

ISSN 0044-4537

Том 98, номер 1

Январь 2024



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 1, 2024

ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Моделирование электронных свойств, энтальпия образования и диэлектрические характеристики Yb-легированного монокристалла TlInS_2
С.М. Асадов, С.Н. Мустафаева, С.С. Гусейнова, В.Ф. Лукичев 3
- Низкотемпературные термодинамические свойства $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$
М.А. Беспятов, И.С. Черняйкин, Т.М. Кузин, А.Е. Мусихин, Н.В. Гельфонд 10
- Комбинированное уравнение состояния метана на основе регулярного уравнения Бендера с масштабной частью явного вида до 50 МПА
П.П. Безверхий, Н.И. Мацкевич 16
- О связи температурного поведения намагниченности со структурой фаз Ауривиллиуса $\text{V}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$
Н.А. Ломанова, С.Г. Ястребов 26
- Термодинамические характеристики монокристаллического димоллибдата натрия: энтальпии, теплоемкость
Н.И. Мацкевич, А.Н. Семерикова, В.Д. Григорьева, Д.В. Кочелаков, Д.А. Самошкин, С.В. Станкус, С.А. Лукьянова, В.Н. Шлегель, В.П. Зайцев, Е.Н. Ткачев 33
- Теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в интервале 1.9–220 К
А.Е. Мусихин, Е.Ф. Миллер, Н.В. Гельфонд 41
- Комплекс октафторпропионилацетоната магния с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином, $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofnac})_2]$ как потенциальный летучий прекурсор пленок MgF_2
Е.С. Викулова, Э.А. Рихтер, С.В. Сысоев, Д.П. Пищур, А.Д. Федоренко, Н.Б. Морозова 45
- Термодинамическое исследование полибромидных комплексов теллура
Л.Н. Зеленина, Т.П. Чусова, Н.А. Коробейников, А.Н. Усольцев 52
- Термодинамическое исследование комплекса меди(I) как основа технологии химического газофазного осаждения
К.В. Жерикова, С.В. Трубин, Д.П. Пищур, Н.Б. Морозова 59

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$
А.В. Гуськов, П.Г. Гагарин, В.Н. Гуськов, А.В. Хорошилов, К.С. Гавричев 65
- Теплопроводность жидких *цис*- и *транс*-изомеров гидрофторхлорпроизводных олефинов на линии насыщения
С.В. Рыков, И.В. Кудрявцева 71

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с кальцием, в твердом состоянии
И.Н. Ганиев, Р.Дж. Файзуллоев, Ф.Ш. Зокиров, М.М. Махмадизода 81
- Гидроформилирование и гидрирование синапилового спирта, катализируемые карбонильными комплексами кобальта и родия
Ю.Т. Виграненко, А.В. де Векки, Т.Е. Крылова, Е.В. Колужникова 90

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Параметры модели UNIQUAC для описания фазового равновесия пар – жидкость изотопных смесей водорода H_2-D_2 , H_2-HD , $HD-D_2$

Т.Г. Короткова

95

Нуклеация гидрата метана из воды и растворов малооновой кислоты в стеклянных ячейках с различной гидрофильностью поверхности

*А.К. Сагидуллин, Т.П. Адамова, Т.В. Басова,
А.С. Стопов, А.Ю. Манаков*

109

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Иодоацетатуранилаты имидазолия и 2-метилимидазолия: строение и некоторые свойства

*Д.С. Митина, Л.Б. Серезкина, М.С. Григорьев,
Д.В. Пушкин, В.Н. Серезжин*

116

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Кинетика роста наночастиц серы при их осаждении из водных растворов полисульфида кальция

И.А. Массалимов, Б.С. Ахметшин, Б.И. Массалимов, Ф.Х. Уракаев

124

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Источник излучения высокой эффективности в полосах Лаймана и Вернера импульсного разряда в смесях водорода с гелием

*К.С. Гочелашвили, А.В. Демьянов, О.Н. Евдокимова,
П.И. Капустин, И.В. Кочетов, Г.Ф. Макаренко, А.Ю. Цивадзе*

141

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Теоретическое исследование адсорбции некоторых азолов на поверхности графена

О.И. Гриневич, А.К. Бурак

153

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Термодинамические и электрохимические осцилляции в митохондриальном жизненном цикле (биогенезе) – предикторы тканевого кальцигенеза

А.С. Татевосян, С.Н. Алексеенко, А.В. Бунякин

159

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ, ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Yb-ЛЕГИРОВАННОГО МОНОКРИСТАЛЛА $TlInS_2$ ¹

© 2024 г. С.М. Асадов^{a,b*}, С.Н. Мустафаева^c, С.С. Гусейнова^c, В.Ф. Лукичев^d

^a Министерство науки и образования Азербайджана,
Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии
(НИИ ГПНГХ АГУНП)», Баку, Азербайджан

^b Министерство науки и образования Азербайджана,
Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

^c Министерство науки и образования Азербайджана,
Институт физики, Баку, Азербайджан

^d Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия
*e-mail: mirasadov@gmail.com; salim7777@gmail.com

Поступила в редакцию 29.06.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

На геометрически оптимизированных суперъячейках $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ с использованием теории функционала плотности (DFT) рассчитаны электронные свойства образцов. Рассчитана также энтальпия образования $TlInS_2$. Установлено, что $TlInS_2$ имеет слоистую моноклинную сингонию с пространственной группой $C2/c-C_{2h}^2$. В образцах изучена частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$), действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости в переменных электрических полях (ас-проводимость $-\sigma_{ac}$) поперек слоев в области частот $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц. В диапазоне частот $f = 5 \times 10^4 - 2.4 \times 10^7$ Гц ас-проводимость монокристалла $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% Yb >$ подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, характерной для прыжковой проводимости носителей заряда по состояниям, лежащим в окрестности уровня Ферми. Оценены плотность и энергетический разброс состояний вблизи уровня Ферми, среднее время и расстояние прыжков, концентрация ловушек, ответственных за проводимость $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% Yb >$ на переменном токе.

Ключевые слова: DFT-расчет, суперъячейка Yb-легированного $TlInS_2$, электронная структура, энтальпия образования, монокристаллы $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% Yb >$, диэлектрическая проницаемость и ас-проводимость.

DOI: 10.31857/S0044453724010017, **EDN:** SHNRHM

ВВЕДЕНИЕ

Соединение $TlInS_2$ относится к семейству полупроводниковых тройных соединений $A^{III}B^{III}C^{VI}$. Эти кристаллические материалы обладают полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами и могут быть использованы как активная среда для фотоприемников видимого и среднего ИК-диапазона [1]. Кристаллическая структура соединения $TlInS_2$ характеризуется образованием различных полиморфных модификаций: моноклинная [2, 3], ромбическая [2], тетрагональная [4], гексагональ-

ная [5] и триклинная сингонию [6]. Соединение $TlInS_2$ с моноклинной сингонией имеет слоистую структуру и характеризуется анизотропией физических свойств. На свойства кристаллов $TlInS_2$ сильно влияют, в частности, атомы легирующих элементов [7]. Одним из легирующих элементов для полупроводников являются лантаноиды [7,8].

Цель настоящей работы – расчет структурных параметров, электронной структуры и энтальпии образования суперъячеек $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ методом функционала плотности (DFT), а также изучение влияния легирования иттербием

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

(1 ат.%) на диэлектрические коэффициенты и проводимость выращенных монокристаллических образцов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ в переменных электрических полях радиочастотного диапазона при 298 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

DFT-расчет. Расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний проводили на основе теории функционала плотности (DFT) с помощью квантово-химического пакета ATK [7]. В качестве исходных электронных конфигураций рассматривали атомы в основном состоянии: Tl – [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$, In – [Kr] $4d^{10}5s^25p^1$, S – $3s^23p^4$, Yb – [Xe] $4f^{14}6s^2$. Электроны остова описывали с помощью псевдопотенциалов Вандербилята. Использовали суперъячейки $TlInS_2$, содержащие 32 атома, а также примеси атомов Yb. В DFT-расчетах свойств эффекты обмена и корреляции в общую энергию системы учитывали в рамках приближения локальной плотности (LDA) и приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [9,10]. Вычисления изменения значений энергии выполнены для базисного набора, включающего в себя валентные s -, p - и d -орбитали атомов компонентов $TlInS_2 < Yb >$ с помощью приближения низкоэнергетического ядра, где состояния ядра пересчитываются после каждой итерации.

Геометрия элементарной ячейки $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ была оптимизирована. При структурной оптимизации суперъячейки позиции ионов, форма и объем элементарной ячейки $TlInS_2 < Yb >$ изменялись незначительно. Для построения базиса использовали плоские волны с кинетической энергией ≤ 300 эВ. Энергия отсечки плоской волны в расчетах самосогласованного поля выбиралась такой, чтобы сходимость по полной энергии элементарной ячейки была не хуже 5×10^{-6} эВ/атом. Порог сходимости для межатомных сил составлял 10^{-4} эВ/Å. Выбор k -точек обратной решетки проводили при помощи метода Monkhorst–Pack [11]. Для разбиения зоны Бриллюэна применяли k -сетку $2 \times 2 \times 2$. Указанный выбор величин для расчета электронных состояний обеспечивает высокую точность вычислений параметров суперъячейки $TlInS_2$ [7].

С использованием оптимизированных параметров элементарной ячейки рассчитывали энергию (энтальпию) образования $TlInS_2$ при нулевой температуре по уравнению [12]:

$$E_f = \left(\frac{1}{2} \right) [E_{TlInS_2}^{total} - (E_{Tl} + E_{In} + 2E_S)], \quad (1)$$

где $E_{TlInS_2}^{total}$ – полная энергия соединения на формульную единицу $TlInS_2$; E_{Tl} , E_{In} и E_S – энергии элементов Tl, In и S соответственно (в расчете на один атом).

Приготовление образцов. Синтез поликристаллов. В качестве исходных компонентов для синтеза соединений $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ использовали особо чистые химические элементы Tl (Тл 00), In (Ин00), S («ос.ч.» 16-5) и Yb (99.99%). Поликристаллы синтезировали однопериодическим методом [13]. Синтезированные $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ отжигали при 670 К в течение 120 ч. Завершенность синтеза поликристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$, их гомогенность и индивидуальность контролировали методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов. ДТА проводили на установке STA 449 F3 Jupiter. РФА порошковых образцов проводили на дифрактометре типа D8-ADVANCE в режиме $0.5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ (Cu K_α -излучение; $\lambda = 1.5418$ Å) при 40 кВ и 40 мА.

Выращивание монокристалла. Из синтезированных поликристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ методом Бриджмена–Стокбаргера выращивали монокристаллы [13]. Скорость роста монокристалла составляла 0.1 мм/ч. Образец $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ в ампуле, помещенной в горячую зону печи, расплавлялся. Расплав выдерживали при 1050 К в течение 1–2 ч. После выращивания образцов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ обе температурные зоны печи установки Бриджмена одновременно охлаждали со скоростью 10–20 К/ч до 670 К и в течение 120 ч проводили гомогенизирующий отжиг. Выращенные таким образом монокристаллы $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ имели моноклинную сингонию с пространственной группой (пр. гр.) $C2/c - C_{2h}^6$.

Диэлектрические свойства. Диэлектрические коэффициенты образцов монокристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ измеряли резонансным методом с помощью куметра VM 560 [14]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц. Для электрических измерений образцы готовили в виде плоских конденсаторов, плоскость которых была перпендикулярна кристаллографической c -оси кристалла $TlInS_2$ с моноклинной сингонией. В качестве электродов к образцам использовалась серебряная паста. Толщина образцов из $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ составляла 200 мкм, а площадь обкладок – 4×10^{-2} см². Диэлектрические измерения проводили при 298 К. При измерениях монокристаллических образцов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат.} \% \text{ Yb} >$ воспроизводимость положения резонанса состав-

ляла по емкости ± 0.2 пФ, а по добротности – ($Q = 1/tg\delta$) ± 1.0 – 1.5 деления шкалы резонатора. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4 % для реальной части диэлектрической проницаемости (ϵ') и 7 % – для диэлектрических потерь ($tg\delta$) [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры кристаллической решетки. В процессе легирования химических соединений физические свойства изменяются, в частности, в зависимости от того, какое положение занимает легирующий атом в объеме кристаллической структуры соединения. Суперъячейки $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ сформировывали таким образом, чтобы атомы компонентов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ занимали заданное положение в решетке с моноклинной сингонией. Влияние легирующего элемента Yb на смещение атомов $TlInS_2$ относительно узлов идеальной кристаллической решетки $TlInS_2$ оценили среднеквадратичным смещением:

$$MSAD = \left(\frac{1}{N} \right) \sum_i (R_i - R_i^{ideal})^2,$$

где $MSAD$ – среднеквадратичное смещение атомов, i – индексы всех атомных позиций R_i для N атомов, R_i^{ideal} – координаты узлов кристаллической решетки.

Частичное замещение индия в $TlInS_2$ легирующим иттербием (Yb) не меняет расположения атомов в суперъячейке кристалла $TlInS_2$, и степень локальных деформаций кристаллической решетки – незначительная (<1%) (рис. 1). Вышеуказанные выводы согласуются со структурой $TlInS_2$ ($Tl^+In^{3+}S_2^{2-}$), где каждый катион In^{3+} образует четыре ковалентные связи с четырьмя ближайшими анионами S_2^{2-} . В этом случае ионный радиус легирующего Yb^{3+} (0.86 Å) ближе к ионному радиусу In^{3+} (0.80 Å), чем к ионному радиусу Tl^+ (1.50 Å).

Оптимизацию геометрии структуры $TlInS_2$ выполняли так, чтобы силы, действующие на атомы со стороны всей системы, не превышали 0.1 эВ/Å. Результаты DFT расчета оптимизированных параметров кристаллической решетки $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ приведены в табл. 1. При DFT-расчетах учет вклада спин-орбитального взаимодействия в обменно-корреляционную энергию (GGA-PBE) уменьшает погрешности между расчетными и экспериментальными значениями параметров решетки.

Энтальпия образования. В расчетах энергии образования $TlInS_2$ использованы стандартные состояния элементов – Tl (гексагональная сингония, пр. гр. $P6_3/mmc$ (№ 194)), In (тетрагональная сингония, пр. гр. In/mmc (№ 139)) и S (орто-

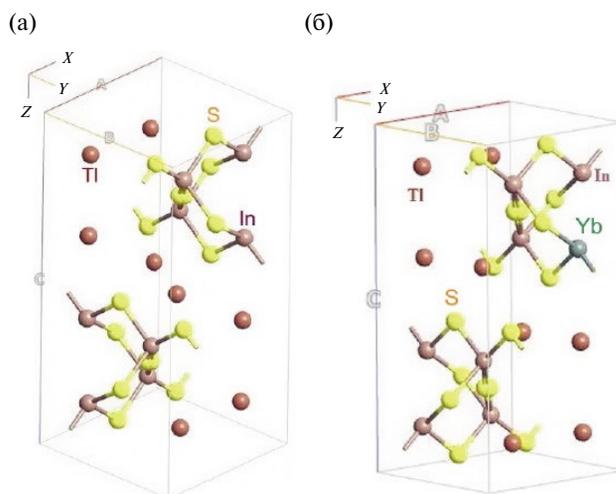


Рис. 1. Атомная структура элементарной ячейки кристаллов $TlInS_2$ (а) и $TlInS_2 < Yb >$ (б) с моноклинной сингонией (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$).

Таблица 1. DFT-рассчитанные и экспериментальные значения параметров решетки суперъячеек размером $2 \times 2 \times 2$ кристалла $TlInS_2$ с моноклинной сингонией (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$)

Параметры решетки, Å	DFT-расчет		Эксперимент	
	LDA	GGA-PBE	[5]	[15]
a	10.902	10.952	10.95	10.90
b	10.945	10.957	10.95	10.94
c	15.181	15.177	15.14	15.18
β°	96.883	96.883	100	100.21
Z	16	16	16	16

ромбическая сингония, пр. гр. $Fddz$ (№ 70)) при 298.15 К. В случае DFT GGA-PBE-расчета вычисленная нами энтальпия образования ($E_f \approx \Delta H^0$) соединения $TlInS_2$ с моноклинной сингонией (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$) при $T = 0$ К приведена в табл. 2. Сопоставление расчетных данных H^0 соединения $TlInS_2$ (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$) указывает на разброс значений энтальпии в пределах ~20% (табл. 2). Как видно, DFT GGA-PBE-рассчитанная нами энтальпия образования $TlInS_2$ составила –237.15 кДж/моль и лежит в пределах GGA+U-расчетных [16] значений энтальпии $TlInS_2$.

Зонная структура. В зонной структуре суперъячейки $TlInS_2$ минимум валентной зоны и максимум зоны проводимости расположены в точке Γ зоны Бриллюэна (рис. 2).

$TlInS_2$ является полупроводником p -типа с прямой шириной запрещенной зоны (E_g). Результаты DFT-расчета E_g без учета эффекта спин-орбитальной связи и ван-дер-ваальсового взаимодействия в $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ приведены в табл. 3.

Таблица 2. DFT GGA-PBE-вычисленная энтальпия образования соединения $TlInS_2$ (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$) (на формульную единицу)

Соединение	$-\Delta_f H^0$, кДж/моль	
	DFT GGA-PBE	GGA/GGA+U/R2SCAN
$TlInS_2$ ($C2/c$)	237.15	297.56 [16]

DFT-рассчитанные E_g $TlInS_2$ меньше экспериментальных значений. Такую разницу в значениях E_g можно учитывать вкладом обменно-корреляционного взаимодействия в E_g в виде поправки [18]: $E_g = \varepsilon_g + \Delta_{xc}$, где E_g – ширина оптической щели, ε_g – НОМО–ЛУМО-щель, Δ_{xc} – обменно-корреляционная поправка. При замещении атома In атомом легирующего Yb в решетке $TlInS_2$ происходит уменьшение энергетической щели. Это приводит к смещению зоны проводимости в сторону энергии Ферми (E_F) (рис. 2б).

Плотности электронных состояний (DOS). Результаты DFT-расчетов парциальной плотности состояний (PDOS) и DOS $TlInS_2$ приведены на рис. 3.

В максимуме валентной зоны преобладают p -состояния атомов S ($3p^4$) и Tl ($6p^1$ тогда как в минимуме зоны проводимости преобладают s - и p -состояния атомов In ($5s^2$), S ($3p^4$) и малые вклады p -состояний атомов Tl ($6p^1$) и In ($5p^1$). $6p^1$ -состояния атомов Tl гибридизуются с $6s^2$ -состоянием Tl ниже энергии Ферми (E_F). В то же время s - и p -состояния Tl гибридизуются с p -состоянием атомов In ($5p^1$) ниже и выше E_F . Спектры PDOS $TlInS_2 < Yb >$ кроме вышеуказанных состояний включают также очень малые вклады f^{14} - и s^2 -состояния атомов Yb ($4f^{14}$) и ($6s^2$) в плотность состояний.

Диэлектрические свойства. Для измерения диэлектрических характеристик использовали монокристаллические образцы $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$, выращенные нами. РФА показал, что образцы имели моноклинную сингонию (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$). На рис. 4 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ε') образцов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1at\% Yb >$. Видно, что в $TlInS_2$ (рис. 4, кривая 1) во всем изученном диапазоне частот существенной дисперсии ε' не наблюдается, а ее значение варьируется в пределах 9.8–12.2.

Таблица 3. Наши DFT-рассчитанные и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны суперъячеек размером $2 \times 2 \times 2$ кристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < Yb >$ (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$)

Состав	DFT расчет		Эксперимент		
			E_g , эВ		
	LDA	GGA-PBE	77 К	4.2 К [17]	293 К [17]
$TlInS_2$ $TlInS_2 < Yb >$	1.2 1.1	1.82 1.41	2.58 2.53	2.516	2.393

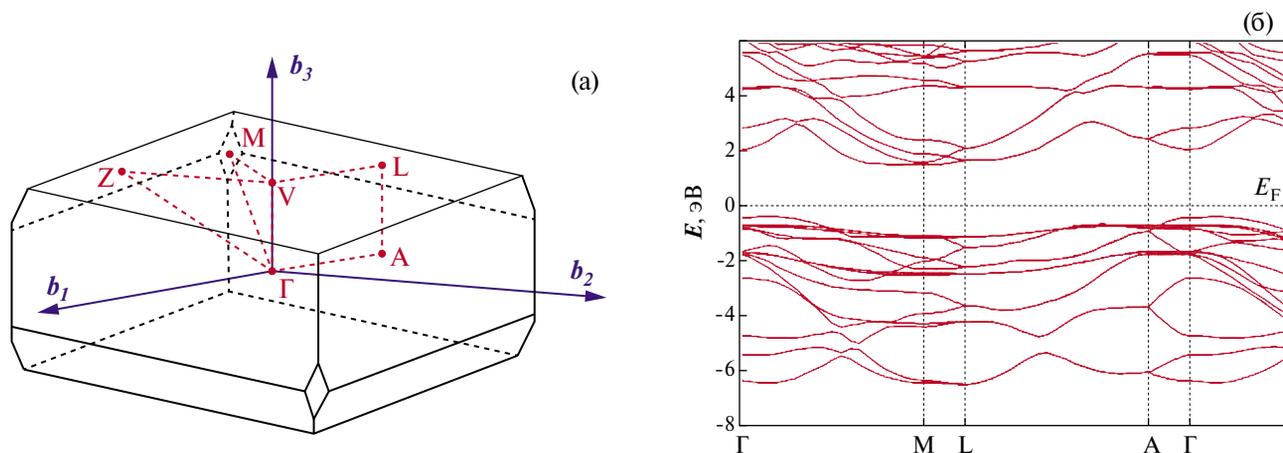


Рис. 2. Первая зона Бриллюэна (а) и зонная структура кристалла $TlInS_2$ (б), с моноклинной сингонией (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^6$). DFT GGA-PBE-расчет для суперъячейки $2 \times 2 \times 2$.

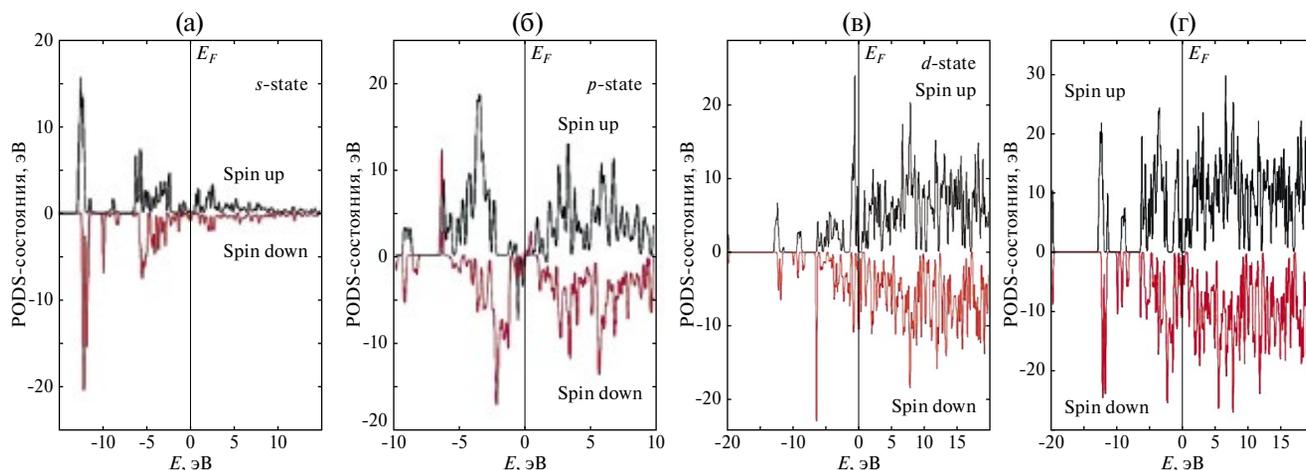


Рис. 3. DFT-GGA-PBE-рассчитанные парциальные плотности состояний PDOS (а — *s*-состояние, б — *p*-состояние, в — *d*-состояние) и полная DOS (г) $2 \times 2 \times 2$ -суперъячеек на основе $TlInS_2$. Уровень Ферми установлен на ноль эВ.

Легирование иттербием кристалла $TlInS_2$ приводит к заметной диэлектрической дисперсии (рис. 4, кривая 2). Так, с увеличением частоты от 5×10^4 до 3.5×10^7 Гц в образце $TlInS_2 < 1 \text{ am\% Yb} >$ значение ϵ' уменьшалось от 11.3 до 5.65 (т.е. примерно в два раза).

Значения тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ в образце монокристалла $TlInS_2 < 1 \text{ am\% Yb} >$ существенно превышали значения $tg\delta$ в $TlInS_2$ (рис. 5).

