red}} = -\frac{v}{1} \left(\frac{(0 + 0)}{1} - \frac{(2 + 0)}{1}\right) = -2v, \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox}, pC_L, pC_{red}} = -\frac{v}{1} \left(\frac{(0 + 0)}{1} - \frac{(1 + 0)}{1}\right) = v. \quad (12)$$

Такие наклоны получены в наших экспериментальных зависимостях E от pH (см. рис. 1).

Численные значения тангенсов угла наклона экспериментальных кривых зависимостей ЭДС системы от концентрационных параметров составили основу стехиометрической матрицы (табл. 1).

Таблица 1. Стехиометрическая матрица равновесий системы Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H₂O для комплексов Fe(III) при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{Ala} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
pH	pC_{ox}	pC_{red}	pC_L	
–v	–v	–	v	[FeHL(H ₂ O) ₅] ³⁺
–2v	–v	–	2v	[Fe(HL) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺
–3v	–v/2	–	v	[Fe ₂ (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ²⁺
–3v	–v	v	v	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺

Таблица 2. Стехиометрическая матрица равновесий системы Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H₂O для комплексов Fe(II) при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0, $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{\text{Ala}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
pH	pC _{ox}	pC _{red}	pC _L	
–v	–	v	v	[FeHL(H ₂ O) ₅] ²⁺
–2v	–	v	v	[Fe(HL)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁺
–3v	–	v	v	[Fe(HL)(OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁰
–3v	–v	v	2v	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺

Таблица 3. Химическая модель реакций образования координационных соединений в системе Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0, $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{\text{Ala}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

Численные значения модельных параметров					Состав комплексов
<i>g</i>	<i>p</i>	<i>S</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	
Fe(III)	Fe(II)	H	L	OH	
1	0	1	1	0	FeHL(H ₂ O) ₅] ³⁺
1	0	2	2	0	[Fe(HL) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺
2	0	2	2	4	[Fe ₂ (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ²⁺
1	1	2	2	4	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺
0	1	1	1	0	[FeHL(H ₂ O) ₅] ²⁺
0	1	1	1	1	[Fe(HL)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁺
0	1	1	1	2	[Fe(HL)(OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁰
1	1	2	2	4	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺

тематической модели) имеющихся в растворе равновесий (табл. 1, 2).

Полный анализ данных стехиометрической матрицы и установленных составов соединений показал формирование в изученной системе координационных соединений комплексов Fe(III) и Fe(II). Комплексы формируются в растворе ступенчато в широком интервале pH от 0.5 до 9.0.

На основе данных стехиометрической матрицы составлена химическая модель реакций образования комплексных соединений (табл. 3).

Химические модели могут быть использованы для составления компьютерных программ и расчета ионных равновесий.

При ионной силе раствора 1.0 моль/л после pH 4.5 начинается область комплексообразования Fe(II), образуются комплексы [FeHL(H₂O)₅]²⁺; [Fe(HL)(OH)(H₂O)₄]⁺ и гетеровалентный [Fe^{II}Fe^{III}(HL)₂(OH)₄(H₂O)₆]⁺, поэтому комплексообразование протекает до pH 9.0.

Таким образом, методом окислительного потенциала Кларка–Никольского изучены процессы образования координационных соединений Fe(II) и Fe(III) в системе Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H₂O при температуре 298.15 К, ионной силе раствора (Na(H)ClO₄) 1.0 моль/л. Получены экспериментальные кривые зависимостей ЭДС от показателей концентраций ионов водорода, железа(III), железа(II) и аминпропионовой кислоты. Показано, что процесс образования комплексных соединений происходит ступенчато в широком интервале pH от 0.5 до 9.0. После pH 9.0 и выше протекает гидролиз Fe(III) и выпадает осадок бурого цвета. Показано формирование в системе комплексов состава [FeHL(H₂O)₅]³⁺, [Fe(HL)₂(H₂O)₄]³⁺, [Fe₂(HL)₂(OH)₄(H₂O)₆]²⁺, [FeHL(H₂O)₅]²⁺, [Fe(HL)(OH)(H₂O)₄]⁺, [Fe(HL)(OH)₂(H₂O)₃]⁰, а также гетеровалентного комплекса [Fe^{II}Fe^{III}(HL)₂(OH)₄(H₂O)₆]⁺. Составлены химические модели ионных равновесий изученной системы и возможные

их уравнения реакций образования указанных комплексных соединений.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Работа выполнена в рамках проекта Научно-исследовательского института при Таджикском национальном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ноздрюхина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука, 1977. 184 с.
2. Литвинова Т.Н. Биогенные элементы. Комплексные соединения / Под ред. Т.Н. Литвиновой. Ростов н/Д: Феникс, 2009. 283 с.
3. Clark W.M. Oxidation-Reduktion Potentials of Organic Systems. Baltimore, The Williams and Wilkins Company. 1960. 584 p.
4. Никольский Б.П. Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 304 с.
5. Захарьевский М.С. Оксредметрия. Л.: Химия. 1968. 118 с.
6. Rakhimova M.M., Nurmatov T.M., Yusupov N.Z. et al. // Rus. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 6. P. 719.
7. Davlatshoeva J.A., Eshova G.B., Rahimova M. et al. // American Journal of Chemistry. 2017.7(2). P. 58.
8. Eshova G.B., Davlatshoeva J.A., Rahimova M. et al. // Rus. J. Inorg. Chem. 2013. V. 63. № 4. P. 561.
9. Eshova G.B., Davlatshoeva J.A., Rahimova M. et al. // Ibid. 2013. V. 63. № 6. P. 772.
10. Rakhimova M., Eshova G.B., Davlatshoeva D.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2020. T. 94. № 8. P. 1560.
11. Шумахер И. Перхлораты: свойства, производство и применение. М.: ГНТИХЛ, 1963. 276 с.
12. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе / Р. Пришибил пер. с чешского под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: ИЛ, 1960. С. 383–386.
13. Заворотный В.Л., Калачева Н.А. Методическое руководство к лабораторным работам по аналитической химии. Титриметрический анализ. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. 44 с.
14. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1968. С. 45.
15. Бейтис Р. Определение рН. Теория и практика. М.: Химия, 1972. 397 с.
16. Юсупов З.Н. Пат. РТ № ТЈ 295 Республика Таджикистан. Способ определения состава и констант образования координационных соединений: № 97000501 // Б.И. 2000. № 21. 8 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.144

ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ТЕТРЕЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСАХ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С АММИАКОМ И ГАЛОГЕНИД-АНИОНАМИ

© 2023 г. Е. В. Барташевич^а, С. Э. Мухитдинова^{а,*}, И. В. Клюев^а, В. Г. Цирельсон^{а,б}

^аЮжно-Уральский государственный университет, 454080 Челябинск, Россия

^бХимико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

*e-mail: muhitdinova.s.e@gmail.com

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 13.04.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Изучены электронные свойства слабых и сильных тетрельных связей (TtB), формируемых элементами подгруппы углерода Tt = C, Si, Ge, Sn, Pb, предоставляющими для нековалентных взаимодействий свою субатомную электрофильную область. На примере обширной выборки молекулярных комплексов, образованных галогенид-анионами или молекулой аммиака с тетраэдрическими молекулами, получены обобщенные количественные модели для оценки энергии тетрельных связей. Показано, что смена нуклеофильного фрагмента в комплексах приводит к различным трендам для зависимостей энергии взаимодействия от электронной характеристики связи. Минимум электростатического потенциала на линии тетрельной связи, оказался наиболее универсальным фактором, подходящим для количественного сравнения как слабых, так и сравнительно сильных связей в рамках единой параметрической модели.

Ключевые слова: тетрельная связь, электронная плотность, электростатический потенциал, потенциал, действующий на электрон в молекуле

DOI: 10.31857/S0044453723110043, **EDN:** KWPBDF

Классификация нековалентных взаимодействий, согласно которой ковалентно связанный атом 14–17 подгруппы Периодической таблицы Менделеева предоставляет свой пространственно ориентированный электрофильный сайт для связывания, дает название типу нековалентной связи, широко используется в химии. Под электрофильным сайтом понимают выраженные области повышенных значений электростатического потенциала, называемые σ -дыркой или π -дыркой, которые возникают вследствие анизотропии распределения электронной плотности в валентной оболочке ковалентно-связанного атома. Отчасти поэтому, такие нековалентные связи называют “движимыми электростатикой” [1]. В соответствии с определениями IUPAC, нековалентные связи получили следующие имена: *галогенная связь* – Hal – атом 17 группы Периодической таблицы Д.И. Менделеева предоставляет свой *электрофильный сайт* для нековалентного связывания; *халькогенная связь* – ChB – атом 16 группы; *пниктогенная связь* – PnB – атом 15 группы; *тетрельная связь* – TtB – атом 14 группы. Ясно, что для разработки определения IUPAC для тетрельной связи требуются дополнительные к имею-

щимся критерии идентификации этих нековалентных взаимодействий, поскольку они, как правило, слабее, чем галогенные, халькогенные и пниктогенные связи. Кроме того, назрела необходимость категоризации сильных нековалентных взаимодействий карбонильного атома углерода в переходных состояниях и интермедиатах, как специфического случая тетрельных связей, обладающих характерными признаками. Поэтому вопросы установления новых признаков и критериев тетрельных связей актуальны именно на уровне учета особенностей распределения электронной плотности и ее свойств. Актуальность формулировки определения тетрельной связи обоснована тем, что классификация нековалентных связей на галогенные, халькогенные и пниктогенные и др. опирается на уже разработанные методы и критерии их идентификации [2].

Тетрельные связи (TtB), в которых атомы C, Si, Ge, Sn, Pb предоставляют свой электрофильный сайт для формирования нековалентных связей, интенсивно исследуются, как экспериментально, так и теоретически [3]. В обзоре [4] отмечены особенности TtB, заключающиеся в том, что на тетрельном атоме распределение элект-

тронной плотности достаточно изотропно, в особенности, если отсутствуют неподеленные пары электронов. Атом углерода стоит особняком, так как остальные атомы подгруппы проявляют склонность к увеличению валентности выше 4. В то же время, они могут участвовать в формировании более сильных TtB, чем углерод, из-за большей поляризуемости. На основе вычислительного эксперимента показано [5], что сила TtB увеличивается в ряду $C < Si < Ge$, а перераспределение электронной плотности при образовании TtB такое же, как и при формировании переходного комплекса в реакциях. Анализ данных CSD для TtB, образованных атомом $C(sp^3)$, показывает [6], что с атомом $C(sp^3)$ связаны, как правило, катионные (аммоний, сульфоний) и нейтральные (F и NO_2) заместители. Подтверждена линейная направленность $R-C\cdots V$ взаимодействий, как важная характеристика TtB. В целом, способность формировать тетрельные связи рассматривается как инструмент дизайна кристаллов.

Имеются исследования TtB, формируемых атомами более тяжелыми, чем углерод. Однако наблюдается большой недостаток экспериментальных данных о взаимодействиях Ge и Sn с нуклеофилами [7], несмотря на то, что анализ базы CSD показывает, что сокращенные контакты между Ge или Sn и атомами, содержащими неподеленные пары, довольно распространены и могут определять конформации и упаковку элементоорганических кристаллов. Вероятность образования TtB с крупными нуклеофилами выше для более тяжелых тетрелов, что было показано расчетными методами для молекулярных комплексов [8]. Стерические эффекты, которые препятствуют связыванию, могут быть компенсированы увеличением размера атома тетрела, добавлением электроноакцепторных заместителей или более сильными нуклеофилами, такими как анионы. Показано, что энергии TtB достигают 10 ккал/моль для пары нейтральных молекул без электроноакцепторных заместителей. Добавление заместителя CF_3 увеличивает энергию, а для анионного основания она достигает 54 ккал/моль [8].

Показано [9], что молекулы X_2TtO , где $X = H, F, Cl, Br, CH_3$; $Tt = C, Si, Ge, Sn$, могут служить хорошими адсорбентами CO_2 благодаря образованию сильных TtB. Большинство комплексов с CO_2 стабилизируется комбинацией взаимодействий $C\cdots O$ и $O\cdots Tt$, а энергия взаимодействия возрастает в ряду $C < Ge < Sn < Si$. Исходя из этих данных, актуально более тщательное исследование образования TtB на основе Si для создания эффективных сорбентов.

Результаты разностороннего исследования энергии, геометрии связывания и особенностей электронных характеристик TtB, образованных тяжелыми атомами Sn и Pb , обобщены в работе

[10]. В работах [11–13] обсуждаются вопросы стабилизации комплексов, образованных за счет σ - и π -дырочных взаимодействий, в том числе для задач специфического анионного связывания. Газофазные комплексы активно исследуются с точки зрения их реакционной способности, например, в реакциях S_{N2} [14]. Также показано, что группа SnF_3 обладает способностью к образованию сильных связей с анионами (50 ккал/моль), и они пригодны для извлечения полютантов из водных сред и связывания целевых анионов. Случаи специфического связывания с участием олова $S\cdots Sn$ также рассмотрены на основе данных о структурах рецептора из Protein data bank с последующим докинг-ом оловоорганических соединений в полости рецептора [15]. Обнаружено, что происходит образование $S\cdots Sn$ -тетрельной связи, усиленной $CN\cdots \pi$ -взаимодействием, что способствует активации рецептора пероксисомным пролифератором, что инициирует дальнейшую экспрессию генов.

В квантово-топологической теории химической связи QTAIM [16] топологический атом определяется как область электронной плотности пространства Ω вокруг ядра, окруженная поверхностью $S(\Omega, \mathbf{r}_s)$. В каждой точке поверхности выполняется условие нулевого потока $\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$, $\forall \mathbf{r} \in S(\Omega, \mathbf{r}_s)$, $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ — единичный вектор нормали к межатомной поверхности, направленный наружу. Седловая критическая точка (3, -1) в электронной плотности есть критическая точка связи (bcp). Соответствующий путь связи, образованный двумя градиентными линиями, исходящими из этой bcp и заканчивающимися на двух соседних атомах, может рассматриваться как индикатор того, что эти атомы (топологически) связаны друг с другом [17–19]. Однако отсутствие пути связи между любыми двумя атомами не обязательно означает, что соответствующее межатомное взаимодействие отсутствует. Кроме того, существует ряд явлений, таких как межатомный перенос заряда, совместное использование электронов и обменные эффекты, которые четко не представлены в терминах p -атомов.

Тем не менее, идея использовать локальные характеристики электронной плотности $P(r_{bcp})$ в критических точках связи при анализе свойств химического связывания высказана в ряде работ [20–22]. Так, для оценки энергии водородных связей (E_{HB}) были предложены однофакторные уравнения, например, $E_{HB} = P(r_{bcp})$, где в качестве $P(r_{bcp})$ выступает плотность потенциальной $v(r_{bcp})$ или кинетической $g(r_{bcp})$ энергии [20–24]. Эта идея развита и для других нековалентных взаимодействий [25–28]. Электростатический потенциал в bcp также использовался в качестве переменной при построении модели корреляций [29, 30].

Найдено [2], что основополагающие принципы для сортировки нековалентных связей в выборке приводят к преобладанию одних факторов над другими. Выбор однофакторных моделей зависит от расположения и вида атома, предоставляющего нуклеофильный сайт для нековалентного взаимодействия. В то же время, положение/вид нуклеофильного атома влияет на характер линейной зависимости. Поэтому при оценке энергии связи из параметрического уравнения и составлении прогноза важен выбор правильных параметров модели.

Понимание природы тетрельных связей и других нековалентных взаимодействий с участием атомов подгруппы углерода и количественные модели для оценки их влияния на структурную организацию и свойства многокомпонентных систем особенно важны как фундаментальный этап разработки новых функциональных материалов, востребованных в индустрии наносистем и наноматериалов. Наше исследование ставит целью разработку количественной модели для оценки энергии тетрельных связей в комплексах галогенид-анионов $\text{Hal}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ с электронейтральными тетраэдрическими молекулами $\text{Y}-\text{TtX}_3$, $\text{Tt} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$; $\text{Y} = \text{Hal}, \text{CH}_3, \text{CN}, \text{NH}_2, \text{NO}_2$. В этих комплексах галогенид-анион выступает в качестве нуклеофильной частицы, а атом Tt тетраэдрической молекулы $\text{Y}-\text{TtX}_3$ предоставляет свою электрофильную область для нековалентного связывания.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Оптимизированная геометрия комплексов была получена в программном комплексе FireFly (v. 8.2.0) [31]. Использовали функционал PBE0 [32] с базисным набором Jorge-DZP-DKH [33]. Градиент сходимости был равен 0.9×10^{-6} . Оптимизированные структуры были проверены на отсутствие мнимых частот. Выбор базисного набора обусловлен ранее полученными результатами в задачах по изучению тетрельных связей [34].

Энергия взаимодействия молекул в комплексе, E_{int} , была рассчитана как разница полной энергии комплекса E_{AB} и суммы энергий отдельных составляющих его компонентов с коррекцией ошибки суперпозиции базисного набора: $E_{\text{int}} = E_{\text{AB}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}) + E_{\text{BSSE}}$.

Вдоль рассматриваемых тетрельных связей $\text{Tt} \cdots \text{Hal}^-$, $\text{Hal} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ и $\text{Tt} \cdots \text{NH}_3$ были проанализированы распределения следующих функций $P(\mathbf{r})$: электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, электростатического потенциала, $v_{\text{es}}(\mathbf{r})$, полного статического потенциала, действующего на электрон в молекуле, $v_{\text{st}}(\mathbf{r})$, плотности кинетической энергии электронов $g(\mathbf{r})$. Все функции были вычисле-

ны в программе Multiwfn [35]. Для расчета $v_{\text{st}}(\mathbf{r})$ использовалось уравнение обменно-корреляционной плотности в рамках приближения Мюллера [36]. Строились одномерные распределения перечисленных функций вдоль линии тетрельной связи, соединяющей атомы $\text{Tt} \cdots \text{Hal}^-$ или $\text{Tt} \cdots \text{N}$. Поиск корреляционных зависимостей линейного характера в виде

$$E_{\text{int}} = k_0 + kP(\mathbf{r}) \quad (1)$$

проведен для набора двух видов величин: значение функции в экстремуме вдоль линии связи $P(\mathbf{r})_{\text{min}}$ или $P(\mathbf{r})_{\text{max}}$ и свойства в критических точках электронной плотности $P(\mathbf{r}_{\text{cp}})$. При этом рассматривались величины $P(\mathbf{r}_{\text{cp}})$ в критических точках электронной плотности той сигнатуры, которая обнаруживалась в области взаимодействий атомов $\text{Tt} \cdots \text{Hal}^-$ или $\text{Tt} \cdots \text{N}$. Это были либо критические точки связи (*bcp*), либо критические точки типа клетки (*csp*). Для взаимосвязей с высокими коэффициентами корреляции были вычислены параметры линейной зависимости k_0 и k в уравнении (1), использовалась программа Statistica [37].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ряду комплексов, сформированных NH_3 или галогенид-ионами $\text{Hal}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ с тетраэдрическими молекулами $\text{Y}-\text{TtX}_3$, варьировались как тетрельный атом $\text{Tt} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$, предоставляющий для нековалентного связывания свою электрофильную область, так и ковалентно-связанный с ним атом в функциональной группе $\text{Y} = \text{Hal}, \text{CH}_3, \text{CN}, \text{NH}_2, \text{NO}_2$, поляризующий σ -дырку Tt-атома и находящийся с ним на одной линии. Отметим, что тетраэдрические молекулы нашей выборки содержали по три одинаковых заместителя $\text{X}_3 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$, каждый из которых был вовлечен во взаимодействие с нуклеофильным фрагментом Hal^- или NH_3 (рис. 1). Расположение трех объемных электроотрицательных заместителей со стороны галогенид-аниона не может не усилить эффект стерического экранирования σ -дырки на Tt-атоме. Тем не менее, оказалось, что этот фактор не мешает сформироваться как слабым, так и сравнительно сильным тетрельным связям $\text{Tt} \cdots \text{Nu}$. Таким образом, рассматриваемые тетрельные связи нашей выборки во всех случаях находились под влиянием множественных взаимодействий, вклад которых, тем не менее, можно сравнить с эффектом систематического сдвига.

Выделим следующие особенности геометрии и топологических свойств электронной плотности для полной выборки сформировавшихся комплексов. Во-первых, отметим совместное присутствие условно сильных и слабых связей в полной выборке. Энергию взаимодействия в диапазоне

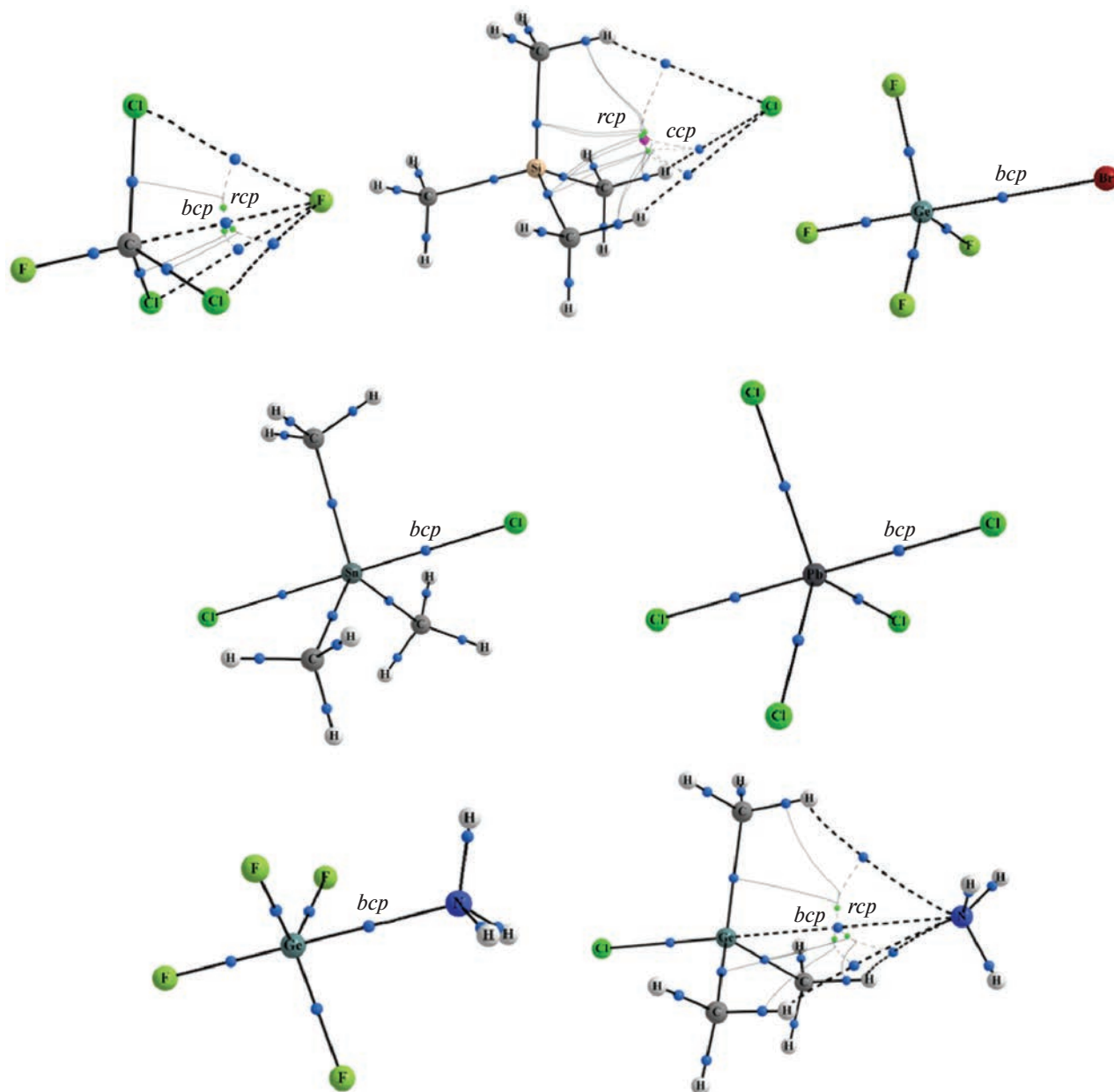


Рис. 1. Примеры комплексов тетраэдрических молекул $Y-TtX_3$, в которых атом подгруппы углерода Tt предоставляет свою электрофильную область для взаимодействий с NH_3 или галогенид-ионами $Hal = F^-, Cl^-, Br^-$. Отмечены критические точки связи (*bcp*), кольцевые (*rcp*) и клеточные (*csp*) точки.

от 0 до -160 кДж моль $^{-1}$ имеют 91 комплекс с условно слабыми взаимодействиями; E_{int} ниже -200 кДж моль $^{-1}$, но до -400 кДж моль $^{-1}$ характерна для 64 комплексов; еще более низкая энергией взаимодействия $E_{int} < -400$ кДж моль $^{-1}$ наблюдается для 17 комплексов с $Tt \cdots F^-$ -связями, которые следует отнести к сильным (табл. S1). Геометрия комплексов существенно зависит от силы взаимодействия $Tt \cdots Hal^-$ и $Tt \cdots NH_3$. Слабые и, соответственно, длинные тетрельные связи

$Tt \cdots Nu$ мало искажают тетраэдрическую форму молекулы $Y-TtX_3$, в то время, как сильные короткие связи с высокой долей ковалентной составляющей приводят комплекс к форме тригональной бипирамиды. Этот эффект в основном проявляется для тяжелых атомов ($Tt = Sn, Pb$), но и зависит от поляризующих эффектов, вносимых заместителем Y.

Во-вторых, важным наблюдением является то, что не в каждом комплексе из рассматриваемой выборки между Tt-атомом и атомом нуклеофиль-

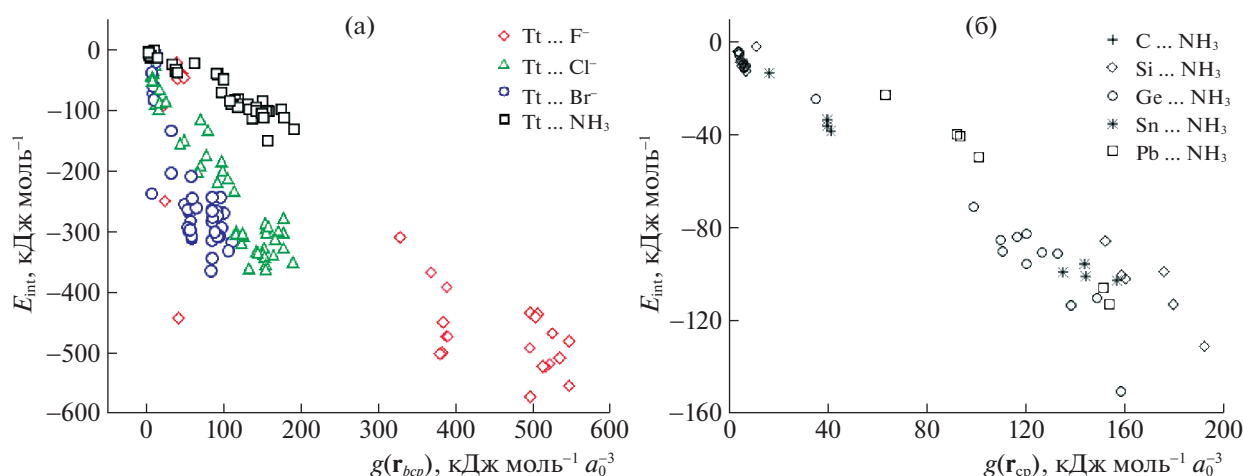


Рис. 2. Взаимосвязи между энергией взаимодействия в комплексах и $g(\mathbf{r}_{cp})$ — плотностью кинетической энергии электронов в критической точке TtB (a_0 — радиус Бора); а) полная выборка; б) выборка TtB с NH_3 в качестве нуклеофильного фрагмента.

ного фрагмента формируется связевый путь и появляется *bcp*. Как мы увидим далее, этот эффект не всегда определяется только силой поляризующего заместителя Y. В комплексах с Tt = C критическая точка (3, -1) в электронной плотности чаще всего формируется, если нуклеофильным фрагментом выступает F^- . В остальных случаях для Tt = C и $\text{Hal} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, наблюдается формирование кривизны электронной плотности по типу клетки, эпицентр которой в виде критической точки (3, +3) приходится примерно на центр линии взаимодействия $\text{C} \cdots \text{Hal}^-$. При этом в любом случае нуклеофильный фрагмент может формировать еще по три связевых пути (и *bcp*) с каждым из трех заместителей $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$.

Проанализируем наличие количественной взаимосвязи между энергией взаимодействия E_{int} в комплексах $\text{Y}-\text{TtX}_3 \cdots \text{Hal}^-$, $\text{Y}-\text{TtX}_3 \cdots \text{NH}_3$ и электронными свойствами $P(\mathbf{r})$ связей Tt...Nu нашей выборки. Сравнительно часто употребляемый фактор в линейных уравнениях, рекомендованных для прогноза энергии водородных связей — это плотность кинетической энергии электронов в критической точке электронной плотности $g(\mathbf{r}_{cp})$ [23, 38, 39]. Высокие коэффициенты линейной корреляции между энергией взаимодействия и свойством связи $g(\mathbf{r}_{cp})$ получены для отдельных рядов галогенных, халькогенных, пниктогенных связей [2]. Тем не менее, накопленный опыт анализа взаимосвязей линейного характера [26, 28, 30] свидетельствует, что величина $g(\mathbf{r}_{cp})$ обеспечивает линейный характер взаимосвязей только в диапазоне слабых нековалентных взаимодействий [27]. Действительно, если в качестве свойства связи $P(\mathbf{r})$ использовать плотность кинетической энергии электронов $g(\mathbf{r}_{cp})$, то для полной вы-

борки тетрельных связей наблюдается отсутствие общей линейной зависимости (рис. 2а) и большой разброс значений именно для сравнительно сильных TtB. Тем не менее, рис. 2б иллюстрирует, что для выборки TtB с фиксированным нуклеофильным фрагментом ($\text{Nu} = \text{NH}_3$) и варьирующимся Tt-атомом (Tt = C, Si, Ge, Sn, Pb) можно получить количественную модель, отвечающую уравнению (1), с высоким коэффициентом корреляции. Для выборки с галогенид-анионами $\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ в качестве нуклеофильных фрагментов наблюдается более сильный разброс значений и менее высокие коэффициенты корреляции (табл. S2). Поэтому производить построение количественной модели на основе плотности кинетической энергии электронов $g(\mathbf{r}_{cp})$ рекомендуется для выборки с фиксированным нуклеофильным фрагментом. Таким образом, построение количественной модели для слабых тетрельных связей в комплексах тетраэдрических молекул возможно на основе свойства плотности кинетической энергии электронов. Однако ограничивающими обстоятельствами здесь выступают сила связи и фиксированный нуклеофильный фрагмент.

Ранее нами показано [2], что использование в качестве фактора в линейном уравнении (1) электростатического потенциала $v_{\text{es}}(\mathbf{r}_{cp})$ в критической точке электронной плотности, характеризующей связь, приводит к высоким коэффициентам корреляции. Однако это верно для нековалентных связей одного типа, например, для рассмотренных по отдельности галогенных, халькогенных или пниктогенных связей. В ряде случаев для соединений, проанализированных в работе [2] не наблюдалось снижения коэффициента линейной корреляции между энергией взаи-

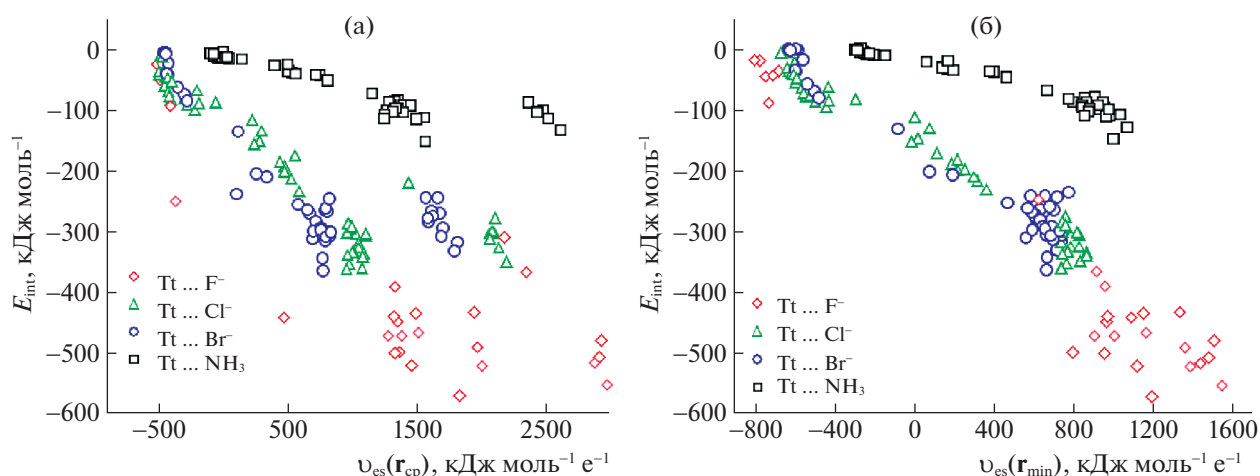


Рис. 3. Взаимосвязи между энергией взаимодействия в комплексах и величинами электростатического потенциала (e — заряд электрона): а) $v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$ в критических точках электронной плотности; б) в минимуме $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$ вдоль линии связи.

модействия и свойством связи $v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$ даже при варьировании нуклеофильного фрагмента (NH_3 , H_2O , HCN). Мы проверили выполнение обнаруженных ранее закономерностей на полной выборке тетрельных связей. Как показывает рис. 3а, свойства TtV разного сорта не укладываются на общую зависимость, а образуют тренды, определяемые как сортом Tt-атома, так и сортом нуклеофильного фрагмента ($\text{Nu} = \text{NH}_3$ или F^- , Cl^- , Br^-). Эти линейные участки можно аппроксимировать прямыми с разными углами наклона и сдвигами по оси ординат, о чем свидетельствуют статистические характеристики взаимосвязей E_{int} и $v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$, приведенные в таблице 1. Эти факты

приводят к выводу о том, что $v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$ не является универсальным фактором для описания энергии тетрельных связей разного сорта в рамках единой количественной модели.

На следующем этапе мы проверили, можно ли использовать величину минимума электростатического потенциала $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$, лежащего на линии $\text{Tt} \cdots \text{Nu}$ ($\text{Nu} = \text{NH}_3$ или F^- , Cl^- , Br^-), в качестве фактора в модели, связывающей энергию взаимодействия со свойством тетрельной связи. Данные, приведенные на рис. 3б, и статистические характеристики уравнений (см. таблицу 1) показали значимое превосходство величин $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$ над рассмотренными ранее характеристиками

Таблица 1. Параметры уравнения (1), с факторами $v_{es}(\mathbf{r}_{cp})$ — верхняя строка, $v_{es}(\mathbf{r})_{min}$ — нижняя строка, $\text{кДж моль}^{-1} \text{e}^{-1}$, энергия взаимодействия E_{int} , кДж моль^{-1} , и статистические характеристики моделей для выборок тетрельных связей $\text{Tt} \cdots \text{Nu}$ ($\text{Tt} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)

Нуклеофильный фрагмент Nu	N	$-k$	$-k_0$	S	F	r^2
NH_3	48	0.05 ± 0.00	15.1 ± 3.9	18.8	220.7	0.83
		0.08 ± 0.00	25.4 ± 1.9	10.4	830.5	0.95
F^-	26	0.14 ± 0.02	181.2 ± 32.3	99.1	61.8	0.73
		0.22 ± 0.01	215.3 ± 12.9	49.8	344.2	0.93
Cl^-	59	0.13 ± 0.01	123.6 ± 8.6	55.5	221.7	0.80
		0.20 ± 0.00	159.1 ± 2.9	21.2	1858.0	0.97
Br^-	45	0.13 ± 0.01	136.3 ± 12.9	65.4	92.7	0.68
		0.21 ± 0.01	151.2 ± 4.9	28.4	676.4	0.94
$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$	130	0.14 ± 0.01	131.8 ± 8.2	72.7	432.0	0.77
		0.22 ± 0.01	164.5 ± 4.0	41.0	1630.4	0.93

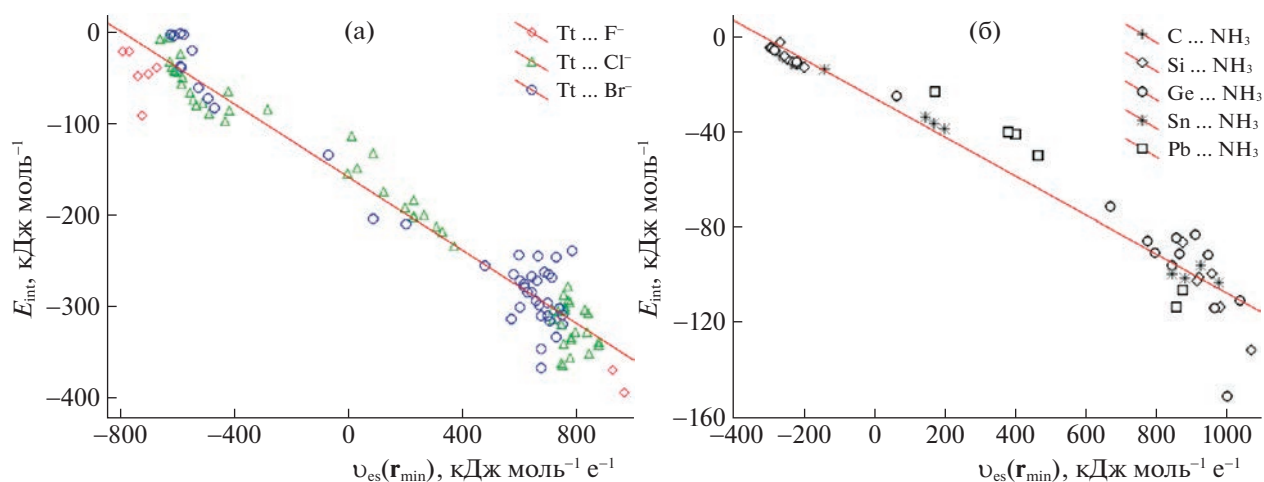


Рис. 4. Взаимосвязи между энергией взаимодействия в комплексах и электростатическим потенциалом в минимуме $v_{\text{es}}(\mathbf{r})_{\text{min}}$ вдоль линии связи: $\text{Tt} \cdots \text{Hal}^-$, $\text{Hal} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ (а); $\text{Tt} \cdots \text{NH}_3$ (б).

$v_{\text{es}}(\mathbf{r}_{\text{cp}})$. Более того, в рамках единой модели удается объединить соединения с разными галогенид-анионами (F^- , Cl^- , Br^-) в качестве нуклеофильных фрагментов. Для выборки с участием всех галогенид-анионов квадрат коэффициента корреляции между величинами E_{int} и $v_{\text{es}}(\mathbf{r})_{\text{min}}$ составил 0.93. Большой разброс значений наблюдается только в области связей $\text{Tt} \cdots \text{F}^-$ с высокой долей ковалентности ($E_{\text{int}} < -400$ кДж моль $^{-1}$). Важно отметить, что минимум электростатического потенциала между парой нековалентно взаимодействующих атомов универсален как количественный дескриптор и хорошо подходит для сравнения взаимодействий независимо от того, какова кривизна электронной плотности в области взаимодействий рассматриваемых атомов. Отметим, что в нашей выборке присутствуют взаимодействия, характеризующиеся наличием критической точки связи (3; -1) и критической точкой клетки (3; +3).

Если сгруппировать рассматриваемые нами комплексы по сорту нуклеофильного фрагмента, разделив выборки на ту, в которую войдут связи, сформированные галогенид-анионами $\text{Tt} \cdots \text{Hal}^-$, $\text{Hal} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- и ту, которую будут составлять только связи с аммиаком $\text{Tt} \cdots \text{NH}_3$, то можно получить модели с высокими статистическими характеристиками (таблица 1), пригодные для прогностических целей. Нами получены оптимальные параметры таких моделей (2–3) путем последовательных отсеков комплексов с сильными связями по энергии взаимодействия.

Для связей $\text{Tt} \cdots \text{Hal}^-$, $\text{Hal} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- :

$$E_{\text{int}} = -0.20 \pm 0.01 - 159.6 \pm 2.0 v_{\text{es}}(\mathbf{r})_{\text{min}}, \quad (2)$$

Для связей $\text{Tt} \cdots \text{NH}_3$:

$$E_{\text{int}} = -0.08 \pm 0.00 - 25.4 \pm 2.0 v_{\text{es}}(\mathbf{r})_{\text{min}}. \quad (3)$$

Наиболее высокие коэффициенты линейной корреляции между E_{int} и $v_{\text{es}}(\mathbf{r})_{\text{min}}$ обнаруживаются, если ограничить обе выборки условием $E_{\text{int}} > -350$ кДж моль $^{-1}$ (рис. 4).

Предложенные модели подтверждают, что величина минимума электростатического потенциала вдоль линии связи $v_{\text{es}}(\mathbf{r})_{\text{min}}$ позволяет проводить количественные сравнения слабых и сравнительно сильных тетрельных связей разного сорта ($\text{Tt} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) в условиях фиксированного нуклеофильного фрагмента. Причем, разные галогенид-анионы могут быть рассмотрены в рамках одной модели. Отметим, что это не относится к типичным ковалентным связям с участием Тт-атома, поскольку их рассмотрение потребует других коэффициентов пропорциональности и, вероятней всего, должно рассматриваться на основе других факторов, например, с учетом обменных эффектов. Таким образом, для слабых нековалентных связей подтверждается доминирование электростатического фактора, который сохраняет свою эффективность в условиях множественных межатомных взаимодействий.

На основе ранее проведенного сравнительного анализа электронных свойств слабых и сильных тетрельных связей был предложен критерий [39], который подходит для условного их разделения на типичные нековалентные связи и связи с существенной долей ковалентного характера. Выделение таких границ может оспариваться с позиций представлений об отсутствии скачкообразного изменения свойств при переходе от нековалентных взаимодействий к ковалентным связям. Тем не менее, такие критерии актуальны

в задачах подбора параметров силовых полей, для обоснования наполнения выборок при разработке прогностических моделей, для понимания природы взаимодействий координационного характера. Разработанный нами критерий [34] основан на сравнении ширины зазоров между позициями экстремумов полного статического и электростатического потенциалов Δ_{st-es} и позициями минимумов статического потенциала и электронной плотности Δ_{p-st} . Последний совпадает с позицией границы атомного бассейна, определяемой вдоль линии, соединяющей взаимодействующие атомы. Согласно этому критерию можно уточнить тип связывания: типичная нековалентная тетрельная связь должна отвечать условию $\Delta_{st-es} > \Delta_{p-st}$. На основе данного критерия мы выполнили сортировку рассматриваемых связей с участием Tt-атома в полной выборке. В результате сортировки выборки, состоящей из 48 связей $Tt \cdots NH_3$ к типичным нековалентным было отнесено всего 25, а из полной выборки $Tt \cdots Hal^-$ (130 связей) — всего 37. Для первых максимальная величина энергии взаимодействия в комплексе составила -113.3 кДж моль $^{-1}$, для вторых -571.9 кДж моль $^{-1}$. Параметры моделей на основе величины $v_{es}(r_{min})$, полученные на примере таких жестко определенных выборок тетрельных связей (табл. S3) очень близки к параметрам предложенных нами базовых моделей (2), (3).

На примере выборок тетрельных связей (TtB), сформированных атомами подгруппы углерода $Tt = C, Si, Ge, Sn, Pb$ в комплексах тетраэдрических молекул, подтверждаются наблюдения о том, что тип нековалентной связи (здесь имеется ввиду классификация химических связей по типу галогенных HaB, халькогенных ChB, пниктогенных PnB, тетрельных TtB) выступает важным классифицирующим фактором, позволяющим сформировать количественные модели, подходящие для описания и сравнения их энергетических свойств.

Для сильных связей с участием атомов подгруппы углерода, выступающих в качестве доноров субатомных электрофильных областей, следует с осторожностью применять термин “тетрельная связь”, поскольку здесь важно соблюсти принцип отнесения таких связей к нековалентным. Энергетические характеристики свидетельствуют об отсутствии отчетливо выраженного порога между слабыми ковалентными и сильными нековалентными связями. Для более точного и обоснованного отнесения, как можно предположить, потребуется оценка характеристик электронного обмена, вероятности формирования обобществленной электронной пары и рассмотрение всей совокупности электронных, энергетических и геометрических критериев.

Обнаружено, что наилучшим фактором в параметрическом линейном уравнении, подходящем для сравнения как слабых, так и сильных связей с участием Tt-атома, выступает минимум электростатического потенциала, обнаруживающийся вдоль линии рассматриваемой связи. Эта характеристика, как дескриптор, превосходит электростатический потенциал в критической точке связи, обеспечивая более высокие коэффициенты корреляции с энергией взаимодействия в комплексах независимо от варьирующегося Tt-атома, предоставляющего для нековалентных взаимодействий свою субатомную электрофильную область.

При смене нуклеофильного фрагмента комплекса, в качестве которого были рассмотрены галогенид-анионы и аммиак, как правило, требуется подбор индивидуальных параметров для уравнений, описывающих взаимосвязь с энергией взаимодействия. Показано, что без потери точности в единую выборку могут быть объединены тетрельные связи с участием различных галогенид-анионов (F^- , Cl^- , Br^-). На примере такой выборки получены параметры линейного уравнения, которые мы рекомендуем для сравнительной энергетической оценки типичных тетрельных связей, в которых принимают участие галогенид-анионы.

Исследование проведено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-13-00170.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Politzer P., Murray J.S. // *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)*. 2002. V. 108. № 3. P. 134.
2. Bartashevich E.V., Matveychuk Y.V., Mukhitdinova S.E. et al. // *Theor. Chem. Acc.* 2020. V. 139. № 2. P. 26.
3. Legon A.C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 23. P. 14884.
4. Alkorta I., Elguero J., Frontera A. // *Crystals*. 2020. V. 10. № 3. P. 180.
5. Grabowski S.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. № 5. P. 1824.
6. Daolio A., Scilabra P., Terraneo G. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 413. P. 213265.
7. Scilabra P., Kumar V., Ursini M. et al. // *J. Mol. Model.* 2018. V. 24. № 1. P. 37.
8. Scheiner S. // *J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 122. № 9. P. 2550.
9. Hou M., Liu Z., Li Q. // *Int. J. Quantum Chem.* 2020. V. 120. № 15. P. e26251.
10. Scheiner S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. № 10. P. 5702.
11. Zierkiewicz W., Michalczyk M., Scheiner S. // *Molecules*. 2018. V. 23. № 6. P. 1416.
12. Grabowski S. // *Molecules*. 2018. V. 23. № 5. P. 1183.
13. Scheiner S. // *Ibid.* 2018. V. 23. № 5. P. 1147.

14. *Liu M., Li Q., Cheng J. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 22. P. 224310.
15. *Frontera A., Bauzá A.* // Chem. – A Eur. J. 2018. V. 24. № 62. P. 16582.
16. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 533 с.
17. *Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 37. P. 7314.
18. *Tsirelson V.G.* // The Quantum Theory of Atoms in Molecules. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007. P. 257.
19. *Pendás A.M., Francisco E., Blanco A.M. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2007. V. 13. № 33. P. 9362.
20. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. № 3–4. P. 170.
21. *Mata I., Alkorta I., Espinosa E. et al.* // Ibid. 2011. V. 507. № 1–3. P. 185.
22. *Espinosa E., Alkorta I., Elguero J. et al.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 12. P. 5529.
23. *Vener M.V., Egorova A.N., Churakov A.V. et al.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 29. P. 2303.
24. *Bushmarinov I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Y.* // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 4. P. 283.
25. *Ananyev I.V., Karnoukhova V.A., Dmitrienko A.O. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. № 23. P. 4517.
26. *Bartashevich E.V., Tsirelson V.G.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 12. P. 1181.
27. *Kuznetsov M.L.* // Molecules. 2019. V. 24. № 15. P. 2733.
28. *Kuznetsov M.L.* // Int. J. Quantum Chem. 2019. V. 119. № 8. P. e25869.
29. *Bartashevich E.V., Tsirelson V.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 7. P. 2530.
30. *Alkorta I., Legon A.* // Molecules. 2017. V. 22. № 10. P. 1786.
31. *Granovsky A.A.* Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
32. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
33. *Jorge F.E., Neto A.C., Camiletti G.G. et al.* // Ibid. 2009. V. 130. № 6. P. 064108.
34. *Bartashevich E.V., Mukhitdinova S.E., Klyuev I.V. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. № 17. P. 5411.
35. *Lu T., Chen F.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580.
36. *Colombant D., Manheimer W., Ott E.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. № 5. P. 446.
37. Statistica: 13. TIBCO Software Inc, <http://statsoft.ru/#tab-STATISTICA-link>
38. *Vener M.V., Shishkina A.V., Rykounov A.A. et al.* // J. Phys. Chem. A 2013. V. 117. № 35. P. 8459.
39. *Mata I., Alkorta I., Espinosa E. et al.* // Chem. Phys. Lett. V. 508. № 4–6. P. 332.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.661:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РАЗНОЛИГАНДНЫХ ХИНАЛЬДИНАТОВ НЕОДИМА(III)

© 2023 г. И. В. Калиновская^{a,*}

^aИнститут химии Дальневосточного отделения Российской академии наук Россия, Владивосток, 690022, Россия

*e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 12.05.2023 г.

Синтезированы комплексные соединения неодима(III) с анионом хинальдиновой кислоты, а также азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Разнолигандные соединения охарактеризованы методами элементного, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. С помощью термического анализа исследовано термическое поведение полученных соединений в атмосфере воздуха в интервале температур 25–700°C. Показано, что при термоллизе комплексов отрыв молекулы нейтрального лиганда происходит в одну стадию с эндотермическим эффектом, соединения являются термически устойчивыми до 250°C. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в разнолигандных хинальдинатах неодима(III) реализуется бидентатно-мостиковая координация аниона кислоты к центральному иону неодима(III). Изучены люминесцентные свойства хинальдинатов неодима(III).

Ключевые слова: комплексные соединения неодима(III), люминесценция, хинальдиновая кислота

DOI: 10.31857/S0044453723110146, **EDN:** GUCWRL

Разнолигандные комплексные соединения неодима(III), люминесцирующие в ближней инфракрасной области, представляют значительный интерес в качестве преобразователей ультрафиолетового излучения в излучение ближнего инфракрасного диапазона, что является важным при решении ряда биомедицинских задач [1, 2]. Данные преобразователи могут найти применение для увеличения чувствительности в ультрафиолетовой области спектра кремниевых приемников, собственная чувствительность которых значительна в ближнем инфракрасном диапазоне, в лазерной технике и оптоэлектронике [3–5]. Изучена ИК люминесценция комплексных соединений неодима(III) с анионами β-дикетонов, порфиринов, фторированных кислот, в основном в растворах [6–11]. В качестве β-дикетонов были использованы, например, длинноцепочечные производные ацетилацетона, содержащие во фторированном радикале остатки перфторэнантовой и перфторпеларгоновой кислот [10]. Полученные нами ранее разнолигандные соединения неодима(III) с анионом метилбензойной кислоты обладают интенсивной люминесценцией в ближней инфракрасной области [12]. На более фотоустойчивыми и интенсивно люминесцирующими являются комплексные соединения лантаноидов на основе ароматических кислот [13–18], которые имеют развитую систему сопряженных связей и

проявляют наибольшую дентатность вследствие наличия в качестве заместителя атома азота. Представителем группы соединений, имеющих высокий квантовый выход, являются комплексные соединения с анионом хинальдиновой (2-хинолинкарбоновой) кислоты [19, 20]. Так, была изучена структура тригидрата хинальдината неодима(III), который является димером [19]. Наличие двух функциональных групп у хинальдиновой кислоты и возможные различные способы координации карбоксильной группы могут приводить к появлению нескольких рядов разнолигандных хинальдинатов редкоземельных элементов с интересными люминесцентными свойствами. Нами были синтезированы разнолигандные комплексные соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой островного и полимерного строения [21, 22]. Актуальной задачей является расширение диапазона люминесценции от видимой области до ближней инфракрасной.

Цель настоящей работы — получение новых разнолигандных хинальдинатов неодима(III) с нейтральными лигандами состава $NdL_3 \cdot D \cdot nH_2O$, где L — анион хинальдиновой кислоты (Quin), D — гексаметилфосфотриамид (hmpa), бензотриазол (bt), диметилформамид (dmf), дигексилсульфоксид (dhso), изучение их термической устойчивости, способа координации кислотного остатка

Таблица 1. Данные элементного анализа комплексных соединений неодима(III)

Соединение	Найдено, %					Вычислено, %				
	C	H	N	Nd	H ₂ O	C	H	N	Nd	H ₂ O
Nd(Quin) ₃ hmpa·H ₂ O	50.8	4.5	10.0	17.3	2.5	50.4	4.2	9.8	16.9	2.1
Nd(Quin) ₃ dmf·H ₂ O	52.7	4.0	7.5	19.6	2.8	52.7	3.6	7.5	19.2	2.4
Nd(Quin) ₃ bt·H ₂ O	49.3	7.9	11.0	18.5	2.6	49.7	7.7	10.5	18.1	2.3
Nd(Quin) ₃ dhsO·H ₂ O	52.5	5.4	5.1	16.6	2.5	52.2	5.1	4.7	16.1	2.0

хинальдиновой кислоты и нейтральных лигандов, а также люминесцентных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений неодима(III) состава NdL₃·D·H₂O использовали следующие препараты марки “х.ч.”: шестиводный нитрат неодима(III), хинальдиновую кислоту, нейтральные лиганды (hmpa, bt, dmf, dhsO).

Хинальдиновую кислоту перекристаллизовывали из 96% этанола.

Аддукты хинальдинатов неодима(III) получали при смешивании шестиводного хлорида неодима(III), хинальдиновой кислоты и нейтрального лиганда в мольном отношении 1 : 3 : 1.5 в этаноле (80% раствор). pH реакционной смеси доводили до 6–7 с помощью 10% раствора аммиака. Полученный раствор оставляли стоять до образования осадка. Кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водно-этанольной смесью (соотношение воды к этанолу 1 : 3) и сушили на воздухе. Выход разнолигандных комплексных соединений составил 75–85%.

Полученные комплексные соединения неодима(III) представляют собой мелкокристаллические порошки сиреневого цвета. Данные соединения малорастворимы в полярных растворителях, нерастворимы в воде.

Химический анализ разнолигандных соединений выполняли на анализаторе Euro EA 3000. Содержание воды определяли титрованием по Фишеру. Содержание неодима(III) устанавливали весовым методом: прокаливая навеску комплексного соединения до постоянного веса окиси неодима(III).

По данным элементного химического анализа состав синтезированных комплексных соединений неодима(III) с хинальдиновой кислотой отвечает формуле состава NdL₃·D·H₂O (табл. 1).

Термогравиметрическое исследование проводили с использованием дериватографа Q-1000 в открытом платиновом тигле на воздухе. Вещество сравнения – прокаленная окись алю-

миния, скорость нагревания – 5 град/мин, чувствительность–100.

Для ИК-спектров пропускания порошков комплексных соединений готовили таблетки с KBr. Спектральный анализ проводили в диапазоне волновых чисел 350–4000 см^{–1} с использованием прибора TENSOR-27 BRUKER.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных соединений проводили порошковым методом. Порошкограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-2,0 в CuK_α-излучении. Люминесценция возбуждалась ксеноновой лампой (ДКсШ-130) в диапазоне 350–650 нм. Оптически чистыми фильтрами СЗС-23 и СЗС-26 выделяли полосу 450–650 нм. Образцы регистрировали при комнатной температуре.

Электронные спектры поглощения синтезированных комплексных соединений неодима(III) регистрировали в растворах (этиловый спирт, концентрация 10^{–5} моль/л) на спектрометре RF-2550 Shimadzu.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разнолигандные комплексные соединения неодима(III) с хинальдиновой кислотой не разлагаются при длительном хранении. Рентгенографическое исследование соединений неодима(III), выполненное по методу порошка, подтвердило их индивидуальность, определены кристаллографические параметры синтезированных комплексов неодима(III). Согласно данным табл. 2 фазовый анализ свидетельствует об отсутствии рефлексов исходных веществ и возможных примесей. Хинальдинаты неодима(III) с диметилформамидом и дигексилсульфоксидом являются рентгеноаморфными.

Разнолигандные хинальдинаты неодима(III) устойчивы на воздухе.

Для получения функциональных оптических материалов, применяемых в медицине, оптоэлектронике, лазерной технике необходимо использовать термоустойчивые комплексы редкоземельных элементов. В связи с этим нами было осуществлено исследование термолитиза получен-

Таблица 2. Рентгенометрические данные соединений неодима(III) с хинальдиновой кислотой и нейтральными лигандами

Nd(Quin) ₃ hmpa·H ₂ O		Nd(Quin) ₃ bt·H ₂ O		Nd(Quin) ₃ dmf·H ₂ O	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
11.37	41.10	14.22	39.0	14.74	54.6
10.10	21.0	10.78	29.09	10.59	100.0
6.50	31.52	7.91	100.00	6.35	56.2
6.40	40.0	7.61	31.36	3.60	47.7
5.95	62.38	6.40	34.55		
5.39	25.23	5.68	67.27		
5.02	43.81	5.43	23.64		
4.81	32.29	5.03	32.73		
4.52	35.38	4.41	32.73		
4.38	40.90	4.17	50.64		
4.26	28.67	3.96	33.64		
4.08	14.29	3.89	33.36		
3.95	90.05	3.54	25.45		
3.58	21.40	3.29	62.91		
3.47	84.00	2.95	43.73		
3.35	16.00	2.71	32.73		
2.74	100.00	2.24	15.55		

ных разнолигандных комплексных соединений неодима(III) в интервале температур 25–700°C.

Термическая деструкция полученных соединений неодима(III) является многоступенчатым процессом (рис. 1).

Проведенный термический анализ соединений неодима(III) с анионом хинальдиновой кислоты показывает, что в интервале температур 90–235°C происходит отщепление молекулы воды, связанной в комплекс. Процесс дегидратации синтезированных комплексных соединений неодима(III) протекает в одну стадию с эндотермическими эффектами.

Отрыв молекул нейтральных лигандов протекает с эндотермическим эффектом в интервале температур 230–400°C. При более высоких температурах (410–540°C) осуществляется отрыв хинальдинат-аниона. Данному процессу на дифференциальных кривых нагревания и потери массы (ДТА и ДТГ) отвечают экзотермические и эндотермические эффекты. В процессе термоллиза для полученных нами комплексных соединений неодима(III) на конец отщепления нейтрального лиганда накладывается процесс разложения органической части соединений, поэтому невозможно получить безводное комплексное соединение состава Nd(Quin)₃. Интенсивная деструкция синтезированных разнолигандных комплексных хинальдинатов неодима(III), связанная с образова-

нием оксида неодима(III), наблюдается в интервале температур 550–700°C и осуществляется с экзотермическим эффектом.

Разнолигандное комплексное соединение — Nd(Quin)₃hmpa·H₂O в ряду исследуемых соединений неодима(III) с хинальдиновой кислотой является наиболее термически устойчивым. В указанном ряду соединений данный комплекс наиболее стабилен до этапа удаления воды.

Синтезированные комплексные соединения неодима(III) сопоставимы по термической устойчивости с разнолигандными метилбензоатами европия(III). Наблюдаемую термическую устойчивость комплексных соединений неодима(III) с хинальдинат-анионом можно объяснить наличием в структуре аниона хинальдиновой кислоты конденсированных колец.

Определение координации нейтральных лигандов, способа координации аниона хинальдиновой кислоты к иону неодима(III) было проведено методом ИК-спектроскопии. Отнесение полос сделано на основании литературных данных [23, 24]. На наличие депротонированной карбоксильной группы в комплексных соединениях указывает исчезновение полосы деформационного колебания ОН-группы при 990 см^{–1} [23]. Поглощение карбонильной группы “свободной” хинальдиновой кислоты при 1705 см^{–1} в спектрах хинальдинатов европия(III) отсутствует [23]. Ин-

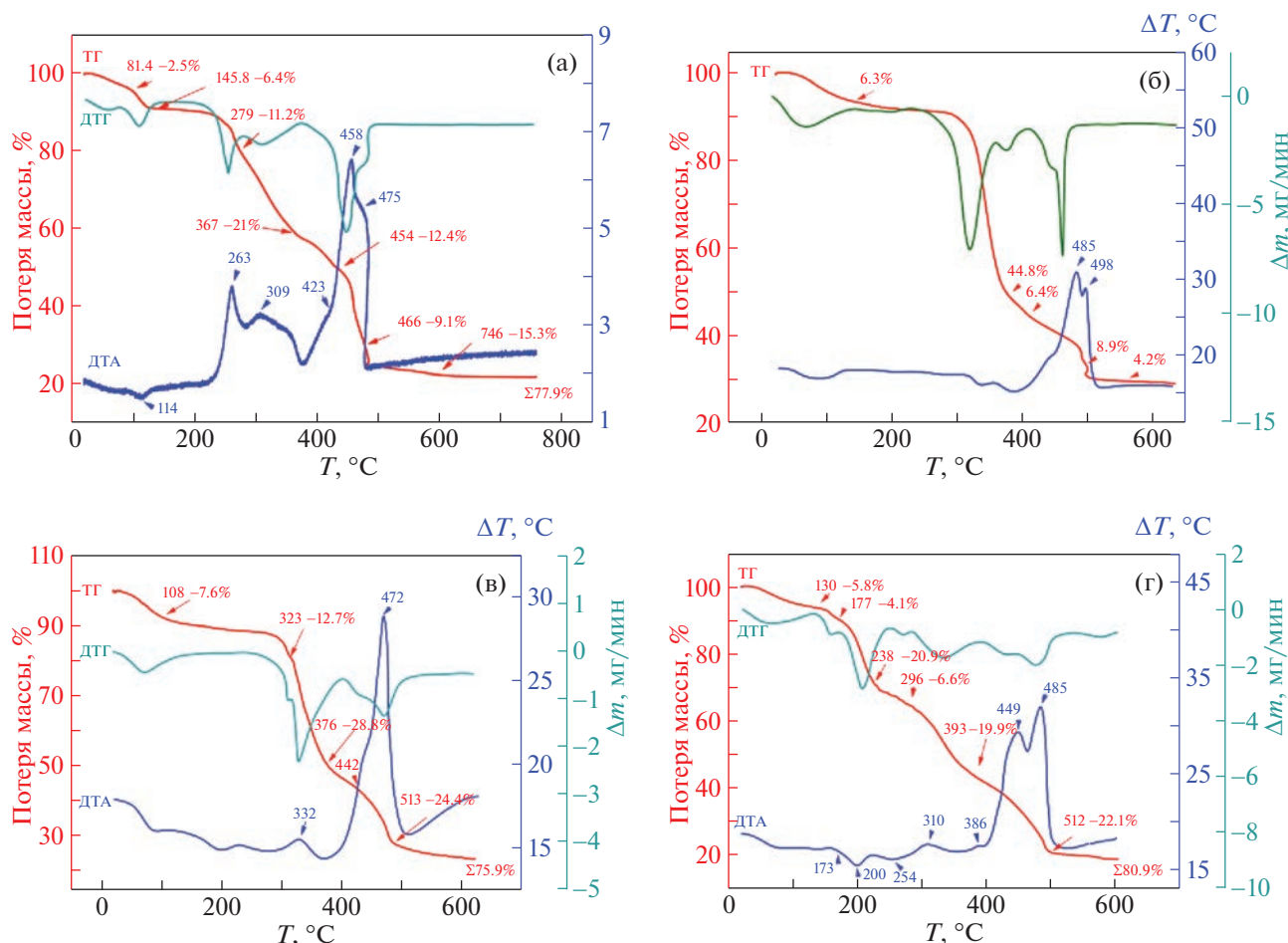


Рис. 1. Термограммы хинальдинов неодиума(III): а – $\text{Nd(Quin)}_3 \text{ hmpa} \cdot \text{H}_2\text{O}$; б – $\text{Nd(Quin)}_3 \text{ bt} \cdot \text{H}_2\text{O}$; в – $\text{Nd(Quin)}_3 \text{ dmf} \cdot \text{H}_2\text{O}$; г – $\text{Nd(Quin)}_3 \text{ dhso} \cdot \text{H}_2\text{O}$; TG – кривая потери веса, DTG – кривая дифференциальной термогравиметрии, DTA – кривая дифференциального термического анализа.

тенсивные полосы в области 1590–1610, 1490–1550 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu(\text{C}=\text{C})$ бензольного кольца. Поглощение $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ наблюдается в области 1410–1420 cm^{-1} [23, 24]. Разность частот $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ меньше 200 cm^{-1} , что соответствует бидентатно-мостиковой координации карбоксильной группы хинальдиновой кислоты ионом неодиума [23]. Смещение полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ в высокочастотную область в ИК-спектрах соединений и большая величина $\Delta\nu$ могут указывать на увеличение ковалентности связи $\text{Nd}-\text{O Quin}$ [23, 24]. Поглощение меньшей интенсивности при 1602, 1556 cm^{-1} обусловлено валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ нейтрального лиганда.

Для комплексных соединений неодиума(III) с фосфорсодержащими нейтральными лигандами в ИК-спектрах наблюдаются существенные отличия. О координации фосфорсодержащего лиганда свидетельствует появление характеристических

полос поглощения $\nu(\text{P}=\text{O})$ в области 1160 cm^{-1} , отсутствующих в ИК-спектре гидрата европия(III) с хинальдионат-анионом. Причем, полосы поглощения $\nu(\text{P}=\text{O})$ в ИК-спектре смещены в сторону низких частот, по сравнению с их положением в спектрах несвязанных фосфорсодержащих лигандов ($\nu(\text{P}=\text{O}) \sim 1195\text{--}1210 \text{ cm}^{-1}$) на 35 cm^{-1} , что свидетельствует о координации данных лигандов через фосфорильный кислород [23].

В области 3100–3500 cm^{-1} в ИК-спектрах некоторых разнолигандных комплексных соединений неодиума(III) наблюдается размытая полоса, обусловленная валентными колебаниями воды [23]. Колебания $\text{Ln}-\text{N}$, $\text{Ln}-\text{O}$ в разнолигандных хинальдинатах лежат ниже 400 cm^{-1} [23, 24].

Разнолигандные соединения неодиума(III) с хинальдиновой кислотой поглощают в диапазоне длин волн 220–320 нм (45 500–31 300 cm^{-1}) (рис. 2). В полученных спектрах к полосам поглощения хинальдиновой кислоты добавляются полосы, соответствующие $\pi-\pi^*$ -переходам аддуктообразу-

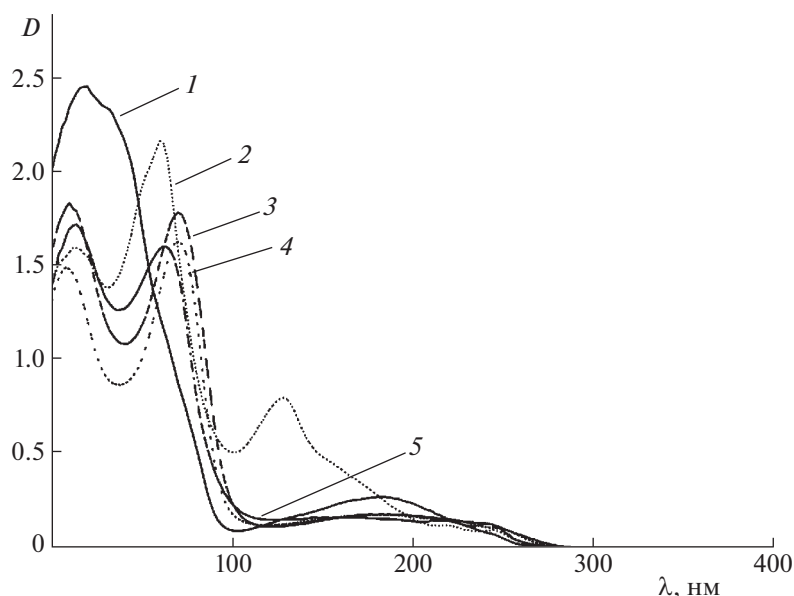


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 10^{-4} М растворов ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 1 – $\text{Nd}(\text{Quin})_3\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Nd}(\text{Quin})_3\text{bt}\cdot\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{Nd}(\text{Quin})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{Nd}(\text{Quin})_3\cdot\text{dhso}\cdot\text{H}_2\text{O}$; 5 – $\text{Nd}(\text{Quin})_3\text{hmpa}\cdot\text{H}_2\text{O}$; D – оптическая плотность.

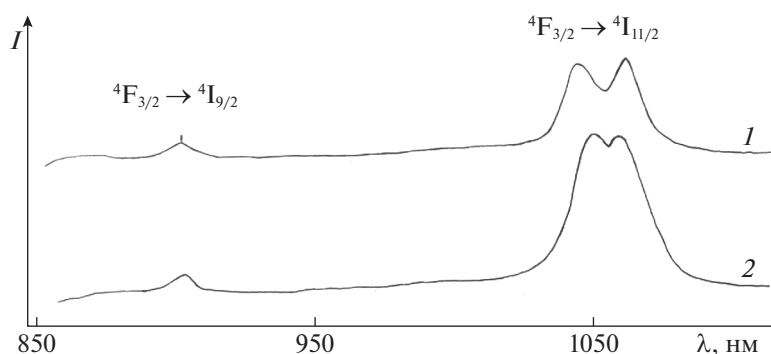


Рис. 3. Спектры люминесценции: 1 – $\text{Nd}(\text{Quin})_3\text{hmpa}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\text{Nd}(\text{Quin})_3\text{dmf}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

ющих нейтральных лигандов — гексаметилфосфотриамида, бензотриазола, диметилформамида, дигексилсульфоксида. Положение и форма полос хинальдиновой кислоты и нейтральных лигандов практически не изменяется при комплексообразовании. Проявляется незначительный батхромный сдвиг в спектрах поглощения комплексных хинальдинов неодиима(III) по сравнению с исходными лигандами. Сопоставление спектров поглощения полученных хинальдинов неодиима(III) показывает, что синтезированные комплексные соединения имеют близкие максимумы поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 270\text{--}315$ нм). Наибольшая интенсивность поглощения характерна для комплексного соединения неодиима(III) с гексаметилфосфотриамидом. Анализ электронных спектров поглощения хинальдиновой кислоты

позволяет отнести положение синглетных уровней к области $34400\text{--}45000$ cm^{-1} . Положение триплетного уровня хинальдиновой кислоты составляет 18050 cm^{-1} [22].

На рис. 3 представлены спектры флуоресценции кристаллических хинальдинов неодиима(III) с нейтральными лигандами. Люминесценцию синтезированных соединений неодиима(III) регистрировали при комнатной температуре в области $850\text{--}1100$ нм. В спектрах люминесценции разнолигандных комплексных соединений проявляются полосы двух переходов. Одна полоса небольшой интенсивности с центром тяжести около $905\text{--}910$ нм соответствует переходу (переход $4\text{F}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{9/2}$), а вторая с $\lambda_{\text{max}} = 1060\text{--}1065$ нм — переходу $4\text{F}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{11/2}$ (рис. 3). Обе полосы имеют расщепленную структуру. Проведено сопоставление

Таблица 3. Относительная интегральная интенсивность полос ${}^2F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$ перехода соединений хинальдинов неодиима(III)

Соединение	$I_{\text{rel}}({}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}), \%$	Соединение	$I_{\text{rel}}({}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}), \%$
Nd(Quin) ₃ hmpa·H ₂ O	100.0	Nd(Quin) ₃ dmf·H ₂ O	55.0
Nd(Quin) ₃ bt·H ₂ O	67.0	Nd(Quin) ₃ dhso·H ₂ O	35.0

относительной интенсивности полос ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$ перехода синтезированных хинальдинов неодиима(III) (табл. 3). Из табл. 3 видно, что интенсивность люминесценции у синтезированных хинальдинов неодиима(III) невысока по сравнению с метилбензоатами и β -дикетонатами неодиима. Наибольшей интенсивностью люминесценции в ближней инфракрасной области среди полученных комплексных соединений обладает комплекс с хинальдиновой кислотой и гексаметилфосфотриамидом (табл. 3). Нами было установлено, что изоструктурные хинальдинатам неодиима(III) соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой обычно являются мономерами. Небольшая интенсивность люминесценции разнолигандных соединений неодиима(III) с хинальдиновой кислотой, очевидно, вызвана близостью триплетных уровней хинальдиновой кислоты к ${}^2,4G_{7/2,5/2}$ — уровню неодиима(III), что обуславливает эффективное заселение триплетных уровней лигандов [22]. При этом возрастает роль конкурентных механизмов внутрилигандной дезактивации. Замена нейтральных молекул в разнолигандных хинальдинатах неодиима(III) — гексаметилфосфотриамида, бензотриазол, диметилформамида и дигексилсульфоксида — приводит к изменению интенсивности люминесценции.

Таким образом, изучен процесс синтеза комплексных разнолигандных соединений неодиима(III) с хинальдиновой кислотой. На основании данных химического элементного анализа, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии подтверждена индивидуальность полученных комплексных соединений. Методом ИК-спектроскопии установлен бидентатно-мостиковый способ координации хинальдинат-аниона к иону неодиима(III). Показано, что термическое разложение разнолигандных комплексных соединений происходит постадийно. Полученные соединения являются термически устойчивыми. Проведенные нами исследования люминесцентных свойств разнолигандных хинальдинов неодиима(III) показали, что наиболее интенсивно люминесцирующим в ИК-области среди синтезированных комплексных соединений является соединение неодиима(III) с хинальдиновой кислотой и гексаметилфосфотриамидом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания FWF № (025)—2023-0003.

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smola S., Rusakova N., Korovin Yu. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 5. P. 863.
2. Werts M.H.V., Woudenberg R.H., Emmerink P.G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 24. P. 4542.
3. Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г. // Оптика и спектр. 2020. Т. 128. № 1. С. 140. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.01.48851.246-19>
4. Binnemans K. // Chem. Rev. 2020. V. 109. № 9. P. 4283. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>
5. Каплин В.С., Копылов А.С., Зархина Т.С. и др. // Оптика и спектр. 2020. Т. 128. № 7. С. 869. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.07>
6. Kuchmizhak A., Vitrik O., Kulchin Y. et al. // Nanoscale. 2016. V. 8. № 24. P. 12352. <https://doi.org/10.1039/c6nr01317a>
7. Мартынов А.Г., Сафонова Е.А., Горбунова Ю. и др. // ЖНХ. 2010. Т. 55. С. 389. <https://doi.org/10.1134/S0036023610030083>
8. Калиновская И.В., Николенко Ю.М. // Оптика и спектроскопия, 2018. Т. 125. № 3. С. 344. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18090126>
9. Коровин Ю.В., Шевчук С.В., Бачеригов В.А. и др. // ЖНХ. 2000. Т. 45. № 9. С. 1513.
10. Мешкова С.Б., Дога П.Г. // ЖАХ. 2020. Т. 75. № 3. С. 209–229. <https://doi.org/10.31857/S0044450220030147>
11. Коровин Ю.В. // Укр. хим. журн. 2000. Т. 66. № 10. С. 101.
12. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Николенко Ю.М. и др. // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 3. С. 505. <https://doi.org/10.1134/S0036023606030181>
13. Калиновская И.В., Задорожная А.Н. // Оптика и спектр. 2019. Т. 127. № 5. С. 765. <https://doi.org/10.21883/OS.2019.11.48512>
14. Lam A.W.H., Wong W.T., Gao S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. № 1. P. 149. <https://doi.org/10.1002/ajic.200390021>
15. Kataoka H., Kitano T., Takizawa T. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 601. P. 293. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.165>
16. Zhang J., Wang R., Bai J., and Wang S. // J. Rare Earths. 2002. V. 20. № 5. P. 449.