В образце $TlInS_2$ кривая $tg\delta(f)$ гиперболически спадала с увеличением частоты, что свидетельствует о потерях сквозной проводимости (поте-

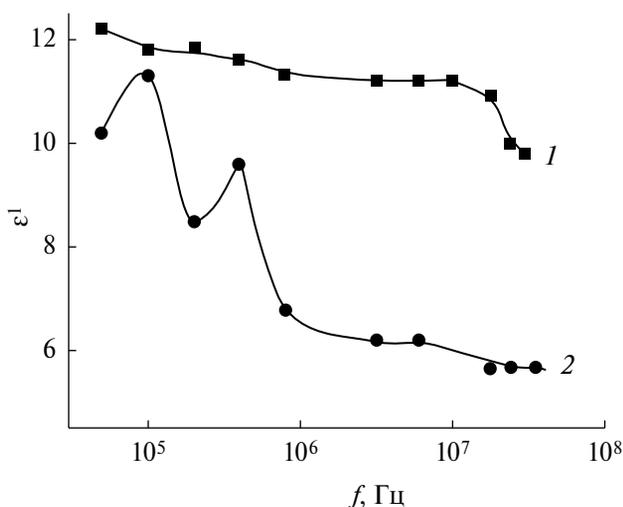


Рис. 4. Дисперсионные кривые $\epsilon'(f)$ для образцов монокристаллов $TlInS_2$ (кривая 1) и $TlInS_2 < 1 \text{ am\% Yb} >$ (кривая 2) при 298 К.

ри на электропроводность). В отличие от $TlInS_2$, в $TlInS_2 < 1 \text{ am\% Yb} >$ зависимость $tg\delta(f)$ характеризовалась наличием максимумов, свидетельствующих о релаксационных потерях. Релаксационные потери характерны для материалов, обладающих замедленными видами поляризации в электрическом поле. Они проявляются в области высоких частот, когда сказывается отставание поляризации от изменения поля. При этом на зависимости $tg\delta(f)$ проявляются максимумы. Введение иттербия в кристаллы $TlInS_2$ приводило также к модифицированию дисперсионных кривых мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(f)$.

На рис. 6 представлены экспериментальные результаты изучения частотно-зависимой ас-проводимости монокристаллов $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ am\% Yb} >$ при 298 К.

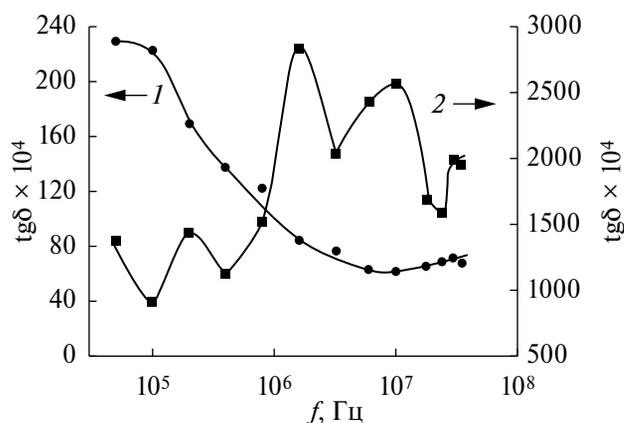


Рис. 5. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в образцах монокристаллов $TlInS_2$ (1) и $TlInS_2 < 1 \text{ am\% Yb} >$ (2) при 298 К.

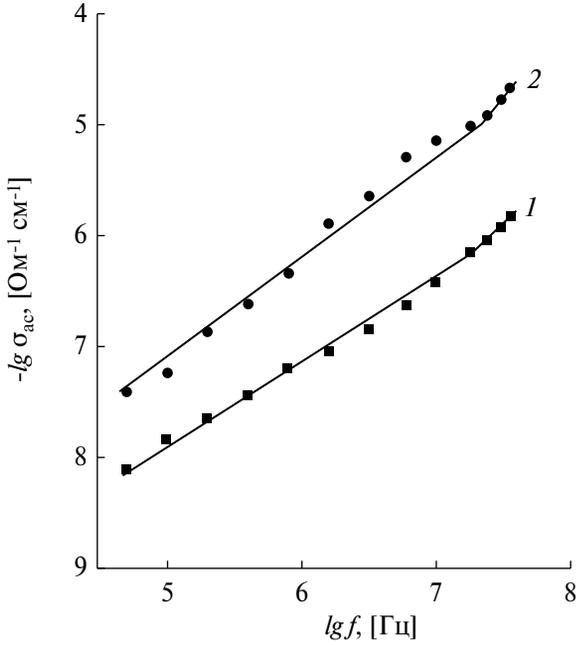


Рис. 6. Частотно-зависимая проводимость монокристаллов $TlInS_2$ (1) и $TlInS_2 < 1am\% Yb >$ (2) при $T = 298$ К.

В частотной области $5 \times 10^4 - 10^7$ Гц ас-проводимость монокристалла $TlInS_2$ изменялась по закону $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а при $f > 10^7$ Гц зависимость $\sigma_{ac}(f)$ была суперлинейной. Дисперсионная кривая $\sigma_{ac}(f)$ образца $TlInS_2 < 1am\% Yb >$ также имела два наклона: $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ при $f = 5 \times 10^4 - 2.4 \times 10^7$ Гц и $\sigma_{ac} \sim f^2$ при $f > 2.4 \times 10^7$ Гц.

ас-Проводимость зонного типа в полупроводниках является в основном частотно независимой вплоть до $10^{10} - 10^{11}$ Гц. Наблюдаемая нами экспериментальная зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в образцах $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1am\% Yb >$ свидетельствует о том, что σ_{ac} проводимость обусловлена прыжками носителей заряда между локализованными в запрещенной зоне состояниями. Это могут быть локализованные вблизи краев разрешенных зон состояния или состояния, локализованные вблизи уровня Ферми [19]. Но так как в экспериментальных условиях проводимость по состояниям вблизи уровня Ферми всегда доминирует над проводимостью по состояниям вблизи краев разрешенных зон, полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в образцах $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1am\% Yb >$ указывает на прыжковый механизм переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [20, 21]:

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a_L^5 f \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (2)$$

где e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, N_F — плотность состояний вблизи уровня

Ферми, $a_L = 1/\alpha$ — радиус локализации, α — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$, v_{ph} — фононная частота.

Согласно формуле (2) ас-проводимость зависит от частоты как $f [\ln(v_{ph}/f)]^4$, т.е. при $f \leq v_{ph}$ величина σ_{ac} пропорциональна $f^{0.8}$. С помощью формулы (2) по экспериментально найденным нами значениям $\sigma_{ac}(f)$ вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленное значение N_F для монокристалла $TlInS_2 < 1am\% Yb >$ составляло $N_F = 1.5 \times 10^{19}$ эВ $^{-1}$ см $^{-3}$. В образце $TlInS_2$ для величины N_F было получено значение 5.2×10^{18} эВ $^{-1}$ см $^{-3}$. То есть легирование монокристалла $TlInS_2$ иттербием приводило к увеличению почти в 3 раза плотности состояний вблизи уровня Ферми. При вычислениях N_F для радиуса локализации взято значение $a = 14$ Å, а значение v_{ph} для $TlInS_2$ — порядка 10^{12} Гц [7].

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (R) определяется по следующей формуле [19]:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (3)$$

В формуле (3) значение f соответствует средней частоте, при которой наблюдается $f^{0.8}$ -закон. Вычисленное по формуле (3) значение R для монокристалла $TlInS_2 < 1am\% Yb >$ составляло 80 Å. В образце $TlInS_2$ для расстояния прыжков R было получено значение 86 Å. Эти значения R примерно в 6 раз превышают среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в монокристаллах $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1am\% Yb >$. Значение R позволило по формуле

$$\tau^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (4)$$

определить среднее время прыжков в монокристалле $TlInS_2 < 1am\% Yb >$: $\tau = 8.3 \times 10^{-8}$ с. В образце $TlInS_2$ для τ было получено значение 2×10^{-7} с.

По формуле [19]:

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N_F} \quad (5)$$

в $TlInS_2 < 1am\% Yb >$ оценили энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний: $\Delta E = 6 \times 10^{-2}$ эВ. А по формуле:

$$N_i = N_F \Delta E \quad (6)$$

определена концентрация глубоких ловушек в $TlInS_2 < 1am\% Yb >$, ответственных за ас-проводимость: $N_i = 9 \times 10^{17}$ см $^{-3}$ (в $TlInS_2$ $N_i = 7.3 \times 10^{17}$ см $^{-3}$). Легирование монокристалла $TlInS_2$ иттербием ($1am\% Yb$) приводило к увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми и к уменьшению средней длины и времени прыжков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты DFT-GGA-PBE-расчетов и рентгенофазового анализа параметров решетки синтезированного соединения $TlInS_2$ с моноклинной структурой (пр. гр. $C2/c-C_{2h}^2$) хорошо согласуются между собой. Оцененная энтальпия образования $TlInS_2$ составила $\Delta_f H^0 = -237.15$ кДж/моль и лежит в пределах известных значений (разброс $\Delta_f H^0 \sim 20\%$). Без учета эффекта спин-орбитальной связи и ван-дер-ваальсового взаимодействия рассчитанная нами ширина запрещенной зоны $2 \times 2 \times 2$ суперъчейки $TlInS_2$ составляет $E_g = 1.82$ эВ. Наличие иттербия не оказывает существенного влияния на плотность электронных состояний суперъчейки кристалла $TlInS_2$.

Установлены природа диэлектрических потерь (потери сквозной проводимости и релаксационные потери) и механизм переноса заряда (прыжковый механизм переноса) в монокристаллах $TlInS_2$ и $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$. В диапазоне частот $f = 5 \times 10^4 - 2.4 \times 10^7$ Гц ас-проводимость монокристалла $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$ подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. Это характерно для прыжкового механизма переноса заряда в полупроводниках по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Рассчитаны плотность состояний вблизи уровня Ферми (5.2×10^{18} эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$ для $TlInS_2$ и 1.5×10^{19} эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$ для $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$), их энергетический разброс (0.14 эВ для $TlInS_2$ и 6×10^{-2} эВ для $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$), среднее время (2×10^{-7} с для $TlInS_2$ и 8.3×10^{-8} с для $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$) и расстояние прыжков (86 Å для $TlInS_2$ и 80 Å для $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$), а также концентрация глубоких ловушек (7.3×10^{17} см $^{-3}$ для $TlInS_2$ и 9×10^{17} см $^{-3}$ для $TlInS_2 < 1 \text{ ат} \% \text{ Yb} >$), ответственных за проводимость на переменном токе. Таким образом, за счет легирования иттербием ($1 \text{ ат} \% \text{ Yb}$) монокристалла $TlInS_2$ можно управлять его диэлектрическими свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTFI/2017-21/05/1-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az а 2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A.* // Phys. Solid State. 2009. V. 51. No 11. P. 2269. <https://doi.org/10.1134/S1063783409110122>
2. *Allakhverdiev K.R., Akhmed-zade N.D., Mamedov T.G. et al.* // Low Temp. Phys. 2000. V. 26. No 1. P. 56. <https://doi.org/10.1063/1.593863>
3. *Allakhverdiev K.R., Mammadov T.G., Suleymanov R.A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 1291. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/8/313>
4. *Qasrawi A.F., Gasanly N.M.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 3569. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5618-0>
5. *Henkel W., Hochheimer H.D., Carlone C. et al.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 3211. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.3211>
6. *Hahn H., Wellman B.* // Naturwis. 1967. V. 54. No 2. P. 42. <https://doi.org/10.1007/bf00680166>
7. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнова С.С. и др.* // ФТТ. 2022. Т. 64. № 6. С. 628. <https://doi.org/10.21883/FIT.2022.06.52388.299>
8. *Shklovskii B.I., Efros A.L.* Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer, Berlin, Heidelberg. 1984. 393 p. ISBN: 978-3-662-02403-4
9. *Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S. et al.* // Phys. Solid State. 2021. V. 63. No 5. P. 797. <https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>
10. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. No 18. P. 3865. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
11. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. No 12. P. 5188. <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
12. *Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Гусейнова С.С., Лукичев В.Ф.* // Микроэлектроника. 2023. Т. 52. № 1. С. 46. <https://doi.org/10.31857/S0544126922700181>, EDN: CXXQYI
13. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Gasanov N.Z.* // Inorg. Mater. 2013. V. 49. No 12. P. 1175. <https://doi.org/10.1134/S0020168518070099>
14. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Guseinova S.S. et al.* // Phys. Solid State. 2022. V. 64. No 4. P. 428. <https://doi.org/10.21883/FIT.2022.04.52182.251>
15. *Kashida S., Kobayashi Y.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11, No 4. P. 1027. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/4/010>
16. https://materialsproject.org/materials/mp-865274#thermodynamic_stability
17. Semiconductors. Data Handbook, Ed. by O. Madelung. Springer, Berlin, 3rd ed. 2004. ISBN 978-3-642-62332-5
18. *Johnson K.A., Ashcroft N.W.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 15548. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.15548>
19. *Mott N.F., Davis E.A.* Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd ed. Oxford Univ. Press. New York. 2012. 590 p. ISBN 978-0-19-964533-6
20. *Pollak M.* // Philos. Mag. 1971. V. 23. P. 519. <http://dx.doi.org/10.1080/14786437108216402>
21. *Asadov S.M.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. No. 2. P. 259. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024422020029>

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3^1$

© 2024 г. М.А. Беспятов^{а,*}, И.С. Черняйкин^а, Т.М. Кузин^а,
А.Е. Мусихин^а, Н.В. Гельфонд^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

*e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023

После доработки 30.06.2023

Принята к публикации 18.07.2023

Теплоемкость *трис*-гептафтордиметилотоктандионата лантана ($\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$; CAS номер: 19106-89-9) измерена адиабатическим методом в интервале от 10.88 К до 300.60 К. На основе полученных данных вычислены значения термодинамических функций (энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса) в интервале температур от 0 К до 300 К. В результате проведенного анализа функционального поведения теплоемкости выявлена аномалия в интервале 36 – 110 К с максимумом при температуре $T \approx 80$ К, которая указывает на наличие фазового перехода в данном диапазоне температур. Выделены аномальные вклады в энтропию и энтальпию. Рассматривается возможная причина обнаруженного фазового перехода.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, адиабатическая калориметрия, бета-дикетонаты металлов.

DOI: 10.31857/S0044453724010022, **EDN:** SHFKAR

ВВЕДЕНИЕ

Трис-гептафтордиметилотоктандионат лантана ($\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$, или $\text{La}(\text{fod})_3$; см. рис. 1) относится к классу бета-дикетонатов металлов и кристаллизуется в решетку молекулярного типа. Он имеет низкую температуру плавления (≈ 500 К [1]) и обладает способностью переходить из твердой фазы в газообразную без молекулярного разложения при умеренных температурах (выше ≈ 400 К) [1, 2]. Благодаря этим свойствам $\text{La}(\text{fod})_3$ является перспективным материалом для использования в методах газофазного хроматографического разделения лантаноидов [3], а также в методах химического осаждения различного рода функциональных покрытий из газовой фазы [4]. Кроме того, бета-дикетонаты лантана имеют самостоятельный научный интерес из-за их сложного строения и уникальных свойств. В связи с этим активно исследуются различные физико-химические свойства этого вещества и его производных [1, 2, 5]. Однако многие свойства остаются все еще не изученными. В частности, отсутствуют данные о теплоемкости для $\text{La}(\text{fod})_3$.

Теплоемкость является чувствительным параметром энергетики веществ и соответственно одним из мощных инструментов, доступных для изучения твердых тел [6], а также основным источником для определения интегральных термодинамических функций — энтропии, энтальпии, приведенной энергии Гиббса и др. [7–9]. Для создания и усовершенствования передовых технологий необходимо знание этих термодинамических параметров. В связи с этим данные о теплоемкости в широкой области температур (от гелиевых температур и выше) представляют как фундаментальную, так и практическую ценность, а исследования в этом направлении для $\text{La}(\text{fod})_3$ являются несомненно актуальными.

В данной работе мы представляем результаты экспериментального исследования адиабатическим методом теплоемкости $\text{La}(\text{fod})_3$ в интервале от 10.88 до 300.60 К. Полученные данные о теплоемкости были использованы для исследования фазовой стабильности комплекса, а также для расчета интегральных термодинамических

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

функций (энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса) в интервале от 0 до 300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Образец *трис*-гептафтордиметилотандионата лантана ($\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$; CAS номер: 19106-89-9) был изготовлен компанией Strem Chemicals Inc. Образец при комнатной температуре представлял собой белый кристаллический порошок. Чистота коммерческого образца, определенная производителем, составляла не менее 99%. Дополнительную очистку образца проводили путем дегазации в вакууме ($P \approx 5$ Па) при $T \approx 300$ К в течение 24 ч. Все дальнейшие работы с образцом проводились в атмосфере сухого инертного газа.

Перед измерениями теплоемкости образец был дополнительно охарактеризован методами ИК-спектроскопии (спектрометр Scimitar FTS2000), химического анализа (на состав С и Н, прибор vario MICRO cube). Исследование термической стабильности комплекса в широкой области температур (от 300 К до температуры плавления) проведено с помощью термогравиметрического анализатора NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance. ИК-спектр и дериватограмма образца соответствуют исследуемому классу соединений [1]. Химический анализ очищенного соединения показал, что состав С и Н соответствует расчетному в пределах точности анализа (С, Н — 0.2%).

Метод измерения теплоемкости. Теплоемкость образца была измерена адиабатическим методом на установке, детально описанной ранее [10]. Надежность работы калориметрического прибора была подтверждена измерениями теплоемкости бензойной кислоты [10, 11].

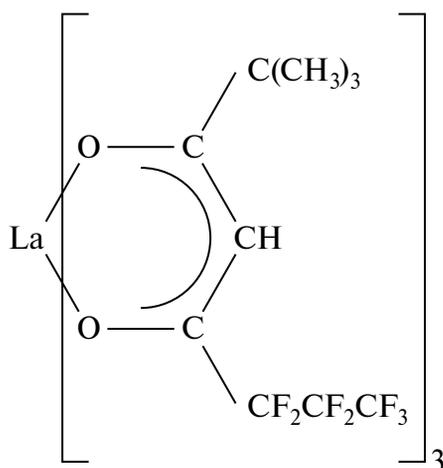


Рис. 1. Схема молекулы $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$.

В калориметр было загружено 4.3525 г вещества. Масса моля, использовавшаяся для представления теплоемкости и термодинамических функций, вычислена из формулы $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$ и равна 1024.44 г/моль. Калориметрическая ампула с образцом заполнялась газообразным гелием ($p = 1.0$ кПа) для улучшения теплопередачи. Температура калориметра измерялась эталонным платиновым термометром сопротивления марки ($R_{100}/R_0 = 1.3925$; МТШ-90). Стандартная неопределенность температуры $u(T) = 0.01$ К. Система адиабатического контроля обеспечивала стабильный температурный дрейф калориметрической ампулы около 1×10^{-5} К мин⁻¹. Измерения теплоемкости проводилось импульсным методом нагрева.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость кристаллического образца *трис*-гептафтордиметилотандионата лантана была измерена адиабатическим методом в 80 точках в интервале от 10.88 до 300.60 К. Всего было выполнено три экспериментальных серии в указанном интервале температур. Все серии согласуются между собой в пределах экспериментальной неопределенности. Полученные результаты измерений представлены в табл. 1 в хронологическом порядке.

В экспериментальной теплоемкости $\text{La}(\text{fod})_3$ в интервале 36 — 110 К наблюдается λ -аномалия с максимумом при $T_{\text{max}} = 79.52$ К (рис. 2).

Вид аномалии указывает на наличие фазового перехода в данном температурном диапазоне. Термографический анализ (т.е. непрерывный нагрев калориметрической ампулы в адиабатическом режиме с низкой скоростью ~ 0.05 К/мин), проведенный в окрестности аномалии, не выявил признаков фазового перехода первого рода, что дает нам основание предполагать, что мы наблюдаем фазовый переход второго рода.

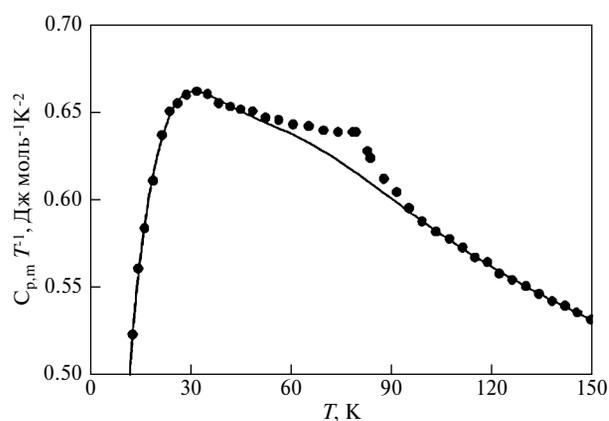


Рис. 2. Теплоемкость $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$; точки — экспериментальные данные; линия — рассчитанные значения регулярной компоненты по уравнению (1).

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости ($C_{p,m}$) для кристаллического $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$ (молярная масса: 1024.44 г/моль)

T , К	$C_{p,m}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	T , К	$C_{p,m}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	T , К	$C_{p,m}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Серия 1		189.02	786	292.72	1074
79.52	422.3	193.66	798	296.68	1088
83.83	434.7	199.53	816	300.60	1096
87.88	447.0	203.74	828	Серия 3	
91.70	460.7	207.88	840	10.88	41.51
95.35	471.8	211.99	854	12.91	56.13
99.27	484.8	216.06	866	14.55	67.79
103.46	500.3	220.10	876	16.45	79.84
107.48	516.0	224.10	889	19.04	96.67
111.36	530.0	228.07	899	21.64	114.6
115.12	542.5	232.25	911	23.97	129.6
118.77	556.9	236.64	922	26.33	143.4
122.34	567.1	240.98	936	28.96	158.9
126.16	581.1	245.28	948	32.06	176.4
130.24	595.9	249.58	958	35.26	193.5
134.22	609.4	253.84	970	38.73	210.8
138.11	622.2	258.06	984	42.06	228.4
141.93	636.2	262.24	995	45.14	244.5
145.69	648.6	266.39	1005	48.70	263.4
149.68	661.1	270.50	1016	52.55	282.6
153.58	673.7	274.57	1025	56.46	303.0
157.74	688.2	278.83	1038	60.76	324.8
161.83	702.1	Серия 2		65.45	349.4
165.87	714.7	273.79	1023	69.91	371.8
170.10	727.0	276.53	1031	74.19	393.9
174.75	742	280.63	1041	78.57	417.2
179.57	757	284.69	1053	83.04	433.4
184.33	770	288.72	1065		

Примечание. Стандартная неопределенность температуры $u(T) = 0.01$ К; относительная расширенная (уровень достоверности 0.95) неопределенность теплоемкости $u_{c,r}(C_{p,m})$: 0.016 при $T \leq 20$ К, 0.004 при $T > 20$ К.

Сглаживание экспериментальной теплоемкости $C_{p,m}$ было выполнено с помощью подхода, детально описанного в работе [12]. Для расчетов использовалась программа CrFit [13].

На первом этапе были аппроксимированы данные, не включающие область аномального поведения теплоемкости, с помощью суммы функций Эйнштейна–Планка. Для теплоемкости при постоянном давлении эта сумма имеет вид:

$$C_{p,m} \approx C_{\text{reg}} = \sum_i^m \alpha_i C_E(x), \quad (1)$$

$$C_E(x) = \frac{3x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\Theta_i}{T},$$

где m — количество членов в сумме, α_i и Θ_i — подгоночные параметры модели и $C_E(x)$ — функция Эйнштейна–Планка. В табл. 2 представлены параметры α_i и Θ_i , полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных $C_{p,m}$ с помощью уравнения (1). Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек, находящихся вне области аномалии, от сглаженных значений составили 0.18%.

Таблица 2. Оптимизированные базовые параметры (α_i , Θ_i) для уравнения (1)

i	α_i	Θ_i
1	23.6 ± 2.3	760 ± 180
2	4.4 ± 1.1	39 ± 5
3	7.5 ± 1.5	110 ± 22
4	15 ± 4	290 ± 90
5	41 ± 10	1800 ± 400

Примечание. Здесь число, следующее за символом « \pm », представляет собой численное значение неопределенности типа А (уровень достоверности 0.95).

Регулярное поведение теплоемкости в области аномалии было определено с помощью уравнения (1) по полученным параметрам в результате аппроксимации (табл. 2). Аномальная компонента теплоемкости C_{an} (рис. 3) была получена как разность между экспериментальными значениями $C_{p,m}$ и вычисленной регулярной теплоемкостью C_{reg} . Амплитуда аномалии составляет $\approx 4\%$ от регулярной теплоемкости.