17. *Utochnikova V., Kovalenko A., Burlov A. et al.* // Dalton Trans 2015, 44:12660-12669.
<https://doi.org/10.1039/C5DT01161B>
18. *Zhang J., Wang R., Liu H.-M.* // J. Therm. Anal. Cal. 2001. V. 66. P. 431.
<https://doi.org/10.1023/A:1013186600293>
19. *Starynowicz P.* // Acta Cryst. 1990. V. 46. P. 2068.
20. *Bukvetskii B.V., Kalinovskaya I.V.* // J. Fluoresc. 2017. V. 27. № 3. P. 773.
<https://doi.org/10.1007/s10895-016-2009-7>
21. *Калиновская И.В., Карасев В.Е.* // ЖНХ. 2003. Т. 48. № 8. С. 1307.
22. *Калиновская И.В., Карасев В.Е., Зайцева Н.Н.* // Там же. 1989. Т. 34. № 3. С. 1515.
23. *Zolin V.F.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 380. № 1–2. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.006>
24. *Золин В.Ф., Коренева Л.Г.* Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.72;538.971

ФИНСЛЕР-ЛАГРАНЖЕВА КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРИЗАЦИИ ЛЕНГМЮРОВСКОГО МОНОСЛОЯ

© 2023 г. Н. Г. Крылова^{a,*}, Г. В. Грушевская^{b,**}

^aБелорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

^bБелорусский государственный университет, Минск, Беларусь

*e-mail: nina-kr@tut.by

**e-mail: grushevskaja@bsu.by

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 30.11.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Предложена модель синтеза наноциклических координационных комплексов железа на поверхности водного раствора солей трехвалентного железа в состоянии двумерного фазового перехода 1-го рода типа $S-L'$. В рамках финслер-лагранжева формализма, изучены электрокапиллярные эффекты в кинетике нуклеации для таких ленгмюровских монослоев. Показано, что в условиях быстрого сжатия появляется дополнительный локальный минимум в потенциале поверхностного натяжения монослоя, что обуславливает пересыщение фазы и образование зародышей (доменов) кристаллической фазы с размерами, значительно превышающими критический. Это приводит к появлению плато на изотерме сжатия и формированию многодоменной структуры монослоя. Установлено, что за счет того, что эффективный заряд гидратированных комплексов двухвалентного железа больше, чем эффективный заряд комплексов трехвалентного железа, электрокапиллярные явления на границе раздела фаз приводят к формированию доменов высокоспиновых октаэдрических комплексов двухвалентного железа с олигомерами дитионилпирролового ряда.

Ключевые слова: ленгмюровский монослой, фазовый переход 1-го рода, финслер-лагранжева геометрическая модель, высокоспиновый октаэдрический координационный комплекс железа

DOI: 10.31857/S0044453723110183, **EDN:** VKNUIX

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время технология Ленгмюра становится актуальной в связи с эффективностью ее использования для синтеза перспективных макроциклических и наноциклических гетеросоединений и для выявления механизмов взаимодействия сложных соединений с образованием стереокомплексов и супрамолекулярных систем [1–4].

Мономолекулярный слой (монослой) толщиной в одну молекулу формируется посредством сжатия двумерного (2D) газа амфифильных молекул на границе раздела фаз жидкая субфаза–воздух. Ленгмюровский монослой структурируется в процессе 2D фазового перехода 1-го рода из состояния растянутой жидкости в жидкокристаллическое состояние [5–7]. По сравнению с другими методами формирования 2D-материалов, ленгмюровская технология отличается контролируемостью процесса, а также воспроизводимостью и высоким качеством структуры формируемых монослоев [8]. Ультратонкие наноструктурированные пленки, получаемые ассемблированием кри-

сталлических монослоев, перспективны для приложений в наноэлектронике, нанофотонике, бионаносенсорике и сенсорике ионов тяжелых металлов в качестве высокоэффективных преобразователей слабых сигналов, а также для сборки молекулярных машин (устройств).

Современное описание фазовых переходов 1-го рода, называемое теорией слабой кристаллизации [9, 10], основывается на теории среднего поля Ландау, не учитывающей многочастичное взаимодействие, и дополняется методами молекулярной динамики с полуэмпирическими парными потенциалами [11–13]. Эта теория применима для описания перехода в кристаллическое состояние расплава тонкой пленки сополимера, когда амплитуда периодического потенциала мала в момент начала кристаллизации, но постепенно нарастает с переходом в кристаллическое состояние, поскольку флуктуации полимерной конфигурации незначительны из-за массивности полимера [14–16]. В общем случае временная эволюция ансамбля зародышей (доменов) новой фазы в процессе нуклеации и роста описывается

кинетическим уравнением типа уравнения Фоккера–Планка. Из-за влияния пересыщения на нуклеацию кинетика фазовых переходов оказывается сложной и для большинства систем численный анализ возможен только посредством упрощенного описания метастабильного состояния [17]. Поскольку переход в метастабильное многодоменное состояние происходит за время, много меньшее, чем характерное время фазового перехода, большинство моделей строится в предположении мгновенного возникновения метастабильного состояния. Например, в кинетической теории зарождения Беккера–Деринга–Зельдовича [18] микроскопически рассматривается образование зародышей только одного критического размера и их последующий рост (или уменьшение) за счет присоединения (потери) одной молекулы.

Экспериментально установлено, что протекающие 2D фазовых переходов 1-го рода в ленгмюровском монослое характеризуется появлением многообразной доменной структуры с распределением времен релаксации и существенно зависит от параметров субфазы и скорости сжатия [19–25]. Эти эффекты обусловлены электрокапиллярными явлениями: поворотом диполей на границе раздела фаз и перераспределением плотности заряда двойного слоя Гельмгольца. В этом случае нельзя пренебречь переходными процессами образования (рождения) и уничтожения зародышей фазы и, соответственно, процесс кристаллизации запускается только из метастабильного многодоменного состояния, потенциальная энергия которого велика.

Ранее нами была предложена финслер-лагранжева геометрическая теория для описания нуклеации ленгмюровского монослоя при различных скоростях сжатия [26–30]. В последнее время активно развиваются подходы, базирующиеся на сочетании методов теории устойчивости и методов дифференциальной геометрии, для анализа различных динамических систем. КСС (Косамби–Картана–Черна)-теория основывается на фундаментальном предположении, что имеется соответствие между динамической системой, описываемой системой дифференциальных уравнений второго порядка, и уравнениями геодезических в финслеровом или лагранжевом пространстве, ассоциированном с данной системой. КСС-теория является геометрическим подходом к описанию поведения вариации траекторий динамической системы [31–34]. КСС-теория систем обыкновенных дифференциальных уравнений использует пять геометрических инвариантов, которые, с точностью до координатных преобразований, определяют решения данной системы. Динамика системы исследуется в кон-

фигурационном пространстве $(\vec{x}, \vec{\dot{x}})$ с фундаментальной функцией (лагранжианом) L .

При сжатии ленгмюровского монослоя проводящих олигомеров тиофен-пирролового ряда на поверхности раствора солей металлов возможно образование наноциклических соединений переходных металлов и редкоземельных элементов. Перспективно использование координационных тиофен-пирроловых комплексов в качестве трансдьюсеров гибридизационного сигнала электрохимических ДНК-наносенсоров [35, 36], а тиофен-пирроловый сополимер предложено использовать в качестве стабилизатора поверхностных экситонно-фотонных состояний приэлектродных материалов полимерных солнечных элементов и полимерных полевых транзисторов [37]. Однако структурная устойчивость таких наноциклических координационных соединений изучена недостаточно.

В данной работе мы применяем финслер-лагранжев формализм 2D фазовых переходов 1-го рода типа $S-L'$ [12] в ленгмюровском монослое, чтобы выявить эффекты ионного состава субфазы, температуры и параметров двойного заряженного слоя Гельмгольца на синтез наноциклических координационных соединений металлов. Контролирование валентного состояния иона металла позволило бы оптимизировать процесс комплексообразования.

Целью данной работы является исследование электрокапиллярных эффектов в кинетике нуклеации в ленгмюровском монослое в состоянии 2D фазового перехода 1-го рода типа $S-L'$ и изучение изменения валентного состояния металла в процессе формирования координационных комплексов железа с олигомерами дитионилпирролового ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Реагенты

Водные растворы солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и FeCl_3 (Sigma Aldrich, США) использовались для приготовления субфазы. Значение pH довели до 1.65 ± 0.01 путем добавления соляной кислоты (ОАО “Белхим”). Дитионил-дикетонный олигомер 1,4-ди(2-тиенил)бутан-1,4-дион (1,4-bis(2-thienyl)butane-1,4-dione; дитионил-дикетон) с алкильной (углеводородной) цепочкой $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ использовался для синтеза дитионил-пирролового олигомера 2,5-ди(2-тиенил)пиррол (2,5-di-(2-thienyl)-pyrrole; 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole) с алкильной цепочкой $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, описываемого химической формулой 3-гексадецил-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол и для краткости называемого Н-дитионилпиррол или Н-DTP. Н-дитионилпиррол

получался из дитионил-дикетона в результате реакции Паала Кнорра [38] методами Винберга–Мецелара (Wynberg–Metselaar) [39] и Кулинковича [40].

ЯМР-спектры Н-дитионилпиррола записывали на ЯМР-спектрометре “Bruker Avance 400” (Германия) с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ^1H и ^{13}C , соответственно, в растворе CDCl_3 . Спектр ЯМР ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ , м.д.: 8.11 (с, 1H), 7.34–6.93 (м, 6H), 2.64 (с, 1H), 1.71–1.58 (м, 2H), 1.46–1.21 (м, 28H), 0.88 (т, $J = 6.7$ Гц, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 MHz, CDCl_3), δ , м.д.: 127.86, 127.64, 124.65, 123.50, 122.87, 122.74, 120.99, 109.21, 32.08, 30.90, 29.86, 29.70, 29.52, 26.79, 22.85, 14.29. ИК-спектр Н-дитионилпиррола записывали на ИК-спектрометре VERTEX-70 (Bruker Austria GmbH). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3411, 2917, 2849, 1503, 1471, 1416, 844, 799, 711, 686. Рабочий раствор Н-дитионилпиррола (1.0×10^{-3} М) получали растворением в гексане.

Деионизованная вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см использовалась для приготовления водных растворов.

Методы

Метод Ленгмюра–Блоджетт. Исследуемые монослои формировали на поверхности раздела фаз водная субфаза–воздух методом растекания из раствора в ванне Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Раствор вещества в гексане выкапывался на поверхность субфазы дозатором. Поверхностное натяжение измерялось высокочувствительным резонансным индуктивным датчиком. Перед проведением экспериментов ЛБ-ванна и барьер промывались ацетоном, а затем деионизованной водой. Датчик калибровался по значениям поверхностного натяжения чистой воды и в момент отрыва пластинки Вильгельми. Поверхностное давление монослоя π на поверхности субфазы рассчитывалось как приращение относительно поверхностного натяжения чистой воды. Зависимость π – A -изотермы от начальной поверхностной концентрации вещества [41] исключалась исходным нанесением на поверхность субфазы такого количества вещества, чтобы поверхностное давление изменялось на величину менее 0.01 мН/м.

Ленгмюровские монослои формировали при температуре $17 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Воспроизводимость термодинамических характеристик монослоя проверялась многократным записыванием изотерм (не менее 5 раз) в разное время. Перенесение по Y-типу монослоев на твердые подложки осуществляли методом вертикального лифта.

Мессбауэровская спектроскопия. Валентность координационного металлоцентра комплексов, формирующих железосодержащие ЛБ-монослои устанавливалась методами ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии. ЯГР-спектры регистрировались в просвечивающей геометрии при комнатной температуре с помощью спектрометра MS2000 с источником $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (40 мКи). Все изомерные сдвиги приведены относительно α -Fe.

Численное моделирование. Финслер–Лагранжев формализм. При численном моделировании используется лагранжиан, описывающий двумерный фазовый переход 1-го рода в ленгмюровском монослое и определяемый следующим образом.

Возрастание плотности монослоя $n(\vec{r}, t)$ при его сжатии сопровождается увеличением вероятности распада гидратного комплекса с образованием зародыша кристаллической фазы. Обозначим через n_c плотность критического зародыша, а через a_s^2 – площадь зародыша кристаллической фазы. Из пропорциональности размера домена (зародыша) и его времени релаксации (жизни) τ , $\tau > 0$ можно записать следующее соотношение:

$$a_s^2 = a_c^2 \tau,$$

где a_c – размер критического зародыша кристаллической фазы. Пусть при $\tau = 1$ образовавшийся зародыш имеет критический размер, и система находится в квазистационарном состоянии. При $\tau > 1$ и $\tau < 1$ зародыш фаз имеет размер больше или меньше критического, соответственно. Полагая, что в фазовом элементе кристаллического состояния плотность равна n_c , масса зародыша выражается формулой: $M_s = m n_c a_s^2 = m n_c a_c^2 \tau$, где m – масса одной молекулы. Тогда динамика зародыша кристаллической фазы определяется его кинетической энергией

$$\frac{M_s \dot{r}^2}{2} + \frac{M_s r^2}{2} \dot{\varphi}^2$$

и эффективным потенциалом

$$U_1 a_s^2 = \frac{U(\dot{r}, r, t)}{n_c} \xi.$$

Здесь введено обозначение $\xi = \tau$, и эффективный потенциал зародыша фазы, в состав которого входят N амфифильных молекул с потенциальной энергией U_1 , определяется потенциалом поверхностного натяжения U ленгмюровского монослоя в точке с координатами (r, φ) в момент времени t как [26–29]

$$U_1 a_s^2 = U_1 a_c^2 \tau = U_1 \frac{N}{n_c} \tau = U \frac{\tau}{n_c},$$

где

$$\begin{aligned}
 U(\dot{r}, r, t, V) = & -\tilde{k} \left[P_1 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{2}{3} (Vt)^5 \left(6 - \frac{Vt}{r} \right) Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] - \right. \\
 & \left. - \frac{V}{\dot{r}} \left(P_2 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{3} (Vt)^5 Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right) \right], \\
 P_1 = & -\frac{3}{4} r^5 + (Vt) r^4 + \frac{3}{4} (Vt)^2 r^3 + \\
 & + \frac{5}{6} (Vt)^3 r^2 + \frac{11}{6} (Vt)^4 r - \frac{1}{3} (Vt)^5, \\
 P_2 = & r^5 + \frac{1}{2} (Vt) r^4 + \frac{1}{3} (Vt)^2 r^3 + \frac{1}{3} (Vt)^3 r^2 + \\
 & + \frac{2}{3} (Vt)^4 r, \quad \tilde{k} = \frac{\pi q^2 k n_0^2}{15 \epsilon \epsilon_0 R_0^2},
 \end{aligned} \quad (1)$$

V — скорость сжатия монослоя; q — заряд ионизированной молекулы; $n \equiv n(r, t)$ — плотность амфифильных молекул в ленгмюровском монослое; n_0 , R_0 — поверхностная плотность и радиус монослоя в начале сжатия, соответственно; ϵ_0 и ϵ — электрическая постоянная и диэлектрическая проницаемость воды, соответственно; Ei — специальная математическая функция (интегральная показательная функция); k — параметр модели.

Лагранжиан является разностью кинетической энергии зародыша и его эффективного потенциала:

$$\begin{aligned}
 L_S = & ma_c^2 n_c \frac{\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2}{2} \xi + \frac{\tilde{k}}{n_c} \xi \times \\
 & \times \left(P_1 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{2}{3} (Vt)^5 \left(6 - \frac{Vt}{r} \right) Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] - \right. \\
 & \left. - \frac{V}{\dot{r}} \left[P_2 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{3} (Vt)^5 Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right] \right).
 \end{aligned} \quad (2)$$

Описание функции распределения времен релаксации (жизни) фазовых доменов (зародышей фазы) достигается путем применения следующей параметризации:

$$\begin{aligned}
 t \rightarrow t(s), \quad \vec{r}(t) \rightarrow \vec{r}(t(s)), \quad \xi \equiv \frac{dt}{ds}, \\
 \vec{r} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{d\vec{r}}{ds} \frac{ds}{dt} = \frac{\vec{r}}{\xi}.
 \end{aligned}$$

Следует отметить, что в $\vec{r}$ штрих указывает на то, что производная берется не по времени, а по новому эволюционному параметру s . При этом время t перестает быть параметром системы, и явля-

ется независимой координатой. При такой параметризации лагранжиан (2) принимает вид

$$\begin{aligned}
 L_S = & ma_c^2 n_c \frac{\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2}{2 \xi} + \frac{\tilde{k}}{n_c} \xi \times \\
 & \times \left(P_1 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{2}{3} (Vt)^5 \left(6 - \frac{Vt}{r} \right) Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] - \right. \\
 & \left. - \xi \frac{V}{\dot{r}} \left[P_2 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{3} (Vt)^5 Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right] \right).
 \end{aligned} \quad (3)$$

Квадрат метрической функции введенного конфигурационного финслер-лагранжево пространства записывается в виде:

$$F^2 = A \frac{\xi^3}{\dot{r}} + B \xi^2 - C \frac{(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2)}{2}, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned}
 C = & ma_c^2 n_c, \quad A = \tilde{p} V \left(P_1 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{4}{3} (Vt)^5 Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right), \\
 B = & \Lambda^2 - \tilde{p} \left(P_1 e^{\frac{2Vt}{r}} - \frac{2}{3} (Vt)^5 \left(6 - \frac{Vt}{r} \right) Ei \left[\frac{2Vt}{r} \right] \right), \\
 \tilde{p} = & \frac{\tilde{k}}{n_c}.
 \end{aligned}$$

Кинетика нуклеации определяется уравнениями Лагранжа—Эйлера:

$$\frac{dy^i}{ds} + 2G^i = 0, \quad G^i = \frac{1}{4} g^{il} \left\{ 2 \frac{\partial g_{jl}}{\partial x^k} - \frac{\partial g_{jk}}{\partial x^l} \right\} y^j y^k, \quad (5)$$

где $g_{ij}(x^k, y^k) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F^2}{\partial y^i \partial y^j}$, $x^j = \{t, r, \phi\}$, $y^j = dx^j/ds = \{\xi, \dot{r}, \dot{\phi}\}$.

Анализ устойчивости состояний по КСС-инвариантам. Нелинейная связность N_j^i задает КСС-ковариантную производную векторного поля $\xi^i(s)$

$$\frac{D\xi^i}{ds} = \frac{d\xi^i}{ds} + N_j^i \xi^j, \quad N_j^i = \frac{\partial G^i}{\partial y^j},$$

которая применительно к векторному полю Лиувилля $y^i \frac{\partial}{\partial y^i}$ вдоль геодезических приводит к системе вида

$$\frac{Dy^i}{ds} = N_j^i y^j - 2G^i \equiv \epsilon^i. \quad (6)$$

Здесь ϵ^i — контравариантное векторное поле в пространстве $(\vec{x}, \vec{x}, s)$, интерпретируемое как внешняя сила. Это поле называют первым КСС-

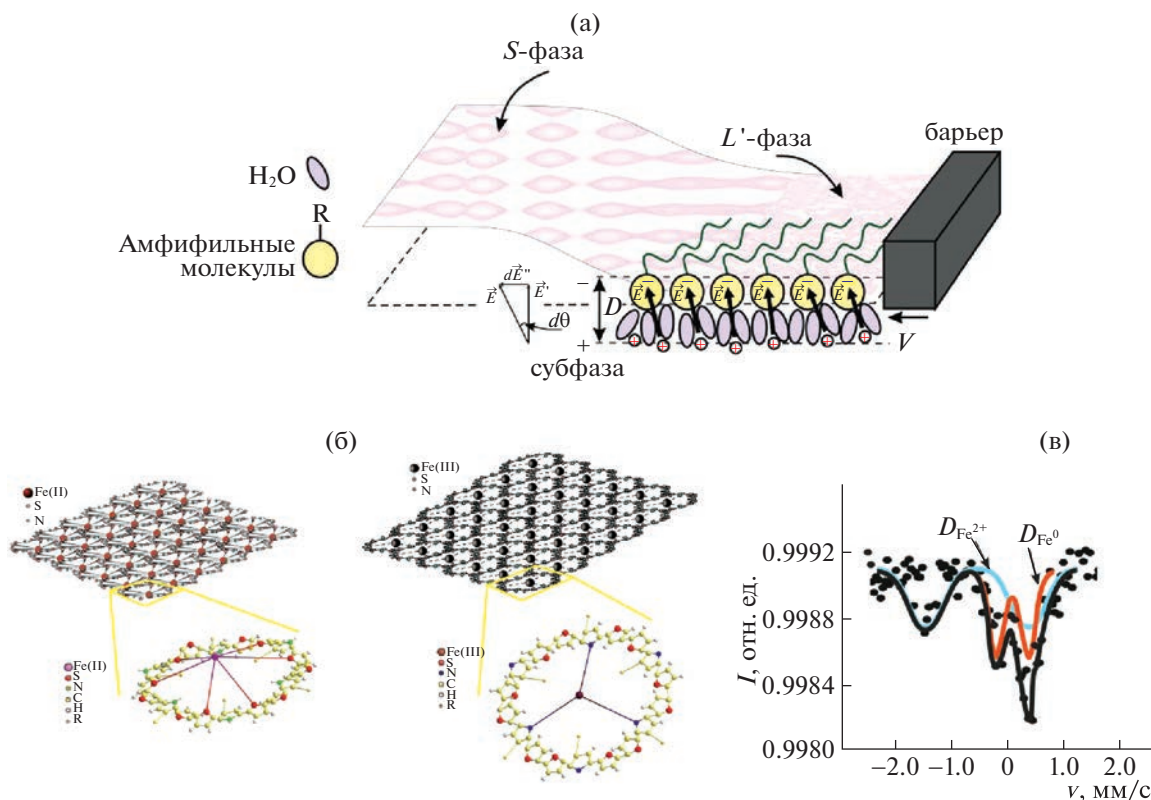


Рис. 1. Схема формирования ленгмюровского монослоя (а). Структура монослоев, формируемых (слева) октаэдрическими и (справа) плоскими комплексами Fe(II) и Fe(III), соответственно (б); на вставках изображены структуры Fe(II)ДТР и Fe(III)ДТР. ЯГР-спектр железосодержащей 13-монослойной ЛБ-пленки дитионилпиррола (в).

инвариантом. Для изучаемого статистического пространства ленгмюровского монослоя первый КСС-инвариант равен нулю, что доказывает его финслерову геометрию.

Пусть имеется близкая к $x^i(s)$ геодезическая $\bar{x}^i(s) = x^i(s) + \xi^i(s)\eta$. Уравнение девиации можно записать так:

$$\frac{D^2 \xi^i}{ds^2} = P_r^i \xi^r,$$

где

$$P_j^i = 2 \frac{\partial G^i}{\partial x^j} + 2G^i \frac{\partial N_j^i}{\partial y^i} - \frac{\partial N_j^i}{\partial x^i} y^j - N_i^i N_j^i - \frac{\partial N_j^i}{\partial s}, \quad (7)$$

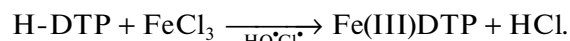
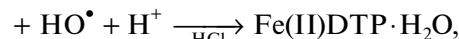
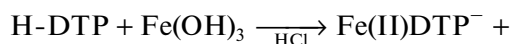
есть отклоняющий тензор кривизны, который является вторым КСС-инвариантом. Состояние (траектория) системы, описываемой обыкновенным дифференциальным уравнением второго порядка, устойчиво только тогда, когда собственные значения отклоняющего тензора кривизны (второго КСС-инварианта) строго отрицательны.

Численные расчеты выполнялись с использованием программного пакета Wolfram Mathematica 12.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модель

Мы экспериментально и численно анализировали стабильность координационных комплексов двухвалентного и трехвалентного железа, формируемых сжатием ленгмюровского монослоя Н-дитионилпиррола на поверхности водных растворов солей трехвалентного железа при pH кислотной среды с образованием $\text{HO}^\bullet$ или $\text{HO}^\bullet\text{Cl}^\bullet$ в следующих процессах синтеза:



Процесс формирования ленгмюровского монослоя, а также структура плоского и октаэдрического комплексов Fe(III)ДТР и Fe(II)ДТР, соответственно, схематически представлены на рис. 1а,б.

В ЯГР-спектре железосодержащей 13-монослойной дитионил-пирроловой ЛБ-пленке наблюдаются два дуплета, показанные на рис. 1в. Первый дуплет $D_{\text{Fe}^{2+}}$ регистрируется на скорости

v порядка (-1.6) мм/с, а второй дуплет D_{Fe^0} — на скорости v порядка (-0.3) мм/с. Такие значения v близки к $v = 1.7$ мм/с и 0.4 мм/с, характерным для дуплетов парамагнитного иона Fe^{2+} оксида металлического сплава FeCoZr и суперпарамагнитного Fe^0 в неокисленном FeCoZr , соответственно [42]. Уширенные линии $D_{\text{Fe}^{2+}}$ на рис. 1в свидетельствуют о взаимодействии ионов железа с диэлектрической 2D-матрицей. Наоборот, узость линий дуплета D_{Fe^0} на рис. 1в означает, что восстановление атомов железа сопровождается выходом этих атомов из плоскости монослоя. Таким образом, мессбауэровский спектр 13-ти FeDTP -монослойной ЛБ-пленки на рис. 1в указывает на двухвалентное состояние атомов Fe , и, соответственно, на формирование высокоспинового октаэдрического комплекса Fe(II)DTP .

Далее, мы изучаем механизм формирования монослоев наноциклических соединений FeDTP и устанавливаем причины более высокой структурной устойчивости высокоспинового октаэдрического комплекса Fe(II)DTP .

Термодинамика 2D фазовых переходов 1-го рода

В начале процесса сжатия концентрация вещества, нанесенного на поверхность субфазы, настолько мала, что уравнение состояния амфифильных молекул описывается уравнением состояния идеального газа:

$$\Delta p S = N k_B T,$$

где S — площадь монослоя, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Число зародышей (доменов) фазы N появившихся за время $\delta t_i = \delta s \tau_i$, $i = 1, 2, \dots$ в точке $\vec{r}_i(t)$ монослоя к моменту времени t равно

$$\begin{aligned} N &= \int_0^t \sum_i n(r_i, t_i = t' + \Delta s(r_i(t')) \tau_i) dt' \approx \\ &\approx \int_0^t \sum_i \left(n(r_i, t') + \frac{dn}{dt'} \bigg|_{r_i} \Delta s(r_i(t')) \tau_i \right) dt' = \\ &= \int_0^t \sum_i \frac{dn}{dt'} \bigg|_{r_i} \Delta s(r_i(t')) \tau_i dt'. \end{aligned}$$

Здесь учитывается, что первый член суммы плотностей n_i равен нулю, так как фазовый зародыш отсутствует до момента времени t' ; величина τ_i — время жизни зародыша, возникшего в точке $\vec{r}_i(t')$. Так как многорелаксационный процесс фазового перехода 1-го рода характеризуется непрерывным распределением времен жизни фазовых доменов и скорость рождения зародышей фаз во всех точ-

ках монослоя в состоянии идеального газа одна и та же, то в предельном случае сплошного монослоя число зародышей равно

$$N = \Delta s \iiint \frac{dn}{dt} \xi r dr d\phi dt \approx \Delta s \int S \xi dn.$$

Так как

$$dn = d \frac{N_{\text{origin}}}{\pi(R_{\text{bath}} - Vt)^2} = \frac{2VN_{\text{origin}}}{\pi(R_{\text{bath}} - Vt)^3} dt,$$

результатом численного моделирования $s(r)$ является следующая оценка $\pi - A$ -изотермы сжатия ленгмюровского монослоя:

$$p(r) \sim s(r) 2k_B T V N_{\text{origin}} \int \frac{\xi}{\pi(R_{\text{bath}} - Vt)^3} dt.$$

Здесь N_{origin} — исходное количество вещества, нанесенное на поверхность ленгмюровской ванны радиуса R_{bath} .

В процессе сжатия диполи гидратных комплексов, формирующих двойной заряженный слой, начинают вращаться [26]. Работа dW , совершенная за время t и затраченная на сжатие малой кольцевой площадки толщиной Δr_0 в ленгмюровской пленке, в которой электрическое поле $\vec{E}'$ двойного слоя постоянно подкручивается (вращается) на малый угол $d\theta$, (см. рис. 1а) равна

$$\begin{aligned} \Delta W &= -2\pi q \Delta r_0 \int_0^t r(t') n(\vec{r}, t') \frac{dr}{dt'} \times \\ &\times \int_0^{t'} |\vec{E}'(t'')| \text{tg } d\theta(t'') dt' = \\ &= \Delta \sigma - \frac{\pi q^2 D}{\epsilon \epsilon_0} n^2 r \Delta r_0, \end{aligned}$$

где $2\pi r(t) n(\vec{r}, t) q \Delta r_0$ — электрический заряд кольца, $\vec{r}$ — радиус-вектор точки кольца, несущей электрический заряд q ; σ — энергия поверхностного натяжения монослоя, второй член в последнем равенстве — изменение энергии монослоя, моделируемого плоским электрическим конденсатором с расстоянием D между пластинами, вследствие изменения плотности n электрического заряда при сжатии. Так как толщина D порядка дебаевской длины очень мала, то в дальнейшем вторым вкладом пренебрегаем. Так как напряженность электрического поля плоского конденсатора равна $E' = \frac{qn(r, t'')}{\epsilon_0 \epsilon}$, и $\text{tg}(d\theta) \approx d\theta$, то приблизительно

$$\Delta \sigma \approx -\frac{2\pi q^2}{\epsilon \epsilon_0 D} \Delta r_0 \int_0^t r^2(t') n^2(r, t') \frac{dr}{dt'} dt'.$$

Это значит, что коэффициент k в (2) приблизительно обратен дебаевской длине: $k = 1/D$. Учитывая явное выражение для дебаевской длины [43], зависимость коэффициента k от состава субфазы при формировании комплексов двухвалентного железа определяется как

$$k_{\text{Fe(II)}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=\text{H}^+, \text{Cl}^-} q_j^2 n_j}{\epsilon \epsilon_0}}, \quad (8)$$

а при формировании комплексов трехвалентного железа — как

$$k_{\text{Fe(III)}} = \sqrt{\frac{q_{\text{H}^+}^2 (n_{\text{H}^+} - n_{\text{HO}^\bullet \text{Cl}^\bullet}) + q_{\text{Cl}^-}^2 (n_{\text{Cl}^-} - n_{\text{HO}^\bullet \text{Cl}^\bullet})}{\epsilon \epsilon_0}}. \quad (9)$$

Здесь n_{H^+} и n_{Cl^-} — концентрации ионов H^+ и Cl^- соответственно; $n_{\text{HO}^\bullet \text{Cl}^\bullet}$ — концентрация $\text{HO}^\bullet \text{Cl}^\bullet$, q_j — заряд j -го иона, $j = \text{H}^+, \text{Cl}^-$. Эффективный заряд ионизированных амфифильных молекул при формировании октаэдрических и плоских комплексов FeDTP равен $qk_{\text{Fe(II)}}$, $q = -2$ и $qk_{\text{Fe(III)}}$, $q = -3$ соответственно. Так как $q_{\text{Fe(III)}}^{\text{eff}} \equiv qk_{\text{Fe(III)}}$ зависит от разности $(n_j - n_{\text{HO}^\bullet \text{Cl}^\bullet})$, $j = \text{H}^+, \text{Cl}^-$, он оказывается меньше, чем $q_{\text{Fe(II)}}^{\text{eff}} \equiv qk_{\text{Fe(II)}}$ (сравни (8) и (9)).

Структурирование ленгмюровских монослоев дитионил-пирроловых комплексов трех- и двухвалентного железа

На рис. 2а приведены типичные экспериментальные изотермы при различных скоростях сжатия для монослоев производных дитионилпиррола (на субфазе FeCl_3). Отмечаем, что изотерма сжатия характеризуется изгибом (плато) в области фазового перехода ($p \sim 5\text{--}15$ мН/м). Повышение скорости с 4 до 8 мм/мин приводит к появлению более выраженного плато и к росту поверхностного давления в области фазового перехода. Эти экспериментальные факты полностью предсказываются теоретическими π - A -изотермами (см. рис. 2а). Аналогичное поведение изотерм с увеличением скорости сжатия экспериментально наблюдалось для монослоя эруковой кислоты [25]. На рис. 2б представлены зависимости времен релаксации зародышей от эволюционного параметра s . Видно, что при малых скоростях V сжатия происходит образование зародышей с размерами, близкими к критическому $\xi = 1$. С ростом скорости сжатия появляется ярко-выраженный максимум в распределении времен релаксации доменов, который свидетельствует о значительном превышении размеров образующихся доменов над критическим. Полученные результа-

ты о возрастании времени жизни доменов и появлении распределения релаксационных времен в процессе фазового перехода 1-го рода коррелируют с экспериментальными данными для DLPE (L- α -дилаурил-фосфатидилэтаноламин) монослоев, в которых при низких скоростях сжатия образуются близкие по размерам зародыши, в то время как при больших скоростях сжатия наблюдается существенный разброс зародышей по размерам [44].

Зависимость потенциала U поверхностного натяжения от эволюционного параметра s для случаев малых ($V = 1.2$ мм/мин) и больших ($V = 2.4$ мм/мин) скоростей сжатия представлен на рис. 2в. При малых скоростях сжатия потенциал имеет один минимум и изгиб, указывающий на то, что система может находиться в состоянии безразличного равновесия из-за слабого понижения ее энергии при переходе системы в метастабильное состояние. При больших скоростях сжатия величина энергетического барьера снижается настолько, что появляется второй локальный минимум в потенциале. При этом появление метастабильного состояния сопровождается скачкообразным изменением свободной энергии ленгмюровского монослоя. Чем глубже второй локальный минимум энергии поверхностного натяжения монослоя, тем выше степень пересыщения фазы из-за более длительного удержания амфифильных молекул в метастабильном состоянии.

На рис. 3 представлены результаты численного моделирования при различных значениях эффективного заряда q_{eff} . Видно, что с ростом эффективного заряда q_{eff} фазовый переход происходит при более низких поверхностных давлениях. Появление ярко-выраженного плато при повышении величины q_{eff} свидетельствует об увеличении размеров доменов. Этот результат объясняет экспериментально наблюдаемый сдвиг фазового перехода в ленгмюровском монослое стеариновой кислоты в сторону низких давлений с ростом pH, поскольку, согласно [45], повышение pH субфазы приводит к возрастанию степени диссоциации карбоксильных групп, и, соответственно, возрастанию эффективного заряда ионизированной амфифильной молекулы. Так, например, отношение диссоциированных к недиссоциированным карбоксильным группам в монослое стеариновой кислоты увеличивается с 50% : 50% до 90% : 10%, и 99% : 1% при возрастании pH с 5.8 до 6.8 и 7.8 соответственно [46]. Согласно результатам моделирования масса m амфифильной молекулы практически не влияет на процесс фазового перехода, поскольку не наблюдается видимых изменений поведения изотермы даже при увеличении m в 100 раз.

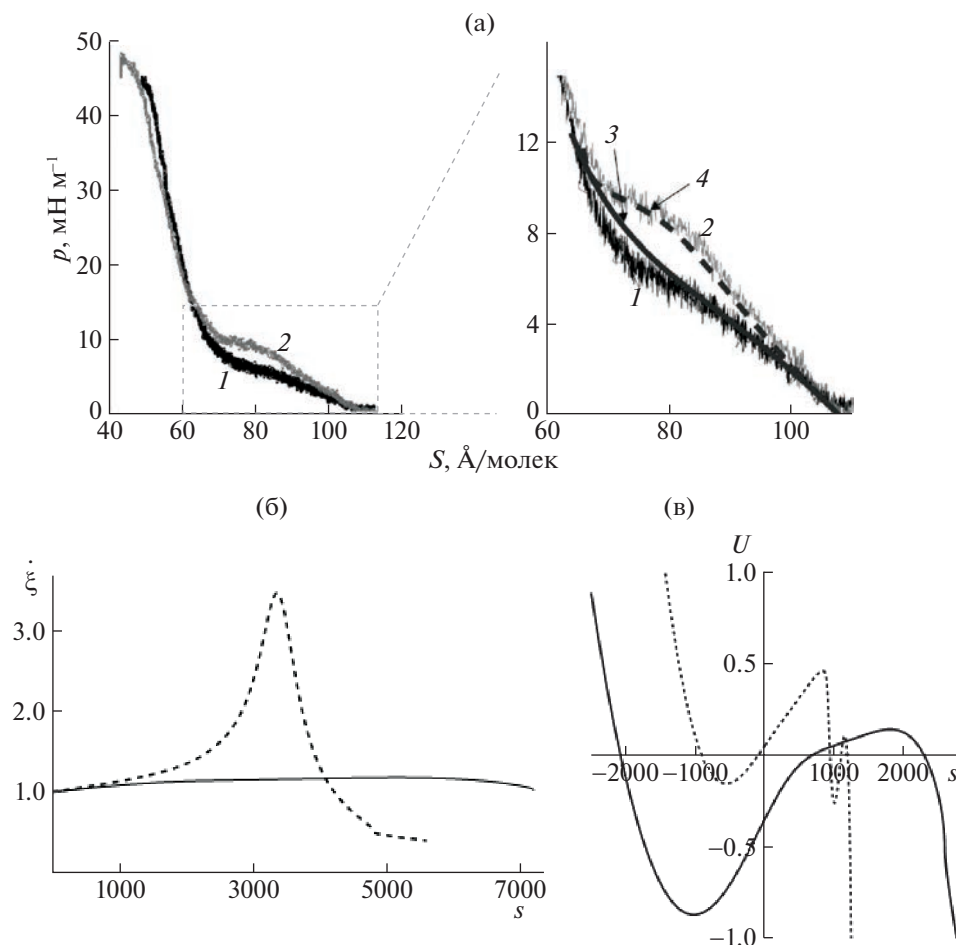


Рис. 2. Экспериментальные (1 и 2) и теоретические (сплошная кривая 3 и штриховая кривая 4) изотермы (а). Теоретические распределения времен релаксаций $\xi(s)$ при скоростях сжатия $V = 4$ мм/мин (сплошная кривая) и $V = 8$ мм/мин (пунктирная кривая) (б). Потенциалы U зародышей фазы, рассчитанные вдоль геодезических в конфигурационном пространстве монослоя при скоростях сжатия $V = 1.2$ мм/мин (сплошная) и 2.4 мм/мин (штриховая) (в). Начальные условия: $\xi_0 = 1$ с, $r_0 = 1$ м, $R_0 = 1$ м; $\dot{r}_0 = -1.75 \times 10^{-4}$ (а, б), -0.5×10^{-4} (в) м/с; значения параметров: $ma_c^2 n_c \times 10^5 / \bar{p} = 1.25$ (а, б), 1 (в); $\Lambda^2 / \bar{p} = 1.25$ (а, б), 1 (в).