На втором этапе была аппроксимирована аномальная часть теплоемкости в интервале 36 – 110 К с помощью предложенного в работе [11] уравнения для λ -аномалии:

$$\frac{C_p^{an}(T, \vec{b})}{R} = b_1 \exp[b_2(b_3 \Delta T - |\Delta T|)], \quad (2)$$

где $\Delta T = T - T_{tr}$, T_{tr} — оптимальная температура лямбда-перехода, которая задается вручную в окрестности экспериментально определенной температуры T_{max} максимума аномальной части теплоемкости. Коэффициенты b_i в уравнении (2) находятся методом наименьших квадратов. При описании аномальной части теплоемкости с по-

мощью уравнения (2) были получены следующие параметры: $T_{tr} = 80.3 \pm 0.1$ К, $b_1 = 2.03 \pm 0.13$, $b_2 = 0.115 \pm 0.012$, $b_3 = -0.24 \pm 0.07$. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений аномальной части теплоемкости от рассчитанных по уравнению (2) составляет 0.19%.

В результате проведенного описания с помощью уравнений (1) и (2) были получены сглаженные значения экспериментальной теплоемкости C_s во всей исследуемой области температур. Относительные отклонения сглаженных значений теплоемкости C_s от экспериментальных значений $C_{p,m}$ представлены на рис. 4. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек $C_{p,m}(T)$ от полученной сглаженной кривой $C_s(T)$ составляют: 0.6 % (10.88 – 19.04 К), 0.13 % (21.64 – 300.60 К).

На основе сглаженной зависимости C_s в интервале 0 – 300 К вычислены термодинамические функции — энтропия $\Delta_0^T S_m^\circ$, разность энтальпий $\Delta_0^T H_m^\circ$ и приведенная энергия Гиббса Φ_m° . Поскольку ниже 10.88 К экспериментальные данные отсутствуют, при расчетах предполагалось, что в этой области теплоемкость образца не содержит аномальных вкладов и подчиняется предельному закону Дебая ($C \sim T^3$). Значения термодинамических функций в интервале от 0 К до 300 К представлены в табл. 3.

Аномальные вклады в энтропию и энтальпию равны: $\Delta S_{an} = 3.9 \pm 0.4$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, $\Delta H_{an} = 310 \pm 30$ Дж моль⁻¹. Аномальные вклады в энтропию и энтальпию малы, поэтому ожидаемые изменения в результате фазового перехода могут быть связаны с перестройкой или упорядочением отдельных фрагментов молекулы, но не кристалла. Необходимым условием, при наличии которого возможны структурные изменения в твердом теле при низких температурах, является

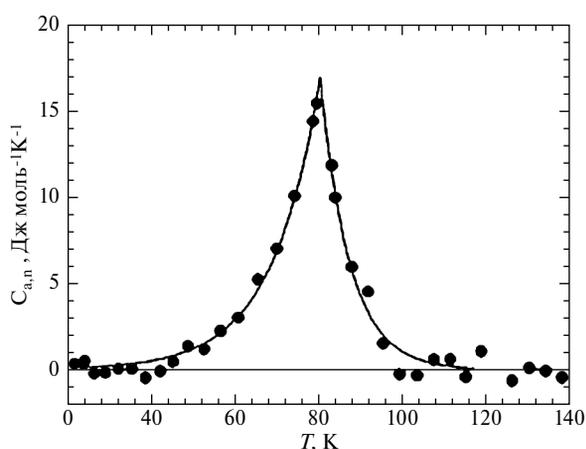
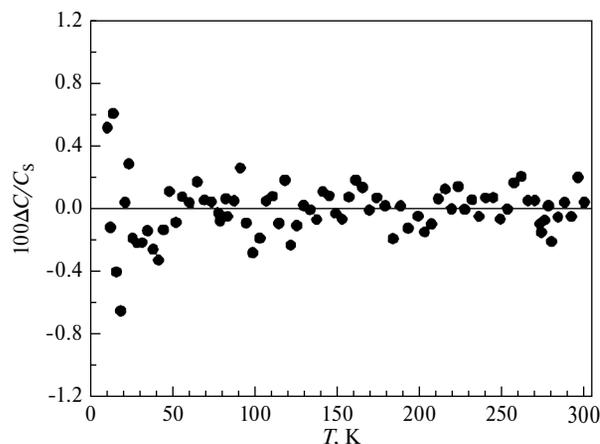
**Рис. 3.** Аномальный вклад ($C_{an} = C_{p,m} - C_{reg}$) в теплоемкость $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$.**Рис. 4.** Относительные отклонения ($\Delta C = C_{p,m}(T) - C_s(T)$) экспериментальных значений теплоемкости $C_{p,m}(T)$ от сглаженной кривой $C_s(T)$.

Таблица 3. Молярные термодинамические функции (сглаженные значения экспериментальной теплоемкости C_s° , энтропия $\Delta_0^T S_m^\circ$, приращение энтальпии $\Delta_0^T H_m^\circ$, приведенная энергия Гиббса $\Phi_m^\circ = \Delta_0^T S_m^\circ - \Delta_0^T H_m^\circ/T$, молярная масса $M=1024.44$ г/моль) для кристаллического $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$ при давлении $p = 0.1$ МПа

T , К	C_s° , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_0^T S_m^\circ$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_0^T H_m^\circ$, Дж моль ⁻¹	Φ_m° , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
5	4.041	1.367	5.25	0.3195
10	32.33	10.83	81.6	2.663
15	70.42	31.72	345.8	8.669
20	103.7	56.54	781	17.48
25	135.7	83.15	1380	27.93
30	165.2	110.5	2134	39.41
35	192.5	138.1	3029	51.54
40	218.5	165.5	4056	64.07
45	244.2	192.7	5213	76.9
50	269.8	219.7	6498	89.8
60	321.0	273.5	9450	115.9
70	372.1	326.8	12920	142.3
80	425.3	379.9	16900	168.6
80.3	427.0	381.5	17030	169.4
90	453.8	431.5	21290	195.0
100	488.9	481.1	26000	221.2
110	524.8	529.4	31070	247.0
120	560.3	576.6	36490	272.5
130	595.0	622.8	42270	297.7
140	629.1	668.2	48390	322.5
150	662.4	712.7	54850	347.1
160	695.0	757	61640	371.3
170	726.9	800	68750	395.2
180	758	842	76200	418.9
190	788	884	83900	442.2
200	818	925	92000	465.4
210	847	966	100300	488.2
220	876	1006	108900	510.8
230	904	1045	117800	533.2
240	932	1084	127000	555.4
250	960	1123	136400	577.3
260	987	1161	146200	599.0
270	1014	1199	156200	620.6
280	1041	1236	166500	641.9
290	1068	1273	177000	663.0
298.15	1089 ± 4*	1303 ± 5*	185800 ± 600*	680.1 ± 2.7
300	1094	1310	187800	684.0

*Число после символа «±» представляет собой числовое значение расширенной неопределенности с доверительной вероятностью 0.95.

присутствие в строении молекул слабосвязанных атомов или атомных групп. В данном случае можно ожидать изменения, связанные с динамикой заместителей (гептафторпропильные и трет-бутильные группы) в лигандах. Однако для выяснения природы наблюдаемого фазового перехода требуется проведение дополнительных специальных исследований в данной области температур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Springer Jr.C.S., Meek D.W., Sievers R.E.* // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6. P. 1105. <https://doi.org/10.1021/ic50052a009>
2. *Swain Jr.H.A., Karraker D.G.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971. V. 33. P. 2851. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80046-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80046-5)
3. *Picker J.E., Sievers R.E.* // *J. Chromatogr. A* 1981. V. 203. P. 29. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)80279-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)80279-4)
4. *Jun J.H., Wang C.H., Won D.J., Choi D.J.* // *J. Korean Phys. Soc.* 2002. V. 41. P. 998.
5. *Shahbazi S., Oldham C.J., Mullen A.D. et al.* // *Radiochim. Acta.* 2019. V. 107. P. 1173. <https://doi.org/10.1515/ract-2018-3085>
6. *Gmelin E.* // *Thermochim. Acta.* 1979. V. 29. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)85018-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(79)85018-2)
7. *Smirnova N.N., Markin A.V., Sologubov S.S. et al.* // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. P. 1637. <https://doi.org/10.1134/S0036024422080210> [Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Сологубов С.С. и др. // Журн. физ. хим. 2022. Т. 96. С. 1118. <https://doi.org/10.31857/S0044453722080210>]
8. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. P. 1831. <https://doi.org/10.1134/S003602442209014X> [Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др. // Журн. физ. хим. 2022. Т. 96. С. 1230. <https://doi.org/10.31857/S004445372209014X>]
9. *Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2018. V. 670. P. 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.016>
10. *Naumov V.N., Nogteva V.V.* // *Instrum. Exp. Tech.* 1985. V. 28. P. 1194. [Наумов В.Н., Ногтева В.В. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 28. С. 186.]
11. *Bespyatov M.A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2020. V. 65. P. 5218. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00391>
12. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // *Calphad.* 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
13. *Voskov A.L.* // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. P. 1895. <https://doi.org/10.1134/S0036024422090291> [Восков А.Л. // Журн. физ. хим. 2022. Т. 96. С. 1296. <https://doi.org/10.31857/S0044453722090308>]

**КОМБИНИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАНА
НА ОСНОВЕ РЕГУЛЯРНОГО УРАВНЕНИЯ БЕНДЕРА
С МАСШТАБНОЙ ЧАСТЬЮ ЯВНОГО ВИДА ДО 50 МПА¹**© 2024 г. П.П. Безверхий^{а,*}, Н.И. Мацкевич^а^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия^{*}e-mail: ppb@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

Предложено комбинированное уравнение состояния метана в реальных переменных давление p — температура T — плотность ρ , позволяющее произвести расчет теплоемкостей C_v , C_p и скорости звука W в явном виде в однофазных состояниях, включая критическую область. Уравнение содержит регулярную часть в форме уравнения Бендера для $p(\rho, T)$ с 19 коэффициентами, масштабную часть с шестью коэффициентами и кроссоверную функцию явного вида (два коэффициента). Коэффициенты определены по массиву p, ρ, T -данных CH_4 до 30 МПа, данные по C_v , C_p и W не привлекались, кроме зависимости $C_v(T)$ в идеально-газовом состоянии и значения C_v при 100 К на ветви жидкости пограничной кривой. В регулярной области расчетные величины C_v , C_p и W близки к экспериментальным и табличным значениям, в критической области расхождения с табличными величинами не более 5%. Среднеквадратичная погрешность давления $\sigma_p = 0.8\%$, погрешность в C_v не более 5%. Результаты расчетов сравнены с кроссоверными уравнениями состояния для CH_4 . Сделан вывод о преимуществе предлагаемой модели уравнения состояния для расчетов теплофизических свойств метана.

Ключевые слова: метан, уравнение состояния, критическая точка, теплоемкость, скорость звука.

DOI: 10.31857/S0044453724010036, **EDN:** SGXKPC

Сведения о термодинамических свойствах метана необходимы при обработке природного газа. Исследования проводятся в настоящее время как в чистом метане, так и в жидких и газобразных смесях [1–3]. Расчет справочных таблиц по термодинамическим свойствам CH_4 проведен по уравнениям состояния (УС) в виде ряда с подгоночными коэффициентами до 54 и более, содержащего члены с целыми и дробными степенями плотности ρ и температуры T , члены экспоненциального типа [4–6]. Эти таблицы не включают область критического состояния. Справочные таблицы по свойствам CH_4 (1991 г.) рассчитаны по регулярному УС (УС-SetW) [6] в виде степенного ряда с 40 коэффициентами и 23 различными показателями, включая члены с экспоненциальными функциями от ρ и T . Отдельные зависимости, переходящие к виду по масштабной теории (скейлингу) в критической области, предложены в [6] для кривой равновесия «жидкость — пар» (бинодали). Рост теплоемкости C_v и падение скорости звука W в критической области УС-SetW

[6] описывает, несмотря на регулярный вид. Для получения подгоночных констант в УС-SetW используются экспериментальные данные по термическим и калорическим свойствам. Для инженерных расчетов свойств в областях состояния CH_4 , где справочные таблицы не дают подробных сведений, представляют интерес более простые УС с меньшим числом подгоночных констант. В работе [7] для метана использовано регулярное УС Бендера [8, 9] с 19 подгоночными коэффициентами на основе классического разложения по степеням ρ и T с добавлением экспоненциального члена. Удачный выбор коэффициентов УС с помощью p, ρ, T -данных в [7] позволил рассчитать теплоемкости C_v , C_p и скорость звука W с погрешностью, близкой к экспериментальной, в широкой области состояний, за исключением критической области. В этих УС критические условия не выполняются точно в реальной критической точке метана. Справочные таблицы [4–6] также не содержат данных в критической области, где C_v расходится в критической точке согласно

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

масштабной теории (скейлинга). Попытка объединить простые регулярные УС со скейлингом сделана в [10], где предложена сложная для расчетов модель кроссоверного УС с использованием «классического» кубического УС и масштабных членов неявного вида. Эта модель УС имеет 13 подгоночных параметров и дает более высокую погрешность при расчете C_v . В [11] для метана предложено кроссоверное УС с 18 подгоночными коэффициентами, для получения которых использовались все имеющиеся данные в критической области. Модель УС [11] имеет неширокую область применения $0.3 < \rho/\rho_c < 1.7$, $0.95 < T/T_c < 1.3$, ее недостаток — в сложном способе расчета кроссоверной функции.

Комбинированное уравнение состояния (КУС) с 21 регулируемой константой [12] применено для расчетов C_v , C_p и W метана как в критической области, так и в области регулярного поведения при P до 30 МПа и T от 100 К и выше. КУС [12] содержит регулярную и масштабную часть давления (p_{reg} и p_{scal}), имеет явную (непараметрическую) форму зависимости от ρ и T и регулярную кроссоверную функцию в явном виде. Для p_{reg} применена модификация нового регулярного УС [13], которое содержит 13 подгоночных коэффициентов. Как показали расчеты скорости звука в области жидкости [12], недостатком этой модели p_{reg} является систематическое завышение расчетных W относительно экспериментальных значений до 5–7% при $100 \text{ K} < T < 160 \text{ K}$ и $p > 25 \text{ МПа}$. Наличие p_{reg} в КУС позволяет избежать применения неасимптотических членов, которые возникают при расширении области применения скейлинга и заметно усложняют расчеты теплофизических свойств. Масштабное УС для p_{scal} в явном виде, предложенное в [14], проще использовать в составе КУС для описания p, ρ, T -данных в сравнении с уравнениями скейлинга, где переменные p, ρ, T выражены в параметрическом виде [10]. Аналогичные КУС успешно применены ранее для расчетов термодинамических свойств CO_2 [15] и SF_6 [16,17]. Для получения подгоночных коэффициентов в КУС [15–17] использовались только p, ρ, T -данные, а для расчета C_v применялись известные зависимости $C_v(T)$ идеального газа. Величины C_v , C_p и W рассчитаны с использованием коэффициентов КУС с помощью дифференциальных уравнений термодинамики. Среднеквадратичная погрешность расчета давления σ_p в этих КУС не превышает ~0.7% при строгом выполнении в критической точке трех критических условий.

Опыт применения комбинированных УС для описания термодинамических свойств в широкой области состояний жидкости и газа показывает, что основная проблема заключается в выборе адекватного УС для регулярной части p_{reg} с минимальным числом подгоночных параметров. Поэ-

тому успешное применение регулярного УС Бендера с 19 подгоночными коэффициентами для расчетов C_v , C_p и W метана [7] в области до 600К и 50 МПа является причиной выбора его в качестве регулярной части КУС в данной работе. Предлагаемое КУС явного вида содержит до 26 регулируемых коэффициентов, для нахождения которых использованы p, ρ, T -данные. Три из 19 коэффициентов для p_{reg} связаны тремя условиями в критической точке и вычисляются по соответствующим формулам, содержащим остальные 16 коэффициентов. Как правило, при соблюдении этих условий для p_{reg} возрастает погрешность описания p, ρ, T -поверхности в регулярной области. Для p_{scal} в КУС используется асимметричная скейлинговая форма, примененная ранее в [15–17] совместно с переходной функцией Y регулярного вида, которая обращается в ноль при $\rho = 0$ и $\rho = \rho_t$.

Комбинированное уравнение состояния

Комбинированное УС записывается в форме явной функции ρ, T :

$$p / p_c = (1 - Y) p_{\text{reg}} / p_c + Y p_{\text{scal}} / p_c. \quad (1)$$

УС (1) включает регулярную часть p_{reg} в форме УС Бендера [7] для аппроксимации p, ρ, T -данных в регулярной области, сингулярную масштабную часть p_{scal} [14] для критической области и переходную (кроссоверную) функцию

$$Y = \omega \left[(1 - \omega / \omega_t)^2 / (1 - 1 / \omega_t)^2 \right] \times \times \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} \cdot |\tau|) \exp(-\mu (\Delta\rho)^2), \quad (2)$$

где $t = T/T_c$, $\omega = \rho/\rho_c$, $\omega_t = \rho/\rho_t$, ρ_t — плотность жидкости в тройной точке, $\tau = t - 1$, $\Delta\rho = \omega - 1$ — относительные «расстояния» от критической точки; λ и μ — подгоночные константы, определяющие область влияния p_{scal} , $\operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} \cdot |\tau|)$ — функция ошибок Лапласа, которая вычислялась с помощью ряда. Функция Y действует во всей области состояний. Ноль функции Y , кроме $\omega = 0$, находится также и при $\omega = \omega_t$, что позволяет более эффективно гасить влияние p_{scal} при больших плотностях. Член p_{reg}/p_c в (1) играет роль неасимптотической добавки в окрестности критической точки. Функция Y в данной форме успешно применялась ранее в [15–17].

Форма p_{reg} с 19 константами из [7], взятая здесь за основу, имеет вид:

$$p_{\text{reg}} / p_c = \frac{\omega t}{z_c} \left\{ 1 + B\omega + C\omega^2 + D\omega^3 + + E\omega^4 + A_{13}\omega^5 / t + [G\omega^2 + H\omega^4] e^{-\omega^2} \right\}. \quad (3)$$

В уравнении (3)

$$B = A_1 - A_2 / t - A_3 / t^2 - A_4 / t^3 - A_5 / t^4,$$

$$C = A_6 + A_7 / t + A_8 / t^2,$$

$$D = A_9 + A_{10} / t, E = A_{11} + A_{12} / t,$$

$$G = A_{14} / t^3 + A_{15} / t^4 + A_{16} / t^5,$$

$$H = A_{17} / t^3 + A_{18} / t^4 + A_{19} / t^5.$$

Константы A_9 , A_{11} и A_{13} вычислялись по формулам, следующим из условий в критической точке:

$$(p_{\text{reg}}(p_c, T_c))^{\text{calc}} = p_c^{\text{exp}},$$

$$\left[\frac{\partial (p_{\text{reg}} / p_c)}{\partial \omega} \right]_{T_c, p_c}^{\text{calc}} = 0,$$

$$\left[\frac{\partial^2 (p_{\text{reg}} / p_c)}{\partial \omega^2} \right]_{T_c, p_c}^{\text{calc}} = 0, \quad (4)$$

и по значениям остальных A_i , получаемых при аппроксимации массива p, ρ, T - данных:

$$A_9 = 15z_c - 10 - 6r_1 - 3r_2 - A_{10} - (8r_3 + r_4)e^{-1},$$

$$A_{11} = 6z_c - 5 - 4r_1 - 3r_2 - 2A_9 - 2A_{10} - A_{12} - (5r_3 + 3r_4)e^{-1}, \quad (5)$$

$$A_{13} = 4 - 5z_c + 3r_1 + 2r_2 + A_9 + A_{10} + (4r_3 + 2r_4)e^{-1},$$

где $r_1 = A_1 - A_2 - A_3 - A_4 - A_5,$

$$r_2 = A_6 + A_7 + A_8,$$

$$r_3 = A_{14} + A_{15} + A_{16},$$

$$r_4 = A_{17} + A_{18} + A_{19}.$$

Отметим, что константы A_i УС Бендера для метана, приведенные в [7], получены подгонкой всех 19 констант при аппроксимации p, ρ, T -данных и данных по второму вириальному коэффициенту без учета условий (4), поэтому их значения отличаются от величин A_i в данной работе.

Асимметричная сингулярная (масштабная) часть p_{scal} в (1) содержит подгоночные константы $q, k, M-a_p, C_1, b, a_p$ и величины p_c, ρ_c, T_c [14]:

$$p_{\text{scal}} / p_c = 1 - k(q_p - q)^\gamma \Delta \rho | \Delta \rho |^{\delta-1} \times \\ \times [1 + \delta \cdot \Delta \rho / (1 + \delta)] + (k\tau + q_p | \Delta \rho |^{1/\beta})^\gamma \times \\ \times (\Delta \rho + \Delta \rho^2) - k \int_0^{\Delta \rho} x(\tau + q_p | x |^{1/\beta})^\gamma dx + \quad (6) \\ + C_s t^{2-\alpha} / (2 - \alpha) + (M - a_p)(1 - a_p b)^{-1} \tau + \\ + C_1 \tau^2 / 2 - b (M - a_p)(1 - a_p b)^{-1} h_1,$$

$$h_1 = -k(q_p - q)^\gamma \Delta \rho | \Delta \rho |^{\delta-1} + \\ + k(\tau + q_p | \Delta \rho |^{1/\beta})^\gamma \Delta \rho,$$

В p_{scal} (6) вместо точного вида членов

$$-k \int_0^{\Delta \rho} x(\tau + q_p | x |^{1/\beta})^\gamma dx + C_s \tau^{2-\alpha} / (2 - \alpha)$$

для удобства аппроксимации использовалось выражение

$$-k | \tau |^{\gamma-1} \Delta \rho^2 \left(\tau / 2 + \gamma \beta (1 + 2\beta)^{-1} q_p | \Delta \rho |^{1/\beta} \right),$$

которое получается при разложении подынтегральной скобки $(\tau + q_p | x |^{1/\beta})^\gamma$ с точностью до членов первого порядка ввиду $\gamma \approx 1$ и последующего интегрирования. Для расчета поведения C_v, C_p в критической области по производным от p_{scal} по температуре следует пользоваться выражением (6), содержащим этот интеграл (а не его разложение). В (6) k есть коэффициент сжимаемости в асимптотической зависимости $p_c K_T = \tau^{-\gamma} / k$ на критической изохоре. Величина q в (6) является коэффициентом пограничной кривой (бинодали) в асимметричной форме $\Delta \rho_{\text{bin}} = \pm (-\tau/q)^\beta + B_1(-\tau)^{1-\alpha}$, $B_1 = -bk \cdot 2.5314112\gamma\beta / q^{2\beta}$, $q_p = 4.0015q$ [14]. Значения $q = 0.191519$, $B_1 = -0.60439$ получены аппроксимацией экспериментальной бинодали CH_4 [18]. Критические показатели γ, β, α и $\delta = (\gamma + \beta) / \beta$, их теоретические значения $\beta = 0.3255, \gamma = 1.239, \alpha = 0.11$ взяты для трехмерной модели Изинга [19]. $C_s = k\beta\gamma V(\alpha - 1, 2\beta) / q_p^{2\beta}$, $V(\alpha - 1, 2\beta) = 2.6396$ (при данных α, β) — бета-функция Эйлера [20], α — индекс теплоемкости в зависимости $C_v(\tau)$ на критической изохоре $\rho = \rho_c, M - a_p = s_c T_c / p_c - a_p, s_c$ — значение критической энтропии на единицу объема, a_p — константа преобразований Покровского [21]. Коэффициент асимметрии b в УС (6) связан с асимметричным членом в выражении для бинодали ($bk = -0.2018609$) и зависит от значения k , получаемого при аппроксимации всего массива p, ρ, T -данных.

Экспериментальные p, ρ, T -данные и константы уравнения состояния

Коэффициенты комбинированного УС получены аппроксимацией экспериментальных p, ρ, T -данных CH_4 в интервалах их измерений ($0 < \rho/\rho_c < 2.7$, $100\text{ K} < T < 520\text{ K}$, $0 < p \leq 30\text{ МПа}$). Аппроксимационный p, ρ, T -массив (677 точек) для CH_4 сформирован из p, ρ, T -данных [18, 22–24], полученных одним методом измерения плотности в широкой области состояний CH_4 . Эти данные, по нашему мнению, являются наиболее точными и согласованными (обзор p, ρ, T -данных приведен в [6]). К сожалению, p, ρ, T -данные [24] малочисленны и разрежены в широкой окрестности критической точки. Параметры критической и тройной точек для CH_4 взяты из [6]: $T_c = 190.564\text{ K}$, $\rho_c = 162.66\text{ кг/м}^3$, $p_c = 4.5992\text{ МПа}$ (как близкие к экспериментальным из [18, 24]), $z_c = p_c/(\rho_c RT_c) = 0.2862887$, $T_t = 90.6941\text{ K}$, $\rho_t = 451.48\text{ кг/м}^3$, $\omega_t = \rho_t/\rho_c = 2.775706$ (здесь и далее нижний индекс «с» означает критическое значение, индекс «t» — значение в тройной точке).