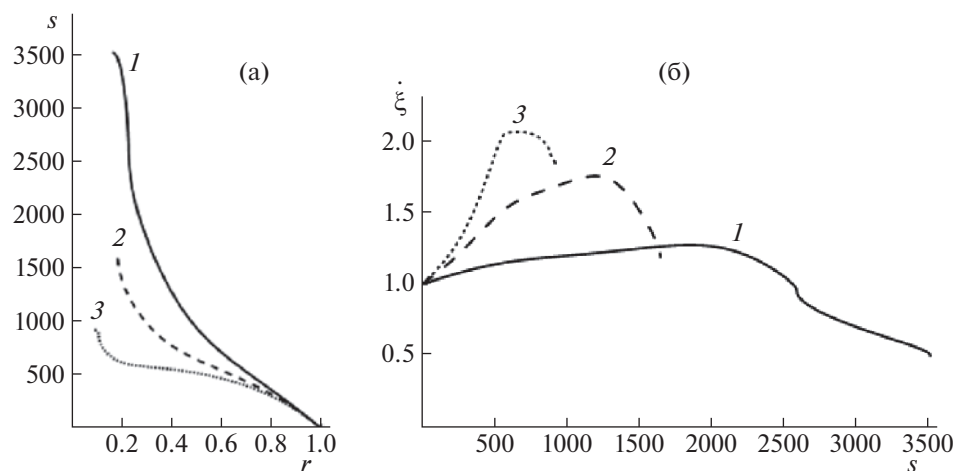


Рис. 3. Изотермы сжатия $s(r)$ (а) и распределение времен релаксаций $\xi(s)$ (б) при различных ионных зарядах q_{eff} . Расчеты выполнены при скорости сжатия $V = 1.2$ мм/мин; $q_{\text{eff}} = 1$ (1), 2 (2), 3 (3); $ma_c^2 n_c \times 10^5 / \bar{p} = 1$ (1), 0.25 (2), 0.11 (3).

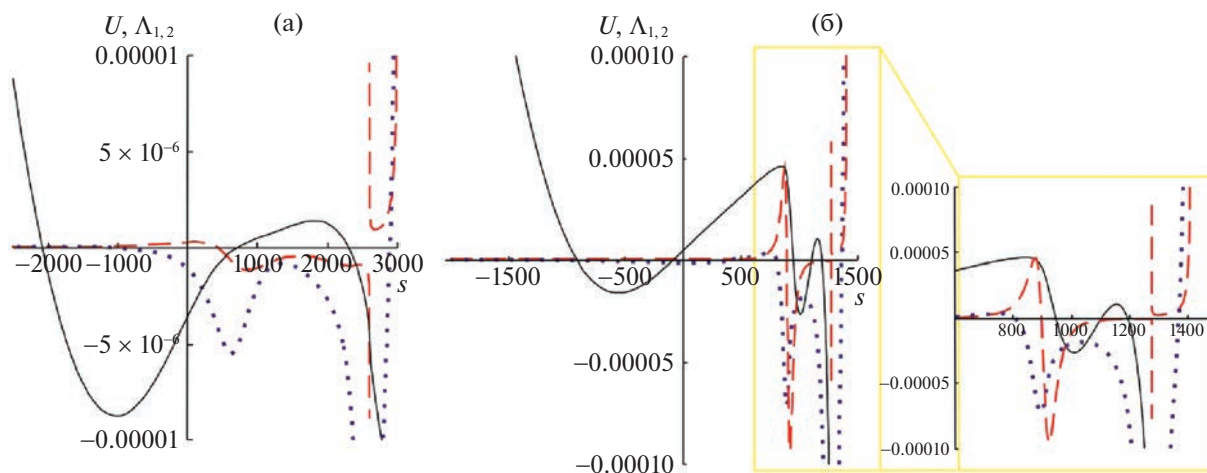


Рис. 4. Потенциалы зародышей фазы U (сплошные линии) и собственные значения второго инварианта Λ_1 (штриховые линии), Λ_2 (пунктирные линии), рассчитанные вдоль геодезических в конфигурационном пространстве. Расчеты выполнены для скоростей сжатия $V = 1.2$ (а) и 2.4 мм/мин (б).

*Сжимаемость и стабильность ленгмюровских
монослоев наноциклических соединений
Fe(II) и Fe(III)*

Производная $dp/d\tau$ по эволюционному параметру τ определяет скорость изменения поверхностного давления p для тонкой кольцевой площадки радиуса r и толщины $V\Delta t$ в монослой гидратных комплексов. Тогда в окрестности каждой ее точки $\frac{\partial(\Delta Sp)}{\partial\tau} \approx \Delta r \frac{\partial(V\Delta t p)}{\partial\tau} \approx k_B T \frac{\partial p}{\partial\tau} \Delta r = k_B T \tilde{C} \Delta r$ и $\partial r / \partial \tau \approx -C''$, где $\rho = \partial N / \partial r$. Поскольку площадь S , приходящаяся на одну молекулу, равна $S_0 - (\delta r(\tau))^2$, можно записать формулу для коэффициента сжимаемости $\kappa = \frac{1}{S} \frac{\partial S}{\partial p}$ так:

$$\kappa = \frac{1}{\Delta r V \Delta t} \frac{\partial \Delta S}{\partial p} = \frac{1}{V \Delta t} \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial r} = \frac{2}{k_B T C''} \frac{\partial^2 \delta r}{\partial \tau^2},$$

где $C'' = C' \tilde{C}$, C' , $\tilde{C} > 0$. Вариация δr рассчитывается по формуле $\frac{\partial^2 \delta r(\tau)}{\partial \tau^2} = -K \delta r$ через флаговую кривизну K , которая определяется вторым КСС-инвариантом P_j^i [34].

Проанализируем устойчивость структуры монослоя по поведению P_j^i . Зависимости потенциала U и собственных значений Λ тензора девиации P_j^i (7) от эволюционного параметра рассчитывались вдоль геодезических, подставляя полученные численные решения уравнений Лагранжа–Эйлера для $x^j(s)$ и $y^j(s)$. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Согласно результатам моделирования, собственные значения Λ_1 , Λ_2 либо оба, либо только одно дважды меняет знак. Из сравнения рис. 4а и 4б видно, что при высоких скоростях сжатия V возникновение зародышей фаз с размерами много больше критического ($\xi \gg 1$) сопровождается появлением области неустойчивости, где конгруэнция геодезических расходится. В этой области монослой находится в метастабильном состоянии.

Согласно вышепредставленным теоретическим и экспериментальным результатам, эффективный заряд и соответственно лигандное поле октаэдрического комплекса Fe(II)ДТР много больше, чем эффективный заряд для Fe(III)ДТР: $q_{\text{Fe(III)}}^{\text{eff}} \ll q_{\text{Fe(II)}}^{\text{eff}}$. Это позволяет объяснить стабильность ленгмюровского монослоя из Fe(II)ДТР-комплексов значительно более высокой вероятностью их синтеза, происходящего при более низком поверхностном давлении, в сравнении с вероятностью синтеза комплексов Fe(III)ДТР, происходящего при более высоких значениях поверхностного давления, когда уже весь Н-дитионилпирол израсходован на создание стабильных доменов кристаллической фазы Fe(II)ДТР.

Таким образом, кривизна статистического многообразия монослоя описывает характерные особенности поведения сжимаемости ленгмюровского монослоя дитионилпиррола на поверхности водного раствора солей трехвалентного железа в фазовом переходе 1-го рода типа $S-L'$. Второй КСС-инвариант P_j^i и соответственно теоретически предсказываемая сжимаемость монослоя расходится и меняет знак дважды, по крайней мере для одного соб-

ственного значения также, как в экспериментально наблюдаемом фазовом переходе 1-го рода. Электрокапиллярные явления на границе раздела фаз приводят к формированию доменов высоко-спиновых октаэдрических комплексов двухвалентного железа с дитионилпирролом. В условиях быстрого сжатия появляется дополнительный локальный минимум в потенциале поверхностного натяжения монослоя. При высоких скоростях сжатия формируется многодоменная структура монослоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rojewska M., Smutek W., Kaczorek E., Prochaska K.* // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 707.
2. *Gavande V., Kim G., Kim B. et al.* // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022. V. 742. P. 133. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2038457>
3. *Grushevskaya H.V., Lipnevich I.V., Orekhovskaya T.I.* // *J. Modern Physics*. 2013. V. 4. P. 7. <https://doi.org/10.4236/jmp.2013.412A3002>
4. *Selector S., Fedorova O., Lukovskaya E. et al.* // *J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 116. № 5. P. 1482. <https://doi.org/10.1021/jp2074122>
5. *Möhwald H., Brezesinski G.* // *Langmuir*. 2016. V. 32. P. 10445. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02518>
6. *Блинов Л.М.* // *УФН*. 1988. Т. 155. С. 443.
7. *Kundu S., Datta A.* // *Colloids and Surfaces A*. 2006. V. 289. P. 250. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.07.001>
8. *Wang J., Liu B.* // *Sci. Technol. Adv. Mater*. 2019. V. 20. P. 992. <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1669220>
9. *Бразовский С.А., Дзялошинский И.Е., Муратов А.Р.* // *ЖЭТФ*. 1987. Т. 93. № 3. С. 1110 / *Brazovskii S.A., Dzyaloshinskii I.E., Muratov A.R.* // *Sov. Phys. JETP*. 1987. V. 66. Iss. 3. P. 625.
10. *Кац Е.И., Лебедев В.В., Муратов А.Р.* // *Физика твердого тела*. 1989. Т. 31. № 4. С. 189.
11. *Karaborni S., Toxvaerd S.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 5505.
12. *Kaganer V.M., Möhwald H., Dutta P.* // *Rev. Mod. Phys.* 1999. V. 71. Iss. 3. P. 779.
13. *O'Connor E.* Discontinuous molecular dynamics studies of model Langmuir monolayers: Thesis. University of Prince Edward Island, Canada, 2006. 110 p.
14. *Angerman H.Ja., Johnner A., Semenov A.N.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. Iss. 18. P. 6210.
15. *Arora A., Qin J., Morse D.C. et al.* // *Ibid.* 2016. V. 49. Iss. 13. P. 4675. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00107>
16. *Erukhimovich I., Kriksin Yu.* // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 150. P. 224701. <https://doi.org/10.1063/1.5108642>
17. *Slezov V.V.* Kinetics of first-order phase transitions. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 415 p.
18. *Becker R., Döring W.* // *Annalen der Physik*. 1935. V. 416. Iss. 8. P. 719. <https://doi.org/10.1002/andp.19354160806>
19. *Vollhardt D., Fainerman V.B.* // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 345. <https://doi.org/10.1021/jp012798u>
20. *Kmetko J., Datta A., Evmenenko G., Dutta P.* // *Ibid.* 2001. V. 105. P. 10818.
21. *Grushevskaya H.V., Krylov G.G., Krylova N.G., Lipnevich I.V.* // *IOP J. of Physics: CS*. 2015. V. 643. P. 012015. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/643/1/012015>
22. *Nandi N., Vollhardt D.* // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. Iss. 49. P. 18793. <https://doi.org/10.1021/jp0461697>
23. *Ruckenstein E., Li B.* // *Ibid.* 1998. V. 102. Iss. 6. P. 981. <https://doi.org/10.1021/jp972748i>
24. *Cai Z., Rice S.A.* // *Faraday Discuss. Chem. SOC.* 1990. V. 89. P. 211. <https://doi.org/10.1039/DC9908900211>
25. *Gellert F., Ahrens H., Wulff H., Helm C.A.* // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 698. <https://doi.org/10.3390/membranes12070698>
26. *Balan V., Grushevskaya H., Krylova N., Neagu M.* // *Int. J. Nonlin. Phen. in Complex Sys.* 2016. V. 19. № 3. P. 223.
27. *Крылова Н.Г.* // *Веснік Брэсцкага ўніверсітэта*. 2017. № 2. С. 27.
28. *Крылова Н.Г., Грушевская Г.В., Редьков В.М.* // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук*. 2017. № 3. С. 66.
29. *Balan V., Grushevskaya H.V., Krylova N.G. et al.* // *Applied Sciences*. 2019. V. 21. P. 11.
30. *Balan V., Grushevskaya H.V., Krylova N.G., Krylov G.G.* // *Ibid.* 2020. V. 22. P. 94.
31. *Antonelli P.L., Miron R. (Eds.)* Lagrange and Finsler geometry: Application to physics and biology. Springer, 1996. 328 p.
32. *Balan V.* Jet single-time Lagrange geometry and its application / V. Balan, M. Neagu — Wiley, 2011. 194 p.
33. *Атанасиу Г., Балан В., Брынзей Н., Рахула М.* Дифференциальная геометрия второго порядка и приложения: Теория Мирона–Атанасиу. М.: Книжный дом “ЛИБРОКОМ”, 2010. 256 с.
34. *Bao D., Chern S.S., Shen Z.* An introduction to Riemann-Finsler geometry. Berlin: Springer, 2000. 431 p.
35. *Грушевская Г.В., Бабенко А.С., Крылова Н.Г. и др.* // *Наука и инновации*. 2019. № 4. С. 23.
36. *Egorova V.P., Grushevskaya H.V., Babenka A.S. et al.* // *Semiconductors*. 2020. V. 54. P. 1873. <https://doi.org/10.1134/S1063782620140092>
37. *Min J., Peng B., Wen Y. et al.* // *Synthetic Metals*. 2011. V. 161. P. 1832. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.06.015>

38. *Смирнов В.И., Афанасьев А.В., Простакишин И.С., Бельский Л.И.* // Химия гетероциклических соединений. 2013. № 3. С. 416.
39. *Wynberg H., Metselaar J.* // Synthetic Communications. 1984. V. 14. Iss. 1. P. 1.
40. *Kel'in A., Kulinkovich O.* // Folia pharm. Univ. Carol. (supplementum). 1995. V. 18. P. 96.
41. *Bhande R.S., Landge Y.A., Giri P.A.* // J. Chem. Pharm. Res. 2012. V. 4. № 6. P. 3297.
42. *Касюк Ю.В., Ларкин А.В., Федотова Ю.А.* // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2011. № 2. С. 52.
43. *Крефт В.-Д., Крем Д., Эбелинг В., Рёнке Г.* Квантовая статистика систем заряженных частиц. М.: Мир, 1988. 405 с.
44. *Helm C.A., Moehwald H.* J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 1262.
<https://doi.org/10.1021/j100316a050>
45. *Shih M.C., Bohanon T.M., Mikrut J.M. et al.* J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 2. P. 1556.
<https://doi.org/10.1063/1.462139>
46. *Gaines G.L., Jr.* Insoluble Monolayers at Liquid–Gas Interfaces. New York: Interscience, 1966. 386 p.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.6+544.022

КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ
КАРБИДНЫХ ЧАСТИЦАХ ВОЛЬФРАМА И ЖЕЛЕЗА:
WC, Fe₃C, Fe₃W₃C, Fe₆W₆C

© 2023 г. Н. В. Лялина^{a,*}, А. В. Сюгаев^a, М. А. Еремина^{a,**}, С. Ф. Ломаева^a

^aУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067, Ижевск, Россия

*e-mail: nvlyalina@udman.ru

**e-mail: mrere@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 24.04.2023 г.

Изучена электрокаталитическая активность в реакции выделения водорода ряда механоактивированных/механосплавленных карбидных фаз железа и вольфрама, а также биметаллических карбидов Fe₃W₃C и Fe₆W₆C. Электрокатализаторы готовили прессованием карбидных частиц с проводящим полимером (полианилин). Наибольшей активностью характеризовались нанокристаллические частицы Fe₃C и WC. Наличие металлических фаз в составе частиц значительно снижало скорость реакции выделения водорода. Дополнительный отжиг таких частиц приводил к превращению металлических фаз в биметаллические карбиды, что повышало скорость водородной реакции. Активность фаз биметаллических карбидов Fe₃W₃C и Fe₆W₆C в реакции выделения водорода достаточно высока, хотя они уступают нанокристаллическим частицам Fe₃C и WC.

Ключевые слова: реакция выделения водорода, электрокаталитическая активность, механоактивация, механосинтез, карбиды железа и вольфрама

DOI: 10.31857/S0044453723110213, **EDN:** OOBFRK

ВВЕДЕНИЕ

Современный переход к декарбонизированной экономике требует разработки и внедрения новых технологий накопления и преобразования энергии. Среди них особенно перспективно использование водородного топлива, единственным продуктом окисления которого является вода, при этом выделяется максимальное количество энергии на единицу массы топлива. Производство водорода методом электролиза воды отличается высокими затратами, что связано, в том числе, с высоким перенапряжением реакции выделения водорода (РВВ) для большинства доступных материалов. Идеальными электрокатализаторами для РВВ являются благородные металлы (Pt, Pd), но они дефицитны и отличаются высокой стоимостью.

По этой причине в настоящее время активно разрабатываются эффективные и доступные электрокатализаторы РВВ среди различных соединений неблагородных металлов, например, сплавов и интерметаллидов [1], фосфидов [2, 3], сульфидов [4, 5], селенидов [6], теллуридов [7], нитридов [8], карбидов [9, 10]. Создаются сложные структуры с углеродными материалами, та-

кими как графен [11], углеродные нанотрубки [12], двумерные структуры и частицы со структурой оболочка/ядро [13, 14]. Используются различные часто довольно сложные многоступенчатые подходы к синтезу, различные методы обработки поверхности и нанесения высокоактивных слоев и кластеров, например, электрохимическое осаждение, химическое осаждение паров и плазменное напыление [15–17]. При создании электрокатализаторов требуется высокая электропроводность материала, развитая поверхность и стабильность каталитически активных центров при продолжительном протекании процесса выделения водорода.

Карбиды железа и вольфрама отличаются высокой активностью и стабильностью свойств [14, 17–19]. Имеются возможности по увеличению активности этих карбидов в РВВ путем модификации другими переходными металлами [10, 18, 20]. Для этого чаще всего используется стандартный метод термического разложения соответствующих солей на углеродных носителях, позволяющий получать каталитически активные наночастицы в углеродных оболочках [9, 10, 14, 18, 19].

Таблица 1. Условия получения и условные обозначения карбидных частиц

Образец	Состав исходного порошка, ат. %	Среда измельчения	$\tau_{\text{МС/МА}}$, ч	T , °C	τ_0 , ч
МС_Fe/C	Fe : C _{гр} – 75 : 25	Аг	16	—	—
ОТ_Fe/C	Fe : C _{гр} – 75 : 25	Аг	16	500	1
МС_Fe/кс	Fe – 100	кс	52	—	—
ОТ_Fe/кс	Fe – 100	кс	52	500	1.5
МС_Fe/Cr/C	Fe : Cr : C _{гр} – 68 : 7 : 25	Аг	16	—	—
WC	WC – 100	—	—	—	—
МА_WC	WC – 100	Аг	18	—	—
МА_WC/пэ	WC – 100	пэ	40	—	—
МС_W/C	W : C _{гр} – 50 : 50	Аг	18	—	—
ОТ_W/C	W : C _{гр} – 50 : 50	Аг	18	1000	2
МС_2W/C	W : C _{гр} – 67 : 33	Аг	18	—	—
ОТ_2W/C	W : C _{гр} – 67 : 33	Аг	18	1000	2
ОТ_W/Fe-1	W : Fe – 85 : 15	пэ	6	800	0.5
ОТ_W/Fe-2	W : Fe – 73 : 27	пэ	6	800	0.5
ОТ_W/Fe-3	W : Fe – 63 : 37	пэ	6	800	0.5
ОТ_W/Fe-4	W : Fe – 50 : 50	пэ	6	800	0.5
ОТ_W/Fe-5	W : Fe – 41 : 59	пэ	6	800	0.5

Обозначения: МС – механосплавление/механосинтез без проведения дополнительного отжига частиц; ОТ – дополнительный отжиг полученных частиц; МА – образцы после механоактивации, C_{гр} – графит, кс – орто-ксилол, пэ – петролейный эфир; T – температура отжига, τ_0 – время отжига, $\tau_{\text{МС/МА}}$ – время МС/МА.

Альтернативным методом модификации и легирования карбидных фаз являются методы механохимической активации (МА) и механосплавления/механосинтеза (МС), позволяющие менять структуру сплава, размер и форму структурных составляющих, а также синтезировать различные карбиды [21–23]. Имеются примеры успешного синтеза электрокатализаторов с помощью этих методов [24, 25].

Как было показано в наших предыдущих работах [26, 27] компактирование механосинтезированных карбидных порошков позволяет получить материалы с высокой электрокаталитической активностью в РВВ. Однако, компактирование требует повышенных температур и давления, которые влияют на структурно-фазовое состояние частиц.

В данной работе мы исследовали электрокаталитическую активность порошковых материалов на основе карбидов железа и вольфрама непосредственно после механоактивации/механосплавления, а также после температурных обработок. Использование матрицы проводящего полимера дало возможность получить композиты с наполнением карбидными частицами и избежать воздействия повышенных температур и давления, неизбежных при компактировании карбидов. Цель работы заключалась в изучении влияния фазового состава карбидов на электрокаталитическую активность в РВВ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез карбидных частиц

Механохимический синтез и обработку карбидных частиц осуществляли в шаровой планетарной мельнице Fritsch P7. Сосуды (45 см³) и шары (16 штук, диаметр 12 мм) были изготовлены из упрочненной стали ШХ15, содержащей 1.5 мас. % хрома и 1.0 мас. % углерода. В барабан мельницы загружали 10 г порошка исходных веществ, остальной объем сосуда заполняли либо аргоном, либо жидким углеводородом (орто-ксилол марки “ч.”, петролейный эфир марки “ч.д.а.”).

В качестве исходных порошков были использованы порошки графита марки “ЭУН”, карбонильного железа марки “ОСЧ-13-2”, хрома марки “Х99”, вольфрама марки “ПВТ” и карбида вольфрама марки “WC-50”. Время механической обработки для получения различных карбидных частиц варьировалось от 6 до 52 ч (табл. 1). При МС карбидов в *o*-ксилоле, петролейном эфире источником углерода являлась органическая среда. Термообработку полученных карбидных порошков осуществляли в трубчатой электропечи в атмосфере аргона при температуре 500, 800 и 1000°C. Температура отжига определялась термической стабильностью карбидных фаз.

Обозначения частиц, условия их получения представлены в табл. 1. Полученные образцы

можно условно разделить на три группы: 1) на основе цементита (образцы Fe/C, Fe/кс, Fe/Cr/C); 2) на основе карбидов вольфрама WC и W₂C (образцы WC, WC/пэ, W/C, 2W/C); 3) на основе биметаллических (или η-карбидов) карбидов вольфрама и железа (серия образцов W/Fe).

Получение композитов карбид-полимер

Для исследования электрокаталитических свойств карбидных частиц готовили композиты с проводящими полимерами — полианилином в виде эмеральдиновой соли и полипирролом. Полианилин был синтезирован традиционным способом, заключающимся в окислении анилина персульфатом аммония в водной среде. В случае полипиррола проводили окисление пиррола красной кровяной солью. Химическая структура полученных полимеров была подтверждена ИК-фурье-спектрами. Смеси порошков карбидных частиц и полимеров в различных объемных соотношениях тщательно смешивались в фарфоровой ступке, после чего проводили прессование (5 мин) под давлением 200 бар в пресс-форме из вспененного полиэтилена. Полученные образцы имели форму диска диаметром 1 см и толщиной ~1 мм.

Методы исследования

Исследования методом рентгеновской дифракции выполнены на дифрактометре Rigaku Mini Flex в CoK_α-излучении. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ, провели с использованием пакетов программ PHAN% [28] и FullProf [29]. Погрешность определения количественного состава — ±3 мас. %. Размер зерна оценен исходя из диаметра областей когерентного рассеяния по формуле Вильямсона–Холла. Расчеты проведены с помощью программы Excel с использованием результатов полнопрофильной подгонки дифрактограмм в программе FullProf. Исследования микроструктуры образцов выполнены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Thermo Fisher Scientific (FEI) Quattro S с приставкой для энергодисперсионного анализа.

Электрохимические измерения были выполнены на потенциостате Pi-50-Pro в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством при комнатной температуре в условиях естественной аэрации. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорид-серебряный электрод, вспомогательного — платиновый. Все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода, токи пересчитаны на геометрическую площадь поверхности. Нерабочую поверхность образцов вместе с токосъемником тщательно изолировали парафином. Электрохи-

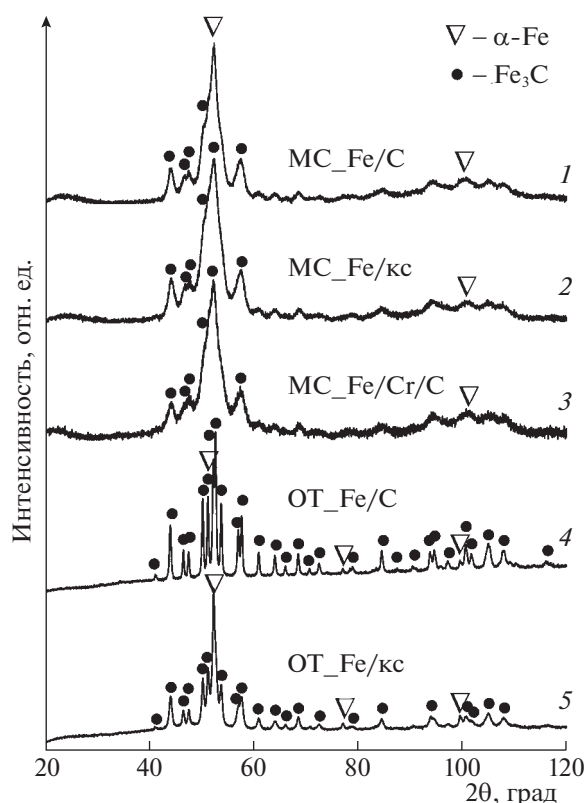


Рис. 1. Дифрактограммы порошков на основе карбидов железа: 1 — MC_Fe/C, 2 — MC_Fe/кс, 3 — MC_Fe/Cr/C, 4 — OT_Fe/C, 5 — OT_Fe/кс. Здесь и далее сокращения названий образцов расшифрованы в табл. 1. Количественный состав см. в табл. 2.

мические характеристики изучали в 0.5 М растворе H₂SO₄. Перед электрохимическими измерениями образцы выдерживали в растворе в течение 10 мин, после чего в потенциодинамическом режиме записывали кривую от стационарного потенциала до –800 мВ при скорости развертки потенциала 0.5 мВ/с. Хроноамперометрические кривые записывали в течение 8 ч при заданном катодном потенциале –800 мВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурно-фазовый состав карбидных частиц

Дифрактограммы карбидных частиц на основе железа после MC и отжига представлены на рис. 1.

Дифрактограммы MC порошков, полученных разными способами, характеризуются близким качественным фазовым составом (рис. 1, кривые 1–3) — наблюдаются сильно уширенные линии α-Fe и цементита Fe₃C. В [30] показано, что в используемых условиях уже после 1 ч измельчения ОЦК-железо переходит в нанокристаллическое состояние, а более длительная обработка приводит к формированию твердых растворов углерода

Таблица 2. Фазовый состав (мас. %) и размер зерна (нм) порошков на основе карбидов железа (см. рис. 1, кривые 4 и 5)

Образец	α -Fe		Fe_3C	
	Доля фазы	Размер зерна	Доля фазы	Размер зерна
ОТ_Fe/C	4	—	96	60
ОТ_Fe/кс	13	41	87	26

в α -Fe, нестехиометрических фаз внедрения Fe-C, нанокристаллических карбидных фаз, количество которых увеличивается с увеличением времени обработки. Процесс карбидообразования в органических жидкостях идет медленнее, чем при МС с графитом, поэтому длительность обработки больше (см. табл. 1).

После отжига в фазовом составе образцов преобладает Fe_3C . В образце ОТ_Fe/кс доля α -Fe в три раза больше (рис. 1, кривые 4 и 5, табл. 2). Также следует отметить, что в этом образце линии карбида остаются достаточно широкими, что свидетельствует о сохранении нанокристаллического состояния — размер зерна порядка 30 нм.

На рис. 2а представлены дифрактограммы порошков исходного карбида вольфрама (кривая 1), а также после его механоактивации в аргоне (кривая 2) и петролейном эфире (кривая 3).

После МА наблюдается уширение линий, свидетельствующее о формировании нанокристаллического состояния — размер зерна для образца МА_WC составляет 5 нм, для образца МА_WC/пэ — 19 нм. Еще одной особенностью является наличие гало в области углов 30–60 градусов, что связано с появлением наноструктурных и разупорядоченных соединений железа в обрабатываемой системе. В условиях, когда механообработка твердых частиц карбида вольфрама проводится с использованием стальных шаров и контейнеров, происходит намол железа, и чем больше время обработки, тем больше намол. Гало гораздо более выражено на дифрактограмме образца МА_WC/пэ, поскольку время обработки в этом случае больше. Железо натирается на поверхность частиц карбида вольфрама, частично может сформировать высокодисперсные карбидные фазы в условиях механоактивации.

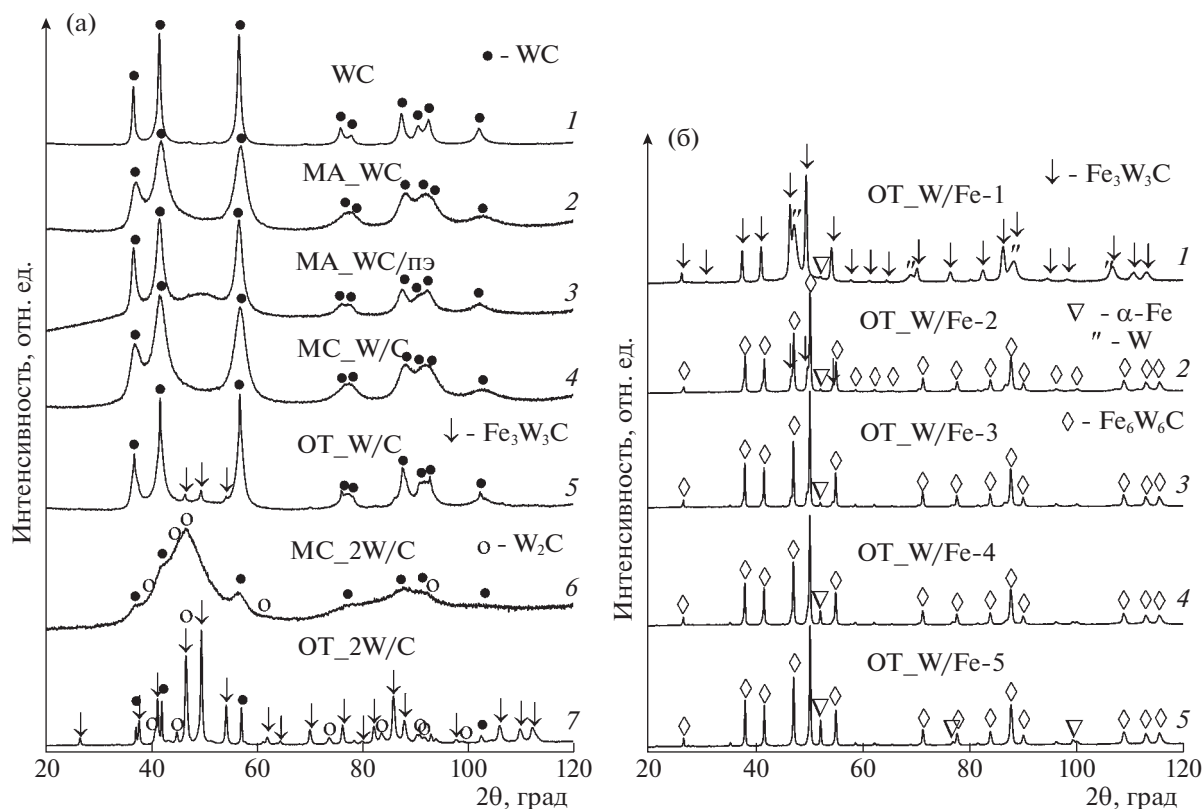


Рис. 2. Дифрактограммы порошков на основе (а) карбидов вольфрама: 1 – WC, 2 – МА_WC, 3 – МА_WC/пэ, 4 – МС_W/C, 5 – ОТ_W/C, 6 – МС_2W/C, 7 – ОТ_2W/C; (б) биметаллических карбидов W-Fe-C: 1 – ОТ_W/Fe-1, 2 – ОТ_W/Fe-2, 3 – ОТ_W/Fe-3, 4 – ОТ_W/Fe-4, 5 – ОТ_W/Fe-5. Количественный состав см. в табл. 3.

Таблица 3. Фазовый состав (мас. %) и размер зерна (нм) порошков на основе карбидов вольфрама (см. рис. 2 а,б)

Образец	W	α -Fe	WC		W ₂ C	Fe ₃ W ₃ C		Fe ₆ W ₆ C		Fe ₃ W ₃ C + Fe ₆ W ₆ C
	I	I	I	II	I	I	II	I	II	I
ОТ_W/C	—	—	89	25	—	11	—	—	—	11
ОТ_2W/C	—	—	8	—	11	81	—	—	—	81
ОТ_W/Fe-1	25	4	—	—	—	71	31	—	—	71
ОТ_W/Fe-2	—	1	—	—	—	26	100	73	70	99
ОТ_W/Fe-3	—	2	—	—	—	14	—	84	81	98
ОТ_W/Fe-4	—	8	—	—	—	11	—	81	~140	92
ОТ_W/Fe-5	—	12	—	—	—	4	—	84	~140	88

Обозначения: I — доля фазы, II — размер зерна.

Дифрактограммы 4, 6 на рис. 2а характеризуют порошки, полученные механосплавлением вольфрама с графитом. Количество элементов было выбрано в соответствии со стехиометрией WC (кривая 4) и W₂C (кривая 6). Если в первом случае WC сформировался и дифрактограмма этого образца практически не отличается от образца МА_WC (кривая 2), то во втором случае дифрактограмма представляет собой набор перекрывающихся и сильно уширенных линий от фаз WC, W₂C и гало от железосодержащих карбидов.

После отжига в фазовом составе образца ОТ_W/C содержится почти 90 мас. % WC, остальное — биметаллический карбид Fe₃W₃C (табл. 3). Линии на дифрактограмме остаются достаточно широкими, что свидетельствует о сохранении нанокристаллического состояния — размер зерна фазы WC равен 25 нм. Размер зерна Fe₃W₃C оценить не удалось из-за малой доли фазы.

В образце ОТ_2W/C сформировалось всего 11 мас. % W₂C и в фазовом составе преобладает биметаллический карбид Fe₃W₃C. По-видимому, в условиях недостаточного количества графита в первую очередь формируются сплавы вольфрама с наномолотым железом, на основе которых потом формируются биметаллические карбиды. Исходя из результатов количественного фазового анализа в образце ОТ_W/C появилось 3 мас. % Fe, а в образце ОТ_2W/C — 19 мас. %. Более значительный намол железа в образце ОТ_2W/C, несмотря на одинаковое время механообработки, может быть связан с меньшим количеством графита, который играет роль графитовой смазки, предотвращающей трение и износ стальных стенок сосудов и шаров.

Таким образом, во всех полученных образцах на основе карбида вольфрама присутствует железо в разных формах и количествах — после МА и МС в виде железа или разупорядоченных карбидных фаз, после дополнительного отжига — преимущественно в виде карбида Fe₃W₃C.

Чтобы выяснить роль биметаллических карбидов в электрокаталитических процессах, был проведен МС вольфрама с железом в петролейном эфире. Условия получения образцов представлены в табл. 1, дифрактограммы — на рис. 2б, фазовый состав — в табл. 3. Закладываемое количество железа — 5–30 мас. % (15–59 ат. %), однако с учетом намол содержание железа в порошках увеличилось и составило 20–34 мас. %. В фазовом составе образцов преобладают карбиды Fe₃W₃C и Fe₆W₆C. С увеличением количества Fe в механосплаваемой смеси формируется больше Fe₆W₆C. При 20 мас. % Fe (образец ОТ_W/Fe-1) остается в избытке вольфрам, при 30–34 мас. % — железо (образцы ОТ_W/Fe-4 и ОТ_W/Fe-5). Образцы ОТ_W/Fe-2 и ОТ_W/Fe-3 (24 и 26 мас. % Fe) содержат практически 100% карбидов.

Электрохимические свойства композитов карбид-полимер

При изготовлении композитов на основе цемента и карбида вольфрама с 40 об. % карбидной фазы провели испытания с двумя проводящими матрицами, на основе полианилина и полипиррола (рис. 3). В случае полипиррола (кривые 3 и 4) скорость выделения водорода оказалась на 1–2 порядка ниже, чем для аналогичных частиц в матрице полианилина (кривые 1 и 2). Это можно объяснить блокировкой полипирролом активных центров на поверхности карбидных частиц, возможно, вследствие его высокой адгезии к поверхности частиц. В случае полианилина наблюдались достаточно высокие катодные токи для композитов с Fe₃C и WC. По этой причине все дальнейшие измерения выполнены для композитов с полианилином в качестве проводящей полимерной матрицы.

На рис. 4а приведены вольтамперные кривые для композитов с разным объемным процентом карбидных частиц (МС_Fe/C), на рис. 4б — зависимость плотности тока от времени при потенци-

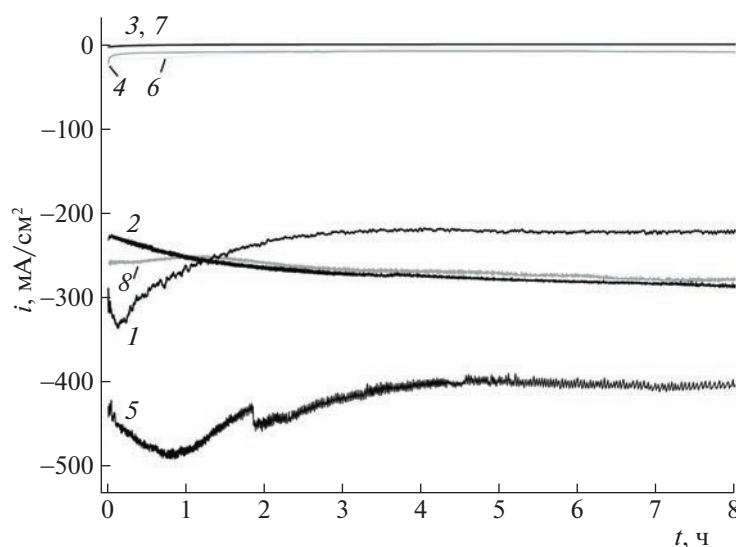


Рис. 3. Зависимости плотности тока от времени выдержки при потенциале -800 мВ для композитов на основе полианилина (1, 2, 5–8) и полипиррола (3, 4) с 40 об. % частиц: 1, 3 – MC_Fe/кс; 2, 4 – WC; 5 – MC_Fe/C; 6 – OT_Fe/C; 7 – OT_Fe/кс; 8 – MC_Fe/Cr/C.

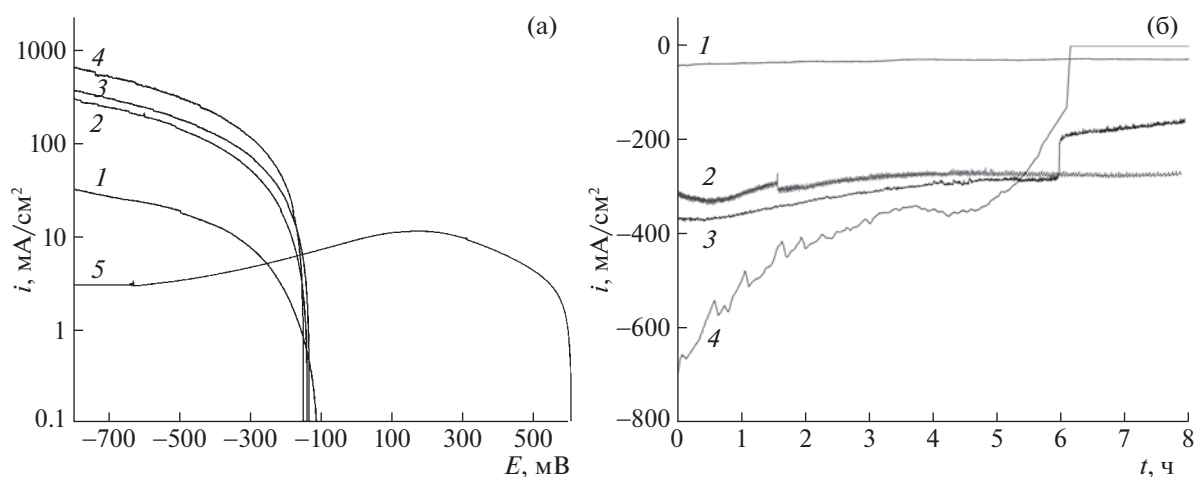


Рис. 4. Вольтамперные кривые (а) и зависимость катодного тока от времени выдержки при потенциале -800 мВ (б) для композитов MC_Fe/C с полианилином с разным объемным содержанием карбидных частиц: 1, 2, 3, 4 – 20, 40, 60 и 80% соответственно; 5 – вольтамперная кривая исходного полианилина.

але -800 мВ, характеризующая стабильность композита при протекании РВВ. Хорошо видно, что электрохимическая активность полимерной матрицы без добавок карбидных частиц низка. Небольшой пик на вольтамперной кривой связан с восстановлением эмеральдиновой соли полианилина до лейкоэмеральдина. Заметного выделения водорода на поверхности полианилина не наблюдалось. Добавление 20 об. % карбидных частиц значительно увеличивает катодные токи, а при 40 об. % наблюдается их скачкообразное увеличение. Наиболее высокими значениями каталитической активности обладают композиты с

долей карбидных частиц 60 и 80 об. %. Однако при длительной выдержке в условиях РВВ они разрушаются под действием выделяющегося водорода, что ведет к снижению катодных токов. Оптимальные характеристики – достаточно высокую активность и стабильность, имеет композит с 40 об. % карбидной фазы. Все дальнейшие исследования выполнены на композитах с наполнением карбидными частицами 40 об. %.

Типичное изображение композитов в исходном состоянии и после продолжительного выделения водорода приведено на рис. 5. Там же для сравнения приведено электронно-микроскопи-

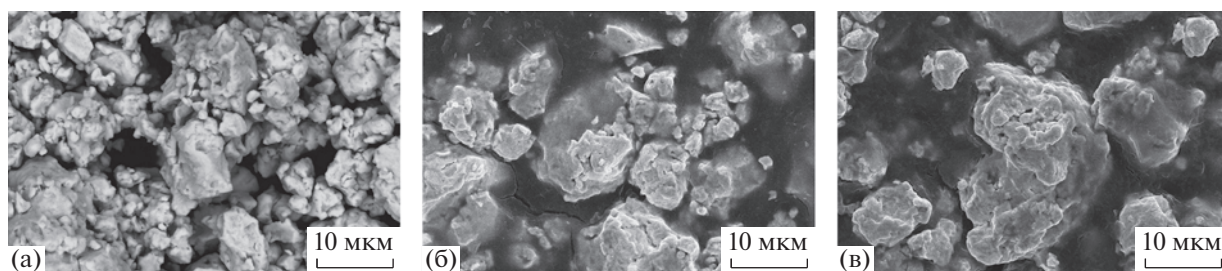


Рис. 5. СЭМ-изображения частиц порошка OT_W/Fe-1 (а); композита с полианилином на его основе в исходном состоянии (б) и после восьмичасовой выдержки в условиях интенсивного выделения водорода (в).

ческое изображение частиц порошка, из которого был изготовлен композит (рис. 5а). Наблюдаются как отдельные камневидные частицы размером порядка 1 мкм, так и крупные агломераты в несколько десятков микрометров. При этом размер зерна карбидных фаз в частицах составляет около 30 нм (см. табл. 3). Размеры частиц близки для всех полученных образцов. На изображениях композитов эти частицы хорошо видны на фоне темной полимерной матрицы. Форма и размеры частиц не изменяются после продолжительного выделения водорода, частицы не выкрашиваются.

Влияние структурно-фазового состояния карбидных частиц на электрокаталитическую активность в РВВ

Зависимости катодного тока от времени выдержки при потенциале -800 мВ для частиц на основе Fe₃C приведены на рис. 3.

Наилучшими характеристиками обладает композит MC_Fe/C (кривая 5) с частицами, полученными MC железа с графитом в среде аргона. Скорость РВВ на композите с отожженными частицами OT_Fe/C значительно уменьшается (кривая 6). Аналогичное понижение каталитической активности наблюдалось и для OT_Fe/к (кривые 1 и 7). Существенное снижение каталитической активности после отжига может быть связано как с переходом материала в более стабильное состояние (уменьшение количества дефектов — снятие внутренних напряжений, рост зерна и т.п.), так и с образованием на поверхности частиц менее каталитически активных фаз — углерода, α-Fe, которые приводят к экранированию активных центров. Так, в образце MC_Fe/к, полученном в *о*-ксилоле, количество α-Fe в 3 раза больше (табл. 2), чем в более активном образце MC_Fe/C. Добавка хрома (образец MC_Fe/Cr/C) также снизила активность цемента (образец MC_Fe/C, кривая 8).

Зависимости плотности тока от времени при -800 мВ для группы образцов на основе карбида

вольфрама приведены на рис. 6а. Для удобства на диаграмме (рис. 6б) приведены катодные токи после 8 ч выдержки образцов при -800 мВ. Изменения в свойствах наиболее вероятно связаны с намолом железа (материал сосудов и шаров планетарной мельницы) и намазывания его на поверхность частиц карбида вольфрама. Этим можно объяснить заметное падение активности композитов MA_WC и MA_WC/пэ по сравнению с порошком WC, не подвергнувшемуся обработке.

Образцы MC_W/C и MC_2W/C, полученные механосплавлением вольфрама и графита, судя по рентгеноструктурному анализу, находятся в нанокристаллическом состоянии, и по аналогии с образцами MC_Fe/C должны были продемонстрировать повышенную активность. Однако, присутствие железа сказалось негативно, причем чем больше в системе намол железа (образец MC_2W/C), тем меньше активность. Отжиг порошков привел к увеличению скорости РВВ в два раза. Для образца OT_W/C она такая же, как и для MC_Fe/C. Высокая активность карбидных частиц OT_W/C по сравнению с исходным WC может быть связана как с малым размером зерна в этом образце, так и с формированием в процессе отжига карбида Fe₃W₃C. Для исследования активности биметаллических карбидов в РВВ методом MC с последующим отжигом была получена серия образцов OT_W/Fe (табл. 1). Полученные результаты (см. рис. 7, диаграмму на рис. 6б) свидетельствуют, что карбиды Fe₃W₃C, Fe₆W₆C (образцы OT_W/Fe-2, OT_W/Fe-3) обладают меньшей каталитической активностью по сравнению с образцами MC_Fe/C и OT_W/C, однако их активность близка к активности исходного крупнокристаллического карбида вольфрама (образец WC). Наименьшую активность показывают композиты, в составе частиц которых помимо биметаллических карбидов присутствуют металлические фазы.

В большинстве случаев токи возрастают и стабилизируются с увеличением времени выдержки в условиях РВВ (см. рис. 6а). Энергодисперсионный анализ частиц в композитах до и после РВВ

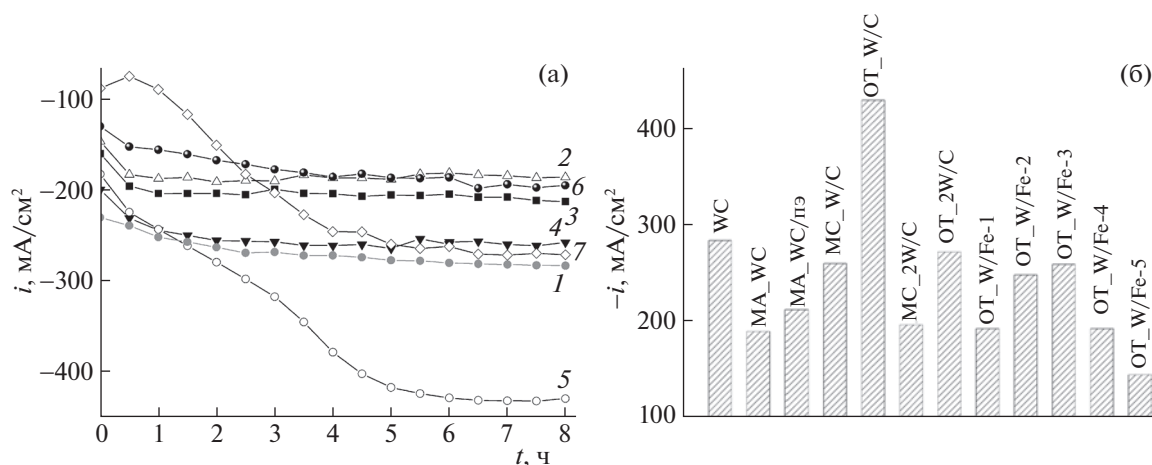


Рис. 6. Зависимости плотности тока от времени выдержки при потенциале -800 мВ для композитов с частицами на основе карбида вольфрама (а): 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 – WC, MA_WC, MA_WC/пэ, MC_W/C, OT_W/C, MC_2W/C, OT_2W/C соответственно; значения катодных токов после 8 ч выдержки при -800 мВ (б).

показал уменьшение содержания азота в 2 раза. Это свидетельствует об удалении с поверхности карбидных частиц полимера, что повышает скорость реакции. При этом соотношение железа и вольфрама в карбидных частицах практически не меняется, что свидетельствует о высокой стабильности карбидных частиц в условиях РВВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые исследована электрокаталитическая активность в реакции выделения водорода из сернокислого электролита ряда механоактивированных/механосплавленных карбидных

фаз железа и вольфрама, а также биметаллических карбидов $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ и $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$. Прессованием карбидных частиц (40 об. %) с полианилином (60 об. %) получены стабильные в условиях выделения водорода карбид-полимерные композиты без использования повышенных температур и высоких давлений, что позволило сохранить структурно-фазовое состояние механосинтезированных карбидных частиц и изучить его влияние на протекание реакции.

Показано, что наибольшей электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода характеризуются нанокристаллические частицы Fe_3C и WC. Появление металлических фаз в карбидных частицах, например, α -Fe при отжиге, намала железа при механоактивации карбида вольфрама, непрореагировавших при механосплавлении металлических фаз, отрицательно сказывается на электрокаталитической активности частиц. Переход железа с поверхности MA и MC частиц карбида вольфрама после отжига в фазы биметаллических карбидов приводит к значительному повышению активности. Активность фаз биметаллических карбидов в реакции выделения водорода является сопоставимой с активностью крупнокристаллического карбида вольфрама, но уступает нанокристаллическим частицам Fe_3C и WC.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственный регистрационный номер 121030100003-7).

Авторы выражают благодарность с.н.с. А.И. Чукавину (УдмФИЦ УрО РАН) за проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии.

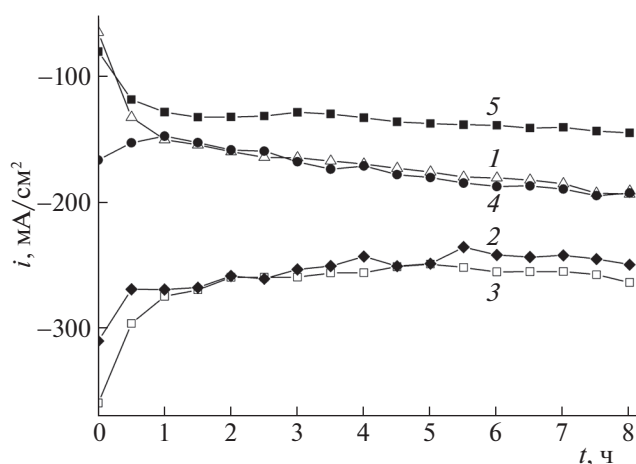


Рис. 7. Зависимость плотности тока от времени выдержки при потенциале -800 мВ для композитов с частицами на основе биметаллических карбидов: 1, 2, 3, 4 и 5 – OT_W/Fe-1, OT_W/Fe-2, OT_W/Fe-3, OT_W/Fe-4 и OT_W/Fe-5 соответственно.

Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования “Центра физических и физико-химических методов анализа и изучения свойств и поверхностных характеристик наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Safizadeh F., Ghali E., Houlach G.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 256
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.109>
2. *Du Y., Zang M., Wang Z. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 8602.
<https://doi.org/10.1039/C9TA00557A>
3. *Zhou M., Sun Q., Shen Y. et al.* // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 306. P. 651.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.160>
4. *Bentley C.L., Andronesco C., Smialkowski M. et al.* // *Angewandte Chemie Int. Ed*. 2018. V. 57. P. 4093.
<https://doi.org/10.1002/anie.201712679>
5. *Seo B., Jung G.Y., Kim J.H. et al.* // *Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 3839.
<https://doi.org/10.1039/C7NR08161H>
6. *Nguyen Q.T., Nguyen P.D., Nguyen D.N. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. P. 8659.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b18675>
7. *De Silva U., Masud J., Zhang N. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. P. 7608.
<https://doi.org/10.1039/C8TA01760C>
8. *Tang S., Zhang Z., Xiang J. et al.* // *Front. Chem.* 2022. V. 10. P. 1073175.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1073175>
9. *Chen Y.-Y., Zhang Y., Jiang W.-J. et al.* // *ACS Nano*. 2016. V. 10. P. 8851.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.6b04725>
10. *Yang C.C., Zai S.F., Zhou Y.T. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. P. 1901949.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201901949>
11. *Tang Y., Lan K., Li F., Jiang P. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 9328.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.115>
12. *Liu Y.-R., Hu W.-H., Li X. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 384. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.007>
13. *Dong T., Zhang X., Cao Y. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2019. V. 6. P. 1073.
<https://doi.org/10.1039/C8QI01335G>
14. *Wang X.-L., Tang Y.-J., Huang W. et al.* // *ChemSusChem*. 2017. V. 10. P. 2402.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201700276>
15. *Su J., Zhou J., Wang L. et al.* // *Sci. Bull.* 2017. V. 62. P. 633.
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2016.12.011>
16. *Ma Y., Guan G., Hao X. et al.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017. V. 75. P. 1101.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.092>
17. *Ko Y.-J., Cho J.-M., Kim I. et al.* // *Appl. Catal. B. Environ.* 2017. V. 203. P. 684.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.085>
18. *Ma Y.-Y., Lang Z.-L., Yan L.-K. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. P. 2114.
<https://doi.org/10.1039/C8EE01129J>
19. *Song C., Wu S., Shen X. et al.* // *J. Colloid Interf. Sci.* 2018. V. 524. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.026>
20. *Li S., Ren P., Yang C. et al.* // *Sci. Bull.* 2018. V. 63. P. 1358.
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.09.016>
21. *Болдырев В.В.* // *Успехи химии*. 2006. Т. 73. № 3. С. 203. (*Boldyrev V.V.* // *Russian Chemical Reviews*. 2006. V. 75. № 3. P. 177).
<https://doi.org/10.1070/rc2006v075n03abeh001205>
22. *Syugaev A.V., Lyalina N.V., Lomayeva S.F. et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2015. V. 19. P. 2933.
<https://doi.org/10.1007/s10008-015-2903-y>
23. *Syugaev A.V., Lyalina N.V., Lomayeva S.F. et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2016. V. 20. P. 775.
<https://doi.org/10.1007/s10008-015-3108-0>
24. *Wu Z., Fang B., Bonakdarpoun A. et al.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. V. 125. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.013>
25. *Ambrosi A., Chia X., Sofer Z. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2015. V. 54. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.02.017>
26. *Сюгаев А.В., Лялина Н.В., Ломаева С.Ф. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48. С. 429 (*Syugaev A.V., Lyalina N.V., Lomayeva S.F. et al.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2012. V. 48. P. 515).
<https://doi.org/10.1134/S2070205112050127>
27. *Сюгаев А.В., Ломаева С.Ф., Решетников С.М.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. С. 74 (*Syugaev A.V., Lomayeva S.F., Reshetnikov S.M.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2010. V. 46. P. 82).
<https://doi.org/10.1134/S2070205110010120>
28. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. V. 42. P. 309.
<https://doi.org/10.1007/BF02471306>
29. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
30. *Ломаева С.Ф.* // *ФММ*. 2007. Т. 104. С. 403 (*Lomayeva S.F.* // *Phys. Met. Metallogr.* 2007. V. 104. P. 388).
<https://doi.org/10.1134/S0031918X07100092>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.643.076.2:544.6.076.324.4

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ И КОБАЛЬТА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. Н. В. Жаров^{а,*}, М. В. Маслова^{а,**}, **В. И. Иваненко^а**, Р. И. Корнейков^а

^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — Обособленное
подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”
(ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Россия

*e-mail: n.zharov@ksc.ru

**e-mail: marmaslova@yandex.ru; m.maslova@ksc.ru

Поступила в редакцию 07.02.2023 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 17.04.2023 г.

Разработан новый высокоэффективный метод получения тонкодисперсного порошка LiCoPO_4 с заданной морфологией из аммоний замещенного прекурсора $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в расплаве нитрата лития. Показано, что морфология полученного продукта определяется морфологией используемого прекурсора и зависит от физико-химических условий его получения. Полученный LiCoPO_4 , а также его прекурсоры охарактеризованы методами РФА, СЭМ, БЭТ. Проведенные электрохимические испытания показали, что полученный порошок является электрохимически активным. Катодный материал на основе полученного LiCoPO_4 показал высокую удельную разрядную емкость 110 мА ч/г при плотности тока, соответствующей скорости заряда/разряда 1С, что обусловлено высокой дисперсностью и пластинчатой морфологией частиц синтезированного порошка. Предложенный метод отличается быстротой получения целевого продукта и не требует применения дорогостоящего оборудования, а также дополнительных стадий высокотемпературной кристаллизации и измельчения и может быть масштабирован до промышленного применения.

Ключевые слова: катодные материалы, двойные фосфаты, синтез, электрохимические свойства

DOI: 10.31857/S0044453723110365, **EDN:** EJUDWZ

В связи со стремительным ростом производства портативной электронной продукции в последние десятилетия неуклонно растет спрос на высокоэнергоэффективные и безопасные системы хранения и накопления энергии, наиболее производительными из которых являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Емкость большинства современных промышленных анодных материалов превышает емкость катодных, поэтому производительность катодного материала является лимитирующим фактором производительности батареи. В настоящее время наиболее распространенными катодными материалами являются материалы на основе сложных оксидов лития и переходного металла со слоистой структурой или структурой шпинели, обеспечивающие практическую мощность батареи порядка 400–600 Вт/кг [1]. Достоинствами подобных материалов являются простота их получения, высокие удельные транспортные характеристики, высокая производительность при нормальных условиях. Основ-

ными недостатками оксидных катодов являются их низкая циклируемость, связанная с быстрой деградацией материала в процессе циклов заряда/разряда, а также низкая температурная стабильность и неудовлетворительная безопасность и, как следствие, невозможность эксплуатации при высоких плотностях тока в расширенном температурном диапазоне. Указанные недостатки ограничивают их применение в качестве функционального материала положительного электрода ЛИА, особенно для высокоэнергоемких приложений [2]. Другой класс перспективных функциональных катодных материалов представляют полифосфатные материалы с структурой оливина. К ним относятся двойные фосфаты лития и переходного металла с общей формулой LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ и др.), наиболее изученным из которых является феррофосфат лития [3]. Основными достоинствами литированных фосфооливинов являются

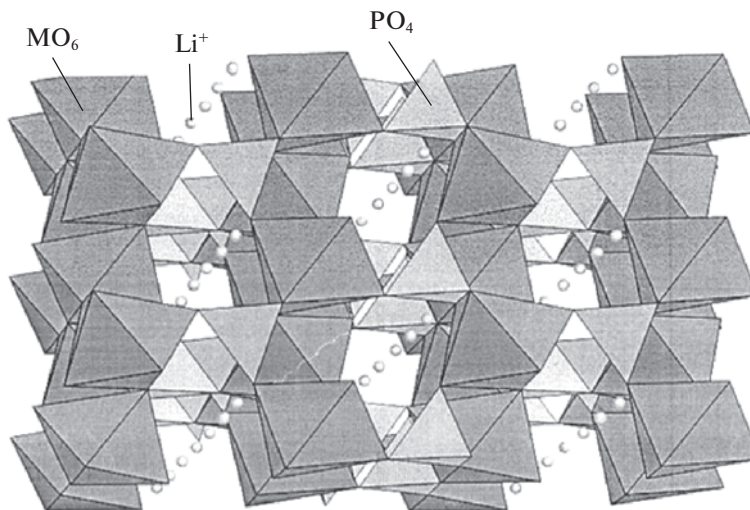


Рис. 1. Кристаллическая структура фосфооливина.

жесткая каркасная структура и высокая термическая стабильность в процессе циклирования, что связано с структурными особенностями данного класса соединений (рис. 1) [4].

Кристаллическая структура фосфооливина представляет собой трехмерную сеть, состоящую из пространственно чередующихся соединенных вершинами октаэдров MO_6 , связанных между собой тетраэдрами PO_4 . Образующиеся полости заселены атомами лития, имеющими октаэдрическое окружение. Ионы лития связаны с кислородом относительно слабыми связями, что способствует их мобильности при приложении необходимого потенциала, тем самым обеспечивая возможность интеркаляции/деинтеркаляции ионов в кристаллическую решетку материала. Жесткие ковалентные связи кислорода с фосфором внутри тетраэдров PO_4 предотвращают электровосстановление кислорода при высоких рабочих потенциалах и плотностях тока, обеспечивая возможность безопасной эксплуатации батарей с фосфатными катодами при повышенных нагрузках в широком температурном диапазоне. Небольшие объемные флуктуации кристаллической решетки в процессе цикла заряда/разряда, вызванные сменой степени окисленности потенциалообразующего катиона, обеспечивают высокую структурную стабильность материала в процессе циклирования и, как следствие, увеличивают срок эксплуатации батареи [5]. Кроме того, полифосфатные материалы обладают более высоким рабочим потенциалом, по сравнению с аналогичными оксидными, что также обусловлено их структурными особенностями и связано с смещением электронной плотности в направлении $\text{M} \rightarrow \text{O}-\text{P}$ (индуктивный эффект). Рабочий по-

тенциал LiCoO_2 равен 3.7 В, а рабочий потенциал LiCoPO_4 равен 4.8 В против редокс пары Li/Li^+ [6]. Однако, несмотря на очевидные преимущества двойных фосфатов, они обладают рядом существенных недостатков, ограничивающих их применение в качестве высокопроизводительных катодных материалов ЛИА, основными из которых являются низкие ионная ($10^{-8}-10^{-14}$ См см^{-1}) и электронная ($10^{-9}-10^{-17}$ См см^{-1}) проводимость материала [7]. Если электронную проводимость можно повысить введением в материал электропроводящей добавки, например, углерода [8], то для увеличения ионной проводимости необходима минимизация зерен получаемого материала. Наиболее дисперсные материалы возможно получить сольвотермальным способом, методом пиролиза аэрозоля, золь-гель-методом [9], однако все они либо слишком затратны, либо требуют сложного аппаратного оформления и не подходят для промышленного производства.

В рамках данных исследований показана возможность получения высокодисперсного LiCoPO_4 при проведении низкотемпературного синтеза в расплаве литиевых солей, что позволяет непосредственно получать субмикронные порошки узкого гранулометрического класса без дополнительных стадий высокотемпературной кристаллизации и измельчения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения синтеза целевого продукта были использованы следующие реактивы: 85% H_3PO_4 , 20% NH_4OH , $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, вода бидистиллированная. Все используемые реактивы имели квалификацию “х.ч.”.

Синтез LiCoPO_4 проводили в два этапа. На первом этапе получали прекурсор состава $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ со структурой диттмарита. Для этого к заданному количеству фосфорной кислоты при перемешивании добавляли 20% раствор аммиака водного до достижения значения pH 9, полученный раствор нагревали на водяной бане до температуры 80°C , после чего добавляли необходимое количество раствора хлористого кобальта и перемешивали в течение 30 минут. Образовавшийся осадок малинового цвета отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали вначале водой, затем ацетоном для удаления остатков воды и сушили на воздухе. На втором этапе для получения целевого продукта LiCoPO_4 , прекурсор $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вводили в расплав нитрата лития, исходя из расчета Ж : Т = 10 : 1. Суспензию выдерживали 60 минут при интенсивном перемешивании, после чего охлаждали до комнатной температуры, диспергировали в воде до полного растворения нитрата лития, фильтровали, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе. Все составы конечных и промежуточных фаз подтверждены данными химического анализа, методами РФА, СЭМ и БЭТ.

Фазовый состав полученных веществ определяли методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000 с CuK_α -излучением и длиной волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF-4+2021. Элементный состав полученного образца определяли с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ELAN 9000 DRC-e Perkin Elmer. Исследование морфологии и гранулометрического состава проводили с использованием цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Расчет среднего размера частиц порошкообразных образцов вычисляли по формуле:

$$d = K/(Qp), \quad (1)$$

где d – средний диаметр частиц, мкм; K – коэффициент формы частиц, равный 2 для пластинчатых частиц; Q – величина удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$; p – плотность вещества, $\text{г}/\text{см}^3$.

Анализ размера первичных кристаллитов оценивали по формуле Селякова–Шерера:

$$D = R\lambda/(\beta \cos \Theta), \quad (2)$$

где R – коэффициент сферичности, равный 0.94; λ – длина волны рентгеновского излучения, $\text{\AA}$; β – ширина дифракционного пика на полувысоте, рад.; Θ – угол падения рентгеновских лучей, рад.

Анализ удельной поверхности выполнен методом БЭТ с использованием анализатора удельной поверхности Tristar 3020 Micrometrics в интервале относительного давления $P/P_0 = 0-1$ и температуре 77 K .

Электрохимические испытания проводили с использованием гальваностата-потенциостата Р-20Х, сборку двухэлектродной электрохимической ячейки типа Swagelok проводили в атмосфере сухого аргона с использованием в качестве катодного материала полученного LiCoPO_4 , смешанного с проводящей добавкой в виде ацетиленовой сажи Super P, связующего поливинилидендифторида (PVDF) и растворителя N-метил-2-пирролидона (NMP) в массовом соотношении $\text{LiCoPO}_4 : \text{Super P} : \text{PVDF} = 80 : 10 : 10$. Суспензию катодного материала наносили на алюминиевую подложку толщиной 20 мкм слоем 200 мкм при помощи аппликатора типа “Doctor Blade”, высушивали при температуре 110°C при пониженном давлении в течение 4 ч, вырезали диски диаметром 9 мм. В качестве анодного материала использовали пентатитанат лития, полученный в соответствии с [10], для чего готовили суспензию $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} : \text{Super P} : \text{PVDF} = 80 : 10 : 10$, наносили на медную подложку толщиной 20 мкм слоем толщиной 200 мкм при помощи аппликатора, сушили аналогично катодному материалу, после чего вырезали диски диаметром 9 мм. В качестве электролита использовали 1 М раствор перхлората лития LiClO_4 в триэтилфосфате (TEP), в качестве сепаратора – полипропиленовую пористую пленку Celgard 2500 толщиной 25 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для обоснования нового метода получения LiCoPO_4 изучено влияние условий синтеза прекурсора $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на его состав, структуру и дисперсность. Известно, что основные параметры, влияющие на скорость зародышеобразования и рост кристаллов при химическом соосаждении, это температура и концентрации реагирующих веществ. В работах [11, 12] показано, что чистая фаза аммонийкобальтфосфата со структурой диттмарита ($\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) образуется в диапазоне температур $70-90^\circ\text{C}$. Поэтому для оценки влияния условий осаждения на гранулометрический состав получаемого прекурсора процесс проводили при 80°C , изменяя концентрационные условия, а именно молярное соотношение фосфора к кобальту. Результаты исследований приведены в табл. 1. Площадь удельной поверхности и средний размер частиц полученных порошков рассчитывали в соответствии с формулами (1), (2).

Таблица 1. Концентрационные условия осаждения, площадь удельной поверхности ($S_{уд}$), средний размер частиц ($D_{ср}$) и химический состав полученных прекурсоров

Образец	Р : Со (моль)	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср}$, нм	Химический состав, мас. %		
				NH ₄	Со	Р
P-1	1 : 1	3.07	71.6	4.92	29.1	14.5
P-2	2 : 1	3.39	57.7	5.23	29.8	16.2
P-3	3 : 1	2.15	82.9	3.11	29.3	16.4
P-4	4 : 1	2.10	62.8	4.70	29.3	16.3
P-5	5 : 1	0.98	77.7	4.66	29.3	16.0

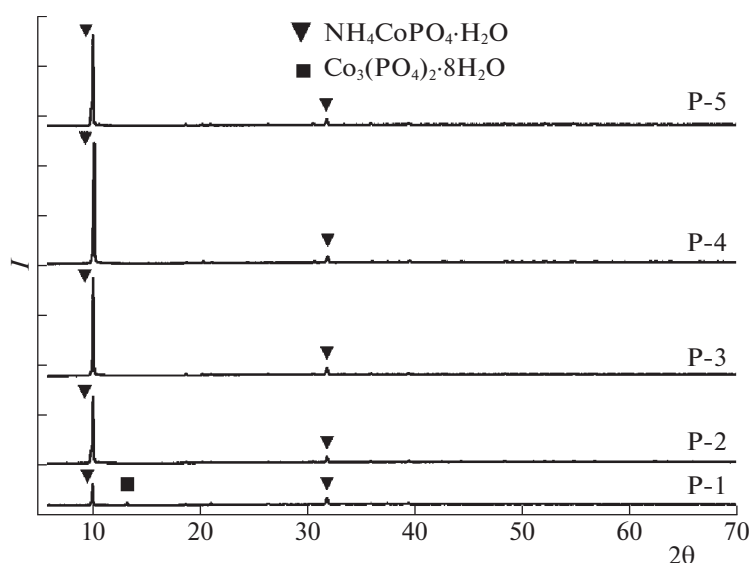
Согласно полученным данным, наиболее дисперсный $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется при мольном соотношении Р : Со = 2 : 1, что также подтверждается рассчитанным значением среднего размера частиц. Химический анализ полученных прекурсоров соответствует составу $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, небольшие отклонения от теоретических значений связаны с различным содержанием кристаллизационной воды. Анализ фильтратов полученных суспензий показал отсутствие кобальта, что свидетельствует о его полном выделении в осадок.

Данные РФА свидетельствуют (рис. 2), что все полученные образцы соответствуют чистой фазе $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF-карточка № 01-089-6598), рефлекс образца Р-1 в районе угла Брэгга $2\theta = 13.2^\circ$ соответствует примесной фазе $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Сильные узкие рефлексы на дифрактограммах порошков подтверждают высокую сте-

пень кристалличности полученных образцов. Большое числовое значение отношения величин основных дифракционных максимумов свидетельствует о пластинчатой текстуре кристаллитов полученных прекурсоров, что подтверждается результатами СЭМ-анализа (рис. 3).

Очевидно, что синтезированные порошки Р-2–Р-5 имеют регулярный гранулометрический состав, а кристаллиты всех образцов имеют форму тонких параллелепипедов, размеры которых зависят от условий получения порошка. Образец Р-2 является наиболее дисперсным из всех полученных порошков, толщина пластины которого не превышает 200 нм, что обусловило его выбор в качестве прекурсора для синтеза целевого соединения LiCoPO_4 .

Для получения высокодисперсного порошка LiCoPO_4 предпочтительно осуществлять синтез в низкотемпературном режиме, обеспечивающем

**Рис. 2.** Фазовый состав полученных порошков прекурсоров.

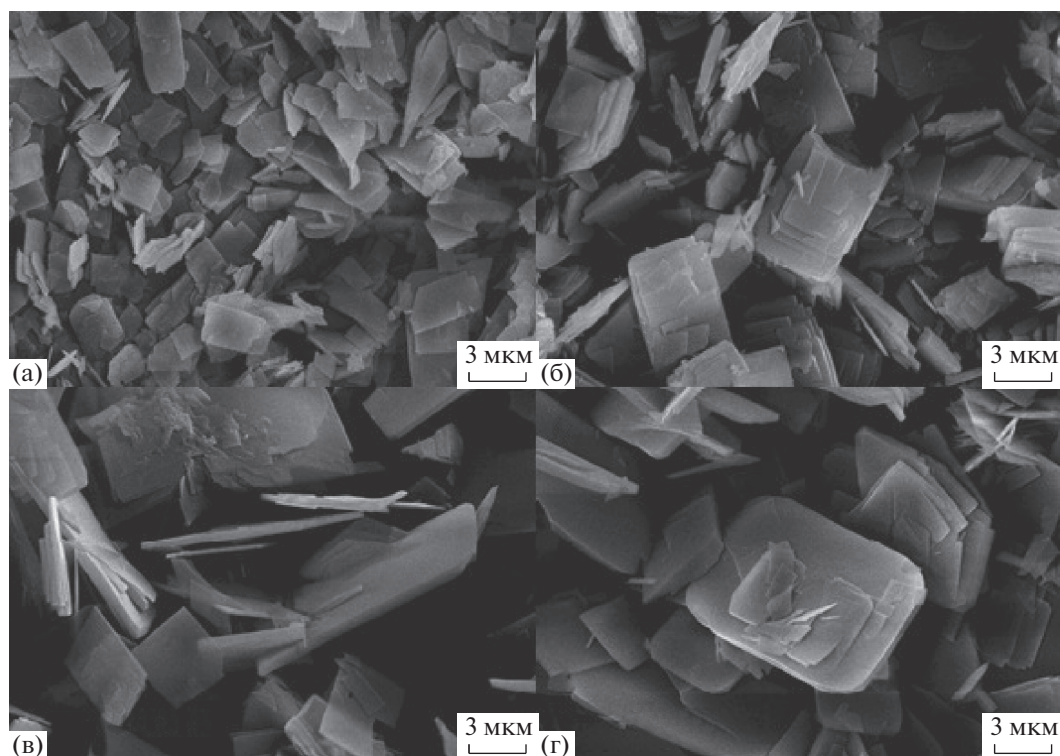


Рис. 3. СЭМ-изображения полученных прекурсоров: а — образец Р-2, б — образец Р-3, в — образец Р-4, г — образец Р-5.

сохранение изначальной морфологии прекурсора и препятствующем агрегации кристаллитов, поэтому в качестве реакционной среды был выбран расплав нитрата лития, средняя температура которого составляла 350°C . Синтез LiCoPO_4 проводился в реакторе из кварцевого стекла с использованием лабораторной термостатируемой нагревательной плиты и верхнеприводного перемешивающего устройства. В табл. 2 представлены основные физико-химические параметры полученного LiCoPO_4 .

Химический состав полученного порошка незначительно отличается от теоретического, однако, проведенный рентгенофазовый анализ не выявил наличия примесных фаз. Стоит отметить, что площадь удельной поверхности полученного порошка превышает площадь удельной поверхности прекурсора Р-2 и соответственно рассчитанный средний размер частиц конечного продукта меньше размера частиц прекурсора. Это связано с расслаиванием пластин прекурсора в процессе синтеза, вызванным увеличением давления в межплоскостном пространстве при высвобождении кристаллизационной воды и ионов аммония. Результаты РФА представлены на рис. 4.

Дифрактограмма полученного соединения соответствует монофазному LiCoPO_4 (PDF-карточка № 04-002-3618) со структурой оливина и пространственной группой симметрии $pnma$ с не-

обычно интенсивным рефлексом в районе угла $2\theta = 17^{\circ}$, соответствующего кристаллографической оси a (100), что объясняется пластинчатой морфологией кристаллитов полученного порошка (рис. 5).

Синтезированный продукт монодисперсен, имеет регулярный гранулометрический состав и сохранил пластинчатую морфологию прекурсора $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Толщина пластин варьируется в пределах 50–100 нм.

Известно, что диффузия ионов лития сквозь кристаллическую решетку фосфооливина наиболее энергетически выгодна в направлении кристаллографической оси b (010) [7]. Толщина полученных частиц LiCoPO_4 составила 50–100 нм, а нормаль, проведенная к соответствующей плоскости пластины совпадает с направлением кристаллографической оси b (010). Длина соответствует оси a (100), ширина — оси c (001).