Константы КУС (1) приведены в таблице 1 в сравнении с константами регулярного УС из работы [7]. Большинство констант $p_{\text{рег}}$ из (3) являются близкими или совпадают с константами УС [7]. Различия связаны с учетом условий (4, 5), наличием в (1) масштабной части p_{scal} и со структурой квадратичного функционала для минимизации отклонений давления, примененного в данной работе по сравнению с [7]. Из-за недостатка экспериментальных изотерм в критической области параметр λ в кроссоверной функции Y , отвечающий за температурный интервал влияния масштабных законов и определяемый по p, ρ, T -данным, оказался меньше, чем величина λ , необходимая для корректного описания околокритической изохоры C_v . Константа $A_{19} = -0.252457215$, определенная по p, ρ, T -данным, применялась для расчета $p_{\text{рег}}$ и производных от $p_{\text{рег}}$, однако для корректного расчета C_v на ветви жидкости бинадали величина $A_{19} = -0.269914830$ была определена по экспериментальному значению C_v [25] на этой ветви при $T = 100\text{ K}$ и применялась только для расчетов регулярной части C_v . Как показали расчеты, вклад члена с A_{19} в C_v становится заметным при $\rho > 370\text{ кг/м}^3$ и $T < 140\text{ K}$, в других областях этот член и его производные малы. Среднеквадратичная погрешность аппроксимации p, ρ, T -данных CH_4 по давлению $\sigma_p = 0.79\%$, среднее абсолютное отклонение (AAD) p_{calc} от p_{exp} 0.42% , AAD по плотности — 0.77% , при этом принималось, что значения T_{exp} , ρ_{exp} не содержат погрешностей. Отклонения $\delta\rho = 100(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})/\rho_{\text{exp}}$, которые оценивались по линейным отклонениям давления Δp согласно формуле $(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}})/\rho_{\text{exp}} = (\Delta p/p)/[(\rho/p)(\partial p/\partial \rho)_T]$, не превышают 0.1% в области жидкости $1.5 < \omega < 2.8$, при $\omega < 1$ — до 1% , в критической области

при $\omega \sim 1$ возрастают до 5% из-за малости производной $(\partial p/\partial \rho)_T$. Расчет давления по константам регулярного УС Бендера [7] (см. таблицу 1), в котором не выполняются условия (4) и все 19 констант УС [7] являются подгоночными, показал, что в области жидкости расчетные давления p_{calc} на изотермах 100 – 140 K отклоняются от p_{exp} до 100% при малых p_{exp} , а AAD по давлению достигает 8.4%

Расчет теплоемкостей C_v , C_p и скорости звука W

Изохорная теплоемкость C_v вычислялась по известному соотношению термодинамики интегрированием по плотности производной $[\partial^2(p/p_c)/\partial t^2]_{\omega}$: от УС (1):

$$C_v = C_{v,\text{reg}} - z_c \text{Rt} \left\{ \int_0^{\omega_1} Y \left[\frac{\partial^2(\Delta p_{sr})}{\partial t^2} \right]_{\omega} \times \right. \\ \times \omega^{-2} d\omega + 2 \int_0^{\omega_1} \left[\frac{\partial(\Delta p_{sr})}{\partial t} \right]_{\omega} (\partial Y / \partial t)_{\omega} \times \\ \left. \times \omega^{-2} d\omega + \int_0^{\omega_1} (\Delta p_{sr}) (\partial^2 Y / \partial t^2)_{\omega} \omega^{-2} d\omega \right\}, \quad (7)$$

где $\Delta p_{sr} = (p_{\text{scal}} - p_{\text{рег}}) / p_c$, ω_1 есть заданное значение ω на верхнем пределе при интегрировании по ω , $\partial Y/\partial t$, $\partial^2 Y/\partial t^2$ от Y (2) имеют явный вид и не содержат интегралов. Интегралы в (7) не выражаются в элементарных функциях (за исключением регулярной части теплоемкости $C_{v,\text{рег}}$) и считались численно. Регулярный вклад $C_{v,\text{рег}}$ в (7) рассчитывался с учетом значений $A_3, A_4, A_5, A_8, A_{14}, A_{15}, A_{16}, A_{17}, A_{18}$ и A_{19}^b (см. таблицу 1) по выражению:

$$C_{v,\text{рег}} = C_v^{\text{id}} - \text{Rt} / t^3 \times \\ \times \left\{ (-2A_3 - 6A_4 / t - 12A_5 / t^2) \omega + A_8 \omega^2 - \right. \\ - (6A_{14} / t + 12A_{15} / t^2 + 20A_{16} / t^3) \times \\ \times e^{-\omega^2} / 2 - (6A_{17} / t + 12A_{18} / t^2 + \\ + 20A_{19} / t^3) (\omega^2 + 1) e^{-\omega^2} / 2 + \\ + 3(A_{14} + A_{17}) / t + 6(A_{15} + A_{18}) / t^2 \\ \left. + 10(A_{16} + A_{19}) / t^3 \right\}, \quad (8)$$

где C_v^{id} — вклад теплоемкости разреженного газа, который для CH_4 вычислялся по интерполяционной формуле [6].

Таблица 1. Константы комбинированного уравнения состояния (1)

Константы	Регулярное УС (3)	УС Бендера [7]
A_1	0.55104457	0.55104457
A_2	1.50480587	1.50480587
A_3	-0.24026687	-0.24026687
A_4	0.51991547	0.52042250
A_5	-0.08055833	-0.08055833
A_6	0.11590331	0.129375740
A_7	-0.10888514	-0.10932413
A_8	0.29251222	0.29241625
A_9	0.13150041 –расчет по (5)	0.10604835
A_{10}	-0.037539896	-0.00261980
A_{11}	0.03372831 –расчет по (5)	0.038262988
A_{12}	-0.154455451	-0.16899818
A_{13}	0.05555033 –расчет по (5)	0.056551167
A_{14}	0.4522700	0.45227466
A_{15}	-0.5204300	-0.51483472
A_{16}	0.11012334	0.11012346
A_{17}	-0.71519943	-0.72248008
A_{18}	1.22695012	1.20824752
A_{19}^a	-0.25245722 ^a	-0.26491483
A_{19}^b	-0.26991483 ^b	-
	Масштабное УС (6)	
$M-a_p$	6.25075551	-
q	0.191519	-
k	11.578	-
C_1	-10.50	-
a_p	0.26	-
b	-0.2018609/ k	-
	Кроссоверная функция $Y(2)$	
λ^a	230.528 ^a	-
λ^b	750.530 ^b	-
μ	28.57	-
ω_t	2.775606	-
AAD _p	0.42%	8.4%

^a — значения A_{19} и λ для расчета давления и производных от давления;

^b — значения A_{19} для расчета регулярной части теплоемкости $C_{v,reg}$, λ — для расчета C_v , C_p и W .

Температурные производные от p_{scal} , входящие в (7), содержат интегралы по плотности, которые при вычислении заменялись быстросходящимися рядами, имеющими разную форму при $\tau < 0$ и $\tau > 0$ [17].

При расчете C_v по (7) в области жидкого состояния ($\omega_1 > 1.5$) было обнаружено недостаточно быстрое убывание вкладов в C_v от интегралов в (7), содержащих Δp_{sr} , $\partial(\Delta p_{sr}) / \partial t$, которые дают некоторый остаток при прохождении критической области вдоль околоскритических изотерм при численном интегрировании по ω от нуля до заданного значения ω_1 . Поэтому применялись процедуры «обрезания» сингулярного вклада в C_v при расчетах вдоль изохор в области состояний жидкости для температур, близких к T_c , которые подробно описаны в [12].

Вычисление C_p проводилось в согласии с общей формулой термодинамики:

$$C_p = C_v + z_c R t \omega^{-2} \frac{[\partial(p/p_c) / \partial t]_{\omega}^2}{[\partial(p/p_c) / \partial \omega]_t}, \quad (9)$$

где

$$[\partial(p/p_c) / \partial t]_{\omega} = \partial(p_{reg}/p_c) / \partial t + \Delta p_{sr} \partial Y / \partial t + Y \cdot \partial(\Delta p_{sr}) / \partial t,$$

$$[\partial(p/p_c) / \partial \omega]_t = \partial(p_{reg}/p_c) / \partial \omega + \Delta p_{sr} \partial Y / \partial \omega + Y \cdot \partial(\Delta p_{sr}) / \partial \omega.$$

Формула (9) при подстановке выражений для производных принимает вид:

$$C_p = C_v + Rz_c t \omega^{-2} \frac{(Cp3 + Cp2 + Cp1)^2}{(Cp6 + Cp5 + Cp4)},$$

где

$$Cp1 = \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} \cdot |\tau|) \omega (1 - \omega / \omega_t)^2 \times \\ \times (1 - 1 / \omega_t)^{-2} e^{-\mu(\Delta\rho)^2} \left[\partial(\Delta p_{sr}) / \partial t \right]_{\omega},$$

$$Cp2 = -2\sqrt{\lambda} / \pi e^{-\lambda\tau^2} \omega \times \\ \times \left[(1 - \omega / \omega_t) / (1 - 1 / \omega_t) \right]^2 e^{-\mu(\Delta\rho)^2} (\Delta p_{sr}),$$

$$Cp3 = (\omega / z_c) \{ 1 + (B + tdB / dt) \omega + \\ + (A_6 - A_8 / t^2) \omega^2 + A_9 \omega^3 + A_{11} \omega^4 + \\ + (G + tdG / dt) \omega^2 + \\ + (H + tdH / dt) \omega^4 \} \exp(-\omega^2),$$

$$Cp4 = \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} \cdot |\tau|) \left[(1 - \omega / \omega_t) / (1 - 1 / \omega_t) \right]^2 \times \\ \times \left[(1 - 2\omega / \omega_t) (1 - \omega / \omega_t)^{-1} - 2\mu\omega(\Delta\rho) \right] \times \\ \times e^{-\mu(\Delta\rho)^2} (\Delta p_{sr}),$$

$$Cp5 = \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} \cdot |\tau|) \omega (1 - \omega / \omega_t)^2 \times \\ \times (1 - 1 / \omega_t)^{-2} e^{-\mu(\Delta\rho)^2} \left[\partial(\Delta p_{sr}) / \partial \omega \right]_t,$$

$$Cp6 = \left[\partial(p_{\text{рег}} / p_c) / \partial \omega_t \right] = tz_c^{-1} \{ 1 + 2B\omega + \\ + 3C\omega^2 + 4D\omega^3 + 5E\omega^4 + 6A_{13}\omega^5 / t + \\ + [3G\omega^2 + 5H\omega^4 - 2\omega(G\omega^3 + H\omega^5)] e^{-\omega^2} \}.$$

Равновесная адиабатическая скорость звука W рассчитана по стандартной формуле:

$$W = (p_c / R)^{0.5} [Cp4 + Cp5 + Cp6 + \\ + (Cp3 + Cp2 + Cp1)^2 z_c t / (\omega^2 C_v)]^{0.5}. \quad (10)$$

Экспериментальные и табличные данные по C_p , C_v [1–4, 6, 25–29] и скорости звука W [30–34] для CH_4 на изохорах и изобарах привлекались в этой работе только для сравнения с расчетными значениями C_v , по формулам (7)–(10). Исключение составляет использование аппроксимационной формулы для расчета $C_{v,\text{id}}$ и одного значения $C_{v,\text{liq}}$ (100 К) [25] на ветви жидкости бинадали для определения константы A_{19} при расчете $C_{v,\text{рег}}$ (8).

Обсуждение результатов расчета модельных кривых C_p , C_v и W

На рис. 1 представлено сравнение рассчитанных по (7) значений C_v (кривая 1) на околоскритической изохоре, с экспериментальными данными [25] в критической области и с данными [26], где получены подробные значения C_v вблизи T_c при $\rho \sim \rho_c$. Величины $\tau = (T - T_c) / T_c$ рассчитаны с учетом значения T_c , принятого в этой работе. Модельные кривые 2 и 3 (рис. 1) рассчитаны вдоль экспериментальных изохор в газовой области ($\rho = 128.0 \text{ кг/м}^3$) и области жидкости ($\rho = 230.0 \text{ кг/м}^3$). Модельная кривая 1 хорошо согласуется с данными [25, 26] во всей области значений τ , но кривые 2 и 3 на далеких от ρ_c изохорах, где масштабный вклад в C_v мал, при $\tau < 0.05$ идут ниже экспериментальных значений, что связано с поведением регулярной части $C_{v,\text{рег}}$ (8). Сравнение с работой [12] (тонкие линии) показывает, что на изохорах 2 и 3 поведение C_v с учетом регулярной части КУС [12] лучше соответствует эксперименту, чем поведение C_v , рассчитанное по (8) с коэффициентами $p_{\text{рег}}$ (жирные линии) или для регулярной модели УС Бендера [7] (пунктирные линии).

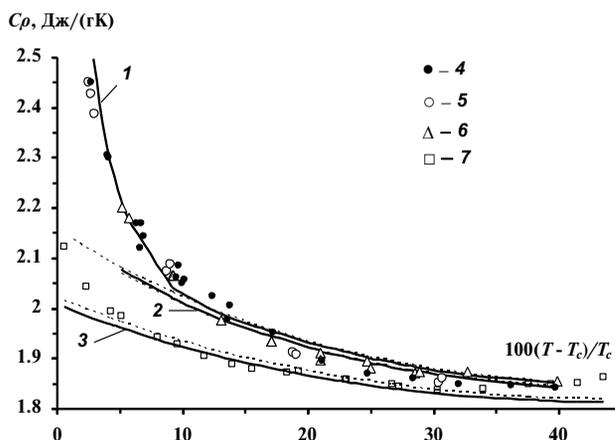


Рис. 1. Теплоемкость C_v на изохорах вблизи и вдали от $\rho_c = 162.66 \text{ кг/м}^3$. Расчетные жирные кривые: 1 – 160.7, 2 – 128.0, 3 – 230.0 кг/м^3 . При расчете τ принято $T_c = 190.564 \text{ К}$. Тонкие линии – расчет по модели КУС [12], пунктирные линии – расчет по модели УС Бендера [7]. Эксперимент: 4 – $\rho = 163.0 \text{ кг/м}^3$ [25]; 5 – $\rho = 160.7 \text{ кг/м}^3$ [26]; 6 – 128.0, 7 – 230.0 кг/м^3 [25].

Результаты расчета C_p (9) на изобарах в критической области (рис.2) показывают хорошее совпадение модельных кривых C_p (9) с экспериментальными данными [27, 29], которые не использовались при нахождении коэффициентов КУС (1), и с табличными данными [6], которые рассчитаны по УС-SetW. Для набора констант A_i регулярного УС Бендера [7] (см. таблицу 1) рассчитать поведение C_p и скорость звука W в крити-

ческой области невозможно из-за невыполнения условий (4), поскольку производная $(\partial p_{\text{рег}}/\partial \rho)|_T < 0$ в реальной критической точке метана.

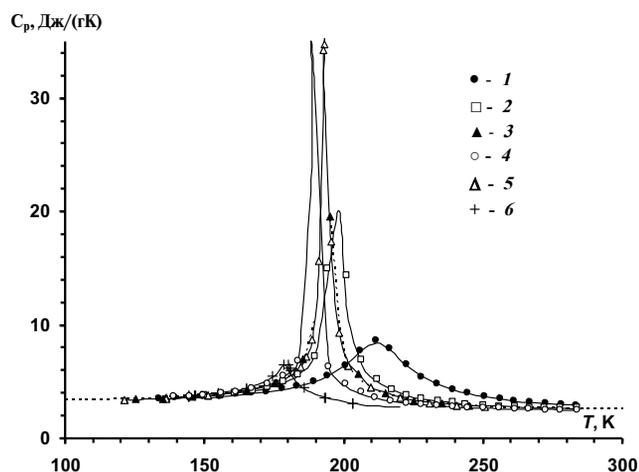


Рис. 2. Теплоемкость C_p на изобарах в критической области. Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по (9), пунктирная линия — расчет по многоконстантному УС-SetW [6] при $p = 5$ МПа. Эксперимент: 1 — 8.274, 2 — 5.516, 3 — 5.00, 4 — 4.30 МПа, [27]; 5 — 5.00, 6 — 3.20 МПа [29].

В критической области поведение кривых W_{calc} (10) по нашей модели в зависимости от плотности на изотермах, близких к T_c , показано на рис. 3 (жирные линии) в хорошем соответствии с экспериментальными данными [30, 33] и кривыми УС-SetW [6] (штриховые линии). Более крутое падение расчетных кривых W_{calc} (10) к минимальным значениям при ρ_c по сравнению с экспериментальными кривыми в газовой области $120 \text{ кг/м}^3 < \rho < \rho_c$ при $T \sim T_c$, вероятно, связано с малочисленностью p, ρ, T -данных в этой области. Вследствие этого температурная область перехода к масштабным законам для производных давления, регулируемая коэффициентом λ^a в Y (2), — более узкая, чем при величине λ^b для расчета C_p, W .

Тонкими линиями на рис. 3 для изотерм 200.16 К, 193.05 К, 190.86 К показано поведение кривых W_{calc} по кроссоверной модели УС (8 регулярных и 4 масштабных подгоночных коэффициента) [35] в критической области при $90 \text{ кг/м}^3 < \rho < 230 \text{ кг/м}^3$. Вне этого интервала заметны растущие отклонения расчетных кривых [35] от значений W_{exp} .

В регулярной области состояний при p от 1 до 30 МПа расчеты C_p по (9) показали совпадение с экспериментальными данными [1, 2, 3, 27, 29] (общий массив данных — 220 точек) в пределах от -2% до 2% в интервале температур от 100 К до 400 К. В критической области отклонения расчетных C_p (9) от табличных значений [6] на изобаре 5 МПа достигают $\pm 5\%$, что объясняется наличием в КУС (1) масштабной части p_{scal}

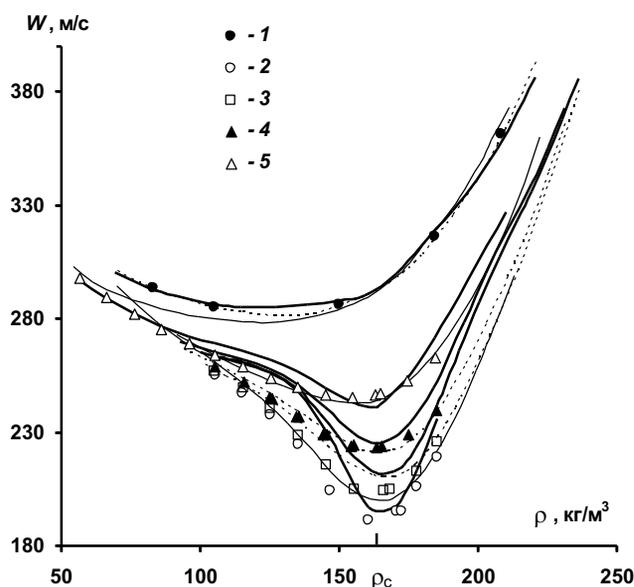


Рис. 3. Скорость звука W на изотермах вблизи T_c в зависимости от плотности. Жирные линии — расчет по (10), тонкие линии (200.16 К, 193.05 К, 190.86 К) — расчет по кроссоверному УС [35], штриховые (200.16 К, 191.46 К, 190.86 К) — расчет по УС SetW [6]. Эксперимент: 1 — 200.16 К [30]; 2 — 190.63 К, 3 — 190.86 К, 4 — 191.46 К, 5 — 193.05 К [33].

в отличие от регулярного УС-SetW [6], в котором не соблюдены критические условия (4).

На рис. 4 представлены C_p -данные в зависимости от давления [1] (символы) на изотермах вдали от T_c в регулярной области состояния. Модельные кривые C_p (9) (линии) хорошо аппроксимируют поведение экспериментальных кривых, максимальная погрешность описания — 2.5% .

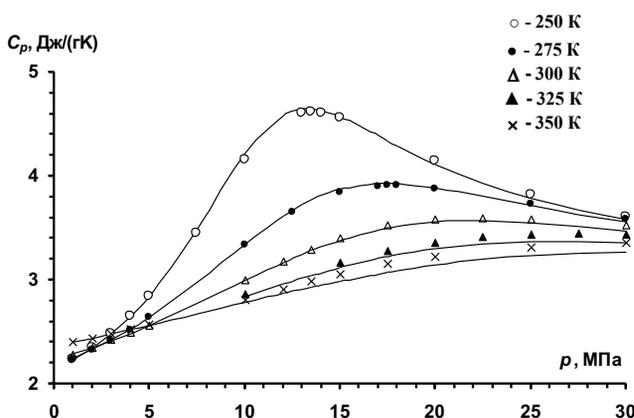


Рис. 4. Поведение расчетных кривых C_p (9) (линии) на изотермах в сравнении с экспериментом [1] (символы) в зависимости от давления в регулярной области состояния метана.

Поведение расчетных кривых C_v и W вдоль ветвей пограничной кривой «жидкость — пар» (бинодали) является важной характеристикой пригодности модели КУС (1) в регулярной области состояний. На рис. 5 дано сравнение поведения модельных кривых C_v (7) (жирные линии) на бинодали вдоль ветви газа и жидкости с табличными данными [6] (тонкие линии) и [4] (пунктирные линии). Экспериментальные данные C_v на бинодали имеются только для ветви жидкости (кружки) [25]. При расчете $C_{v,reg}$ (8) применен коэффициент $A_{19} = -0.269914830$, определенный по экспериментальному значению C_v при 100 К [25]. Максимальное отклонение значений C_v (7) на ветви жидкости в интервале $110 \text{ К} < T < 140 \text{ К}$ от кривой [6] (тонкая линия) не превышает 5%, что находится в пределах погрешности данных [25]. Кривые C_v на газовой ветви бинодали, рассчитанные по регулярным УС [4] и УС-SetW [6], в регулярной области лежат близко к модельной кривой C_v (7), которая в критической области ввиду учета масштабного вклада, по нашему мнению, лучше отражает реальное поведение C_v . Штриховые линии на рис. 5 показывают поведение C_v вдоль ветвей жидкости и газа, рассчитанное с помощью коэффициентов регулярного УС Бендера [7], причем штриховая кривая вдоль ветви газа совпадает во всем интервале температур с модельной кривой C_v (7), за исключением критической области.

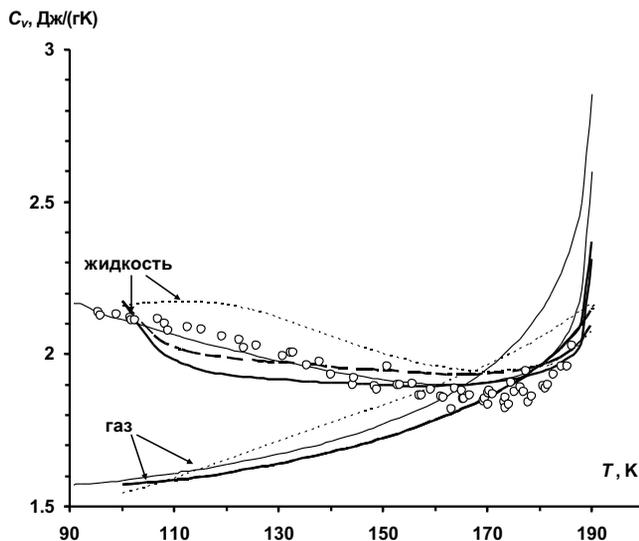


Рис. 5. Поведение C_v на ветвях бинодали: эксперимент (кружки) — [25]; жирные линии (7) — данная работа, тонкие линии — УС SetW [6]; пунктирные линии — табличные данные [4]. Штриховые линии — расчет C_v с использованием констант регулярного УС Бендера [7].

Для оценки пригодности применяемой модели уравнения состояния проведены расчеты

скорости звука, которая является наиболее чувствительным свойством по сравнению с другими экспериментальными данными. Скорости звука W_{calc} , рассчитанные по (10) вдоль газовой ветви и ветви жидкости пограничной кривой (рис. 6, жирные линии), показывают хорошее совпадение с экспериментальными данными [31, 33] и со справочными данными [6] (тонкие линии). В критической области на ветви газа имеется отличие W_{calc} , связанное с более узкой областью перехода к теоретическим зависимостям по скейлингу. Отклонения модельных кривых W_{calc} (10) от справочных данных [6] меньше 1% в регулярной области поведения и достигают 10% в критической области. Отметим, что данные по скорости звука не привлекались для получения коэффициентов КУС (1).