Таблица 2. Физико-химические параметры синтезированного LiCoPO_4

$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{ср}}, \text{нм}$	Химический состав, мас. %		
		Li	Co	P
13.6	47.6	4.84	34.7	11.9

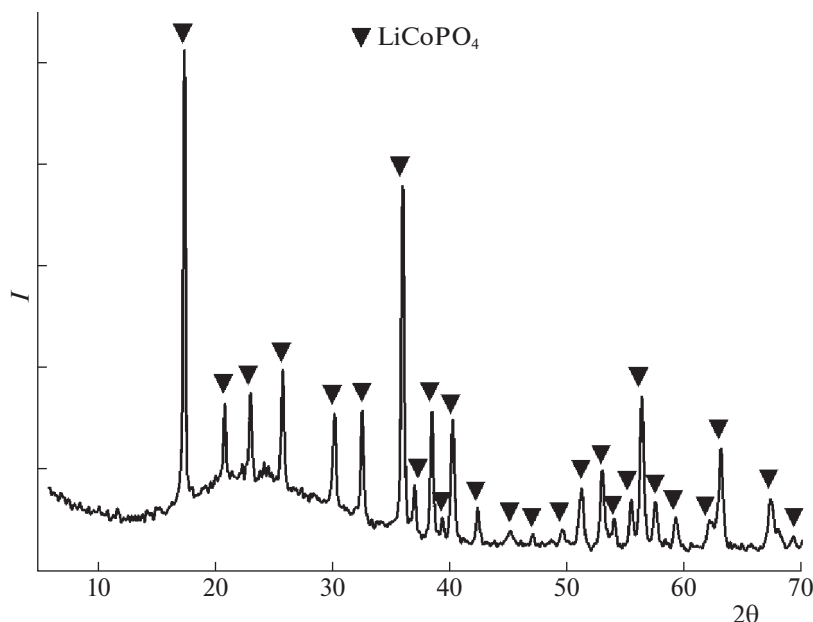


Рис. 4. Дифрактограмма синтезированного LiCoPO_4 .

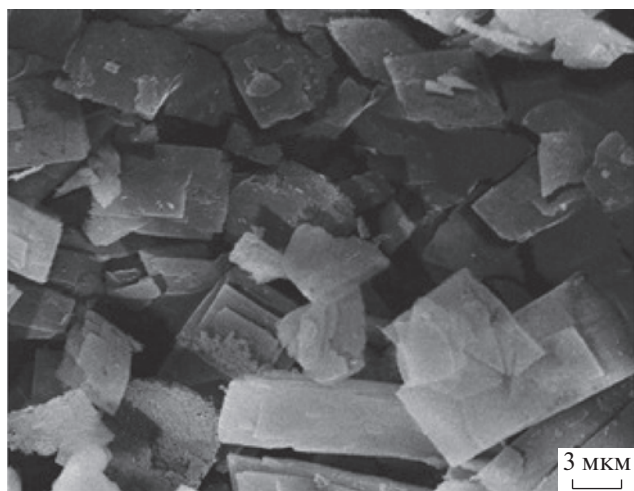


Рис. 5. СЭМ-изображение синтезированного LiCoPO_4 .

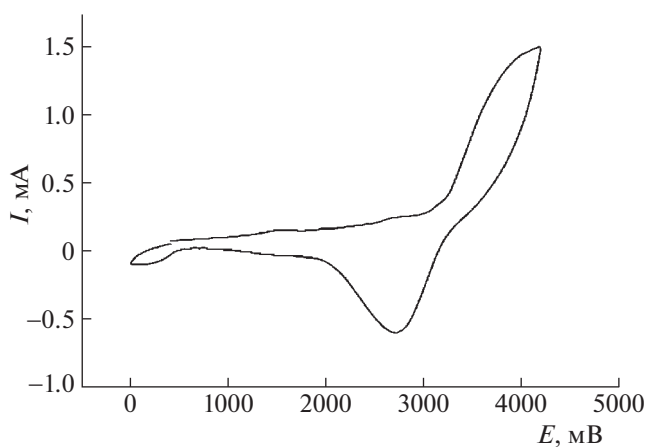


Рис. 6. Вольтамперограмма первого цикла при скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

Для оценки электрохимических характеристик полученного материала была выполнена вольтамперометрия первого зарядо-разрядного цикла при скорости развертки потенциала $= 1$ мВ/с (рис. 6), а также зарядо-разрядное циклирование первых 10 циклов при плотности тока, соответствующей скорости заряда/разряда $= 1$ С (рис. 7, 8).

Циклическая вольтамперограмма показывает наличие четкого восстановительного максимума в районе потенциала 2.7 В, при этом не зафиксировано четкого окислительного максимума при потенциалах выше 3.5 В, что свидетельствует о

протекании побочных электрохимических процессов на отрицательном электроде. Причины протекания этих процессов могут быть связаны с деструкцией дельитированной фазы CoPO_4 , вызванной химическим взаимодействием с компонентами электролита [13], а также с образованием нестабильного твердоэлектролитного слоя на поверхности частиц анодного материала [14], в результате чего одновременно с процессом заряда происходит, хотя и в меньшей степени, обратный процесс — саморазряд. Большое различие в потенциалах окисления и восстановления связано, с одной стороны, с поляризационными процессами на электродах, а с другой — с довольно боль-

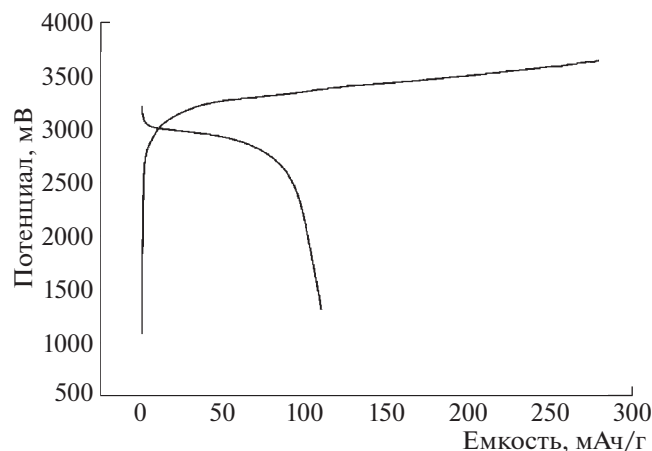


Рис. 7. Кривые первого цикла заряда-разряда при скорости 1С.

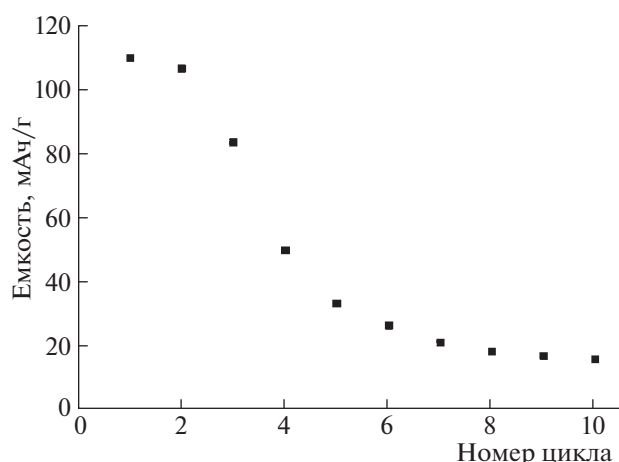


Рис. 8. Циклическая производительность полученного катодного материала.

шой динамической вязкостью используемого электролита и, как следствие, пониженной ионной проводимостью в сравнении с классическим электролитом на основе карбонатных эфиров.

Согласно полученным данным первого цикла заряда-разряда, процесс заряда происходит в диапазоне потенциалов 3.0–3.5 В, однако, как и на полученной вольтамперограмме на зарядной кривой не наблюдается зарядного максимума, в то время как процесс разряда происходит в диапазоне потенциалов 2.5–3.0 В, что хорошо согласуется с вольтамперометрическим исследованием и указывает на то, что побочные электрохимические процессы имеют место только во время заряда. Следует отметить, что высокая разрядная емкость 110 мАч/г, достигнутая при первом шаге разряда является не только следствием высокой дисперсности катодного материала, но также и

пластинчатой морфологии частиц синтезированного LiCoPO_4 [15–17].

Разрядная емкость катодного материала стремительно снижается на протяжении первых пяти зарядо-разрядных циклов, после чего стабилизируется (рис. 8). Подобное поведение в общем характерно для немодифицированного LiCoPO_4 и вызвано протеканием побочных электрохимических процессов, основной из которых – деструкция компонентов электролита, вызванная его взаимодействием с высокоактивной делитирующей фазой CoPO_4 [12].

Таким образом, впервые разработан метод синтеза субмикронных катодных материалов на основе литийкобальтфосфата в солевом расплаве нитрата лития. По сравнению с известными способами получения двойных фосфатов лития кобальта предложенный способ экологически и экономически привлекателен, протекает в течение 1.5 ч по малоотходной технологии. Использование расплава литиевой соли в качестве реакционной среды обеспечивает режим локального пересыщения по литию и определяет кинетику процесса синтеза, что обеспечивает получение кристаллического безводного мелкодисперсного материала узкого гранулометрического класса и позволяет исключить стадии высокотемпературной кристаллизации и измельчения конечного продукта. Предложенный новый способ существенно удешевляет процесс производства катодных материалов при сохранении их функциональных свойств на уровне зарубежных аналогов. Дальнейшая работа будет направлена на повышение электрохимических характеристик полученного материала путем создания проводящего слоя на поверхности частиц.

Исследования выполнены по госзаданию FMEZ-2022-0015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dixit A. // SMC Bulletin. 2019. V. 10. № 3. P. 151.
2. Junxiang L., Jiaqi W., Youxuan N. et al. // Materials Today. 2021. № 43. P. 132.
3. Jiangtao H., Weiyuan H., Luyi X. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 28. P. 15036.
4. Клюев В.В., Волынский В.В., Тюгаев В.Н. и др. Катодный активный материал на основе литированного фосфата железа с модифицирующей добавкой марганца: Патент RU 2453950 C1 // Б.И. 2012. № 17. С. 9.
5. Tolganbek N., Yerkinbekova Y., Kalybekkyzy S. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2021. № 882. P. 160.
6. Kanungo S., Bhattacharjee A., Bahadursha N. et al. // Nanomaterials. 2022. № 12. P. 32.
7. Kraytsberg A., Ein-Eli Y. // Adv. Energy Mater. 2012. № 2. P. 922.

8. *Chen S.-P., Lv D., Chen J. et al.* // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36. № 3. P. 1232.
9. *Jugović D., Uskoković D.* // *J. of Power Sources*. 2009. № 190. P. 538.
10. *Kirillov S.A., Romanova I.V., Lisnycha T.V. et al.* // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 286. P. 163.
11. *Karafiludis S., Buzanich A., Heinekamp C. et al.* // *Nanoscale*. 2023. P. 1.
12. *Karafiludis S., Buzanich A.G., Kochovski Z. et al.* // *Crystal Growth & Design*. 2022. V. 22. № 7. P. 4305.
13. *Choi D., Li X., Henderson W.A. et al.* // *Heliyon*. 2016. V. 2. № 2. P. 000.
14. *Pinson M.B., Bazant M.Z.* // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. № 2. P. 243.
15. *Markevich E., Sharabi R., Gottlieb H. et al.* // *Electrochemistry Communications*. 2012. № 15. P. 22.
16. *Truong Q., Devaraju M.R., Ganbe Y. et al.* // *Scientific reports*. 2014. № 4. P. 39.
17. *Wu X., Meledina M., Tempel H. et al.* // *J. of Power Sources*. 2020. № 450. P. 227.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК: 544.2;544.7

ЭКСПРЕСС-ПОИСК И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ ВИЗУАЛИЗАЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2023 г. И. С. Пыцкий^{а,*}, Е. С. Кузнецова^а, А. К. Буряк^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: ivanpic4586@gmail.com

Поступила в редакцию 26.05.2023 г.

После доработки 02.06.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

В работе описан метод масс-спектрометрического детектирования нитро- и аминсоединений с использованием масс-спектрометра с лазерной десорбцией/ионизацией. Показано, что метод дает возможность анализа нитро- и аминсоединений с металлической поверхности без пробоподготовки на уровне до 5 нг/см² по парацетамолу. Чувствительность находится на уровне современных методов анализа, а также метод прост в исполнении и экспрессен. Показано также, что метод универсален и может быть модифицирован под поиск других нитро- и аминсоединений. Также возможно проведение поточечного количественного анализа с использованием внешнего стандарта. Динамический диапазон метода — 1.5–2 порядка концентрации. В заключение показано, что предлагаемый метод может быть использован для анализа металлических поверхностей на остатки нитрокраски и следов взрывчатых соединений.

Ключевые слова: нитрофенол, динитрофенол, масс-спектрометрия поверхностной лазерной десорбции/ионизации, парацетамол, 2-метилпирролидон, масс-спектрометрическая визуализация

DOI: 10.31857/S0044453723110262, **EDN:** GMHTNB

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений современных научных исследований является криминалистическая химия, направленная, в частности, на поиски способов и разработку методик определения следовых количеств запрещенных препаратов и взрывчатых веществ. На эту тему написано множество обзоров в различных мировых научных журналах [1–3]. Как показано в подобных работах, большинство методик определения следовых количеств запрещенных соединений основано на методах хроматографии и масс-спектрометрии [4, 5]. Чаще всего подобные исследования требуют сложной пробоподготовки связанной с концентрированием малых количеств целевых соединений.

Методы масс-спектрометрии незаменимы для проведения подобных исследований как наиболее универсальные и высокочувствительные. В то же время, для ускорения процесса анализа подобных образцов необходим экспрессный метод, который требует минимальной пробоподготовки. Особенно это актуально для поиска запрещенных соединений и взрывчатых веществ на разнообразных поверхностях. В последнее десятилетие активно разрабатываются методы анализа тонких

пленок и биологических тканей методами масс-спектрометрии с источниками мягкой ионизации [6, 7]. Особенно часто используют методы бомбардировки быстрыми атомами, вторичноионную масс-спектрометрию и методы лазерно-десорбционной ионизации как в варианте с матрицей, так и с активированием поверхностью. Особенно стоит отметить применение этих методов в режиме имиджинга (или визуализации), когда точечная ионизация и регистрация масс-спектров ведется по широкой области поверхности с определенным шагом. Новейшие разработки позволяют проводить обработку данных и строить диаграммы распределения конкретных соединений по поверхности [8–10].

Последнее десятилетие методы визуализации активно развиваются, однако все они применяются исключительно для исследования материалов с субмиллиметровой толщиной, что связано с механизмами инициирования ионизации. Метод может быть крайне производителен для исследования следовых количеств соединений непосредственно на поверхностях. Так, для поиска компонентов взрывчатых веществ метод удобен и не требует пробоподготовки. Это связано с высокой эффективностью ионизации нитросоединений, которые являются основными компонентами

взрывчатых веществ. Авторами было показано, что анализ соединений на поверхности методами масс-спектрометрии с лазерной десорбцией возможен на любой металлической поверхности, а также неметаллической при наличии надежного заземления [11, 12].

Целью данной работы являлось изучение возможностей качественного поиска и количественного анализа нитро- и аминосоединений, в качестве которых были выбраны 2-метилпирролидон, 3-нитрофенол, 4-нитрофенол, парацетамол, 3,5-динитрофенол. Выбранные соединения схожи по структуре с широко используемыми взрывчатыми веществами. Кроме того, среди них есть трудно различимые масс-спектрометрически изомеры нитрофенолов, азотные гетероциклы и сложные межклассовые соединения. Для решения этой задачи необходимо приготовить данные соединения в разных концентрациях, нанести на поверхность и визуализировать ее с помощью метода лазерной десорбции. В работе показаны преимущества данного метода анализа, возможности различения близких соединений, определены пределы детектирования нитро- и аминосоединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование

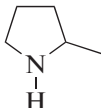
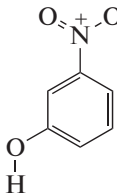
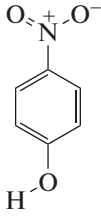
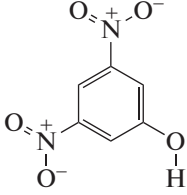
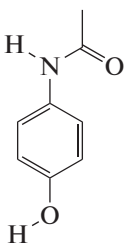
Для проведения масс-спектрометрической визуализации использовали масс-спектрометр с лазерной десорбцией/ионизацией Bruker Daltonics Ultraflex (Bruker, Германия). Для нанесения образцов соединений использовали фирменные плашки из алюминия никеля и стали MTP 384 massive target T, MTP 384 target plate ground steel T F, MTP 384 target plate polished aluminium steel T F. Для подготовки растворов соединений использовали ультразвуковую баню Stegler 3DT (Stegler, Китай), весы аналитические Sartorius MC1 (Sartorius, Германия). Регистрацию проводили в режиме отрицательных ионов.

Реактивы и материалы. Для растворения соединений использовали воду деионизированную, полученную на установке “Аквалаб” (Аквалаб, Россия) с сопротивлением >18 МОм/см. Соединения, используемые в работе и их характеристики приведены в табл. 1.

Все перечисленные в табл. 1 соединения марки не хуже “ос.ч.” Sigma Aldrich (Merck KGaA, США). Для растворения также использовали ацетонитрил хроматографической чистоты (J.T. Baker, США). Также использовали дозаторы на 1, 20, 200 и 1000 мкл и наконечники к ним (Thermo Fisher Scientific, США).

Ход эксперимента. Указанные соединения растворяли в смеси вода-ацетонитрил (80–20) и получали концентрации от 10^{-7} до 10^{-3} моль/л с ша-

Таблица 1. Соединения, используемые в настоящей работе и их физико-химические характеристики

Название	Брутто-формула и структура	<i>M</i> , г/моль
2-Метилпирролидон	 C ₅ H ₁₁ N	85.15
3- Нитрофенол	 C ₆ H ₅ NO ₃	139.11
4-Нитрофенол	 C ₆ H ₅ NO ₃	139.11
3,5-Динитрофенол	 C ₆ H ₄ N ₂ O ₅	184.11
Парацетамол	 C ₈ H ₉ NO ₂	151.16

гом в половину порядка. 1 мкл полученного раствора наносили на мишень и сушили на воздухе до полного испарения растворителя. Затем плашку помещали в масс-спектрометр и проводили поточечную ионизацию поверхности с нанесенными на нее соединениями. С использованием разработанной авторами программы [13] строили визуализационные диаграммы и калибровочные графики для каждого соединения.

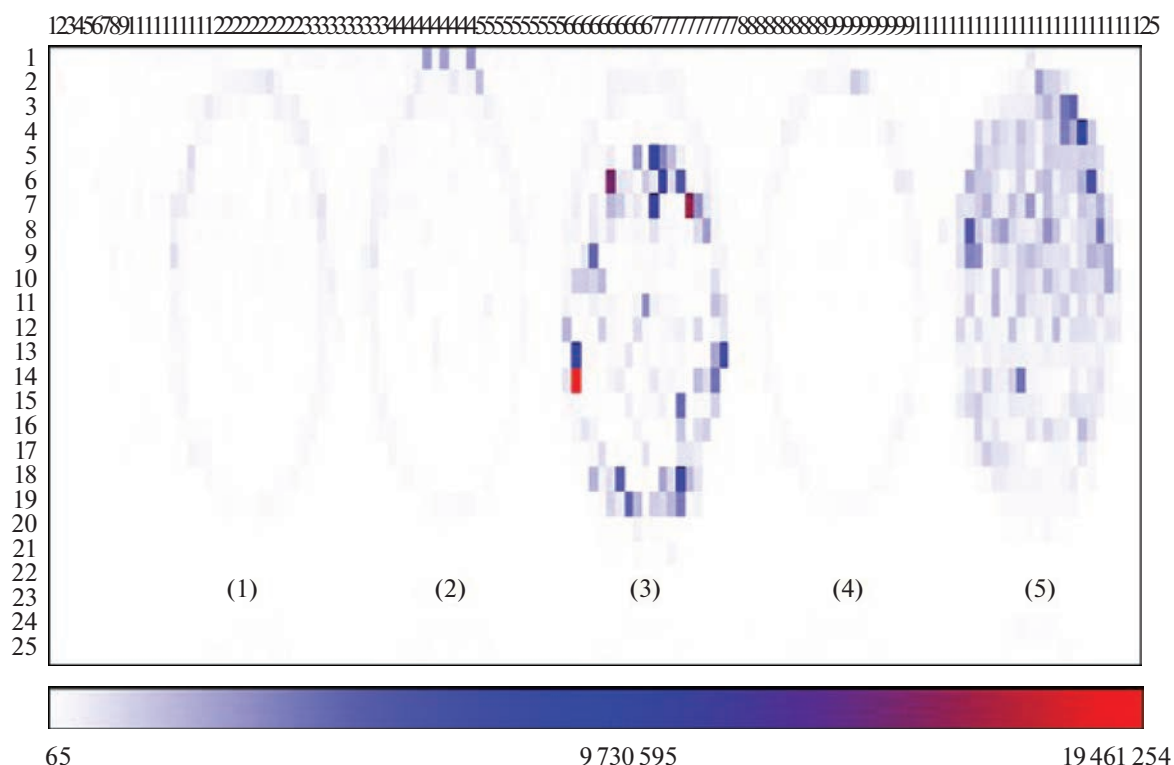


Рис. 1. Диаграмма распределения закристаллизованных соединений на поверхности нержавеющей стали. Режим регистрации отрицательных ионов. Наносили 1 мкл водного раствора 10^{-6} М. Размер диаграммы 125×25 точек. Шаг сканирования 50 мкм (250 000 dpi). Цифрами обозначены области с нанесенными на них соединениями: 1–2-метилпирролидон; 2–3-нитрофенол; 3–4-нитрофенол; 4–3,5-динитрофенол; 5 – парацетамол.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение диаграмм распределения соединений

На начальном этапе исследования проводили работу по определению относительной чувствительности соединений. На поверхность из нержавеющей стали наносили поочередно все 5 соединений в ряд с одинаковой мольной концентрацией. На рисунке 1 приведена диаграмма относительной чувствительности метода по каждому из соединений.

Из диаграммы можно видеть, что чувствительности по соединениям значительно отличаются, при этом различия могут составлять более одного порядка концентрации. Наилучшие результаты по чувствительности демонстрируют 4-нитрофенол и парацетамол. 2-метилпирролидон не дает интенсивных молекулярных пиков из-за отсутствия π -сопряженной системы. Однако даже наличие ароматического кольца в молекуле не гарантирует высокой эффективности ионизации. Так, обычный фенол методом лазерной десорбции обнаружить невозможно [14]. С этой точки зрения легко объяснима и высокая чувствительность по парацетамолу и 4-нитрофенолу. Частичный положительный заряд в параположении к

гидроксогруппе стабилизирует образующийся при ионизации анион на гидроксиде. В то же время, такой анион будет крайне нестабилен при нахождении нитрогруппы в мета-положении. Этим объясняется крайне низкая эффективность ионизации 3-нитрофенола и 3,5-динитрофенола. Из диаграммы на рис. 1 также видно, что распределение вещества от точки к точке может быть крайне неравномерно. Так, при высоких интенсивностях молекулярного иона от точки к точке разброс может достигать 40%. Это не является основанием для отказа от использования данного метода, так как при реальном поиске компонентов взрывчатых веществ важно не их количество, а качественное присутствие/отсутствие. Таким образом, важнейшим показателем в данном случае является минимальный предел обнаружения вещества. Однако даже в случае необходимости количественного анализа с поверхности возможно применение метода интегрирования поверхностного сигнала [15].

Оценка предела обнаружения соединений

Для оценки предела обнаружения соединений строили графики зависимости интенсивности пи-

Таблица 2. Относительное изменение пределов чувствительности в (нг/см²) исследуемых соединений в зависимости от типа используемой поверхности

Соединение	Сталь	Алюминий	Никель
2-Метилпирролидон	55	55	67
3-Нитрофенол	50	52	70
4-Нитрофенол	7	7	10
3,5-динитрофенол	63	63	65
Парацетамол	5	10	20

Таблица 3. Сравнение чувствительности метода (Δ) с литературными данными ($\Delta_{\text{лит}}$)

Соединение	Δ , М	$\Delta_{\text{лит}}$, М
2-Метилпирролидон	5×10^{-7}	10^{-7}
3-Нитрофенол	9×10^{-7}	10^{-6}
4-Нитрофенол	3×10^{-7}	10^{-7}
3,5-Динитрофенол	10^{-6}	5×10^{-7}
Парацетамол	10^{-7}	10^{-7}

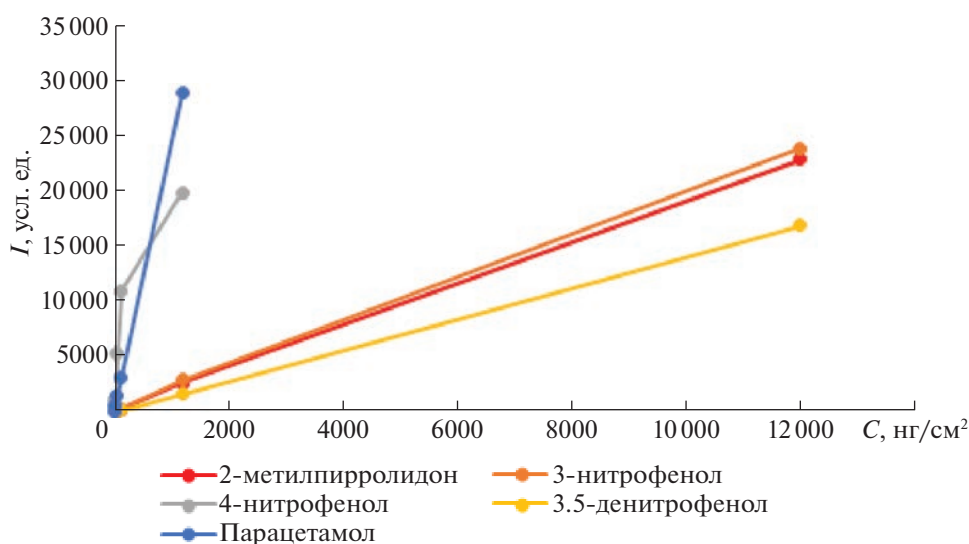
ка молекулярного иона от количества соединений на поверхности, что отражало сечение ионизации соединений. Результаты приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что наибольший коэффициент чувствительности имеют парацетамол и 4-нитрофенол. Данные подтверждают результаты, приведенные на рис. 1. Наименьшее определяемое количество этих соединений составляет 5 и 7 нг/см² соответственно. При этом динамический диапазон детектирования соединений составляет

2.5 порядка. Верхний предел определяемой концентрации более 1.5 мкг/см². Другие соединения имеют чувствительность хуже почти на 2 порядка и нижний предел детектирования составляет от 50 нг/см². При этом динамический диапазон менее 1.5 порядков и верхний предел обнаружения составлял 12 мкг/см². Такая разница в чувствительности определяется относительным положением заместителей в ароматических кольцах исследуемых молекул.

Поверхности для поиска соединений

В работах по масс-спектрометрии поверхности часто указывается на влияние типа поверхности на интенсивность ионизации. Если при работе на металлических поверхностях при переходе от одного металла к другому чувствительность и сечение ионизации изменяется незначительно, то при использовании непроводящих поверхностей происходит значительное изменение таких параметров как чувствительность и разрешение изотопных пиков соединений. Последний параметр в значительной степени влияет на возможность идентификации. Данная работа проводилась исключительно на металлических поверхностях. Очевидно, что при переходе на другой тип поверхностей (пластик, резина, стекло) необходимо будет значительно менять параметры эксперимента и, как следствие, изменятся выходные данные. Настоящая работа касается только металлических поверхностей. Исследование возможностей поиска ароматических нитро- и аминосоединений на других поверхностях – предмет дальнейших исследований. В табл. 2 приведены

**Рис. 2.** Измеренные сечения ионизации исследуемых соединений на поверхности нержавеющей стали в координатах интенсивность масс-спектрометрического пика-поверхностное количество.

пределы чувствительности по исследуемым соединениям в зависимости от того, с какой поверхности проводят ионизацию.

Из табл. 2 видно, что изменение типа поверхности мало влияет на предел обнаружения соединений. Наиболее чувствителен к типу поверхности парацетамол. Предел обнаружения его на поверхности никеля в 4 раза хуже, чем на поверхности стали.

Сравнение полученных результатов с современными литературными данными

Большинство современных данных по определению нитросоединений базируется на определении их в растворе, в то время как настоящий метод предполагает определение нитросоединений непосредственно на поверхности. При сравнении чувствительности нашего метода с аналогичными методами определения нитросоединений в растворах пересчет концентрации с поверхности в раствор производился как условный смыс 1 мкл растворителя с поверхности площадью в 1 мм². Пересчет был сделан для возможности сравнения поверхностной и объемной концентрации. Следует отметить, что большинство исследований предполагают химическое модифицирование раствора. Так в работе [16] приведены пределы обнаружения паранитрофенола в 50 мкмоль/л. Метод предполагает введение флуоресцентной метки. В работе [17] методом электрохимического детектирования была достигнута чувствительность по паранитрофенолу в 10⁻⁷ моль/л. Предлагаемый авторами метод предполагает чувствительность по 4-нитрофенолу около 3 × 10⁻⁷ моль/л. Результаты сравнения по всем соединениям приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что чувствительность предлагаемого метода находится на одном уровне с самыми современными способами определения этих соединений.

Таким образом, в работе показано, что метод масс-спектрометрического детектирования нитро- и аминсоединений имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Прежде всего это возможность анализа с металлической поверхности без пробоподготовки. Кроме этого, чувствительность не хуже самых современных методов, а также простота и экспрессность. По-

мимо этого, метод универсален и может быть модифицирован под поиск других нитро- и аминсоединений. Также возможно проведение точечного количественного анализа с использованием внешнего стандарта. Чувствительность метода достигает 5 нг/см² по парацетамолу. Динамический диапазон метода — 1.5–2 порядка концентрации. Предлагаемым методом можно проводить исследования поверхностей на остатки нитроокраски и следов взрывчатых соединений, что является актуальным на сегодняшний день.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Caulkins J.P., Gould A., Pardo B. et al. // Annu. Rev. Criminol.* 2021. V. 4. P. 353–375.
2. *Galante N., Franceschetti L., Del Sordo S. // Forensic Sci. Med. Pathol.* 2021. V. 17. № 3. P. 437–448.
3. *Lehmann E.L., Arruda M.A.Z. // Anal. Chim. Acta.* 2019. V. 1063. P. 9–17.
4. *Cunha R.L., Oliveira C.D.S.L., de Oliveira A.L. et al. // Microchem. J.* 2021. V. 163. P. 105895.
5. *Suppajariyawat P., Gonzalez-Rodriguez J. // Sci. Justice.* 2021. V. 61. № 6. P. 697–703.
6. *Ryan D.J., Spraggins J.M., Caprioli R.M. et al. // Curr. Opin. Chem. Biol.* 2019. V. 48. P. 64–72.
7. *Morisasa M., Sato T., Kimura K. et al. // Foods.* 2019. V. 8. № 12. P. 633.
8. *Spraggins J.M., Djambazova K.V., Rivera E.S. et al. // Anal. Chem.* 2019. V. 91. № 22. P. 14552–14560.
9. *Lee P.Y., Yeoh Y., Omar N. et al. // Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* 2021. V. 58. № 7. P. 513–529.
10. *Basu S.S., Regan M.S., Randall E.C. et al. // NPJ Precis. Oncol.* 2019. V. 3 № 1. P. 17.
11. *Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S. et al. // Surf. Innov.* 2018. V. 6. № 4–5. P. 244–249.
12. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. № 5. P. 1070–1076.
13. *Pytskii I.S., Minenkova I.V., Kuznetsova E.S. et al. // Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 8. P. 1227–1237.
14. *Hoong Y.B., Pizzi A., Chuah L.A. Harun J. // Int. J. Adhes. Adhes.* 2015. V. 63. P. 117–123.
15. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 95. P. 2319–2324.
16. *Wang X., Liu Y., Wang Q. et al. // Spectrochim.* 2021. V. 244. P. 118876.
17. *Wang J., Qiu C., Mu X. et al. // Talanta.* 2020. V. 210. P. 120631.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.1-38-143: 532.613.4

АДГЕЗИЯ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СМАЧИВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖИДКИЙ ВИСМУТ–РАСПЛАВЛЕННЫЙ ГАЛОГЕНИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА

© 2023 г. В. П. Степанов^{a,*}

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Не известные ранее сведения о фазовом переходе смачивания в двухфазных жидких средах получены путем анализа величин работы адгезии солевых расплавов к жидким металлам. Объектом исследования являются системы, составленные из расплавленных галогенидов щелочных металлов и жидкого висмута, работа адгезии для которых вычислена с использованием экспериментальных данных по поверхностному натяжению металлов и солей на границе с газовой фазой, а также межфазному натяжению между металлом и солью. Показано закономерное изменение работы адгезии от температуры, электрического потенциала и природы соприкасающихся фаз. Установлено явление перехода от неполного смачивания к полному смачиванию. Показано, что переходу от частичного смачивания к полному смачиванию поверхности способствует увеличение температуры, электрического потенциала и поляризуемости ионов солевой фазы.

Ключевые слова: переход смачивания, адгезия, жидкий висмут, ионный расплав

DOI: 10.31857/S0044453723110304, **EDN:** WSBQFJ

Граница жидкого металла с ионным солевым расплавом издавна привлекает внимание ученых и технологов, поскольку здесь совершается целый ряд технологических процессов. Достаточно упомянуть многотоннажные производства магния, кальция, алюминия и щелочных металлов электролизом расплавленных солей [1]. В последние годы этот интерес еще больше обострился в связи с возросшими требованиями промышленности к технологическим характеристикам материалов, решению экологических проблем, созданию новых наукоемких производств. Так, базируясь на результатах изучения поведения алюминия в оксидно-фторидных расплавах, удастся разработать энергоэффективный электрохимический способ получения лигатур алюминия с кремнием, цирконием, скандием и бором [2], необходимых для современной металлургии. Обработкой алюминия и его сплавов под слоем расплавленных солей синтезированы композиты, состоящие из металлической матрицы и графена [3, 4]. Как оказалось, образующиеся композиты демонстрируют повышенную (в 2.5 раза) твердость и предел упругости (в 2 раза) по сравнению с исходным металлом.

Современное общество со все большей тревогой следит за неконтролируемым распылением в окружающей среде вредных и опасных отходов

производства. Поэтому все более востребованными становятся технологии утилизации и переработки промышленных отходов. Определенные перспективы в этом направлении имеют, например, технологии переработки отходов свинца в расплавленных солевых средах с возвратом новых свинецсодержащих материалов в технологический оборот [5, 6].

Жидкие металлосолевые системы могут оказаться весьма полезными при решении проблем атомной энергетики, связанных с эксплуатацией перспективных реакторов на быстрых нейтронах. Для ускоренной переработки высокообогащенного ядерного топлива разрабатываются безводные методы его регенерации с извлечением актиноидов и трансурановых элементов с использованием термически и радиационно стойких солевых и металлических расплавов [7–9]. Эти системы демонстрируют весьма впечатляющий эффект разделения элементов. Так, коэффициент разделения урана и лантана в расплавах $\text{LiCl} + \text{KCl}$ на висмуте найден равным 400, на свинце — 770 [7], причем металлическая фаза обогащается ураном. Еще больший коэффициент разделения (более 30000) получен для диспрозия и урана на галлии в эвтектическом расплаве хлоридов лития и калия [9].

В основе перечисленных выше и сходных с ними процессов лежит перенос веществ через границу раздела жидкого металла с расплавом соли. Потоки веществ оказывают значительное возмущающее действие на устойчивость межфазной границы. Возникает, в частности, межфазная конвекция, проявляющаяся в появлении диссипативных структур в виде, например, достаточно стабильных циркуляционных ячеек [10, 11].

Отмеченная межфазная конвекция обусловлена эффектом Марангони, являющимся откликом системы на локальное изменение межфазной энергии, в частности из-за неравномерного распределения потоков по площади контакта фаз. Градиент межфазной энергии является движущей силой, выводящей систему из равновесия и способствующей ее разрушению. Для предупреждения или рационального использования явления межфазной конвекции необходимы исследования фундаментальных свойств межфазной границы между жидкими металлами и расплавленными солями. В частности необходимы сведения о влиянии физикохимических параметров на смачиваемость поверхности металла расплавом соли, на характер и степень взаимодействия фаз, а также о роли внешних факторов (температура, электрический потенциал) в энергии межфазной границы. Такая информация практически отсутствует в научной литературе. Представленная работа посвящена исследованию адгезии между жидкими металлами и солями как функции температуры, электрического потенциала, состава солевой фазы и природы металла. В качестве объекта исследования выбраны галогениды щелочных металлов, являющиеся основой практически важных электролитов, и жидкий висмут, перспективный в качестве активного электрода при реализации пирозлектрохимической технологии переработки отработанного ядерного топлива.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Известно, что межфазные явления определяются главным образом взаимодействием соприкасающихся друг с другом фаз. Степень этого взаимодействия наиболее точно описывается величиной работы адгезии фаз, смысл которой заключается в том, что для отрыва одной фазы от другой в месте их контакта необходимо приложить некоторое усилие. Для количественного описания явления адгезии обычно рассматривают границу раздела фаз единичной площади с межфазной энергией σ . В случае отрыва столба жидкости единичного сечения от другой фазы в месте их контакта возникнут две новые межфазные границы раздела этих фаз с газовой фазой, характеризующиеся энергиями поверхности металла σ_M и соли σ_S . Разность начального и конеч-

ного энергетического состояния после этого события должна отличаться на величину работы адгезии W : $W = \sigma_M + \sigma_S - \sigma$. По своей сути работа адгезии характеризует взаимное сродство сосуществующих жидких фаз: чем она больше, тем с большей вероятностью происходит перемещение компонентов из одной фазы в другую.

К настоящему времени нет прямого метода измерения энергии отрыва одной жидкой фазы от другой. Поэтому пока единственным способом определения работы адгезии является расчет по вышеприведенному уравнению Дюпре с использованием экспериментальных величин σ_M , σ_S и σ . Поверхностное натяжение жидкого висмута измерено методом большой капли с неопределенностью в 1 мДж/м² [12]. Поверхностное натяжение расплавленных галогенидов щелочных металлов найдено методом максимального давления в пузырьке аргона, образованного на конце капилляра, погруженного в расплав, с неопределенностью 0.1 мДж/м² [13]. Величины межфазного натяжения висмута в хлоридах, бромиде и иодидах щелочных металлов с неопределенностью 0.2 мДж/м² найдены путем измерения разности давлений над границами металл–соль, находящихся в коленах сообщающегося сосуда с разным поперечным сечением [14–20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены результаты расчетов в форме графиков зависимости работы адгезии, W , от температуры, T , для изученных двухфазных систем. Для них во всех случаях обнаружено снижение адгезионного взаимодействия фаз, когда температура увеличивается. На первый взгляд, это кажется странным, поскольку взаимная растворимость компонентов фаз должна бы увеличиваться с ростом температуры, что должно сопровождаться ростом адгезии. С другой стороны, однако, согласно фундаментальным представлениям о межчастичном взаимодействии, энергия связи частиц обратно пропорциональна расстоянию между ними в степени от 1 до 8 в зависимости от характера взаимодействия [21]. Ясно, что интенсификация теплового движения частиц по мере роста температуры должна приводить к увеличению расстояния и, следовательно, к уменьшению энергии взаимодействия между ними как в объемах фаз, так и на границе их раздела. Возможно, значительная удаленность температуры экспериментов от температуры смешивания фаз делает температурную чувствительность энергии межчастичного взаимодействия решающим фактором, определяющим адгезию фаз в системах жидкий незаряженный металл/расплав соли.

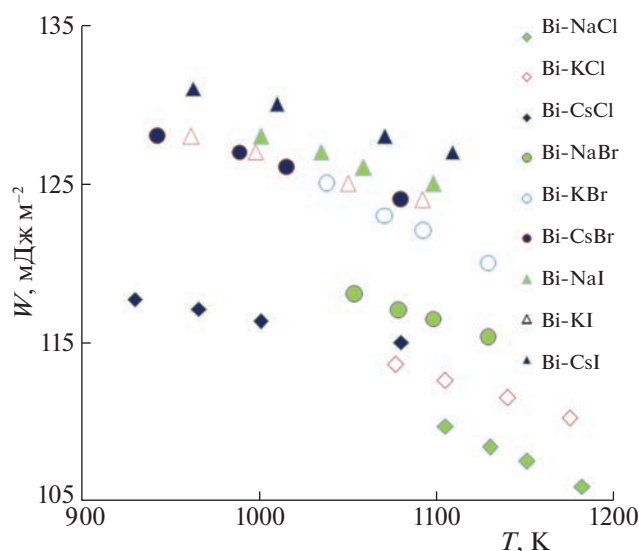


Рис. 1. Работа адгезии между жидким висмутом и расплавами галогенидов натрия, калия и цезия при потенциале нулевого заряда как функция температуры.

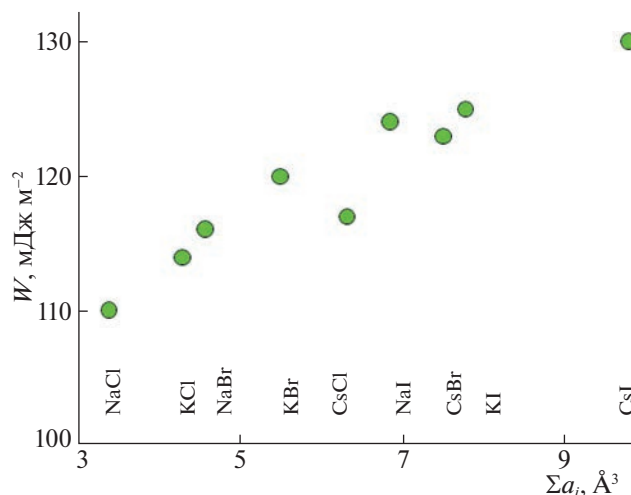


Рис. 2. Работа адгезии между жидким висмутом и расплавами галогенидов натрия, калия и цезия при потенциале нулевого заряда в зависимости от суммы поляризуемостей ионов солевой фазы при 1100 К.

Параметры компонентов систем металл–солевой расплав также оказывают существенное влияние на поведение межфазной границы. В этом убеждают графики рис. 2, где величины работы адгезии фаз при 1100 К отложены относительно размера катиона солевой фазы. Как видно, работа адгезии тем больше, чем значительнее размер как катиона, так и аниона. Необходимо подчеркнуть, что обозначенные на рис. 2 величины работы адгезии относятся к металлу при потенциале нулевого заряда, когда на его поверхности нет Гиббсовых избытков ионов металла и электронов. Это обстоятельство дает основание считать, что взаимодействие фаз осуществляется преимущественно за счет ван-дер-ваальсовского притяжения наведенных диполей, возникающих в результате взаимной поляризации частиц металла с поляризуемостью α_M и соли с поляризуемостью α_S вблизи поверхности. В первом приближении энергию этого притяжения можно принять пропорциональной произведению указанных поляризуемостей и тогда $W = -k\alpha_M\alpha_S$, где k — коэффициент пропорциональности. Справедливость этого соотношения подтверждается графиками рис. 2, где величины работы адгезии отложены относительно суммы поляризуемостей катиона и аниона соли. Видно, что адгезия увеличивается с ростом поляризуемости как катиона, так и аниона солевой фазы.

С теоретической точки зрения, представляет интерес проблема смачивания некоей поверхности жидкостью [22]. Применительно к исследуемым в работе объектам, речь идет о форме капли соли на поверхности жидкого металла. Равновесие такой системы описывается уравнением Юн-

га: $0 = \sigma_M - \sigma - \sigma_S \cos \Theta$, где Θ есть угол смачивания, величина которого в условиях частичного смачивания больше нулевого значения. О полном смачивании говорят, когда $\Theta = 0$, и тогда баланс величин поверхностной энергии определяется коэффициентом растекания $S = \sigma_M - \sigma - \sigma_S$. Комбинация этого выражения с уравнением Дюпре дает $S = W - 2\sigma_S$. В условиях полного смачивания $S \geq 0$ и тогда $W \geq 2\sigma_S$, т.е. работа адгезии должна быть больше или равна работе когезии жидкой соли.

На самом деле оказалось, что для подавляющего большинства исследованных систем работа адгезии меньше, чем работа когезии, что указывает на неполное смачивание поверхности жидкого висмута исследуемыми расплавленными солями (рис. 3). Только для границы Bi–CsI был зафиксирован переход температуры от частичного к полному смачиванию (1085 К), физический смысл которого заключается в превращении линзовидной капли соли в пленку. Виртуальная экстраполяция температурных зависимостей коэффициента растекания на температурную ось для других изученных систем покажет более высокие значения температур перехода, увеличивающиеся, скорее всего, при переходе к солям с наименьшим размером иона. Ранее температура фазового перехода смачивания зафиксирована в опытах с растворами метанола с циклогексаном [23].

Все приведенные выше рассуждения относятся к металлу при потенциале нулевого заряда (пнз), когда на его поверхности отсутствуют избыточные заряды какого либо знака. Смещение потенциала относительно пнз в ту или иную сто-

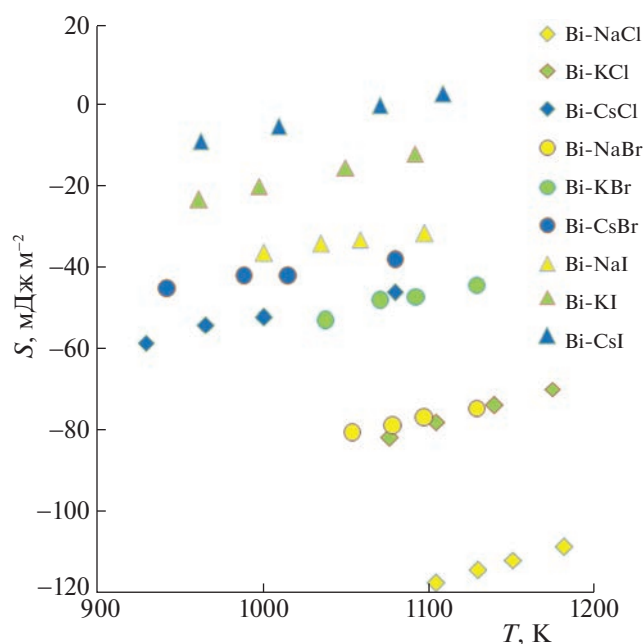


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента растекания расплавленных солей по жидкому висмуту.

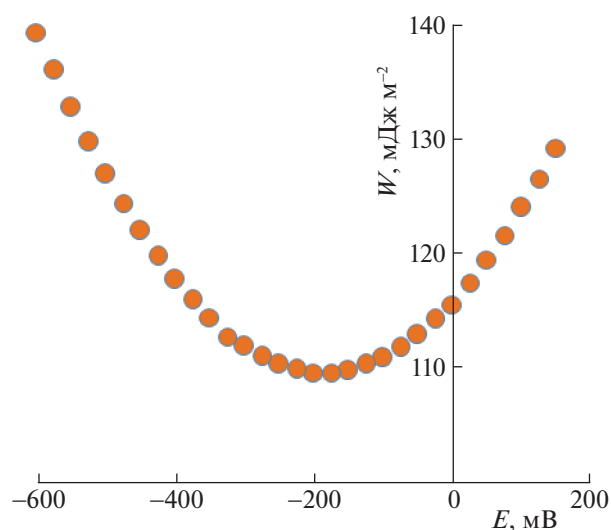


Рис. 4. Зависимость адгезии расплава хлорида натрия к жидкому висмуту от электрического потенциала (свинцовый электрод сравнения) при 1105 K.

рону, как показывают эксперименты, оказывает заметное влияние на энергию поверхности. В качестве примера на рис. 4 приведена зависимость работы адгезии от электрического потенциала (относительно свинцового электрода сравнения) для жидкого висмута в расплаве хлорида натрия. Подобные зависимости найдены также для всех других исследованных систем.

Приращение работы адгезии к величине, найденной при потенциале нулевого заряда, ΔW , в первом приближении можно принять пропорциональным энергии электростатического взаимодействия зарядов противоположного знака в зоне контакта фаз, П. Кулоновская часть взаимодействия частиц на поверхности электрода может быть представлена уравнением $\Pi = q^2/(Da)$, где q — плотность заряда на единицу площади каждой обкладки двойного электрического слоя, D — диэлектрическая проницаемость, a — расстояние между обкладками двойного слоя. При потенциалах, более положительных, чем пнз, носителями заряда на металлической и солевой частях двойного электрического слоя в исследуемых системах являются индуцированные потенциалом катионы Bi^{n+} на металле и однозарядные анионы солевой фазы. Энергия кулоновского взаимодействия этой пары равна $\pi = ne^2/(Da)$, где e — заряд электрона. Количество таких пар на единицу поверхности определяется гиббсовым избытком ионов висмута Γ_{Bi}^{n+} , следовательно, $\Pi = ne^2\Gamma_{\text{Bi}}^{n+}/(Da)$. В диапазоне анодных потенциалов $\Gamma_{\text{Bi}}^{n+} > 0$ и увеличивается по мере того, как потен-

циал удаляется от пнз, в результате чего энергия кулоновского взаимодействия в двойном слое увеличивается, что приводит к монотонному увеличению адгезии электрода. В диапазоне катодных потенциалов носителями заряда в межфазной зоне являются электроны, индуцированные потенциалом на металле, и катионы солевой фазы. Сдвиг потенциала в направлении отрицательных значений относительно пнз сопровождается увеличением избытка электронов, Γ_e , что также способствует увеличению взаимного сродства контактирующих фаз. Предложенная схема, как оказалось, правильно передает зависимость адгезии фаз от экспериментально полученных значений потенциала.

Работа адгезии в указанном диапазоне потенциалов, как следует из рис. 4, значительно меньше работы когезии солевой фазы при 1105 K (227 мДж м^{-2}), что указывает на неполное смачивание поверхности висмута расплавленным хлоридом натрия. Такой факт справедлив для подавляющего большинства изученных двухфазных систем, содержащих висмут вблизи пнз. Необходимы специальные исследования, чтобы выяснить, сохраняется ли такое состояние системы при расширении диапазона потенциалов.

Таким образом, результаты исследования межфазной границы жидких висмута с расплавами галогенидов натрия, калия и цезия выявили следующие закономерности:

— Работа адгезии фаз при потенциале нулевого заряда металла практически линейно уменьшается с ростом температуры, что может быть связано

с интенсификацией теплового движения частиц на фоне низкой взаимной растворимости компонентов.

— Адгезия растёт с увеличением поляризуемости иона солевой фазы.

— Для большинства изученных систем имеет место частичная смачиваемость поверхности металла, когда работа адгезии меньше работы когезии солевой фазы.

— Для жидкого висмута в иодиде цезия при 1085 К обнаружен переход от частичной к полной смачиваемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. М.: Металлургия, 1966.
2. Suzdaltsev A.V., Pershin P.S., Filatov A.A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 102503
3. Brodova I.G., Petrova A.N., Shirinkina I.G. et al. // J. Alloys Comp. 2020. V. 859. P. 158387.
4. Brodova I., Yolshina L., Razorenov S. et al. // Metals. 2022. V. 12. P. 1054.
5. Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ватолин Н.А. Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: УрО РАН. 2002.
6. Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P., Khalimullina Yu.R. et al. // J. Mol. Liquids. 2022. V. 361. P. 119619.
7. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия. 1993.
8. Lewin R.G., Harrison M.T. Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel. Cambridge: Woodhead Publishing Series in Energy. 2015.
9. Smolenski V., Novoselova A. // J. Electrochem. Soc. 2021. V. 168. P. 062505.
10. Поляков П.В., Исаева Л.А., Михалев Ю.Г. // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1132.
11. Исаева Л.А., Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Rogozin Ю.Н. // Там же. 1984. Т. 20. С. 957.
12. Tanaka T., Nakamoto M., Oguni R. et al. // Z. Metallkunde. 2004. V. 95. P. 818.
13. Smirnov M.V., Stepanov V.P. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. P. 1551.
14. Смирнов М.В., Степанов В.П., Шаров А.Ф. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. С. 631.
15. Смирнов М.В., Степанов В.П. // Там же. 1976. Т. 227. С. 403.
16. Смирнов М.В., Степанов В.П., Шаров А.Ф., Минченко В.И. // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 994.
17. Смирнов М.В., Степанов В.П., Шаров А.Ф. // Там же. 1976. Т. 12. С. 600.
18. Смирнов М.В., Степанов В.П., Шаров А.Ф. // Там же. 1976. Т. 12. С. 1728.
19. Смирнов М.В., Степанов В.П., Коркин А.Я. // Там же. 1979. Т. 15. С. 125.
20. Смирнов М.В., Степанов В.П., Коркин А.Я. // Там же. 1979. Т. 15. С. 691.
21. Moelwyn-Hughes E.A. Physical Chemistry. London: Pergamon Press. 1961.
22. De Gennes P.G. // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 827.
23. Moldover M.R., Cahn J.W. // Science. 1980. V. 207. P. 35.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК: 544.732.2:543.544.5

КАРТЫ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЛЯ СОПОСТАВЛЕНИЯ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2023 г. В. И. Дейнека^{а,*}, И. П. Блинова^а^аНациональный государственный исследовательский Белгородский университет, 108015 Белгород, Россия

*e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 15.02.2023 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

В работе предлагаются карты эффективности, как графики зависимости ширины пиков на половине высоты, $\Delta_{1/2}$, от функции фактора удерживания сорбатов, полученной из исправленного выражения для расчета эффективности хроматографических систем для жидкостной хроматографии с добавлением параметра, учитывающего динамические факторы уширения по формуле: $\Delta_{1/2}^2 = a^2 + b^2 k(k+1)$. Показано, что карты эффективности могут быть использованы для сравнения различных хроматографических систем без необходимости необоснованного выбора случайных конкретных условий хроматографирования — во всем диапазоне составов подвижных фаз. Показано, что карты эффективности чувствительны к механизмам удерживания сорбатов.

Ключевые слова: хроматографические системы, жидкостная хроматография, карты эффективности, механизм удерживания сорбатов

DOI: 10.31857/S0044453723110067, EDN: YZGTNM

Метод теоретических тарелок для описания хроматографических процессов был предложен в работе [1]. В методе профиль пика сорбата на хроматограмме аппроксимируется симметричным гауссовым распределением:

$$c(t) = c_{\max} \exp \left[-\frac{(t_R - t)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (1)$$

где c — концентрация сорбата в элюате при заданном t — времени от начала хроматограммы, $c_{\max}$ — концентрация в максимуме пика, t_R — время удерживания сорбата, σ — среднеквадратичное отклонение. Это позволяет рассчитывать эффективность хроматографических систем, выраженную числом теоретических тарелок, для чего во всех монографиях и руководствах по хроматографии рекомендуется [2–4] уравнение:

$$N = 8 \ln 2 \left(\frac{t_R}{\Delta_{1/2}} \right)^2 = 5.545 \left(\frac{t_R}{\Delta_{1/2}} \right)^2, \quad (2)$$

где t_R — время удерживания сорбата, $\Delta_{1/2}$ — ширина пика на половине высоты (называемая просто одним словом “width” в программе Agilent ChemStation).

Для оптимизации хроматографической эффективности (изначально — для газовой хроматографии) используется уравнение Ван Деемтера

[5], в котором экспериментальные данные по зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелки колонки, H , от скорости подвижной фазы, u , аппроксимируются уравнением:

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu, \quad (3)$$

где H равна частному от деления длины колонки, L , на число теоретических тарелок, N ; A , B и C — константы.

Уравнение (3) применимо для данной хроматографической колонки при заданном составе подвижной фазы и при заданной температуре, но при различных скоростях подачи подвижной фазы. Но часто возникает необходимость сопоставления эффективности хроматографических систем при изменении (качественном или количественном) состава подвижной фазы или температуры, либо при смене марок хроматографических колонок. Для этого уравнение (2) уже малоприменимо, особенно если учесть, что при корректном численном решении численной задачи в методе теоретических тарелок эффективность хроматографической системы следует рассчитывать по другой формуле [2, 3]:

$$N = 5.545 \frac{k}{k+1} \left(\frac{t_R}{\Delta_{1/2}} \right)^2, \quad (4)$$

где k – фактор удерживания сорбата.

При больших временах удерживания (больших k , характерных для газовой хроматографии) формула (4) заменяется на асимптотическую формулу (2). Но поскольку в ВЭЖХ используются условия, при которых факторы удерживания сорбатов не слишком велики, то использование формулы (4) обязательно.

Цель настоящей работы – анализ и обоснование альтернативного подхода, идеи которого предложены в работах [2, 3, 6], приводящего к картам эффективности, построенным с учетом исправленной формулы (4), для сопоставления различных хроматографических систем в обращенно-фазовой ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хроматограф Agilent 1200 Infinity с диодно-матричным детектором с вводом пробы объемом 20 мкл краном-дозатором Rheodyne 7125. Хроматограммы записывали, хранили и обрабатывали программой Agilent ChemStation. Дополнительно использовали экспорт хроматограмм и ручную обработку в программе MS Excel.

Применяли три различные хроматографические колонки размерами 150 × 4.6 мм: Kinetex C18, 5 мкм; Eclipse SDB C18, 5 мкм и Symmetry C18, 3.5 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уравнение (4) преобразуется в выражение для зависимости $(\Delta_{1/2})^2$ от функции фактора удерживания вещества:

$$(\Delta_{1/2})^2 = \frac{5.545t_0^2}{N} k(k+1). \quad (5)$$

Физический смысл $(\Delta_{1/2})^2$ хроматографического пика в методе теоретических тарелок состоит в том, что существует дисперсия числа сорбционно-десорбционных процессов, подчеркивающая вероятностный характер удерживания сорбатов при их перемещении по колонке.

Зависимость $(\Delta_{1/2})^2$ от функции фактора удерживания можно использовать для сопоставления эффективности различных хроматографических систем при постоянной скорости подачи подвижной фазы, что исключает некорректность выбора каких-либо одних условий записи хроматограмм. В этом случае применяется анализ уширения пиков в хроматографических системах в широком диапазоне составов избранной элюентной системы (или избранных элюентных систем). При допущении постоянства эффективности (N) по исследуемому сорбату при изменении концентрации органического модифика-

тора водно-органических подвижных фаз $(\Delta_{1/2})^2$ должна быть прямо пропорциональной произведению $k(k+1)$. Это предположение не очевидно, но обычно линейность между указанными параметрами экспериментально обнаруживается [2, 3, 6]. В методе теоретических тарелок не учитываются динамические составляющие уширения пика, – параметры A , B и C как в уравнении Ван Деेमтера, так и в других формулах, предложенных для аппроксимации экспериментальных данных [7]. Поэтому уравнение (5) следует заменить, по крайней мере, на уравнение, предложенное в работе [2], включающее ненулевой интерсепт:

$$(\Delta_{1/2})^2 = a^2 + b^2 k(k+1). \quad (6)$$

В жидкостной хроматографии при работе на скоростях подачи подвижной фазы порядка 0.8–1.0 мл/мин составляющей, соответствующей продольной диффузии (параметра B в уравнении (3)), можно пренебречь [7]. A , как параметр вихревой диффузии не должен зависеть от состава подвижной фазы. Зависящими от фактора удерживания (т.е. от состава подвижной фазы) остаются только параметр C в уравнении Ван Деेमтера или параметры C и D в уравнениях других авторов [7], отвечающие за массообменные процессы. Функциональный вид параметров A , B и C , ввиду сложности процессов не может быть однозначно строго определен в аналитическом виде, поэтому для вывода функциональной зависимости используются различные приближения. Один из приближенных подходов основан на методе среднего шага (random walk model [8]). Однако при этом забывают, что модель среднего шага позволяет определить распределение молекул сорбата по колонке при заданном времени от старта записи хроматограммы, а не профиль пика в элюате. В работе [9] был выполнен анализ использования линейной экстраполяции квадрата дисперсии пика, σ^2 , от $(k+1)^2$ нескольких различных сорбатов при одних и тех же хроматографических условиях для оценки вклада внеколоночных параметров в суммарное уширение пиков. Отметим, что такой подход во многом аналогичен предлагаемому в настоящей работе. При этом было показано, что погрешности, связанные с не учетом различия коэффициентов диффузии в параметре C , уменьшаются с уменьшением скорости подачи подвижной фазы. Нетрудно убедиться, что линейное изменение высоты теоретической тарелки с изменением $(k+1)^2$ при $k > 1$ (в пределах погрешности эксперимента) также соответствует линейному изменению этого параметра от $k(k+1)$. Отметим также, что замена функции $k(k+1)$ на $(k+1)^2$ в работе [9] связана с использованием некорректного уравнения (2) вместо уравнения (4). И если для целей работы [9] линейность в за-

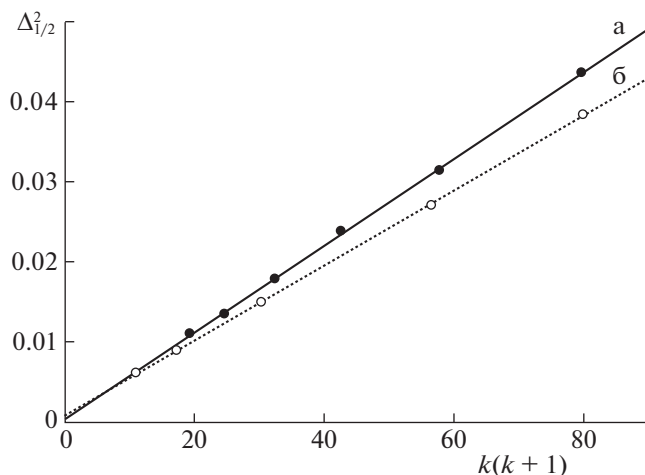


Рис. 1. Карта эффективности для удерживания бензола подвижных фаз системы “30–60 об. % ацетонитрила и 40–70 об. % воды”: а – колонка 150 × 4.6 мм Eclips SDB-C18 (5 мкм); б – колонка 150 × 4.6 мм Kinetex C18 (5 мкм).

зависимости σ^2 от $(k+1)^2$ была принципиально важной, то для предлагаемых в настоящей работе карт эффективности эта зависимость может иметь и нелинейный характер.

Еще одной особенностью корреляции по уравнению (6) является необходимость расчета $k(i)$ не по времени элюирования неудерживаемого компонента, а по времени, соответствующего прохождению подвижной фазы по межчастичному пространству т.к. в методе теоретических тарелок нет понятия “застойные зоны” в порах сорбента и удерживание веществ рассчитывается так же, как в гель-проникающей хроматографии. Для расчета этой характеристики в настоящей работе использовали теоретическое значение межчастичной пористости колонок, заполненных наносферами ($\epsilon = 0.35$), рассчитанные по [10, 11].

На рис. 1 представлены результаты использования уравнения (6) для оценки эффективности удерживания бензола на двух различных хроматографических колонках. Такие рисунки предлагаем называть картами эффективности.

На рисунке для обеих колонок уравнения (5) имеют, действительно, линейный вид с высокими коэффициентами корреляции:

а) для колонки 150 × 4.6 мм Eclips SDB-C18 (5 мкм) с $R^2 = 0.9995$:

$$(\Delta I_{1/2})^2 = 3.94 \times 10^{-4} + 5.37 \times 10^{-4} k(k+1);$$

б) для колонки 150 × 4.6 мм Kinetex C18 (5 мкм) с $R^2 = 0.9998$:

$$(\Delta I_{1/2})^2 = 7.84 \times 10^{-4} + 4.66 \times 10^{-4} k(k+1).$$

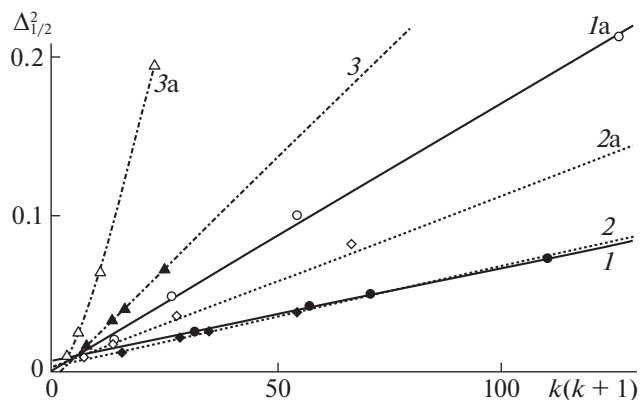


Рис. 2. Карта эффективности для удерживания трех антоцианов: 1 – Cy3Glu, 2 – Cy3Sopho, 3 – Cy3,5diGlu. Колонка 150 × 4.6 мм SymmetryC18, 3.5 мкм, 40°C. Элюенты: “9–11 об. % ацетонитрила, 1 об. % орто-фосфорной кислоты в воде” и (помечены добавление буквы а) “9–11 об. % ацетонитрила, 0.24 об. % орто-фосфорной кислоты в воде”, 0.8 мл/мин.

Вертикальные срезы на карте селективности показывают, что при любом составе подвижной фазы из диапазона “30–60 об. % ацетонитрила и 40–70 об. % воды” эффективность колонки б выше поскольку соответствующая линия располагается на карте эффективности ниже линии для колонки а.

На рис. 2 представлена карта эффективности для разделения трех антоцианов: одного моногликозида (цианидин-3-глюкозида, Cy3Glu) и двух дигликозидов различного строения: цианидин-3-(2"-глюкозилглюкозида (цианидин-3-софорозида, Cy2Sopho), и цианидин-3,5-диглюкозида, (Cy3,5diGlu).

Из представленных данных следует, что характеры изменения эффективности пиков двух антоцианов Cy3Glu и Cy3Sopho (отличающегося от Cy3Glu добавлением глюкозильного радикала к существующему глюкозидному в положение 2") с ростом удерживания довольно близки между собой. Но для Cy3,5diGlu, в котором второй глюкозидный радикал добавляется в положение 5 аглика цианидин-3-глюкозида, уже содержащего один такой заместитель в положении 3, эффективность существенно снижена. Это указывает на близость механизмов сорбции Cy3Glu и Cy3Sopho с одной стороны и существенного отличия механизма сорбции Cy3,5diGlu – с другой стороны. Найденные различия усиливаются при снижении pH (при уменьшении концентрации орто-фосфорной кислоты от 1 до 0.05 об. %). Причем наиболее сильно это сказывается на Cy3,5diGlu; более того, эффективность пика Cy3Glu неожиданно уменьшается сильнее, чем пика Cy3Sopho, хотя причину такого различия объяс-

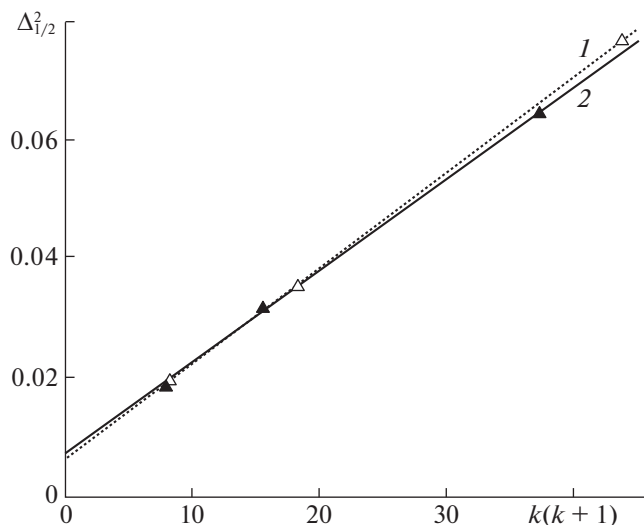


Рис. 3. Карта эффективности Cy3Rut в двух элюентных системах. Колонка 150×4.6 мм Symmetry C18, 3.5 мкм; 40°C. Элюенты: 1 – “6–7.4 об. % ацетонитрила, 10 об. % муравьиной кислоты в воде” и 2 – “4–6 об. % ацетона, 10 об. % муравьиной кислоты в воде”, 0.8 мл/мин.

нить изменением строения антоциана проблематично. Напомним, что в работе [12] указывалось на неодинаковое уменьшение площадей пиков для 3-глюкозидов шести основных природных антоцианидинов при уменьшении кислотности подвижных фаз вследствие различных констант гидратации флавилиевых форм антоцианов.

В любом случае анализ карт селективности является важнейшим способом обнаружения особенностей механизмов сорбции веществ различного строения в одних и тех же условиях хроматографирования. Так, в работе [6] было показано, что для кверцетин-3-рутинозида изменение $\Delta_{1/2}$ пика при уменьшении концентрации как ацетонитрила, так и муравьиной кислоты описывалось одной и той же прямолинейной зависимостью от функции удерживания соединения. В то же время для Cy3Glu различия были очевидны и они были связаны с усилением гидратации флавилиевой формы, что приводило к дополнительному уширению пиков, при снижении концентрации муравьиной кислоты, но не ацетонитрила.

На рис. 3 сопоставлены карты эффективности для цианидин-3-рутинозида на одной и той же колонке (марки Symmetry), но в различных водно-органических элюентных системах: для элюентов, содержащих 6–7.4 об. % ацетонитрила и 4–8 об. % ацетона при использовании в обеих системах 10 об. % муравьиной кислоты в качестве подкислителя.

При такой замене, во-первых, дорогостоящий ацетонитрил заменяется на менее дорогой ацетон с полуторакратным уменьшением расхода растворителя, а эффективности по числу теоретических тарелок очень близки, и даже несколько выше при переходе к ацетону.

В работе [12] наименьшую $(\Delta_{1/2})^2$ имели флавоноиды, для которых возможна плоская конформация (лютеолин и кверцетин), благоприятная для проникновения в разряженный [13] привитой слой октадецилсилиановых сорбентов. При переходе к неплоскому дигидрокверцетину пик уширялся. Однако, повторное исследование, выполненное в настоящей работе на той же колонке, длительное время использовавшейся при определении антоцианов, показало несколько отличающиеся результаты. В этом случае экспериментальные точки для зависимости $\Delta_{1/2}$ от $k(k+1)$ для лютеолина, апигенина и дигидрокверцетина аппроксимируются одной и той же прямой линией. Это может быть объяснено тем, что в жестких условиях использования данной колонки с рН около 1.5, что меньше гарантированного диапазона устойчивости привитой фазы, произошел частичный гидролиз привитой фазы. И поэтому появились более широкие пустоты между привитыми радикалами, что снижает чувствительность к плоскому строению сорбатов, тем более что природный дигидрокверцетин, (2R,3R)-2-(3,4-дигидроксифенил)-3,5,7-тригидрокси-2,3-дигидрохромен-4-он, имеет форму, близкую к плоской, рис. 4. Отметим, что для гесперидина, 3',5,7-тригидрокси-4'-метоксифлавонона 7-рутинозида, который как гликозид должен удерживаться по поплавному механизму, наклон прямой линии оказался существенно более высоким, чем для выше указанных соединений (как и рутина в работе [14]).

Таким образом, анализ карт эффективности может быть альтернативным методом контроля механизмов удерживания веществ в условиях обращенно-фазовой хроматографии. Это важно, поскольку в литературе признается возможность существования двух существенно различающихся механизмов удерживания сорбатов в условиях обращенно-фазовой хроматографии – распределения и адсорбции [15]. Однако нами не обнаружено работ по влиянию механизма удерживания сорбатов на уширение пиков, хотя вторичные равновесия между формами сорбата в подвижной и стационарной фазах были учтены [16].

Найденное в работе уширение пиков на хроматограммах трех веществ с заметно различающимися временами удерживания, аппроксимирующееся одной линией зависимости $(\Delta_{1/2})^2$ от $k(k+1)$, может свидетельствовать об общем механизме сорбции. Более того, это указывает на существование еще одной причины уширения

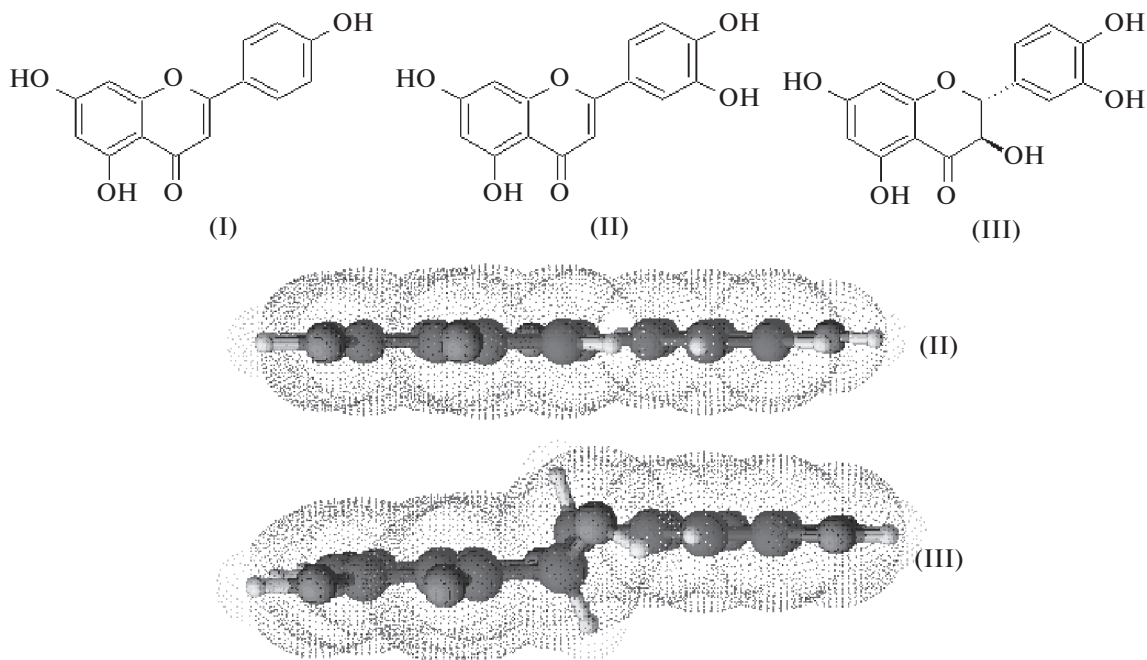


Рис. 4. Структуры апигенина (I), лутеолина (II) и дигидрокверцетина (III) и вид молекул лутеолина и дигидрокверцетина параллельно плоскости симметрии лутеолина.

пиков, не зависящей от состава подвижной фазы, состоящей в том, что дисперсия пиков может отражать весьма вероятную неэквивалентность размеров и форм внутривещных пор сорбентов (а, следовательно, и времен резиденции сорбатов в них).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martin A.J.P., Synge R.L.M. // Biochem. J. 1941. V. 35. P. 1358.
2. Немировский А.М., Сухоручко В.И. // Заводск. лабор. 1994. Т. 60. № 6. С. 1.
3. Дейнека В.И. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 144.
4. Ettre L.S. // Pure Appl. Chem. V. 65. № 4. P. 819.
5. van Deemter J.J., Zuiderweg F.J., Klinkenberg A. // Chem. Eng. Sci. 1958. V. 5. P. 271.
6. Дейнека В.И., Григорьев А.М. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 900.
7. Katz E., Ogan K.L., Scott R.P.W. // J. Chromatogr. 1983. V. 270. P. 51.
8. Scott R.P.W. Liquid chromatography column theory, John Wiley & Sons, 1992. P. 93.
9. Claessens H.A., Cramers C.A.M.G., Kuyken M.A.J. // Chromatogr. 1987. V. 23. P. 189.
10. Guo Z., Sun Z., Zhang N. et al. // Powder Technol. 2019. V. 354. P. 842.
11. Jung S., Stoeckel D., Tallarek U. // J. Sep. Sci. 2011. V. 34. P. 800.
12. Дейнека В.И., Олейниц Е.Ю., Саласина Я.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 1278.
13. Дейнека В.И., Нгуен Ань Ван, Дейнека Л.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 12. С. 1860.
14. Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Блинова И.П. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 377.
15. Vailaya A., Horváth C. // J. Chromatogr. A. 1998. V. 829. P. 1.
16. Melander W.R., Lin H.-J., Jacobson J. et al. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 4527.

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ,
МЕХАНОХИМИЯ

УДК 544.32

О ВЛИЯНИИ ЖЕРТВЕННЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДЫ СУСПЕНЗИЯМИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2023 г. О. А. Федяева^{а,*}, Е. Г. Пошелюжная^а

^аОмский государственный технический университет, Омск, Россия

*e-mail: kosatine@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2023 г.

После доработки 21.02.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

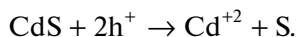
Методом люминесценции определена концентрация пероксида водорода в подвергнутых облучению суспензиях сульфида кадмия, содержащих добавки сульфита натрия, уксусной и муравьиной кислот. Установлено, что взаимодействие данных жертвенных реагентов с пероксидом водорода приводит к полному или частичному его удалению из растворов.

Ключевые слова: сульфид кадмия, фотокатализатор, пероксид водорода, водород

DOI: 10.31857/S0044453723110080, **EDN:** DMGFNN

Фотокаталитическое получение молекулярного водорода путем расщепления воды — это устойчивая технология производства универсального экологически чистого топлива [1]. Одним из ограничений применения фотокатализа для разложения воды является низкая его эффективность, поскольку одновременное окисление и восстановление воды приводит к рекомбинации образующихся кислорода и водорода, что снижает квантовую эффективность процесса. В настоящее время большое внимание уделяется получению водорода путем восстановления воды с использованием жертвенных реагентов в качестве доноров электронов.