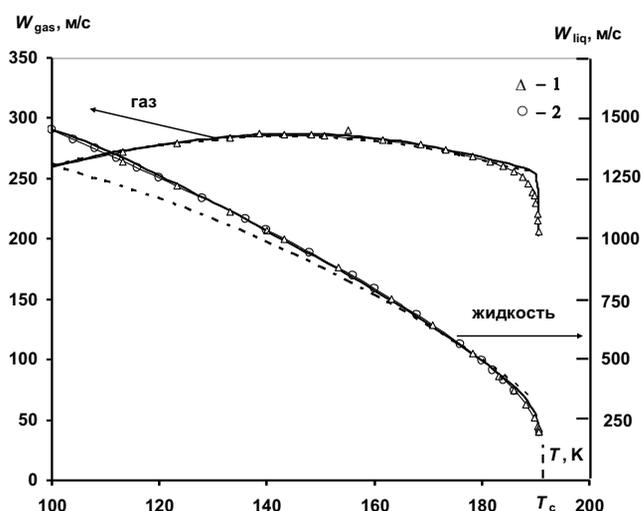


Рис. 6. Скорость звука W вдоль бинодали. Кривые: жирные — расчет по (10), данная работа, тонкие — УС SetW [6], штриховые — табличные данные [4]. Эксперимент: 1 — [33], 2 — [31].

Поведение модельных кривых $W(p)$, рассчитанных по (10) вдоль изотерм в регулярной области состояния, показано на рис. 7 в сравнении с экспериментальными данными Straty [31], измеренными в широком интервале температур от 100 К до 300 К и давлений до 35 МПа. Модельные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными кривыми, отклонения расчетных значений W_{calc} от данных W_{exp} [31] менее 1%, на изотермах 240–300 К — не более 3.5%. Пунктирные линии (рис. 7) рассчитаны по регулярному УС Бендера [7], которые хорошо соответствуют сплошным линиям, но расположены немного ниже в пределах экспериментальной погрешности. Сравнение расчета W по УС [7] с модельными кривыми (10) показывает, что вклад в W_{calc} от масштабной части КУС (1) мал

в регулярной области, а их различие объясняется разными коэффициентами регулярной части $p_{\text{рег}}$ КУС (1) и УС Бендера [7] (см. таблицу 1).

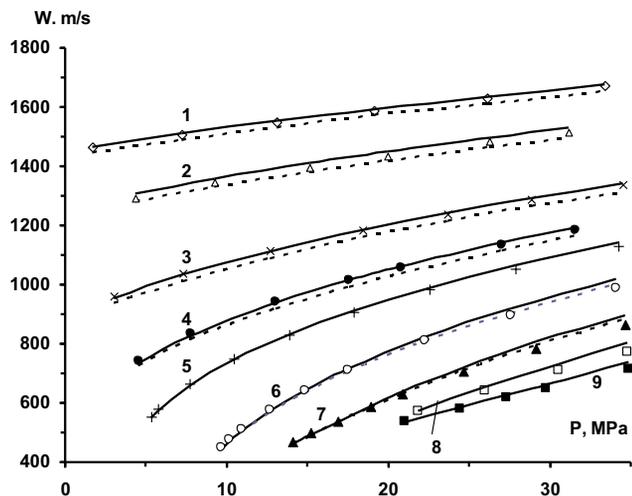


Рис. 7. Скорость звука W на изотермах в регулярной области состояний метана, $T = 100$ (1), 120 (2), 150 (3), 170 (4), 184 (5), 210 (6), 240 (7), 270 (8), 300 К (9). Символы — эксперимент [31]; сплошные линии — расчет по (10), данная работа; пунктирные линии — расчет по коэффициентам регулярного УС Бендера [7].

Как показали расчеты W_{calc} вдоль изотерм (рис. 8), в области экстраполяции от 30 МПа до 50 МПа значения W_{calc} (50 МПа) от 2.5 % до 5% выше табличных данных W , рассчитанных по многоконстантному УС [6]. В остальных областях состояний W_{calc} находятся в превосходном согласии с табличными величинами. На рис. 8 для сравнения показаны тонкими линиями зависимости $W(p)$, аналогично рассчитанные по модели КУС с регулярной частью, содержащей 13 подгоночных констант [12].

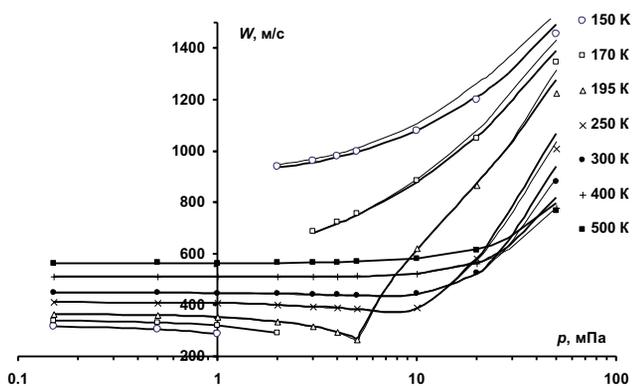


Рис. 8. Скорость звука W на изотермах в регулярной области состояния метана до 50 МПа. Символы — табличные данные [6], жирные линии — соответствующие изотермы, рассчитанные по (10). Тонкие кривые — расчет W по модели КУС [12].

Предложено комбинированное УС в явной форме, включающее 19-константное УС Бендера для регулярной области и масштабное 6-константное УС для критической области, с помощью которого получено описание термических и калорических свойств CH_4 . Описание p, ρ, T -данных получено в однофазной области газового и жидкого состояний в интервалах до 50 МПа и от 100 К до 520 К с $\sigma_p \sim 0.8\%$. Рассчитаны теплоемкости C_v, C_p и скорость звука W в широком диапазоне параметров однофазного состояния, включая критическую область, с использованием коэффициентов комбинированного УС. Расчетные величины C_v показывают хорошее согласие с экспериментальными данными по C_v у разных авторов с отклонениями в пределах до 5% в регулярной области состояния и до 8–10% в критической области. Поведение расчетных свойств C_v, C_p и W по данной модели хорошо соответствует табличным величинам [6] и экспериментальным данным с точностью 2–4% в разных областях состояний вне критической области. Показано, что расчетные C_v, C_p и W по регулярному УС Бендера [7] и по комбинированному УС (1) близки или совпадают в регулярной области поведения. В критической области, в отличие от УС [7] для регулярной части $p_{\text{рег}}$, в КУС (1) в форме УС Бендера точно выполняются три условия (4) в критической точке, что позволяет использовать $p_{\text{рег}}$ в качестве неасимптотической добавки к масштабным зависимостям в критической области.

Для расчета сингулярного поведения C_v, C_p и W в критической области применялись критические индексы, теоретически рассчитанные для трехмерной модели Изинга. Сравнение расчетного поведения W по комбинированному УС (1) с расчетами по кроссоверной модели УС для CH_4 [35] показывает расхождение расчетных кривых по обеим моделям и с экспериментом в критической области не более 5%. По сравнению с нашим КУС кроссоверные УС [11, 35] пригодны в ограниченной области вокруг критической точки и неудобны для практических расчетов из-за неявной формы производных от давления и кроссоверной функции.

По нашему мнению, регулярная часть с 19 константами в форме УС Бендера позволяет точнее рассчитывать C_v, C_p и W в области состояний жидкости до 50 МПа, чем предложенная ранее нами новая форма $p_{\text{рег}}$ [12] с 13 константами в КУС (1), однако в околоскритической области состояний $p_{\text{рег}}$ [12] позволяет более точно описать поведение C_v .

Комбинированное УС в явной форме с относительно небольшим числом подгоночных констант позволяет проще рассчитывать термодинамические свойства CH_4 в разных областях состояния на уровне погрешности эксперимента.

Данные по C_v , C_p и W не привлекались для получения подгоночных коэффициентов для данной модели УС. Поэтому применение предлагаемого способа для расчетов теплофизических свойств других жидкостей требует меньше данных и является более практичным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ernst G., Keil B., Wirbser H., Jaeschke M. // J. Chem. Thermodyn. 2001. V. 33. P. 601. doi:10.1006/jcht.2000.0740
2. Syed T.H., Hughes T.J., Marsh K.N., May E.F. // J. of Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. No. 12. P. 3573. Dx. doi.org/10.1021/je300762m
3. Xiong Xiao, Al Ghafri Saif Z.S., Rowland D. et al. // Fuel. 2021. V. 296. 120668. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120668
4. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др. Термодинамические свойства метана. ГСССД. Серия: Монографии. М.: «Изд. стандартов», 1979. 348 с.
5. Friend Daniel G., Ely James F. and Ingham Hepburn // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 18. No. 2. P. 583.
6. Setzmann U., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. No. 6. P. 1061.
7. Sievers U. and Schulz S. // Fluid Phase Equilib. 1980. V. 5. P. 35. https://doi.org/10.1016/0378-3812(80)80042-2
8. Bender E. // Amer. Soc. Mech. Engrs. New York: 1970. P. 227.
9. Bender E. // Cryogenics. 1975. V. 15. P. 667.
10. Kiselev S.B., Ely J.F. // Fluid Phase Equilib. 2007. V. 252. P. 57.
11. Григорьев Б.А., Герасимов А.А., Григорьев Е.Б. // Химия и химическая промышленность. 2010. № 3. С. 52.
12. Безверхий П.П., Дутова О.С. // Теплофиз. и аэромехан. 2023. Т. 30. № 1. С. 147.
13. Meshalkin A.B., Dutova O. S. // J. of Phys.: Conference Series. 2020. V. 1677. 012171. doi:10.1088/1742-6596/1677/1/012171.
14. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. Вып. 2 (8). С. 311.
15. Bezverkhii P.P., Martynets V.G., Kaplun A.B. et al. // Int. J. of Thermophys. 2020. V. 41: 2. https://doi.org/10.1007/s10765-019-2576-3.
16. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Каплун А.Б. et al. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 706.
17. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Каплун А.Б. et al. // Там же. 2017. Т. 55. № 5. С. 716.
18. Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. P. 739. https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90108-4
19. Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. 026125.
20. Градитейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1962. 1097 с.
21. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: «Наука», 1982. 382 с.
22. Haendel G., Kleinrahm R., Wagner W. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. P. 685. https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80076-X
23. Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W. // Ibid. 2001. V. 33. P. 251. https://doi.org/10.1006/jcht.2000.0711
24. Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W. // Ibid. 1986. V. 18. P. 1103. https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90158-8
25. Younglove B.A. // J. of Reseach of NBS (Phys. and Chem.). 1974. V. 78A. № 3. P. 401.
26. Анисимов М.А., Бекетов В.Г., Воронов В.П. и др. Теплофизические свойства веществ и материалов. М: «Изд-во стандартов», 1982. Вып. 16. С. 124–135.
27. Jones M.L.; Mage D.T.; Faulkner R.C. et al. // Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 1963. V. 59. No. 44. P. 52.
28. Roder H.M. // J. of Reseach of NBS (Phys. and Chem.). 1976. V. 80A. No. 5–6. P. 739.
29. Kasteren H.G., Zeldenrust H. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1979. V. 18. No. 4. P. 339.
30. Sivaraman A., Gammon B.E. // Gas Research Institute Report. 1986. No. 86-0043.
31. Straty G.C. // Cryogenics. 1974. V. 14. P. 367.
32. Ewing M.B., Goodwin A.R.H. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. No. 12. P. 1257. https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80266-6
33. Gammon B.E., Douslin D.R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 203. http://dx.doi.org/10.1063/1.431952
34. Trusler J.P.M., Zarari M. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. No. 9. P. 973. https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80008-4
35. Kurumov D.S., Olchowoy G.A., Sengers J.V. // Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. No. 1. P. 73.

О СВЯЗИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ СО СТРУКТУРОЙ ФАЗ

АУРИВИЛЛИУСА $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ¹

© 2024 г. Н.А. Ломанова^{a*}, С.Г. Ястребов^{a**}

^aФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: natus@mail.ioffe.ru

**e-mail: yass071@gmail.com

Поступила в редакцию 29.06.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

Представлены результаты анализа температурного поведения намагниченности для соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m = 4, 5, 7, 8, 9$). Измерения проводились в интервале температур 4.2–300 К. Показано, что для фаз с $m = 4$ и $m > 4$ соответственно простая и модифицированная логистические модели Хилла точно совпадают с экспериментальным температурным поведением их магнитных свойств. Выявлена связь между структурными особенностями фаз Ауривиллиуса и характером их профилей намагниченности. Рассмотренные модели представляются перспективными для прогнозирования свойств новых материалов на их основе при разработке перспективных магнитных сред.

Ключевые слова: слоистые перовскитоподобные оксиды, мультиферроики, перколяция, магнетрия.

DOI: 10.31857/S0044453724010042, EDN: SGXGIS

Материалы на основе фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в настоящее время являются перспективными для применения как мультиферроики, бессвинцовые пьезоэлектрики, материалы для фотовольтаики, каталитических систем [1–9]. В настоящее время большая часть исследований фаз Ауривиллиуса мотивирована большим потенциалом этих материалов для применения в устройствах энергонезависимого хранения данных, сенсоров и многих других (см. обзор [1] и ссылки в нем). Актуальность этих исследований связана с тем, что материалов, которые проявляют мультиферроидные свойства при комнатной температуре и являются подходящими кандидатами для применения в будущих устройствах, по-прежнему крайне мало. Разработка новых материалов с устойчивым магнитным откликом при комнатной температуре является поэтому весьма актуальной задачей.

Элементарная ячейка соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ представляет собой висмут-кислородные слои $(\text{Vi}_2\text{O}_2)^{2+}$, чередующиеся с перовскитоподобными блоками $(\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}$ [1]. Перовскитоподобные блоки имеют от 3 до 9 слоев,

от количества которых (m) зависит характер распределения ионов Fe^{3+} в структуре. В частности, для малослойных соединений с $m < 5$ характерен упорядоченный тип этого распределения [10, 11]. Величина m является дробной, если чередуются блоки с разным числом слоев.

В структуре многослойных фаз Ауривиллиуса ($m > 7$) перовскитоподобный блок приближается по своим параметрам и составу к мультиферроику ортоферриту висмута (ViFeO_3) [1, 11], поэтому они являются материалами, обладающими магнитным порядком вблизи комнатной температуры [4, 12–14]. Предполагается, что малослойные фазы Ауривиллиуса к таким материалам не относятся [15–17].

Теоретических моделей для описания температурного поведения намагниченности материалов на основе соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ в литературе практически не представлено, за исключением четырехслойной фазы $\text{Vi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($m = 4$) [16–18]. Следует отметить, что модель намагничивания из работы [16] опирается на идеализированный случай структуры фазы Ауривиллиуса и неудовлетворительно описывает эксперимен-

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

тальные данные, поскольку предсказывает значительное падение намагниченности $\text{Vi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ около 20 К, в то время как в экспериментах [4, 13, 15] наблюдается ее постепенное уменьшение вплоть до комнатных температур. Ранее нами предложена гипотеза, согласно которой такой характер намагничивания $\text{Vi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ связан со спиновым кантингом, проявляющимся вследствие эффекта Дзялошинского — Мория [18]. Моделей намагничивания соединений с $m > 4$ в литературе не представлено.

Целью работы является исследование температурной зависимости намагниченности материалов на основе фаз Ауривиллиуса $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$. Для сравнения будет предложена модель количественного описания этой зависимости для фаз с $m = 4, 5.5, 7, 8, 9$. Отметим, что изучение температурного поведения намагниченности важно для понимания процессов, происходящих в этих материалах, поскольку оно открывает возможность для управления намагниченностью до температур, превышающих комнатную.

Экспериментальная часть

Образцы соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m = 4, 5.5, 7, 8$ и 9) синтезированы методом твердофазных химических реакций. Подробно технология синтеза и характеристика образцов представлены в предыдущих работах [11, 18].

Фазовый состав определялся на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (CuK_α -излучение). Уточнение рентгеновской дифрактограммы методом фундаментальных параметров свидетельствует о хорошем соответствии профиля линии данным эксперимента (рис. 1). Приведенная на рис. 2 зависимость параметра c ромбической элементарной ячейки от величины m показывает, что при комнатной температуре структурные параметры полученных материалов согласуются с данными, известными из литературы.

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре системы PPMS (Quantum Design) в диапазоне температур 4.2–300 К. Результат анализа температурных зависимостей удельной FC/ZFC намагниченности M , измеренных при внешнем поле $H = 500$ Ое, приведен далее.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные температурные зависимости намагниченности материалов на основе соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ представлены на рис. 3.

Для описания экспериментальных зависимостей намагниченности от обратной температуры $M(T^{-1})$ мы используем формализм логистических (сигмоидных) функций, которые стандартно по-

являются в результате решения логистического дифференциального уравнения первого порядка [19]. В общем случае правая часть такого уравнения неизвестна и, для определенности, требует выполнения теоретических оценок. Классическая теория протекания (перколяции) дает схожие по форме зависимости [20]. При этом в качестве функции, т.е. измеряемой величины, часто выступает проводимость материала, представляющего собой смесь зерен проводящей и непроводящей сред, а в качестве аргумента — объемная доля проводящей фазы. При малых значениях аргумента проводимость растет с его ростом, далее наступает участок насыщения и затем не меняется. Точке перегиба на зависимости соответствует так называемый порог протекания. В качестве аналога электропроводности может выступать намагниченность поликристаллического материала, который представляет собой смесь магнитных и немагнитных зерен. В работе [16] показано, что намагниченность фаз Ауривиллиуса может носить перколяционный характер в функции температуры.

Аппроксимация экспериментальных кривых намагниченности от обратной температуры $M(T^{-1})$ выполнена логистической функцией Хилла [21] (1), которую мы использовали для описания процесса взаимодействия связанных магнитных моментов друг с другом.

$$M_H = \frac{x^n}{k^n + x^n},$$

где M_H — намагниченность, $x = \frac{1}{T}$, $x = \frac{1}{T}$,

T — абсолютная температура, n — коэффициент Хилла, v — максимальное значение, достигаемое M_H с ростом x , k — константа, характеризующая обратную температуру, при которой M_H достигает половины от максимального значения.

Из рис. 3а видно, что только для фазы $\text{Vi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($m=4$) кривые FC и ZFC совпадают. При этом зависимость воспроизводит сигмоидную только при малых значениях аргумента. Для остальных материалов кривые FC близки к сигмоидным, а ход зависимости ZFC от обратной температуры совпадает с сигмоидой только при малых значениях аргумента, после чего наступает участок спада с последующим выходом на насыщение (рис. 3б–г). Исключение представляет также фаза с $m = 9$ (рис. 3г), для которой оба типа зависимостей близки к ходу логистической функции.

Для всех материалов, кроме фазы Ауривиллиуса с $m = 4$, схожесть поведения намагниченности FC (а в случае фазы с $m = 9$ — и ZFC) свидетельствует в пользу перколяционной модели поведения кривой $M(T^{-1})$. При этом зависимости

проходят через порог протекания. Для четырех-слойной фазы Ауривиллиуса порог протекания не достигается. Подобное поведение можно связать с ослабляющим влиянием температуры на эффект спинового кантинга (эффект Дзялошинского — Мория). При этом насыщение не достигается. Кривые $M(T^{-1})$ остальных фаз Ауривиллиуса вы-

ходят на насыщение. Это означает, что система спинов с понижением температуры, приходя в состояние с минимальной энергией, реализует оптимальное для данной конфигурации значение намагниченности. Можно считать, что зависимости, измеренные в режимах FC и ZFC, характеризуют влияние остаточной намагниченности на проявле-

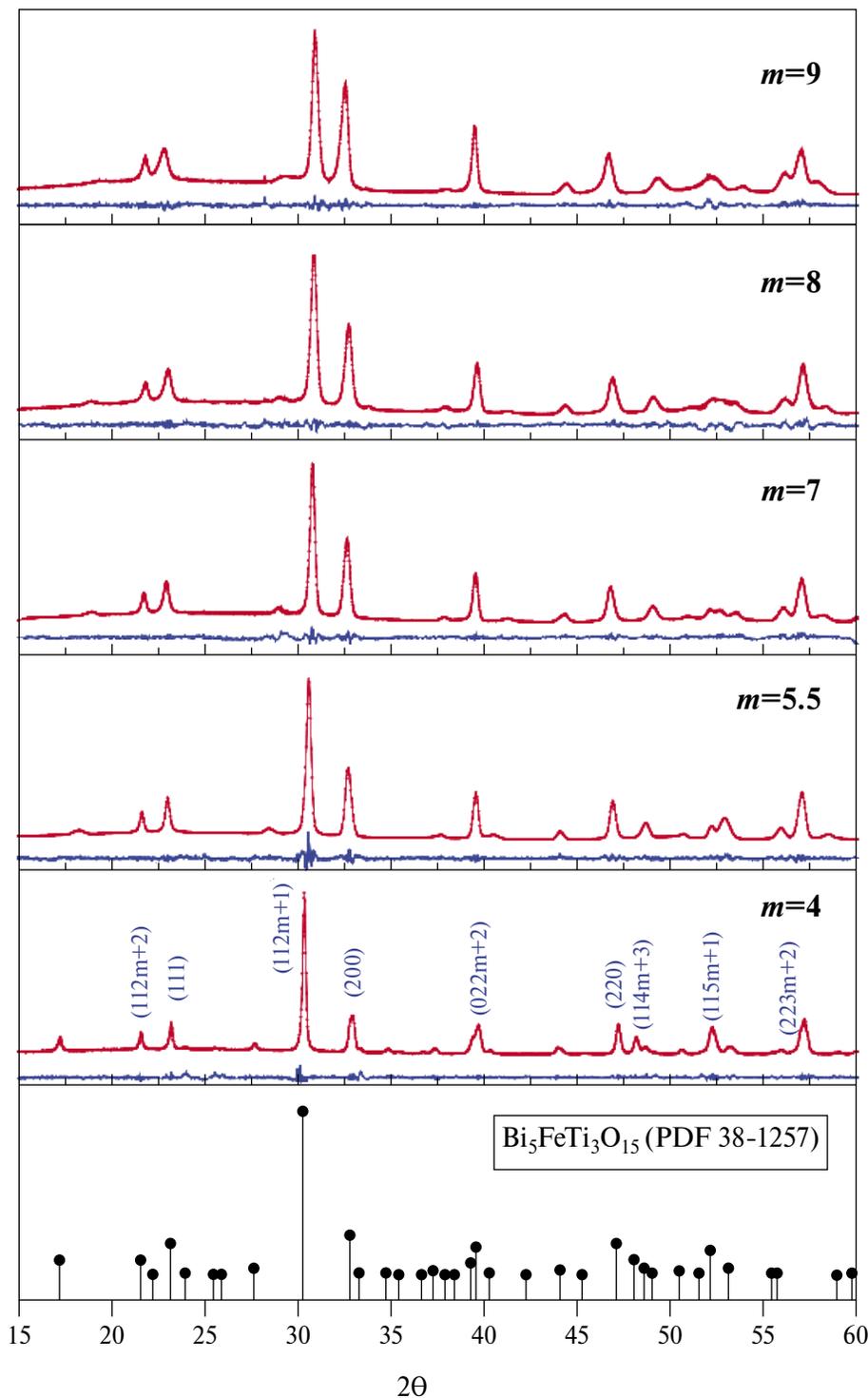


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с различным m .

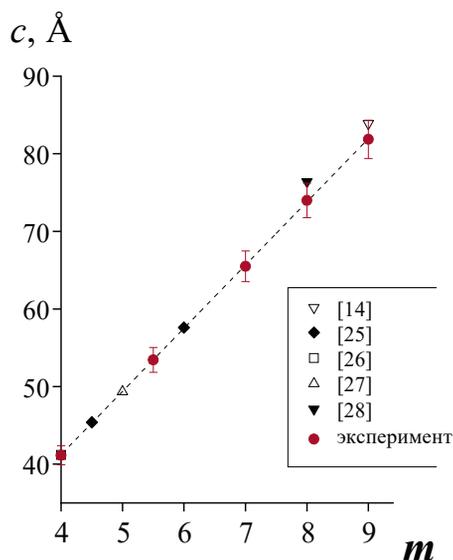


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки c соединений $\text{V}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ от числа слоев m .

ние эффекта Дзялошинского — Мория (ДМ) в зависимости от условий эксперимента. Этот эффект зависит от m , как следует из рис. 3.