Среди фотокатализаторов, расщепляющих воду, сульфид кадмия является одним из наиболее изученных. Недостатком данного материала, как и большинства сульфидов металлов, является быстрая рекомбинация фотогенерированных электронно-дырочных пар, фотокоррозия и агрегация наночастиц. Согласно [2–4], при фотокоррозии сульфида кадмия сульфид-ионы на его поверхности быстро окисляются до серы за счет реакции с фотогенерированными дырками по уравнению:



Для уменьшения фотокоррозии и повышения фотокаталитической активности CdS используют жертвенные реагенты, такие как сульфид S^{2-} , сульфит SO_3^{2-} , смесь $\text{S}^{2-} - \text{SO}_3^{2-}$ [5–14], глицерин, глюкоза, метанол, этанол, молочная кислота,

триэтаноламин, карбоновые кислоты, хлор- и фосфорорганические соединения, азокрасители [11–19]. Эти вещества являются донорами электронов, необратимо поглощают фотогенерированные дырки и препятствуют нежелательной рекомбинации зарядов. Поскольку кислород не производится, то обратная реакция с образованием воды подавляется и увеличивается выход водорода. Однако выход водорода может быть снижен за счет конкурирующих реакций с продуктами, образующимися при окислении жертвенных реагентов [20]. При изучении фотокаталитического восстановления воды частицами сульфида кадмия, содержащими молекулярную серу, в продуктах реакции нами был обнаружен пероксид водорода, который участвует в превращении серы в сероводород, в сульфит- и сульфат-ионы [21].

Целью данной работы явилось определение концентрации пероксида водорода, образующегося в подвергнутых облучению суспензиях сульфида кадмия, содержащих добавки сульфита натрия, уксусной и муравьиной кислот, и рассмотрение возможных взаимодействий пероксида водорода с данными жертвенными реагентами.

Частицы сульфида кадмия получали химическим осаждением из 0.1 М растворов солей Na_2S и CdCl_2 с последующей фильтрацией осадка через фильтр “красная лента”, его промывкой дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид — ионы и высушивании в вакуумном шкафу при давлении 0.01 МПа и температуре 423 К в течение 6 ч. Синтезированные частицы содержат

Таблица 1. Результаты определения концентрации пероксида водорода в фильтратах суспензий сульфида кадмия, подвергнутых облучению в течение 40 мин. Масса растворенных частиц CdS и состав $\text{Cd}_x\text{S}_{1-x}$ после растворения в воде

Характеристика	Суспензия CdS в воде	Суспензия CdS в воде с 0.5 мл 0.1 н. НСООН	Суспензия CdS в воде с 0.5 мл 0.1 н. CH_3COOH	Суспензия CdS в воде с 1 мл 0.02 М Na_2SO_3	Суспензия CdS в воде с 0.5 мл 0.1 н. НСООН и 1 мл 0.02 М Na_2SO_3	Суспензия CdS в воде с 0.5 мл 0.1 н. CH_3COOH и 1 мл 0.02 М Na_2SO_3
H_2O_2 , моль/л	0.053	0	0	0.023	0.024	0.017
Масса растворенного CdS, мг	2.7	2.2	2.1	1.7	1.8	5.0
Состав x , мол. доли	0.1164	0.1166	0.1196	0.1148	0.1163	0.1223

Примечание. Масса навески CdS 0.1 г, объем воды 37 мл.

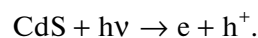
включения молекулярной серы, их состав в мольных долях отвечает формуле $\text{Cd}_{0.1183}\text{S}_{0.8817}$. Размеры и ширина запрещенной зоны частиц составляют соответственно 5.8–6.1 нм и 2.96–2.92 эВ [22, 23].

Реакцию фотокаталитического восстановления воды проводили в газометре. Источником излучения служила ртутная лампа с максимумом излучения 253.7 нм. Навеску CdS (0.1 г) помещали в кварцевую колбу, добавляли 37 мл дистиллированной воды, жертвенный реагент или их смесь. В качестве жертвенных реагентов использовали 0.02 М раствор Na_2SO_3 , 0.1 н. растворы НСООН и CH_3COOH . Колбу соединяли с газометром через обратный холодильник и устанавливали в защитный кожух, в котором находились излучатель, платиновый термодатчик и магнитная мешалка [24]. Содержание пероксида водорода в дистиллированной воде и суспензиях CdS, подвергнутых облучению, определяли методом люминесценции на приборе “Флюорат 02–3М” по разработанной нами методике [22]. Результаты анализа фильтратов суспензий и состава частиц представлены в таблице 1.

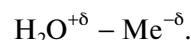
Согласно полученным данным, пероксид водорода в облученных образцах дистиллированной воды и в фильтратах суспензий с добавками муравьиной и уксусной кислот не был обнаружен. Наибольшее содержание H_2O_2 оказалось в суспензии с дистиллированной водой, а наименьшее – в суспензии с добавкой смеси CH_3COOH и Na_2SO_3 . Следует отметить, что добавление жертвенных реагентов снижает фотокоррозию частиц сульфида кадмия. Исключение составляет смесь уксусной кислоты и сульфита натрия, при добавлении которой в суспензию происходит увеличение фотокоррозии частиц в 1.85 раза по сравнению с фотокоррозией частиц в дистиллированной воде. Наилучшую защиту от фотокоррозии CdS показал сульфит натрия, так как потеря массы частиц минимальна.

Для объяснения полученных результатов рассмотрим процесс фотохимического расщепления

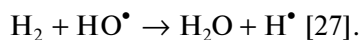
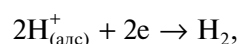
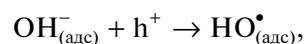
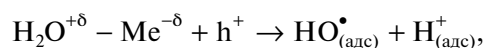
воды суспензией CdS в присутствии жертвенных реагентов. Под действием УФ-излучения в объеме полупроводника образуется свободный электрон (e^-) и свободная дырка (h^+), которые мигрируют по кристаллической решетке, локализуются на структурных дефектах или рекомбинируют [25]:



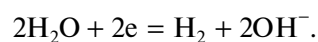
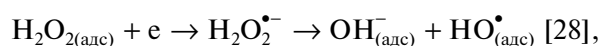
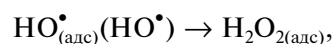
Адсорбированные на координационно-ненасыщенных атомах поверхности полупроводника молекулы воды образуют донорно-акцепторные комплексы [26], которые служат ловушками для фотогенерированных дырок:



При участии дырок и электронов решетки на поверхности фотокатализатора в водных растворах могут происходить следующие процессы:

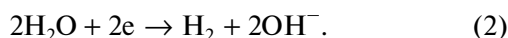
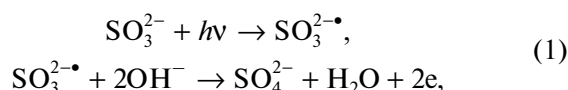


Рекомбинация гидроксильных радикалов приводит к образованию пероксида водорода, который может связывать фотогенерируемые электроны и препятствовать реакции восстановления воды:

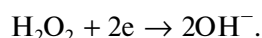


Не исключено также, что пероксид водорода будет вступать во взаимодействие с жертвенными реагентами и образовывать с ними побочные продукты.

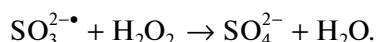
Известный в настоящее время механизм реакции фотокаталитического выделения водорода из воды в присутствии жертвенного реагента сульфита натрия представляют следующими уравнениями [29, 30]:



При этом допускают, что фотокаталитическое окисление сульфита натрия в водных суспензиях полупроводника будет индуцировать также и другие реакции. Так, обнаруженный нами пероксид водорода, будет, скорее всего, восстанавливаться электронами, высвобождающимися при окислении радикалов $\text{SO}_3^{2-\bullet}$, по реакции:

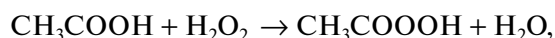
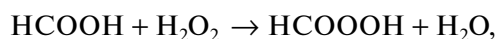


Суммарная окислительно-восстановительная реакция с участием радикалов $\text{SO}_3^{2-\bullet}$ и пероксида водорода будет иметь вид:

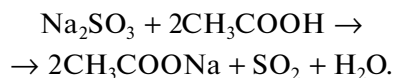
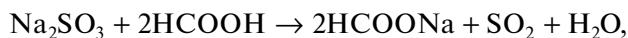


За счет связывания пероксида водорода радикалами $\text{SO}_3^{2-\bullet}$ его концентрация в суспензии уменьшается в 2.3 раза по сравнению с суспензией без добавления Na_2SO_3 .

Использование в качестве жертвенных реагентов муравьиной и уксусной кислот приводит к полному удалению пероксида водорода из раствора. Это может быть связано с реакцией пероксида водорода с данными реагентами с образованием пермуравьиной и перуксусной кислот, которые разлагаются с выделением кислорода:



При использовании сульфит-формиатной и сульфит-ацетатной смесей в составе продуктов реакций снова появляется пероксид водорода. Его содержание в сульфит-формиатном растворе суспензий немного больше, чем в сульфит-ацетатном. Поскольку при подкислении сульфита натрия муравьиной или уксусной кислотами происходит выделение диоксида серы, то пероксид водорода не успевает взаимодействовать этими кислотами и накапливается в суспензии:



Таким образом, на основе выполненных исследований установлено, что при облучении суспензий сульфида кадмия в растворе появляется пероксид водорода, который препятствует реакции восстановления воды. Взаимодействие жертвенных реагентов с пероксидом водорода приводит к полному или частичному его удалению из растворов. Обнаружение пероксида водорода в суспензиях сульфида кадмия позволило уточнить известные предполагаемые схемы механизмов реакций фотохимического выделения водорода из водных суспензий, содержащих жертвенные реагенты. Добавки в суспензии растворов сульфита натрия, муравьиной и уксусной кислот уменьшают фотокоррозию частиц CdS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohsin M., Ishaq T., Bhatti I.A. et al. // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. P. 546.
2. Shi Z., Dong X., Dang H. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 5908.
3. Cai J., Shen J., Zhang X., Ng Y.H. et al. // *Nanostructures: A Review*. Small. 2019. V. 3. P. 1800184.
4. Wang C., Wang L., Jin J., Liu J. et al. // *Appl. Catal. B Environ.* 2016. V. 188. P. 351.
5. Пармон В.Н. // *Журн. общ. химии*. 1992. Т. 62. С. 1703.
6. Saadi S., Bouguelia A., Derbal A., Trari M. // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2007. V. 187. P. 97.
7. Peng T.Y., Li K., Zeng P. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 22720.
8. Boudjemaa A., Bouarab R., Saadi S. et al. // *Appl. Energy* 2009. V. 86. P. 1080.
9. Yao W.F., Song X.L., Huang C.P. et al. // *Catal. Today* 2013. V. 199. P. 42.
10. Preethi V., Kanmani S. // *Materials Science Semiconductors Processing*. 2013. V. 16. P. 561.
11. Buehler N., Meier K., Reber J.F. // *J. of Physical Chemistry*. 1984. V. 88. P. 3261.
12. Zhang G., Zhang W., Crittenden J. et al. // *J. of Renewable and Sustainable Energy*. 2014. V. 6. P. 033131.
13. Yan H., Yang J., Ma G. et al. // *J. Catal.* 2009. V. 266. P. 165.
14. Berr M.J., Vaneski A., Mauser C. et al. // *Small*. 2012. V. 8. P. 291.
15. Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A. et al. // *J. of Materials Chemistry A*. 2020. V. 8. № 40. P. 20752.
16. Li Y.X., Me Y.Z., Peng S.Q., Lu G.X., Li S.B. // *Chemosphere*. 2006. V. 63. P. 1312.
17. Li Y., Du J., Peng S., Xie D., Lu G., Li S. // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. № 8. P. 2007.
18. Kumaravel V., Imam M.D., Badreldin A. et al. // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 3. P. 276.
19. Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2010. V. 216. P. 115.
20. Schneider J., Bahnemann D.W. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. P. 3479.

21. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G.* // *Rus. J. of Physical Chemistry A*. 2022. V. 96. № 9. P. 2038.
22. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G.* // *Ibid*. 2018. V. 92. № 8. P. 1636.
23. *Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnya E.G., Trenikhin M.V.* // *Ibid*. 2018. V. 92. № 8. P. 1457.
24. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. М.: Высшая школа, 1986. 495 с.
25. *Бару В.Г., Волькенштейн Ф.Ф.* Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М.: Наука, 1978. 288 с.
26. *Федяева О.А.* // *Вестн. Иркутского гос. технического ун-та*. 2011. Т. 52. № 5. С. 134.
27. *Голиков Г.А.* Руководство по физической химии. М.: Высшая школа, 1988. 383 с.
28. *Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В.* // *Химия и технология воды*. 2007. Т. 29. № 2. С.125.
29. *Linkous C.A., Huang C., Fowler J.R.* // *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. 2004. V. 168. P. 153.
30. *Huang C., Linkous C.A., Adebisi O., T-Raissi A.* // *Environ. Sci. Technol*. 2010. V. 44. P. 5283.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 614.841.12

РОЛЬ РАДИКАЛОВ ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ ТРИФТОРМЕТАНА В ПЛАМЕНИ СМЕСЕЙ МЕТАНА С КИСЛОРОДОМ

© 2023 г. С. Н. Копылов^{a,b,*}, П. С. Копылов^c, И. П. Елтышев^c, И. Р. Бегишев^c

^aВсероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны, Балашиха, Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

^cАкадемия государственной противопожарной службы, Москва, Россия

*e-mail: firetest@mail.ru

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 16.05.2023 г.

На основании известных экспериментальных данных по концентрациям промежуточных веществ и с учетом только тех элементарных реакций, кинетические параметры которых известны, выполнен расчет механизма превращения CF_3H в пламени смесей метана с кислородом различного состава. Показано, что CF_3H в пламени смеси CH_4/O_2 деструктурирует в реакциях с H , O и OH без регенерации, что опровергает распространенные до настоящего времени классические представления о том, что превращение исходных реагентов в пламени протекает по молекулярному пути. В богатой смеси превращение в основном протекает за счет реакций CF_3H , CF_3 , CF_2 , COF_2 с атомарным водородом, за счет конкуренции со стадией разветвления реакционных цепей обеспечивающих ингибирование горения метана в кислороде. В стехиометрической и особенно в бедной смеси возрастает роль окислительных процессов с участием O и OH , и эффект ингибирования слабеет. Полученная схема качественно описывает всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CF}_3\text{H}$.

Ключевые слова: трифторметан, горение метана, ингибирование, механизм деструкции

DOI: 10.31857/S004445372311016X, **EDN:** DNLBCS

Фторированные углеводороды с общей формулой $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{H}$ широко применяются в настоящее время в качестве средств газового пожаротушения [1]. Однако эти вещества обладают большим значением потенциала глобального потепления [2], и в соответствии с Кигалийской поправкой к Монреальскому протоколу о веществах, разрушающих озоновый слой Земли [3] их производство должно быть поэтапно сокращено на 85%. Поскольку полностью отказаться от использования фторированных алканов в пожаротушении нельзя, одним из способов уменьшения их потребления является повышение их огнетушащей эффективности путем создания смесей с другими агентами. Реализация этого подхода возможна, если известен механизм превращения соединений вида $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{H}$ в пламени. Однако до настоящего времени нет устойчивых представлений о том, каков механизм деструкции фторсодержащих алканов в пламени. Даже относительно начальной стадии превращения вещества существует широкий спектр мнений. Так, авторы [4] полагают, что основной реакцией расходования CF_3H является его реак-

ция (1) с атомарным водородом (табл. 1). В то же время, согласно более поздним работам [5, 6], трифторметан в основном потребляется в реакциях (2) и (3), а в [7] утверждается, что за потребление CF_3H в пламени ответственна реакция его распада, где M – любая частица. Обратим внимание, что в реакции (4) образуется атомарный водород, участвующий в лимитирующей стадии разветвления реакционных цепей, ведущих процесс горения. Поэтому не понятно, каким образом процесс (4) соотносится с известным ингибирующим воздействием трифторметана на пламя.

В целях получения большего объема информации о механизме превращения фторированных углеводородов в пламени выполнена настоящая работа.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА МЕХАНИЗМА ДЕСТРУКЦИИ CF_3H В ПЛАМЕНИ СМЕСИ МЕТАН–КИСЛОРОД

Трифторметан был использован как наиболее простое соединение из применяемых для подавления газофазного горения фторзамещенных ал-

Таблица 1. Кинетические параметры элементарных реакций

Реакция	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E_a</i>	Ссылка
CF ₃ H + H → CF ₃ + H ₂ (1)	3.67 × 10 ⁻¹³	2.74	42.32	[11]
CF ₃ H + O → CF ₃ + OH (2)	8.3 × 10 ⁻¹²	0	44.9	[12]
CF ₃ H + OH → CF ₃ + H ₂ O (3)	1.43 × 10 ⁻¹³	1.55	15.37	[13]
CF ₃ H + M → CF ₃ + H + M (4)	0.83 × 10 ⁻¹⁶	0	240	[14]
CF ₃ + H + M → CF ₃ H + M (5)	0.03 × 10 ^{-25.4}	-1	0	[15]
CF ₃ + H → CF ₂ + HF (6)	8.85 × 10 ⁻¹¹	0	0	[16]
CF ₃ + O → COF ₂ + F (7)	1.54 × 10 ⁻¹³	0	0	[17]
CF ₃ + OH → COF ₂ + HF (8)	0.67 × 10 ⁻¹¹	0	0	[17]
CF ₃ + CF ₃ + M → C ₂ F ₆ + M (9)	0.03 × 10 ^{-28.15}	-1	0	[15]
CF ₃ + H ₂ → CF ₃ H + H (10)	0.17 × 10 ^{-10.68}	0	0	[15]
CF ₂ + H → CF + HF (11)	3.9 × 10 ⁻¹¹	0	0	[18]
CF ₂ + H → CHF ₂ (12)	7.38 × 10 ⁻¹⁹	-0.32	32.2	[19]
CF ₂ + OH → CFO + HF (13)	0.17 × 10 ⁻¹⁰	0	0	[17]
CF ₂ + OH → COF ₂ + H (14)	1.6 × 10 ⁻¹⁰	0	0	[13]
CF ₂ + O → CFO + F (15)	4 × 10 ⁻¹¹	0	0	[20]
COF ₂ + H → CFO + HF (16)	7.47 × 10 ⁻¹¹	0	95.62	[21]
CF + O ₂ → CFO + O (17)	0.33 × 10 ⁻¹⁰	0	0	[22]
CF + H → CH + F (18)	6.08 × 10 ⁻¹¹	0	78.9	[23]
CFO + H → CO + HF (19)	4.15 × 10 ⁻¹¹	0	0	[24]
CFO + O → CO + FO (20)	9.96 × 10 ⁻¹¹	0	0	[12]
CFO + OH → CO ₂ + HF (21)	1.7 × 10 ⁻¹⁰	0	0	[17]
CFO + CFO → COF ₂ + CO (22)	10 ⁻⁹	0	28.2	[25]
CFO + M → CO + F + M (23)	3.7 × 10 ⁻¹¹	0	0.32	[26]

канов. Рассматривался сценарий превращения CF₃H в пламени стехиометрической, бедной (мольное соотношение горючее/окислитель 1 : 3) и богатой (мольное соотношение горючее/окислитель 1 : 1) смеси метана с кислородом. Расчет проводился в диапазоне температур 600–1200 К поэтапно на основании известных [8–10] профилей концентраций промежуточных веществ: H, O, OH, CFO, углеводородных и фторуглеродных радикалов. При разработке механизма деструкции учитывались только те реакции, кинетические параметры которых известны (табл. 1). На каждой стадии расчета путем сравнения скоростей выделялись реакции, вносящие наибольший вклад в протекание процесса на данной стадии.

Известно, что многие кинетические параметры определяются со значительной погрешностью и нуждаются в дальнейшем уточнении, однако, по нашему мнению, используемый массив данных достаточен для достижения целей работы —

качественного описания механизма превращения трифторметана в пламени. Если реакция изучалась многими авторами, в табл. 1 приведены кинетические параметры, соответствующие результатам большинства исследований. Если же работы по изучению процесса единичны, то полученные в них данные проверялись на соответствие энергии активации энергии разрываемой химической связи, относительное совпадение предэкспоненциального множителя в выражении для константы скорости химической реакции со значениями этого параметра для аналогичных реакций других веществ и не превышение им числа двойных столкновений при данной температуре.

Для некоторых реакций, например, реакции распада CF₃H ((4) в табл. 1), по их кинетическим параметрам можно заранее предположить, что в анализируемых условиях они протекать не будут (стадия (4) имеет очень большую энергию

Таблица 2. Вклад реакций (1)–(4) (в %) в расходование CF_3H

Реакция	Бедная смесь				Стехиометрическая смесь				Богатая смесь			
	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K
(1)	0	1	3	6	20	56	77	87	20	56	77	87
(2)	5	13	20	24	4	6	5	3	4	6	5	3
(3)	95	86	77	70	76	38	18	10	76	39	18	9
(4)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

активации по сравнению с конкурирующими процессами).

Вызывают сомнение и кинетические данные процесса (6), протекающего, согласно данным [16] с нулевой энергией активации, поэтому был проведен анализ всех известных к настоящему моменту исследований реакции (6). Для диапазона температур 295–1380 K известны три работы [16, 18, 27], и во всех определено нулевое значение энергии активации и предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости химической реакции, лежащий в диапазоне от 8.85×10^{-11} до 9.1×10^{-11} $\text{см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$.

Используемое в расчетах выражение для константы скорости химической реакции имеет вид: $k(T) = A(T/298)^n e^{E_a/(RT)}$ $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, где R – газовая постоянная, равная 8.31×10^{-3} кДж/(моль K), T – температура (K), E_a (кДж/моль) – энергия активации элементарной реакции. Размерность $k(T)$ для бимолекулярных реакций – $\text{см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$, для тримолекулярных реакций – $\text{см}^6/(\text{молек}^2 \cdot \text{с})$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стадия расходования CF_3H . Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CF_3H (1)–(4) с H, O, OH, а также тепловой распад молекулы трифторметана (реакция взаимодействия с любой частицей (M) в системе). Результаты расчета стадии расходования CF_3H приведены в (табл. 2). В первой колонке указан номер соответствующей реакции.

Из полученных данных следует, что трифторметан реагирует с образованием радикала CF_3 . Как и следовало ожидать, реакция распада CF_3H в пламени метанкислородной смеси любого состава не значима. Таким образом, при превращении трифторметана в пламени имеет место не его распад вследствие высокой температуры, а превращение вещества при его взаимодействии с H, O и OH. Этот вывод опровергает классические представления о том, что превращение исходных реагентов в пламени протекает по молекулярному пути [28–30], распространенные до настоящего времени.

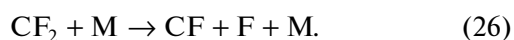
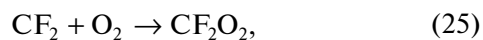
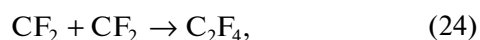
Реакция CF_3H с атомарным водородом играет существенную роль при горении богатых и оклостехиометрических смесей, а в бедных смесях превалируют окислительные процессы. Процесс (1), способен эффективно конкурировать с основной стадией разветвления реакционных цепей $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$, следовательно, первая стадия превращения трифторметана в пламени вносит значительный вклад в ингибирование реакции горения метана в кислороде в случае богатых и оклостехиометрических смесей, а в бедных смесях эффект ингибирования слабеет. Необходимо отметить, что окислительные процессы взаимодействия CF_3H с O и OH, не внося вклад в ингибирование, обеспечивают дополнительное тепловыделение и тем самым ухудшают условия подавления горения бедных смесей.

Расчет стадии расходования CF_3 . Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CF_3 с H, O, OH, H_2 , радикалами CF_3 и атомарным водородом в присутствии третьей частицы (M) (реакции (5)–(10), табл. 1). Результаты расчета стадии расходования CF_3 приведены в (табл. 3).

Из полученных данных следует, что радикал CF_3 реагирует с образованием радикала CF_2 и фторфосгена COF_2 ; восстановления исходного вещества (трифторметана) не происходит.

В стехиометрической и богатой смесях реакции с участием CF_3 почти на 100% протекают за счет взаимодействия с атомарным водородом. В бедной смеси роль реакции CF_3 с H уменьшается, а возрастает роль окислительных процессов с участием O и OH.

Расчет стадии расходования CF_2 . Согласно имеющимся кинетическим данным, известны реакции CF_2 с H, O, OH (реакции (11)–(15), табл. 1), а также следующие процессы:



Реакции (24) и (25) заметно протекают при температуре ниже 600 K [16], реакция (26) – при

Таблица 3. Вклад реакций (5)–(10) (в %) в расходование CF_3

Реакция	Бедная смесь				Стехиометрическая смесь				Богатая смесь			
	600 К	800 К	1000 К	1200 К	600 К	800 К	1000 К	1200 К	600 К	800 К	1000 К	1200 К
(5)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(6)	56	49	38	31	99	99	98	98	100	100	100	100
(7)	1	1	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0
(8)	43	50	60	67	1	1	2	2	0	0	0	0
(9)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(10)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Таблица 4. Вклад реакций (11)–(15) (в %) в расходование CF_2

Реакция	Бедная смесь				Стехиометрическая смесь				Богатая смесь			
	600 К	800 К	1000 К	1200 К	600 К	800 К	1000 К	1200 К	600 К	800 К	1000 К	1200 К
(11)	2	1	1	1	64	57	46	39	99	99	99	98
(12)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(13)	8	8	8	8	3	3	4	5	0	0	0	0
(14)	72	73	73	73	26	32	40	45	1	1	1	1
(15)	18	18	18	18	7	8	10	11	0	0	0	0

Таблица 5. Вклад реакций (17), (18) (в %) в расходование CF

Реакция	Бедная смесь				Стехиометрическая смесь				Богатая смесь			
	600 К	800 К	1000 К	1200 К	600 К	800 К	1000 К	1200 К	600 К	800 К	1000 К	1200 К
(17)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99	94	81
(18)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	6	19

температуре более 2600 К [16], поэтому в расчете они не учитывались.

Результаты расчета стадии расходования CF_2 приведены в (табл. 4).

Из полученных данных следует, что радикал CF_2 реагирует с образованием радикала CF , фторфосгена COF_2 , CFO и HF .

В богатой смеси реакции с участием CF_2 почти на 100% протекают за счет взаимодействия с атомарным водородом. В стехиометрической и бедной смесях роль реакции CF_2 с атомарным водородом уменьшается, а возрастает роль окислительных процессов с участием O и OH .

Расчет стадии расходования COF_2 . Из литературы известна только одна реакция расходования COF_2 за счет взаимодействия с атомарным водородом (реакция (17), табл. 1). Поскольку реакция только одна, принимаем, что фторфосген расходуется в реакциях с атомарным водородом в 100% случаев для любой расчетной температуры.

Расчет стадии расходования CF . Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CF с молекулярным кислородом и атомарным водородом (реакции (17) и (18), табл. 1).

Результаты расчета стадии расходования CF приведены в табл. 5.

Из полученных данных следует, что абсолютно доминирующей реакцией является реакция с молекулярным кислородом.

Расчет стадии расходования CFO . Согласно имеющимся кинетическим данным, возможны реакции CFO с H , O , OH , радикалом CFO и реакция распада с участием любой частицы (M) (реакции (19)–(23), табл. 1).

Результаты расчета стадии расходования CFO приведены в табл. 6.

Из полученных результатов следует, что в богатой и стехиометрической смесях существенную роль играет реакция с атомарным водородом, при этом роль этой реакции уменьшается с ростом температуры, а возрастает роль реакции (22).

Таблица 6. Вклад реакций (19)–(23) (в %) в расходование CFO

Реакция	Бедная смесь				Стехиометрическая смесь				Богатая смесь			
	600 К	800 К	1000 К	1200 К	600 К	800 К	1000 К	1200 К	600 К	800 К	1000 К	1200 К
(19)	1	1	1	0	40	20	11	8	92	76	59	49
(20)	32	27	24	24	10	6	6	5	0	0	0	0
(21)	55	46	42	41	16	11	9	9	0	0	1	1
(22)	12	26	33	35	34	63	74	78	8	24	40	50
(23)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

В бедных смесях реакция (19) незначима, а реакции CFO с O и OH (21) и (22) становятся определяющими. Реакция (22), ведущая к регенерации COF_2 в реагирующей системе, существенна в смесях любого состава.

Сделанные выводы относятся ко всему диапазону расчетных температур. Схемы, выполненные для 1000 К (рис. 1–3), показывают характерную картину. Из них следует, что трифторметан в пламени смеси метана с кислородом разрушается в реакциях с атомами водорода и кислорода, а также с гидроксильным радикалом без возможности регенерации. Ответственная за ингибирование горения метана реакция (1) играет определяющую роль в богатых и околостехиометрических смесях, в бедной смеси становятся заметны окислительные процессы, дающие дополнительное тепловыделение. В богатой смеси его дальнейшее превращение (стадии с участием CF_3 , CF_2 , COF_2) почти на 100% протекают за счет взаимодействия с атомарным водородом, и за счет конкуренции со стадией разветвления реакционных цепей эти стадии также ответственны за ингибирование горения метана в кислороде, которое наблюдается экспериментально [4, 26]. В стехиометрической и особенно в бедной смеси роль реакций CF_3 и CF_2 с атомарным водородом уменьшается, а возрастает роль окислительных процессов с участием O и OH, т.е. в бедной смеси эффект ингибирования слабеет, а тепловыделение окислительных процессов значительно усиливается, что наблюдается в эксперименте по увеличению максимального давления, сопровождающего горение. Этот эффект известен в литературе как эффект индуцированного окисления фторзамещенных углеводородов в пламени [4, 26].

Из полученных результатов следует образование COF_2 и CFO в промежуточных продуктах, а также большого количества фтористого водорода в конечных продуктах реакции, что подтверждается экспериментальными данными [6–8].

Таким образом, полученная схема полностью качественно описывает всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей метан–кислород–трифторметан.

Таким образом, в работе показано, что:

1. Реакция распада CF_3H в пламени метанкислородной смеси любого состава не значима. Трифторметан в пламени смеси метана с кислородом расходуется в реакциях с атомами водорода и кислорода, а также с гидроксильным радикалом без возможности регенерации. Этот вывод опровергает классические представления о том, что превращение исходных реагентов в пламени протекает по молекулярному пути, распространенные до настоящего времени.

2. В богатой смеси стадии с участием CF_3H , CF_3 , CF_2 , COF_2 в основном протекают за счет взаимодействия с атомарным водородом и ответственны за ингибирование горения метана в кислороде. В стехиометрической и особенно в бедной смеси роль реакций CF_3H , CF_3 и CF_2 с атомарным водородом уменьшается, а возрастает роль окислительных процессов с участием O и

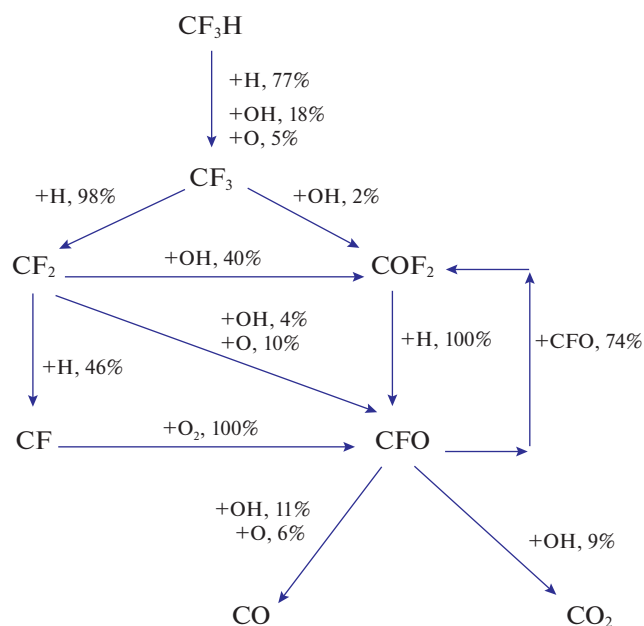


Рис. 1. Схема разрушения CF_3H в пламени стехиометрической метанкислородной смеси, $T = 1000$ К.

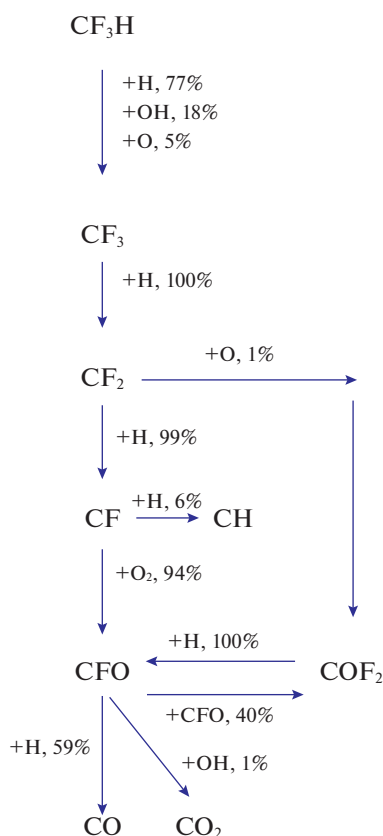


Рис. 2. Схема деструкции CF_3H в пламени богатой метанкислородной смеси, $T = 1000 \text{ K}$.

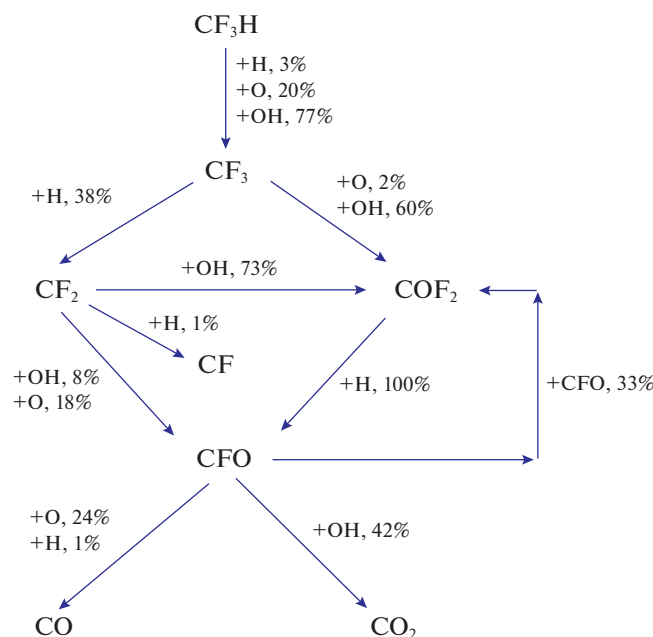


Рис. 3. Схема деструкции CF_3H в пламени бедной метанкислородной смеси, $T = 1000 \text{ K}$.

ОН, т.е. в бедной смеси эффект ингибирования слабеет.

3. Полученная схема полностью качественно описывает всю известную экспериментальную картину, наблюдаемую при горении смесей метан–кислород–трифторметан.

Работа проводилась при поддержке Фонда содействия инновациям по программе “УМНИК” по договорам № 17482ГУ/2022 от 26 апреля 2022 г. и № 16371ГУ/2021 от 25 мая 2021 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ISO 14520-1: 2000 Gaseous fire-extinguishing systems – Physical properties and system design
2. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др. Промышленные фторорганические продукты. СПб.: Химия, 1996. 544 с.
3. The Kigali Amendment (2016): The amendment to the Montreal Protocol agreed by the Twenty-Eighth Meeting of the Parties (Kigali, 10-15 October 2016) <http://ozone.unep.org/montreal-protocol-substances-deplete-ozone-layer/81853/2197>
4. Shebeko Yu.N., Azatyany V.V., Kopylov S.N. et al. // Combustion and Flame. 2000. V. 121. P. 542.
5. Kopylov S.N., Nikonova E.V., Dorofeeva S.M., Bychkov V.D. Proceedings of the 6th International Seminar on Flame Structure – Brussels: Free University of Brussels, 2008. 11 p.
6. Luo C., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M. Proceedings of the 7th HOTWC. 2004. NIST special pub. 984-2.
7. Noto T., Babushok V., Hamins A., Tsang W. // Combustion and Flame. 1998. V. 112. P. 147.
8. Williams B.A., L'Esperance D.M., Fleming J.W. // Ibid. 2000. V. 120. P. 160.
9. Roessler J.F. Proc. Combust. Inst. 1998. V. 27. P. 287.
10. Musick M., Van Tiggelen P.J. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1996. V. 105. P. 555.
11. Matsugi A., Shiina H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2014. V. 87. P. 890.
12. Herron J.T. J. // Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 967.
13. Srivason N.K., et al. // J. Phys. Chem. 2007. V. A111. P. 6822.
14. Гардинер У. Химия горения. М.: Мир, 1988. 464 с.
15. Кондратьев В.Н. Константы скорости газозависимых реакций. М.: Наука, 1970.
16. Takahashi K. et al. // J. Phys. Chem. 1998. V. A102. P. 8339.
17. Marshall P. et al. Proceedings of the 7th HOTWC. 2004. NIST sp. pub. 984-2. P. 262.
18. Tsai C., Fadden D.L. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 2471.
19. Yu H. et al. // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 3020.
20. Yamamori Y., Takashi K., Inomata T. // J. Phys. Chem. 1999. V. A103. P. 8803.
21. Richter H., Vandooren J., Van Tiggelen P.J. // J. Phys. Chem. 1994. V. 91. P. 1748.

22. *Burgess D.R.F. et al.* Thermochemical and Chemical Kinetic Data for Fluorinated Hydrocarbons. NIST Technical Note 1412. 1995.
23. *Garrett B.C., Truhlar D.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 5207.
24. *Richter H., Vandooren J., Van Tiggelen P.J.* Symp. Int. Combust. Proc. 1994. V. 25. P. 825.
25. *Knyazev V.D., Bencsura A., Slage I.R.* // J. Phys. Chem. 1997. V. A101. P. 849.
26. *Копылов С.Н.* Дис. ... докт. техн. наук. М.: ВНИИ-ПО, 2001.
27. *Ryan K.R., Plumb I.C.* // Plasma Chem. Plasma Process. 1984. V. 4. P. 271.
28. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
29. *Франк-Каменецкий Д.А.* Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: "Интеллект", 2008. 407 с.
30. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968. 592 с.