Как известно, количественно поведение магнитных моментов можно описать законом Нелея — Брауна — Аррениуса [22]. Суммарный эффект действий механизмов Аррениуса и Хилла на общее число магнитных моментов можно рассчитать по теореме вероятностей как произведение этих двух функций. Так, для аппроксимации FC/ZFC кривых $M(T^{-1})$ фаз Ауривиллиуса с $m > 4$, приведенных на рис. 3б–д, было использовано произведение $M = M_H A_c$ функции Хилла (1) на функцию Аррениуса и введение в последнюю квадратичной добавки [23], в результате чего получено выражение:

$$A_c = \left(\frac{1}{x}\right)^{\mu} e^{-(dEx + dE_1x^2)},$$

где $x = \frac{1}{T}$, T — температура (К), E — энергия

активации (K^{-1}), E_1 — энергия кооперативного взаимодействия (K^{-1}).

По результатам авторов работы [24], нелинейность показателя в функции Аррениуса связана с динамикой движения и температурно зависимым энергетическим барьером, возникающим из-за кооперативных эффектов при низких температурах. Приведенное ниже описание температурных зависимостей намагниченности фаз Ауривиллиуса с $m > 4$ учитывает вклад кооперативного взаимодействия и поведение невзаимодействующих магнитных моментов в системе и, соответственно, описывается комбинацией выражением (3). В данном случае предполагается, что нелинейный показатель в выражении (3) отражает нелинейную динамику магнитных моментов при изменении температуры.

Как можно видеть из рис. 3, теоретические зависимости, построенные с учетом выражений (2) и (3), имеют хорошее соответствие с экспериментальными данными для всех фаз Ауривиллиуса. Параметры функций приведены в таблице 1. Некоторое расхождение экспериментальной и теоретической кривых можно объяснить незначительным отличием предложенной модели от реальной физической картины в поликристаллическом образце.

Для описания особенностей намагничивания соединений $\text{V}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ построены зависимости параметров модифицированной функции Хилла (1) от числа слоев m (рис. 4а). Зависимости коэффициента Хилла n и максимального значения намагниченности v , достигаемого величиной

Таблица 1. Параметры модифицированной функции Хилла

m	v, emu/g		n		k, $\text{K}^{1/n}$		m		dE, K		dE ₁ , K ²	
	FC	ZFC	FC	ZFC	FC	ZFC	FC	ZFC	FC	ZFC	FC	ZFC
4	-	0.409	-	0.7990	-	1.720	-	-	-	-	-	-
5.5	0.051	0.054	0.94	1.0239	0.0007	0.00025	-0.477	-0.526	1.369	1.733	-1.076	1.5795
7	0.031	0.034	4.8	4.76	0.004	0.0034	-0.247	-0.253	1.049	1.336	-0.776	-0.097
8	0.035	0.032	7.143	6.987	0.004	0.003	-0.223	-0.198	1.397	1.628	-1.287	-1.1
9	0.037	0.020	10.703	37.66	0.004	0.004	-0.312	-0.413	3.889	0.443	-9.156	3.161

M_H (см. выражение (2), таблица 1) от m , приведены на рис. 4а. В общем случае значение n характеризует резкость падения FC/ZFC намагниченности с ростом температуры, и чем меньше n , тем слабее падают кривые $M(T^{-1})$ вследствие того, что в системе больше несвязанных магнитных моментов.

Следует отметить, что зависимости $n(m)$ и $\nu(m)$ коррелируют с данными работ [10, 11, 14] о характере распределения ионов железа в структуре фаз

Ауривиллиуса. Значение n минимально для соединения $\text{Vi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ ($m=4$), имеющего упорядоченную локализацию ионов железа в структуре с ближним антиферромагнитным взаимодействием между ними. Величина $n < 1$ этого материала указывает на низкую кооперативность. Можно предполагать, что в поликристаллическом материале на основе $\text{Vi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ меньше связанных магнитных моментов, которые дают вклад в магнетизм.

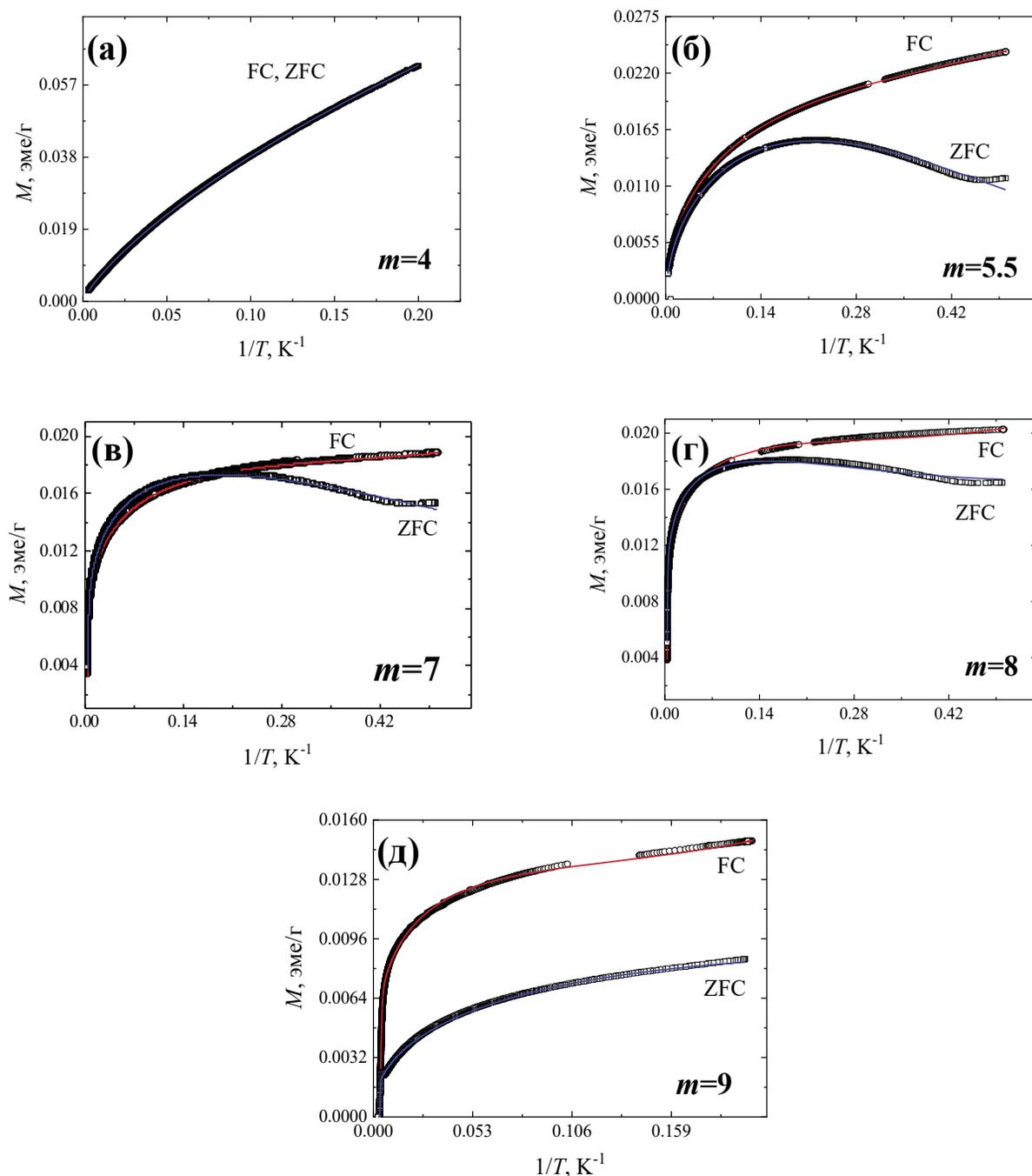


Рис. 3. Зависимости намагниченности M от обратной температуры соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m = 4, 5.5, 7, 8$ и 9). Сплошные линии — аппроксимация с использованием выражений (1) и (3).

При $m > 5.5$ значение n резко возрастает. Для многослойных фаз Ауривиллиуса ($m > 5$) характерно наличие дальнего магнитного порядка [14]. Как определено в [11], распределение железа в структуре этих соединений является менее упорядоченным и при $m=9$ ионы железа статистически распределяются по структурным позициям в перовскитоподобном блоке. В соответствии с этим в магнетизме многослойных фаз Ауривиллиуса участвует большее количество связанных магнитных моментов, и оно растет с увеличением m . При этом переменнослойность структуры фаз Ауривиллиуса, по-видимому, не сказывается на характере их намагничивания, т.к. параметры модели для фазы с $m=5.5$ укладываются в общую тенденцию.

Таким образом, зависимости $n(m)$ и $v(m)$ указывают, что при $m > 5.5$ в материалах растет количество доступных для вклада в магнетизм магнитных моментов и при этом они быстрее развязываются с ростом температуры. Данная тенденция согласуется с характером распределения магнитных ионов в структуре, определенным в работе [14]. При $m=7-9$ величина $n > 1$, что свидетельствует о положительном кооперативном взаимодействии. Рост величины v при увеличении m связан с повышением вклада кооперативного взаимодействия магнитных моментов в суммарный магнитный отклик материалов.

На рис. 4б показана зависимость ZFC намагниченности (M_{RT}), измеренной при комнатной температуре, от параметров структуры соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ (объема элементарной ячейки, V). Из рисунка видно, что функция $M_{RT}(V)$ возрастает при увеличении V и достигает максимума при значениях $m = 7-8$. С дальнейшим ростом V и m график резко убывает. Как отмечалось

выше, в этой области составов изменяется характер распределения ионов Fe^{3+} в структуре фаз Ауривиллиуса, который при $m=9$ становится статистическим. Видно, что для девятислойной фазы Ауривиллиуса ($m=9$) величина M_{RT} значительно ниже значений, измеренных для остальных фаз. Поскольку с ростом m растет концентрация ионов железа в перовскитоподобных слоях, возрастает и доля ориентированных спинов, принадлежащих треугольной конфигурации катионов железа (два катиона железа принадлежат одному слою и один катион — соседнему). Как показано [16, 18], такая конфигурация спинов приводит к ослаблению суперобменного взаимодействия ионов железа в $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$. Этот эффект, в свою очередь, по-видимому, приводит к уменьшению намагниченности материала с наибольшим содержанием железа, фазы Ауривиллиуса с $m=9$.

Выполненный анализ позволяет прогнозировать характер намагничивания материалов на основе фаз Ауривиллиуса при изменении температуры и условий проведения эксперимента.

Таким образом, выполнен анализ температурного поведения намагниченности материалов на основе фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ ($m=4, 5.5, 7, 8, 9$) в диапазоне 4.2–300 К. Определено, что форма кривых намагниченности от обратной температуры имеет вид логистической кривой. Для фаз с числом перовскитоподобных слоев $m = 4$ и $m > 4$ ход этих зависимостей корректно описывается простой и модифицированной моделями Хилла соответственно. При низких температурах значения намагниченности максимальны, с ростом температуры они падают, что свидетельствует о разупорядочении магнитных моментов с ростом температуры. Зависимость намагниченности, измеренной при комнатной

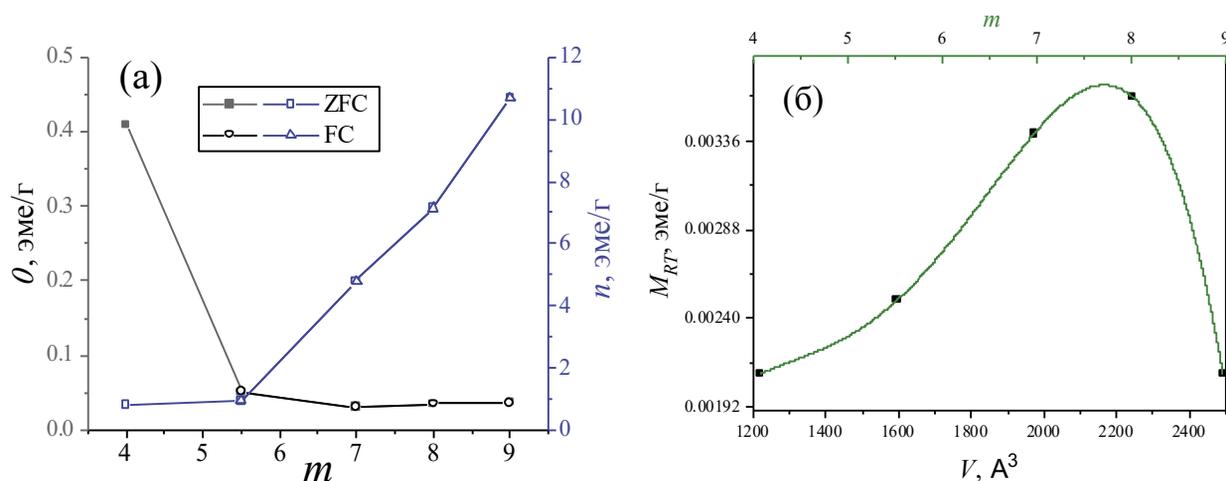


Рис. 4. Зависимости параметров n и v модифицированной функции Хилла (1) от числа слоев m (а), зависимость ZFC намагниченности M_{RT} , измеренной при комнатной температуре, от объема элементарной ячейки (V) соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ (б).

температуре, от объема элементарной ячейки соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ представляет собой асимметричный контур с максимумом в диапазоне $7 < m < 8$. Параметры представленных зависимостей согласуются с характером распределения катионов в структуре фаз Ауривилиуса.

Представленные результаты позволяют количественно описать изменение температурного поведения намагниченности фаз Ауривилиуса с различным числом перовскитоподобных слоев. Описанные модели могут быть использованы с целью прогнозирования магнитных свойств в материалах на основе фаз Ауривилиуса различного состава, при вариации как метода и условий синтеза, так и измерения намагниченности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00052, <https://rscf.ru/project/23-23-00052/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Авторы благодарят М.П. Волкова за магнитометрию образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun S., Yin X. // Crystals. 2021. V. 11. No 23. P. 1. <https://doi.org/10.3390/cryst11010023>
2. Keeney L., Smith R.J., Palizdar M. et al. // Adv. Electron. Mater. 2020. V. 6. No 3. P. 1901264. <https://doi.org/10.1002/aelm.201901264>
3. Ломанова Н.А. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 1–14. [Lomanova N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 741–753. <https://doi.org/10.1134/S0036023622060146>]
4. Sun Sh., Liu Ch., Wang G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. No 9. P. 3033–3038. <https://doi.org/10.1111/jace.14312>
5. Del Carmen Rodríguez Aranda Ma., G. Rodríguez-Vázquez Á., Salazar-Kuri U. et al. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. 084101. <https://doi.org/10.1063/1.5019291>
6. Veenachary V., Ramana E.V., Babu S.N. et al. // Crystals. 2023. V. 13. No 3. P. 426. <https://doi.org/10.3390/cryst13030426>
7. Subramani S. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 479. 215010. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.215010>.
8. Čontala A., Daneu N., Gupta S. // Nanoscale Adv. 2023. V. 5. P. 3005–3017. <https://doi.org/10.1039/D2NA00741J>
9. Abreu Y.G., Barranco A.P., Faloh-Gandarill J. et al. // J. Alloys Compd. 2023. V. 947. No 1. 169538. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169538>
10. Giddings A.T., Stennett M.C., Reid D.P. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 252–263. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.09.031>
11. Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V. et al. // J. Alloys Compd. 2012. V. 528. P. 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.040>
12. Jartych E., Pikula T., Mazurek M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 342. P. 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.046>
13. Lomanova N.A., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusarov V.V. // Mater. Sci. Eng., B: Adv. Funct. Solid-State Mater. 2016. V. 214. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.08.001>
14. Huang Y., Wang G., Sun Sh. et al. // Sci. Rep. 2015. No 5. Art. 15261. <https://doi.org/10.1038/srep15261>
15. Pikula T., Dzik J., Guzdek P. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. No 14. P. 11442–11449. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.008>
16. Birenbaum A.Y., Ederer C. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 214109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.21410>
17. Birenbaum A.Y., Scaramucci A., Ederer C. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. No 10. P. 104419 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.104419>
18. Ястребов С.Г., Ломанова Н.А. // Физика твердого тела. 2022. Т. 64. No 2. С. 207–211. /Yastrebov S.G., Lomanova N.A. // Phys. Solid State. 2022. V. 64. No 2. P. 201–205. <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.02.52968.228>
19. Дроздюк А. Логистическая кривая. Торонто: Choven, 2019. 270 с.
20. Brauer F., Castillo-Chavez C. Mathematical Models in Population Biology and Epidemiology. Springer: New York. 2012.
21. Focke W.W., van der Westhuizen I., Musee N. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 2234. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02474-w>
22. Stier M., Neumann A., Philippi-Kobs A. et al. // J. Magn. Magnet. Mater. 2018. V. 447. P. 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.068>
23. Silvius J.R., McElhaney R.N. // J. Theor. Biol. 1981. V. 7. No 88(1). P. 135–152. [https://doi.org/10.1016/0022-5193\(81\)90332-5](https://doi.org/10.1016/0022-5193(81)90332-5)
24. Lemes N.H.T., Simpaio V.A., dos Santos J.P.C. // Arxiv. 2016 <https://doi.org/10.48550/arXiv.1603.06768>
25. Морозов М.И., Гусаров В.В. // Неорган. матер. 2002. Т. 38. № 7. С. 867–874 (Morozov M.I., Gusarov V.V. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. No 7. P. 723. <https://doi.org/10.1023/A:1016252727831>)
26. Zheng Y., Wu X., Zhang Y. et al. // Acta Cryst. 2020. C. 76. P. 454–457. <https://doi.org/10.1107/S2053229620005045>
27. García-Guaderrama M., Fuentes-Cobas L., Montero-Cabrera M.E. et al. // Integr. Ferroelectrics. 2005. V. 71. No 1. P. 233–239. <https://doi.org/10.1080/10584580590965401>
28. Patri S.K., Choudhary R.N.P., Samantaray B.K. // J. Alloys Compd. 2008. V. 459. P. 333–337. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.240>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИМОЛИБДАТА НАТРИЯ: ЭНТАЛЬПИИ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ¹

© 2024 г. Н.И. Мацкевич^{a,*}, А.Н. Семерикова^a, В.Д. Григорьева^a, Д.В. Кочелаков^a,
Д.А. Самошкин^{a,b}, С.В. Станкус^b, С.А. Лукьянова^a, В.Н. Шлегель^a,
В.П. Зайцев^{a,c}, Е.Н. Ткачев^a

^aИнститут неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bИнститут теплофизики СО РАН, Новосибирск, Россия

^cСибирский государственный университет водного транспорта,
Новосибирск, Россия

*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 229.06.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

Стандартная энтальпия образования димолибдата натрия определена методом калориметрии растворения на основании измеренных энтальпий растворения Na_2CO_3 , MoO_3 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в 0.2 М растворе NaOH и литературных данных: $\Delta_f H^0(\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) = -2245.3 \pm 6.3$ кДж/моль. С использованием цикла Борна–Габера рассчитана энтальпия решетки: -54730 кДж/моль. Показано, что длина волны люминесцентного излучения уменьшается от 650 нм до 540 нм при переходе от молибдата натрия к вольфрамату натрия, при этом энтальпия решетки уменьшается от -54730 кДж/моль ($\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) до -49030 кДж/моль ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$). Температурная зависимость теплоемкости димолибдата натрия определена в области температур 320–785 К. Показано, что в этом интервале отсутствуют фазовые переходы.

Ключевые слова: монокристалл, димолибдат натрия, теплоемкость, энтальпия.

DOI: 10.31857/S0044453724010059, **EDN:** SGPYJU

Монокристаллы на основе молибдатов и вольфраматов щелочных металлов являются перспективными материалами для оптоэлектроники, фотоники и физики высоких энергий [1–7]. Они являются одними из перспективных материалов для поиска редких событий с участием нейтрино, таких как двойной безнейтринный бета-распад и упругое когерентное рассеяние нейтрино на ядрах. Двойной безнейтринный бета-распад, который был предсказан в 1938 году итальянским физиком Майорано, до сих пор не обнаружен. Изучение процессов упругого когерентного рассеяния нейтрино на ядрах позволит создать миниатюрные детекторы для регистрации излучения от ядерных реакторов, а также найти новые способы передачи информации. Для этих целей необходимы монокристаллы с высоким сцинтилляционным выходом. Термодинамика как наука, изучающая способы передачи и превращения энергии, способна внести свой существенный

вклад в поиск новых перспективных сцинтилляционных монокристаллов [8–10].

Настоящая работа посвящена определению стандартной энтальпии образования, энтальпии решетки, энергии стабилизации и теплоемкости монокристаллического димолибдата натрия. Кроме того, в работе будут представлены корреляции термодинамических и функциональных свойств.

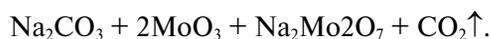
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристалл димолибдата натрия был выращен низкоградиентным методом Чохральского по методике, описанной в работах [11–13]. Для выращивания использовались Na_2CO_3 («ос.ч.» 5-4 ТУ 6-093-586-76, Донецкий завод химреактивов) и глубоко очищенный оксид молибдена [14–15].

Исходные порошки тщательно перемешивались в стехиометрических пропорциях и помещались для спекания в тот же платиновый тигель и ростовую установку, в которых затем

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

проводился рост кристаллов. Это делалось для уменьшения потенциального загрязнения кристаллов. Твердофазный синтез проводился в диапазоне температур 650–773 К при нагреве со скоростью 20 К/ч в течение 120–190 ч по реакции:



Однофазность полученных спеков проверяли рентгенофазовым анализом и дифференциально-сканирующей калориметрией (дериватограф NETZSCH STA 449F1A-0161-M).

Затем температура в ростовой установке с тиглем поднималась до 905 К и выдерживалась в течение 5 ч для полной гомогенизации расплава. В экспериментах по выращиванию $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ скорость кристаллизации изменялась от 0.3 до 2.5 мм/ч. Скорость вращения варьировалась от 3 до 12 оборот/мин. Общее время процесса выращивания одного кристалла составляло 5–12 дней.

Анализ на примеси элементов Mn, B, Fe, Cd, Ti, Al, Co, Cr, Cu, Ni, Ga, Ge, Mg, K, Li, Zn, Si, Ca, выполненный масс-спектрометрически, показал, что общее содержание примесей не превышает $10^{-5}\%$.

Монокристалл $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ представлен на рис. 1. Характеризация была выполнена рентгенофазовым и рентгеноструктурным анализами.

Рентгенофазовый анализ порошка $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ выполнен на приборе Bruker D8 ADVANCE (CuK α -излучение, LynxEye XE-T детектор, схема Брэгга–Брентано, вертикальный θ - θ -гониометр, диапазон $2\theta=10$ – 100° , шаг 0.03°) при комнатной температуре. Кристаллы растирали в агатовой



Рис. 1. Монокристалл $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

ступке вместе с гептаном и упаковывали полученную суспензию в углубление стандартной кварцевой кюветы. Дифрактограмма приведена на рис. 2.

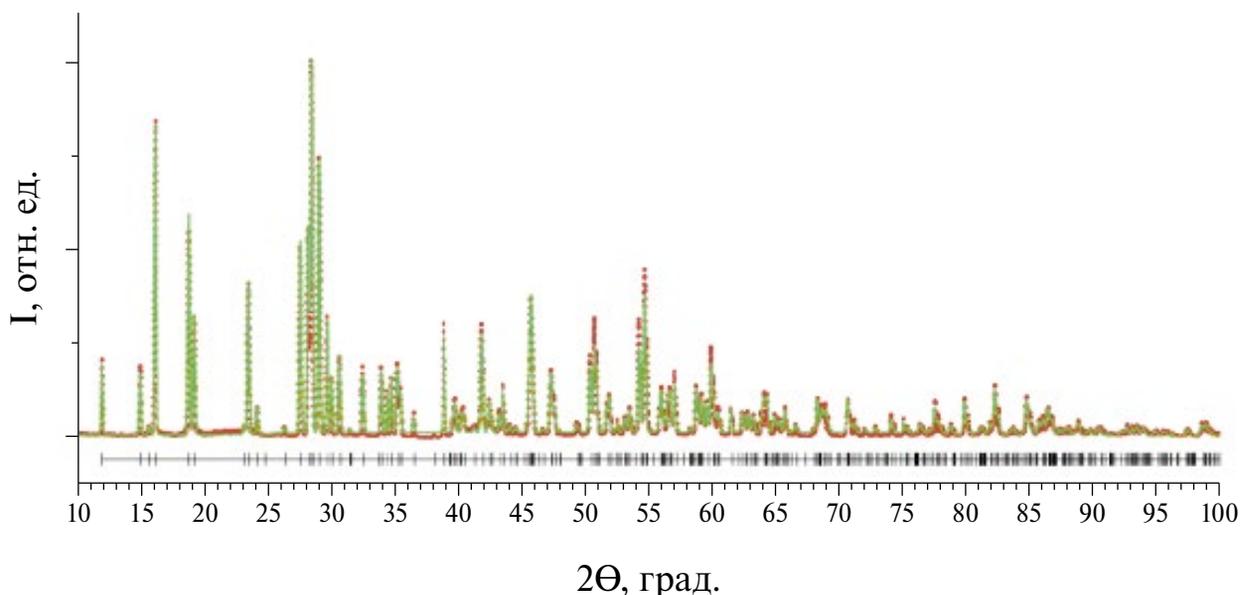


Рис. 2. Дифрактограмма (Bruker D8 ADVANCE, CuK α -излучение) порошка $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ показана красными точками; теоретическая дифрактограмма $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ показана зеленой линией. Вдоль горизонтальной оси показаны теоретические положения рефлексов.

Сопоставление экспериментальной и теоретической дифрактограммы, построенной по результатам рентгеноструктурного анализа $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, показало, что продукт является однофазным.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ проведен на монокристалльном дифрактометре Bruker D8 Venture (трехкружный гониометр, микрофокусный источник Incoates $\text{CuK}\alpha$ 3.0,

$\text{MoK}\alpha$ -излучение, фокусирование и монохроматизация с многослойными зеркалами Монтея, PHOTON III SPAD детектор, разрешение 768×1024). Температура образца поддерживалась равной 150(2) К при помощи азотного потокового криостата Oxford Cryosystems Cryostream 800 plus. Интенсивности отражений измерены методом ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически с использованием программного комплекса SADABS [16]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов с помощью комплекса программ SHELXL [17]. Координаты атомов и другие характеристики структуры $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ могут быть получены в Кембриджском банке структурных данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk или <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>). Соответствующие кристаллографические характеристики и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Координаты атомов показаны в табл. 2, а некоторые длины связей и величины углов приведены в табл. 3. Изображения структур исследованных соединений получены с помощью программного обеспечения Diamond 3.2 [18].

$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в ромбической сингонии (рис. 3).

Окружение $\text{Mo}(1)$ состоит из шести атомов О. Полиэдр представляет собой искаженный октаэдр. Окружение $\text{Mo}(2)$ состоит из четырех атомов О. Полиэдр представляет собой искаженный тетраэдр. Искажение происходит вследствие удлинения двух связей $\text{Mo}-\text{O}2$ (см. табл. 3).

Окружение $\text{Na}(1)$ состоит из шести атомов О. Полиэдр представляет собой искаженную пентагональную призму. Окружение $\text{Na}(2)$ состоит из шести атомов О. Полиэдр представляет собой октаэдр.

Полиэдры соединяются по ребрам или вершинам, формируя 3D-каркас. Полиэдры Na соединяются между собой по ребру, полиэдры Mo между собой — по вершине, а полиэдры Na и Mo соединяются либо по ребру, либо по вершине.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения стандартной энтальпии образования монокристаллического димолибдата натрия $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ нами был построен термохимический цикл таким образом, что энтальпия растворения димолибдата натрия в 0.2 М NaOH сравнивалась с энтальпиями растворения карбоната натрия и оксида молибдена. Схема термохимического цикла представлена ниже:

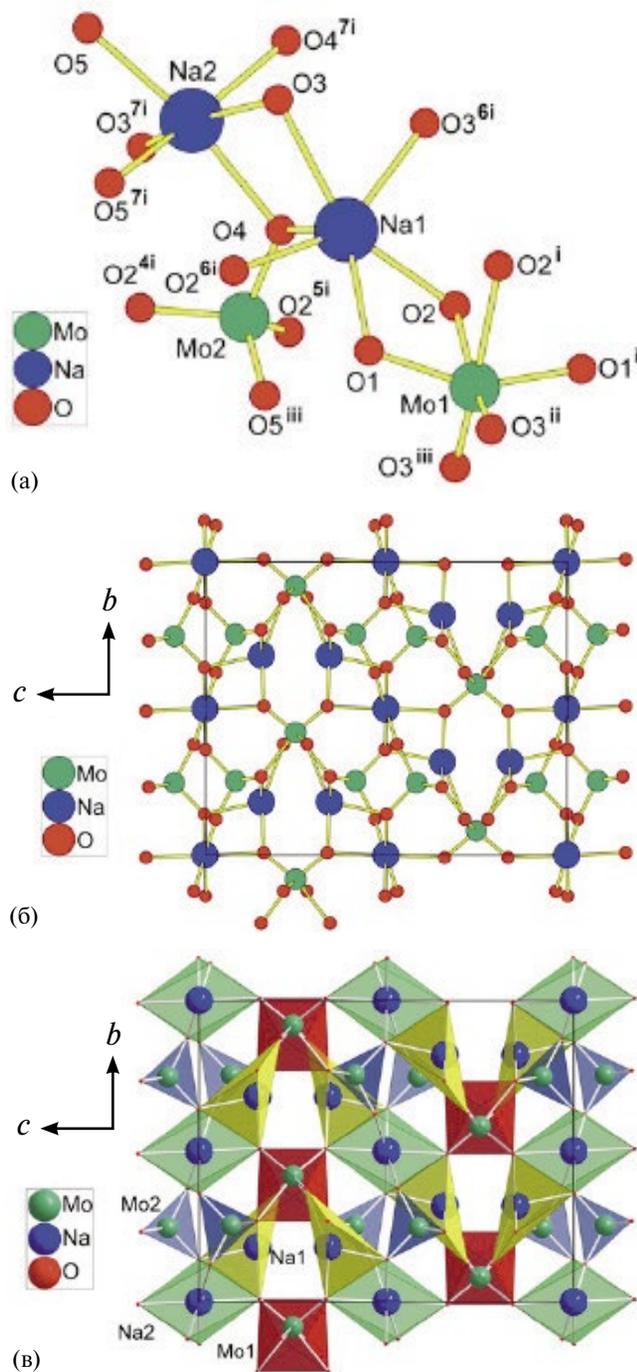
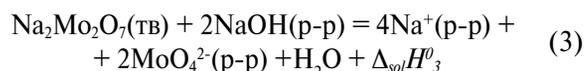
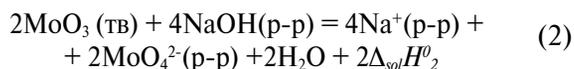
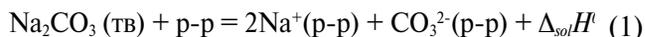


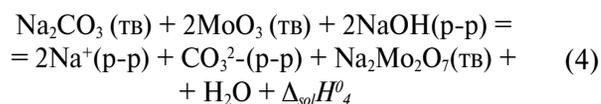
Рис. 3. Фрагмент структуры $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (а), проекция на плоскость bc (б), тот же фрагмент, где показаны только полиэдры (с).

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия экспериментов для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Структурная формула	$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
Стехиометрическая формула	$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$
Молекулярный вес, г/моль	349.86
Размеры кристалла, мм	0.06×0.04×0.02
Температура, К	150(2)
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Cmca</i>
$a, \text{Å}$	7.1842(3)
$b, \text{Å}$	11.8334(5)
$c, \text{Å}$	14.7149(5)
$\alpha, ^\circ$	90
$\beta, ^\circ$	90
$\gamma, ^\circ$	90
$V, \text{Å}^3$	1250.97(9)
Z	8
Плотность (расчетная), г/см ³	3.715
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	4.131
Диапазон сбора данных по $2\theta, ^\circ$	от 2.768 до 33.094
Диапазон h, k, l ,	$-10 \leq h \leq 10$ $-18 \leq k \leq 17$ $-21 \leq l \leq 22$
Число измеренных рефлексов	8793
Число независимых рефлексов	1198
R_{int}	0.0245
Полнота сбора данных ($q = 25.25^\circ$), %	99.5
Макс. и мин. пропускание	0.696 и 0.747
Число рефл./огр./пар.	1198 / 0 / 59
S -фактор по F^2	1.126
R -фактор [$I > 2s(I)$]	$R_1 = 0.0160$ $wR_2 = 0.0348$
R -фактор (все данные)	$R_1 = 0.0197$ $wR_2 = 0.0355$
Макс. и мин. ост. эл. плотн., е/Å ³	0.519 и -0.846
CCDC-номер	2261941



С использованием закона Гесса можно получить:



Нами измерены энтальпии растворения карбоната натрия, оксида молибдена и димолибдата натрия в 0.2 М NaOH:

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 (\text{Na}_2\text{CO}_3, 298.15 \text{ K}) = -27.39 \pm 0.57 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 (\text{MoO}_3, 298.15 \text{ K}) = -78.84 \pm 4.38 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 (\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) = -57.12 \pm 1.03 \text{ кДж/моль}.$$

На основании измеренных экспериментальных данных энтальпий растворения реакций (1)–(3) была рассчитана энтальпия реакции (4). А далее, с использованием литературных данных по стандартным энтальпиям образования карбоната натрия, оксида молибдена, NaOH(p-p), $\text{Na}^+(\text{p-p})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{p-p})$, H_2O была рассчитана стандартная энтальпия образования монокристаллического димолибдата натрия. Литературные данные по стандартным энтальпиям образования были взяты из справочника [19]. Рассчитанная стандартная энтальпия образования монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ составляла:

$$\Delta_f H^0 (\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) = -2245.3 \pm 6.3 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 2. Координаты атомов и тепловые параметры независимой части

Ромбическая сингония, <i>Cmca</i> , $a = 7.1842(3)$, $b = 11.8334(5)$, $c = 14.7149(5)$ Å				
Атом	x/a	y/b	z/c	U _{iso} , Å ²
Mo1	¼	0.08245(2)	¼	0.00499(5)
Mo2	½	0.25333(2)	0.58458(2)	0.00534(5)
Na1	½	0.31820(8)	0.34358(6)	0.01066(18)
Na2	0.74794(12)	½	½	0.01008(19)
O1	½	0.12250(13)	0.28263(11)	0.0074(3)
O2	0.20098(17)	0.23172(9)	0.34506(7)	0.0088(2)
O3	0.69862(17)	0.49165(10)	0.33767(7)	0.0088(2)
O4	½	0.36025(13)	0.50161(12)	0.0099(3)
O5	1	0.62292(14)	0.53052(11)	0.0101(3)

Таблица 3. Выбранные межатомные расстояния и углы для Na₂Mo₂O₇

Расстояния, Å		Углы, °	
Mo1—O1	1.9186(6)	∠O1—Mo1—O2	78.45(5)
Mo1—O2	2.2805(11)	∠O3 ⁱⁱ —Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	102.62(5)
Mo1—O1 ⁱ	1.9186(6)	∠O3 ⁱⁱ —Mo1—O2 ⁱ	89.46(5)
Mo1—O2 ⁱ	2.2805(11)	∠Mo1—O3 ⁱⁱⁱ —O1	99.65(5)
Mo1—O3 ⁱⁱ	1.7190(11)	∠Mo1—O1—O3 ⁱⁱⁱ	99.65(5)
Mo1—O3 ⁱⁱⁱ	1.7190(11)	∠O1—Mo1—O3 ⁱⁱ	98.12(5)
Mo2—O2 ⁴ⁱ	1.7855(12)	∠O4—Mo2—O5 ⁱⁱⁱ	108.75(5)
Mo2—O2 ⁵ⁱ	1.7855(12)	∠O4—Mo2—O2 ⁴ⁱ	109.35
Mo2—O4	1.7582(17)	∠O2 ⁴ⁱ —Mo2—O2 ⁵ⁱ	107.94
Mo2—O5 ⁱⁱⁱ	1.7362(17)	∠Mo2—O4—Na2	119.76(5)
Na1—O1	2.4834(18)	∠Mo2—O4—Na1	121.90(5)
Na1—O2	2.3796(13)	∠O1—Na1—O2	66.57(5)
Na1—O2 ⁶ⁱ	2.3796(13)	∠O3—Na1—O4	82.08(5)
Na1—O3	2.5013(14)	∠O3—Na1—O3 ⁶ⁱ	69.57(5)
Na1—O3 ⁶ⁱ	2.5013(14)	∠O2—Na1—O2 ⁶ⁱ	129.05(5)
Na1—O4	2.378(2)	∠O4—Na1—O2 ⁶ⁱ	94.64(5)
Na2—O3	2.4168(10)	∠O3—Na2—O5	108.96(5)
Na2—O3 ⁷ⁱ	2.4168(10)	∠O4—Na2—O5	167.80(5)
Na2—O4	2.4307(12)	∠O3—Na2—O4	82.78(5)
Na2—O4 ⁷ⁱ	2.4307(12)	∠O3—Na2—O3 ⁷ⁱ	163.14(5)
Na2—O5	2.3657(13)	∠O5—Na2—O5 ⁷ⁱ	80.11(5)
Na2—O5 ⁷ⁱ	2.3657(13)	∠O4 ⁷ⁱ —Na2—O3 ⁷ⁱ	84.88(5)

Примечание. Элементы симметрии, используемые для создания эквивалентных атомов: (i) ½-X, Y, ½-Z; (ii) 1-X, -½+Y, ½-Z; (iii) -½+X, -½+Y, Z; (4i) ½+X, ½-Y, 1-Z; (5i) ½-X, ½-Y, 1-Z; (6i) 1-X, Y, Z; (7i) X, 1-Y, 1-Z.

Калориметрические эксперименты проводились в калориметре растворения с изотермической оболочкой. Детальное описание калориметра дано в работах [20, 21]. Калориметр представлял собой вакуумный сосуд Дьюара, помещенный в латунный цилиндр, внутри которого располагались термометр, устройство для разбиения ампул, нагреватель. Сигнал от термометра направлялся через интерфейс на компьютер и обрабатывался с использованием программ, написанных в программной среде MATLAB [20,21]. Для проверки правильности работы калориметра в нем растворяли стандартное вещество — хлорид калия. Полученное значение хлорида калия хорошо согласовывалось с литературными данными, представленными в работе [22].

Ранее, в работе [19], была измерена стандартная энтальпия образования поликристаллического димолибдата натрия. Согласно представленным данным стандартная энтальпия образования поликристаллического димолибдата натрия составляет:

$$\Delta_f H^0(\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) = -2245.6 \pm 1.3 \text{ кДж/моль.}$$

Как можно видеть, величина, полученная в настоящей работе, в пределах погрешности хорошо согласуется со справочным значением, что свидетельствует о надежности полученных обеих стандартных энтальпий образования.

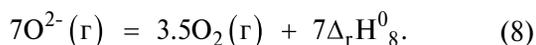
Одной из важных термодинамических характеристик является энтальпия решетки. Чем больше энтальпия решетки, тем соединение устойчивее и, соответственно, перспективнее для применения.

На основании измеренной стандартной энтальпии образования для монокристалла димолибдата натрия была рассчитана энтальпия решетки для этого соединения. Для расчета использовался цикл Борна–Габера, представленный ниже:

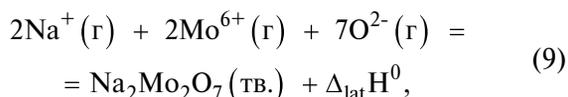
$$2\text{Na}(\text{тв.}) + 2\text{Mo}(\text{тв.}) + 3.5\text{O}_2(\text{г}) = \text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{тв.}) + D_f H^0_5, \quad (5)$$

$$2\text{Na}^+(\text{г}) = 2\text{Na}(\text{тв.}) + 2\Delta_f H^0_6, \quad (6)$$

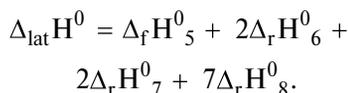
$$2\text{Mo}^{6+}(\text{г}) = 2\text{Mo}(\text{тв.}) + 2\Delta_f H^0_7, \quad (7)$$



С использованием закона Гесса можно записать:



$\Delta_{\text{lat}}\text{H}^0$ — энтальпия решетки, которая может быть рассчитана следующим образом:



Для определения энтальпии решетки необходимы данные для энтальпии образования ионов Na^+ , Mo^{6+} , O^{2-} , которые были взяты из справочника [19] и представлены в табл. 4.

Таблица 4. Данные по энтальпиям реакций ионов Na^+ , Mo^{6+} , O^{2-}

Реакция	$\Delta_{\text{r}}\text{H}^0$, кДж/моль
$\text{Na}^+(\text{г}) = \text{Na}(\text{тв.})$	-603.4
$\text{Mo}^{6+}(\text{г}) = \text{Mo}(\text{тв.})$	-22463.9
$\text{O}^{2-}(\text{г}) = 1/2\text{O}_2(\text{г})$	-905.8

С использованием полученной в настоящей работе стандартной энтальпии образования соединения $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и данных, представленных в табл. 4, была рассчитана энтальпия решетки:

$$\Delta_{\text{lat}}\text{H}^0(\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7) = -54730 \text{ кДж/моль.}$$

Одной из важных областей в материаловедении является нахождение корреляций между термодинамическими и функциональными свойствами для того, чтобы понять в каком направлении изменяются функциональные свойства. В настоящей работе был изучен скинтилляционный кристалл. Одной из важных функциональных характеристик скинтилляционного монокристалла является длина волны люминесцентного излучения. Люминесцентные свойства димолибдата и дивольфрамата натрия были измерены в работе [23]. Длина волны люминесцентного излучения димолибдата натрия составляла 650 нм, а дивольфрамата — 540 нм. Основываясь на литературных данных, энтальпия решетки дивольфрамата натрия составляла: $\Delta_{\text{lat}}\text{H}^0(\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7) = -49030$ кДж/моль. Энтальпия решетки димолибдата составляла: $\Delta_{\text{lat}}\text{H}^0(\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7) = -54730$ кДж/моль. Как можно видеть, увеличение энтальпии решетки коррелирует с увеличением длины волны люминесцентного излучения.

Вторая часть настоящей работы посвящена измерению теплоемкости димолибдата натрия методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Теплоемкость монокристаллического $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ была измерена в интервале температур 320–785 К. Детальное описание процедуры измерений теплоемкости представлено в работах [24,25].

Измерения осуществлялись на установке DSC 404 F1 с использованием платиновых тиглей с корундовыми вкладышами и платиновых крышек со скоростью нагрева 6 К/мин в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин). Масса образца взвешивалась на электронных весах AND GH-252 с погрешностью не более 0.03 мг и составила 63.83 мг. Следует отметить, что масса исследуемого образца практически не изменялась после всех термических циклов (отличие составило 0.02 мг). Перед проведением каждого термического цикла рабочий объем установки откачивался до вакуума 1 Па и несколько раз промывался аргоном, чистота которого составляла 99.992 об.%, а основными примесями являлись: O_2 — 0.0001 %; N_2 — 0.0005 %; H_2O — 0.0004 %; CO_2 — 0.00002 %; CH_4 — 0.0001 %; H_2 — 0.0001 %. В качестве калибровочного образца использовался сапфир массой 85.28 мг. Погрешность измерения для данной установки оценивается в 2–3%, что было подтверждено экспериментами с образцами высокочистой платины и сапфира.

Образец для измерений был подготовлен следующим образом. Из монокристалла были вырезаны цилиндры размером $\varnothing 5 \times 1$ мм², которые плотно вставлялись в тигель для того, чтобы обеспечить хороший контакт тигля с образцом. Температурная калибровка была выполнена измерением температур фазовых переходов стандартных веществ (C_6H_{12} , Hg, KNO_3 , In, Sn, Bi, Pb, Cd, Zn, CsCl).

Данные, полученные в последовательных термических циклах (кроме первого нагрева), очень хорошо согласуются между собой. Наличие небольшого излома при ~675 К на первом нагреве связано с отжигом исследуемого образца $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, при котором происходило удаление сорбированных веществ с поверхностей и снятие термических напряжений. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ для третьего нагрева представлена на рис. 4.

С использованием программного обеспечения Origin мы провели сглаживание температурной зависимости теплоемкости. Температурная кривая для монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ хорошо описывается кубическим полиномом:

$$C_{\text{p,m}}^0(T) = -146.42585 + 0.37089 T - 3.33581 \times \\ \times 10^{-4} T^2 + 1.14672 \times 10^{-7} T^3 \text{ (Дж/(К моль))}.$$

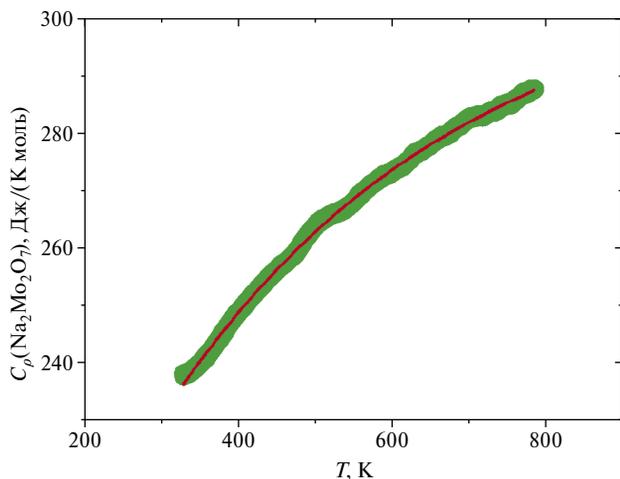


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Отклонение экспериментальных данных от данных, полученных по вышеприведенному кубическому полиному, не превышает 0.2%.

Как можно видеть, температурная кривая теплоемкости монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ является гладкой и не имеет каких-либо аномалий, то есть фазовые переходы для данного соединения в интервале температур 320–785 К отсутствуют.

Таким образом, мы провели термохимическое исследование монокристалла димолибдата натрия. Методом ДСК калориметрии была измерена теплоемкость в интервале температур 320–785 К. Методом калориметрии растворения измерена стандартная энтальпия образования и с использованием цикла Борна – Габера определена энтальпия решетки.

ВЫВОДЫ

1. Низкоградиентным методом Чохральского выращен монокристалл димолибдата натрия. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов с помощью комплекса программ SHELXL.

2. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии в интервале температур 320–785 К измерена температурная зависимость теплоемкости монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Показано, что в исследуемом температурном интервале отсутствуют фазовые переходы.

3. С использованием метода калориметрии растворения определена стандартная энтальпия образования $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Определена энтальпия решетки $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ на основе полученной стандартной энтальпии образования с использованием цикла Борна – Габера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана РНФ (проект 19-19-00095-П). Н.И. Мацкевич, А.Н. Семерикова, В.Д. Григорьева, Д.В. Кочелаков, С.А. Лукьянова, В.Н. Шлегель, Е.Н. Ткачев выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (проект 121031700314-5) за пользование калориметром, установками для роста и дифрактометра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim H., Pandey I.R., Khan A. et al. // Cryst. Res. Technol. 2019. V. 54. P. 1900079.
2. Xu F., Zhang G., Luo M., Peng G. et al. // Nat. Sci. Rev. 2021. V. 8. P. 1.
3. Chen P., Chen Y., Jiang L. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 784. P. 370.
4. Aliane A., Avetissov I.Ch., Bariniva O.P. et al. // Nucl. Inst. Met. Phys. Res., Section A. 2020. V. 949. P. 162784.
5. Bekker T.B., Coron N., Danevich F.A. et al. // Astroparticle Phys. 2016. V. 72. P. 38.
6. Giuliani A. // J. Phys.: Conf. Series 2017. V. 888. P. 012239.
7. Tsydyypova B.N., Mazur M.M., Pavlyuk A.A. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. P. 936.
8. Matskevich N.I., Shlegel V.N., Semerikova A.N. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 1523.
9. Poda D.V. // Physics. 2021. V. 3. P. 473.
10. Matskevich N.I., Semerikova A.N., Shlegel V.N. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 850. P. 156683.
11. Vasiliev Ya.V., Borovlev Yu.A., Galashov E.N. et al. // Book: Scintillation Materials. Engineering, Devices, Application — Kharkov, Published by ISMA, 2011, 119.
12. Matskevich N.I., Semerikova A.N., Trifonov V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 166.
13. Borovlev Yu.A., Ivannikova N.V., Shlegel V.N. et al. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 229. P. 305.
14. Berge L., Boiko R.S., Chapellier M. et al. // J. Instrum. 2014. V. 6. P. 06004.
15. Novoselov I.I., Gileva O.V., Choe J.S. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 867.
16. Bruker AXS Inc. (2000–2012). APEX2 (Version 2012.2-0), SAINT (Version 8.18c), and SADABS (Version 2008/1). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. Diamond — Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact — Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany. <https://www.crystalimpact.de/diamond>

19. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.
20. *Matskevich N.I., Krabbes G., Berastegui P.* // *Thermochim. Acta* 2003. V. 397. P. 97.
21. *Matskevich N.I., Wolf Th., Pochivalov Yu.I.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 2581.
22. *Kilday M.V.* // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1980. P. 467.
23. *Gavrilova T.A., Ivannikova N.V., Shlegel V.N. et al.* // *Solid State Phen.* 2014. V. 213. P. 160.
24. *Minenkov Yu.F., Matskevich N.I., Stenin Yu.G. et al.* // *Thermochim. Acta* 1996. V. 278. P. 1.
25. *Matskevich N.I., Wolf Th., Pischur D. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 124. P. 1745.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ В ИНТЕРВАЛЕ 1.9–220 К¹

© 2024 г. А.Е. Мусихин*, Е.Ф. Миллер, Н.В. Гельфонд

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

*e-mail: musikhin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023

После доработки 11.07.2023

Принята к публикации 14.07.2023

Представлены результаты исследования монокристалла дивольфрамата натрия на основе полученных экспериментально данных о теплоемкости. Теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ измерена методом релаксационной калориметрии в интервале 1.9–220 К. Аномалии в теплоемкости, связанные с фазовыми переходами, не обнаружено. Выполнена экстраполяция теплоемкости к 0 К, и определена температура Дебая при нуле. На основе экспериментальной теплоемкости рассчитаны термодинамические функции: энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, релаксационная калориметрия, криогенные сцинтилляторы, дивольфрамат натрия.

DOI: 10.31857/S0044453724010066, EDN: SGITEK

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой перспективный материал болометрического детектора для поиска редких событий, особенно для поиска безнейтринного двойного бета-распада, благодаря их химической, термической и радиационной стойкости, а также их уникальным оптическим свойствам [1]. Несмотря на широкий фронт исследования этих объектов, их теплоемкость, особенно в области низких температур, зачастую исследована не полностью, а значения термодинамических функций при стандартных температурах требуют уточнения. Так, для дивольфрамата натрия в литературе представлены экспериментальные данные о теплоемкости в интервале 53–296 К [2] и о приращении энтальпии в интервале 273–978 К [3], температура плавления составляет 1004 К [4]. Данные о теплоемкости и термодинамических функциях ниже 53 К отсутствуют. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования теплоемкости $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ методом релаксационной калориметрии в интервале 1.9–220 К, вычислены термодинамические функции и характеристическая температура Дебая при нуле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец

Монокристалл $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ был выращен методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры в ИНХ СО РАН на оригинальной установке роста кристаллов НХ620Н-М.

В качестве исходных реагентов использовали глубоко очищенный оксид вольфрама (WO_3) и коммерческий особо чистый карбонат натрия (Na_2CO_3 , Донецкий химический завод, 5-4 ТС 6-093-588-78).

Смесь оксида вольфрама и карбоната натрия тщательно перемешивалась до получения однородного состава. Твердофазный синтез исходной шихты из прекурсоров и, далее, выращивание кристаллов проводились в платиновом тигле длиной 130 мм и диаметром 70 мм. Выращенный монокристалл представлял собой прозрачный бесцветный материал, свободный от оптических дефектов. Его длина составляла ~60 мм, диаметр 35 мм. Результаты рентгеноструктурного анализа $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ полностью соответствуют данным, представленным в работе [5].

Экспериментальная теплоемкость

Теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ была измерена релаксационным методом на комплексе автоматизированных измерений физических свойств материалов

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

PPMS-9+Evercool II (Quantum Design, США) в Ресурсном центре «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники» Научного парка СПбГУ. Из выращенного монокристалла $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ изготовлены образцы в форме прямоугольных параллелепипедов 2.0 x 2.0 мм высотой 1.0–1.5 мм (рис. 1). Масса исследуемого образца — 30.98 мг.



Рис. 1. Монокристаллический образец $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

Для проведения измерений образец монтируется на сапфировую платформу в измерительную ячейку. На нижней стороне платформы находятся полупроводниковый термометр (Cernox, Lakeshore) и резистивный нагреватель. Платформа подвешена на восьми тонких (75 мкм) проводах из сплава Au-Pd, которые обеспечивают электрический контакт с нагревателем и термометром, а также тепловой контакт с ячейкой. Для монтажа образца использовалась вакуумная смазка Arjepzon N — она плотно удерживает образец на платформе и обеспечивает хороший тепловой контакт. Для учета вклада ячейки и теплопроводящей смазки предварительно измерялась теплоемкость платформы с нанесенной смазкой без образца в заданном интервале температур (адденда). Затем образец помещался на платформу и измерялась общая теплоемкость. В результате теплоемкость образца была получена путем вычитания теплоемкости платформы со смазкой без образца из общей теплоемкости. Измерения проводились при высоком вакууме до 9×10^{-6} Торр, что исключает паразитные теплообменные процессы. Теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ измерена в режиме нагрева образца в 49 точках интервала ~ 1.9 –200 К (разбиение по оси температур осуществлялось в логарифмическом масштабе).

Масса моля, использовавшаяся для представления молярной теплоемкости $C_p(T)$, вычислена из формулы $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и равна 525.655 г моль⁻¹. Относительная неопределенность измерений теплоемкости составляет менее 2.0%, и величина

ее зависит от диапазона температур, в которых проводятся измерения [6]. Неопределенность по температуре составляет 0.5%. Результаты измерений приведены на рис. 2 совместно с литературными данными [2]: видно хорошее согласие данных релаксационной и адиабатической калориметрии в области пересечения (53–220 К). Анализ полученной теплоемкости не указывает на существование каких-либо особенностей в поведении $C_p(T)$.

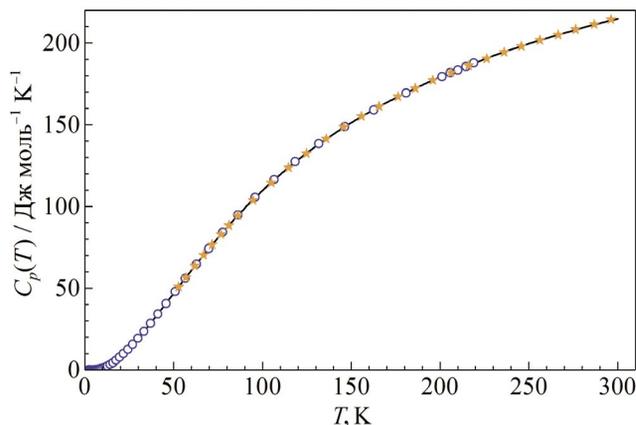


Рис. 2. Экспериментальные данные о теплоемкости $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$: кружки — данные настоящей работы; звездочки — данные [2]; сплошная кривая — сглаженное описание экспериментальных данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описание теплоемкости вблизи нуля температур

Для вычисления интегральных термодинамических функций при стандартной температуре была сделана экстраполяция полученных данных по теплоемкости к нулю и проведено сглаживание экспериментальной кривой $C_p(T)$. При этом мы полагали, что ниже 1.9 К теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ не имеет аномальных вкладов.

В соответствии с законом Дебая при $T \rightarrow 0$ теплоемкость $C_p(T) \sim T^3$, т.е. степень нарастания функции теплоемкости равна трем. При рассмотрении полученных экспериментальных данных теплоемкость вблизи нуля при повышении температуры в этой области может нарастать быстрее, чем кубическая зависимость. Это указывает на возникновение дополнительного вклада в области распространения закона Дебая. Поэтому для более точного описания теплоемкости вблизи нуля лучше использовать не традиционную модель Дебая, а комбинацию моделей Дебая и Эйнштейна. Подобное поведение было выявлено ранее при рассмотрении других монокристаллов [7–10], оно достаточно типично и может наблюдаться при исследовании совершенных монокристаллических образцов.

Для экстраполяции к 0 К и описания теплоемкости в области низких температур был выбран подход [17, 8], в рамках которого зависимость $C_p(T)$ представлялась в виде суммы теплоемкостей модели Дебая $C_D(T)$ и модели Эйнштейна $C_E(T)$:

$$C_p(T) = (1 - \eta) \cdot C_D(T) + \eta \cdot C_E(T). \quad (1)$$

Уравнение (1) может быть преобразовано к линейному виду:

$$Y(\theta_D) = \frac{C_p}{C_D} - 1; \quad X(\theta_D, \theta_E). \quad (2)$$

путем замены переменных:

$$Y(\theta_D) = \frac{C_p}{C_D} - 1; \quad X(\theta_D, \theta_E) = \frac{C_E}{C_D} - 1.$$

Такая процедура делает решение более устойчивым, тем самым повышает достоверность поиска параметров, а также дает асимптотически верное описание вблизи нуля.

Область справедливости (1) определена как 0–11.5 К, наилучшее описание экспериментальных данных было достигнуто при значениях параметров $\theta_D = 291.3$ К, $\theta_E = 58$ К и $\eta = 0.010$. При этом предполагалось, что ниже 1.9 К теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ не имеет аномальных вкладов. Результат приведен на рис. 3 в линеаризованных координатах $Y(X)$ и на рис. 4 в координатах C/T от T^2 . Значение характеристической температуры Дебая при нуле $\Theta_D(0)$ для $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ составило 292.3 К.

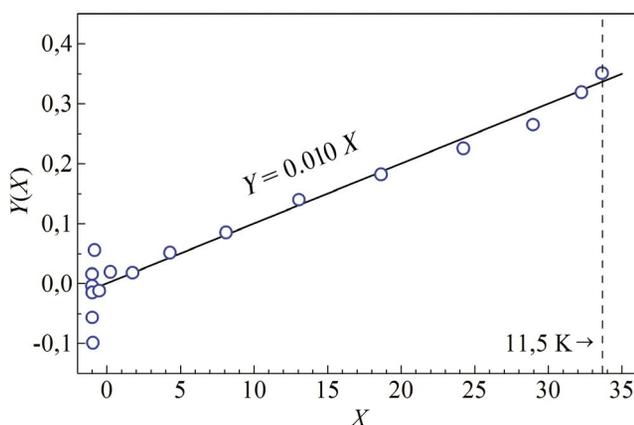


Рис. 3. Теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в линеаризованных координатах $Y(X)$ (2) в интервале 0–11.5 К: кружки — экспериментальные значения; прямая линия — описание экспериментальных данных в рамках комбинации моделей Дебая и Эйнштейна.

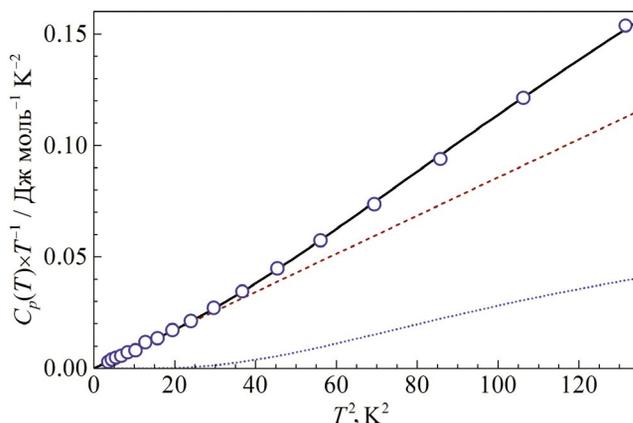


Рис. 4. Теплоемкость $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в координатах $C_p(T)/T$ от T^2 в интервале 0–11.5 К: кружки — экспериментальные значения; сплошная линия — полученное описание в рамках комбинации моделей Дебая и Эйнштейна; пунктирная линия — вклад теплоемкости Дебая; точечная линия — вклад теплоемкости Эйнштейна.

Сглаженное описание теплоемкости и термодинамические функции

В качестве сглаженной функции теплоемкости $C_p^{\text{fit}}(T)$ в интервале 0–11 К принято описание уравнением (1), а в интервале 11–300 К выполнено описание в рамках суммы теплоемкостей Эйнштейна. При этом для получения $C_p^{\text{fit}}(T)$ выше 11 К использовалась как полученная в настоящей работе экспериментальная теплоемкость (рис. 2, кружки), так и данные [2] (рис. 2, звездочки). Результат приведен в качестве сплошной кривой на рис. 2.

Вычислено относительное отклонение экспериментальных точек $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ от полученной сглаженной кривой теплоемкости, результат приведен на рис. 5. Соответствующее относительное среднеквадратичное отклонение равно 0.04 в температурном интервале 1.9–5 К, 0.008 в интервале 5–25 К и 0.0012 в интервале 25–220 К для наших данных и 0.0016 в интервале 53–296 К для данных [2].

На основе сглаженной зависимости $C_p^{\text{fit}}(T)$ в температурном диапазоне от 0 до 300 К вычислены термодинамические функции $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$: энтропия $S_p(T)$, энтальпии $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$. Результаты вычисления термодинамических функций приведены на рис. 6. Значения этих термодинамических функций при стандартных условиях ($T = 298.15$ К, $p = 0.10$ МПа) составили:

$$\begin{aligned} C_p^\circ(T) &= 214.2 \pm 0.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}; \\ S_p^\circ(T) &= 256.8 \pm 0.8 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}; \\ \Delta_0^{298.15} H(T) &= 39.21 \pm 0.12 \text{ кДж моль}^{-1}; \\ \Delta_0^{298.15} G(T) &= -37.35 \pm 0.11 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

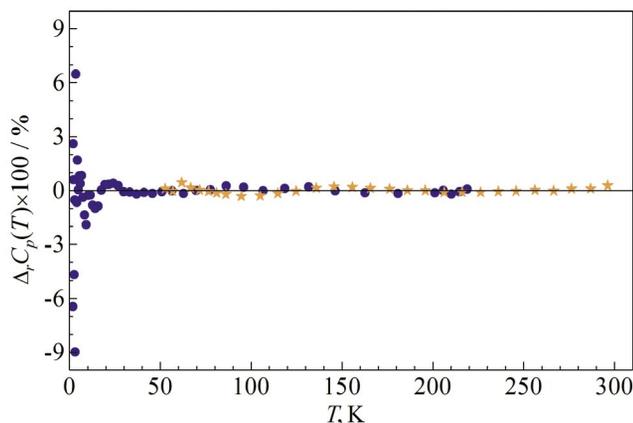


Рис. 5. Относительное отклонение $\Delta_r C_p(T)$ экспериментальных значений от сглаженной теплоемкости (нулевая ордината) $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

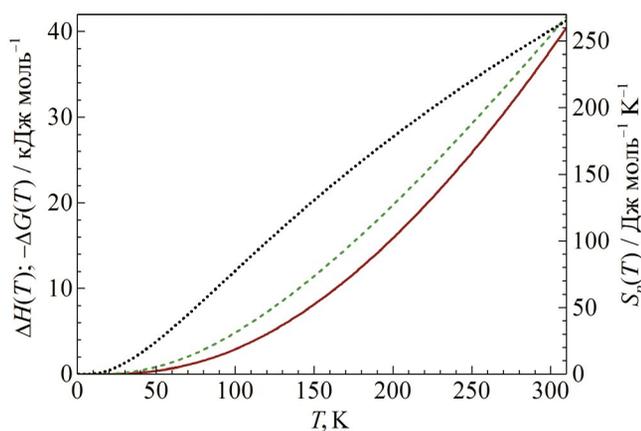


Рис. 6. Энтропия $S_p(T)$ (точечная кривая), энтальпия $\Delta H(T)$ (пунктирная кривая) и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ (сплошная кривая) $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в интервале 0–300 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены экспериментальные данные по теплоемкости дивольфрамата натрия в интервале 1.9–220 К, впервые в интервале ниже 53 К. Выполнено описание теплоемкости в области низких температур на основе физически обоснованного уравнения, что позволило обнаружить особенность в низкочастотной области, связанную с низкочастотным пиком в спектре $g(\omega)$, которая,

по нашему мнению, обуславливается характерной энергией рассеяния фононов на регулярных фрагментах структуры исследуемого соединения. Вычислена температура Дебая при нуле. Сделано сравнение полученных результатов с литературными данными. На основе совместного рассмотрения данных настоящей работы и литературных данных [2] получено сглаженное описание теплоемкости в интервале 0–300 К. На основе этих данных вычислены термодинамические функции для $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$: энтропия, энтальпия и свободная энергия Гиббса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-79-00070. Авторы выражают благодарность Григорьевой В.Д. за выращенный монокристалл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagorny S., Rusconi C., Sorbino S. et al. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A. 2020. V. 977. 164160. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164160>
2. Weller W.W., Kelley K.K. // US Bur. Mines. 1963. Report No. 6191.
3. Liu S., Chen Q., Zhang P. // Thermochim. Acta. 2001. V. 371. P. 7. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00761-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00761-9)
4. Nolte G., Kordes E. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1969. V. 371. P. 149.
5. Okada K., Morikawa H., Marumo F., Iwai S. // Acta cryst. B. 1975. V. 31. P. 1200.
6. Lashley J.C., Hundley M.F., Migliori A. et al. // Cryogenics. 2003. V. 43. P. 369.
7. Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A., Ivannikova N.V. // J. Alloys Compd. 2015. V. 639. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.159>
8. Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A., Shlegel V.N. // J. Alloys Compd. 2016. V. 655. P. 165. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.171>
9. Musikhin A.E., Bespyatov M.A., Shlegel V.N., Safonova O.E. // J. Alloys Compd. 2019. V. 802. P. 235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.197>
10. Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A., Shlegel V.N. // J. Alloys Compd. 2020. V. 830. 154592. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154592>

КОМПЛЕКС ОКТАФТОРПРОПИОНИЛАЦЕТОНАТА МАГНИЯ
С N,N,N',N'-ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНОМ,
[Mg(tmeda)(ofhac)₂]
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ЛЕТУЧИЙ ПРЕКУРСОР ПЛЕНОК MgF₂¹

© 2024 г. Е.С. Викулова^{a,*}, Э.А. Рихтер^{a,b}, С.В. Сысоев^a, Д.П. Пищур^a,
А.Д. Федоренко^a, Н.Б. Морозова^a

^aИнститут неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: lazorevka@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023

После доработки 12.07.2023

Принята к публикации 14.07.2023

Разнолигандные комплексы магния со фторированными β-дикетонами и диаминами перспективны в качестве прекурсоров для получения тонких пленок MgF₂ методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD). В настоящей работе проведено комплексное исследование наиболее летучего на данный момент представителя этого семейства, [Mg(tmeda)(ofhac)₂] (tmeda = (CH₃)₂NCH₂CH₂CN(CH₃)₂, ofhac = C₂F₅COCHCOCF₃⁻). Методом ДСК определены характеристики процесса плавления ($T_{пл.} = 354.4 \pm 0.6$ К, $\Delta_{пл.}H = 23.3 \pm 0.9$ кДж/моль) и показано, что комплекс стабилен в конденсированной фазе как минимум до 473 К. Исследована температурная зависимость теплоемкости в интервале 298–403 К. Методом переноса в потоке гелия измерены температурные зависимости давления насыщенного пара над твердым (318–352 К) и жидким (358–393 К) комплексом. Определены термодинамические параметры сублимации и испарения. С помощью квантово-химических расчетов (B3LYP-D3(BJ) / def2-SVP, def2-TZVP и OPBE / TZ2P-J) проведено сравнение возможных изомеров комплекса (по положению C₂F₅-заместителей).

Ключевые слова: летучий прекурсор, термическая стабильность, фазовые превращения, теплоемкость, давление насыщенного пара, молекулярное строение.

DOI: 10.31857/S0044453724010078, EDN: SGAUQF

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальной совокупности физико-химических свойств тонкие пленки из фторида магния используются в качестве оптических, защитных, антиотражающих слоев [1–4]. В настоящее время области потенциального применения таких покрытий расширяются [5–7], как и линейка композиционных пленочных материалов на основе MgF₂ [8–10]. Это требует развития методов их формирования, среди которых преобладают физическое осаждение из газовой фазы, золь-гель- и сольвотермальные процессы [11–13]. Однако в процессах растворной химии отмечаются проблемы точного контроля толщины слоя, необходимого для оптических применений, и введения агрессивных фторсодержащих реагентов (например, HF) [13]. Недостатками физических методов являются сравнительно высокие

энергозатраты ($T_{пл.}(\text{MgF}_2) = 1539$ К [14]) и необходимость высоковакуумного оборудования.

Универсальную платформу для прецизионного контроля состава и характеристик получаемых пленочных материалов представляет химическое осаждение из газовой фазы (МОСVD). Поскольку летучие фторирующие агенты, в основном, являются агрессивными, токсичными или дорогостоящими (HF, Hhfac = гексафторацетилацетон, TiF₄, TaF₅) [5, 15], технологически более удобен подход, использующий фторсодержащий прекурсор магния, при разложении которого образуется целевая фторидная фаза [16].

Для определения экспериментальных параметров процесса МОСVD необходимы количественные сведения о термических свойствах соединений (процессах сублимации, испарения, плавления, термической стабильности твердой

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

фазы, паров и др.). Библиотека соединений с различными термическими свойствами позволит выбирать оптимальные комбинации прекурсоров с аналогичным термическим поведением при осаждении композиционных материалов.

В настоящее время набор летучих фторированных соединений магния ограничен комплексами со фторированными β -дикетонат-ионами $L = R^F C(O)CHC(O)R$. Такие лиганды активно используются в связи с возможностью изменять термические свойства комплексов в широких пределах путем варьирования терминальных заместителей (R , R^F). Однако гомо- и гетеролептические комплексы $[Mg(L)_2]_n$ ($n = 2-3$, $R^F = CF_3$, C_2F_5 , C_3F_7 , $R = CF_3$, CH_3 , $C(CH_3)_3$) [17–19] и $[Mg(dmamp)(L)]_2$ ($dmamp = 1$ -диметиламино-2-метил-2-пропаноат) [20] являются олигомерами, что уменьшает их летучесть и осложняет контроль состава газовой фазы в процессах осаждения.

Для решения данной проблемы применяют введение дополнительного нейтрального лиганда. Среди O -донорных оснований Льюиса в этом качестве использовали бис-(2-метоксиэтил)эфир (*diglyme*), для которого удалось получить аддукт $[Mg(H_2O)_2(L)_2] \times 2diglyme$ ($L = hfac$: $R = R^F = CF_3$) [15]. Термогравиметрическое исследование показало, что он является летучим и низкоплавким ($T_{пл.} = 322$ К), но изменяет состав при парообразовании [15]. В предположении замены аквалигандов *diglyme* в процессе испарения позднее были оценены соответствующая величина энтальпии и давление насыщенного пара соединения [21].

Использование N -донорных бидентатных лигандов Q позволяет получать разнолигандные комплексы $[Mg(Q)(L)_2]$ мономерного строения [18]. Синтезированы серии соединений с производными этилендиамина ($L = hfac$, рис. 1) [22] или различными β -дикетонатными лигандами ($Q = N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин, *tmeda*) [23]. Среди них количественные данные о процессах парообразования получены только

для двух соединений $[Mg(tmeda)(L)_2]$ с нефторированными заместителями в лиганде ($R^F = CF_3$, $L = tfac$: $R = CH_3$, $L = btfac$: $R = C_6H_5$, рис. 1) [24, 25].

Недавно нами был синтезирован комплекс с обоими перфторированными заместителями в β -дикетонатном лиганде ($L = ofhac$: $R^F = CF_3$, C_2F_5 , рис. 1), который, по данным термогравиметрического анализа, является наиболее летучим в ряду $[Mg(Q)(L)_2]$ [26]. Данная работа посвящена физико-химическому исследованию этого комплекса в аспекте возможного применения в процессах МOCVD.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реактивы и методы характеристики.

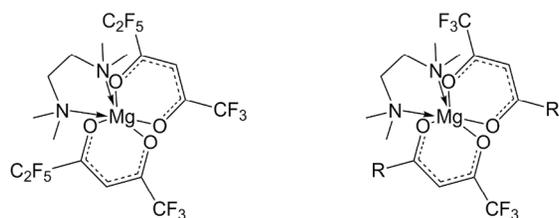
Исходный β -дикетон *ofhac* предоставлен к.х.н. М.А. Курькиным, ИНЭОС РАН. Для синтеза комплексов использованы следующие реактивы и растворители: магний углекислый основной (Ленреактив, >98%), *tmeda* (Далхим, 99%), хлористый метилен и трихлорметан (Вектон, 99.9%). Определение содержания С, Н, N, F проведено в Химическом исследовательском ЦКП СО РАН согласно методикам [27, 28]. Стандартные погрешности не превышают 0.5 мас. %. ЯМР-спектры раствора $[Mg(tmeda)(ofhac)_2]$ в $CDCl_3$ записаны на спектрометре Bruker Avance 500 (1H : 500.129 МГц).

Методика синтеза $[Mg(tmeda)(ofhac)_2]$ основана на замещении диамином аквалигандов в комплексе $[Mg(H_2O)_2(ofhac)_2]$, который получается в результате нейтрализации основного карбоната магния β -дикетонном. Детали синтетических процедур описаны в нашей предыдущей работе [26]. Целевой продукт очищали двукратной вакуумной сублимацией (423 К/0.01 Топр).

Данные элементного анализа, масс. %: для $C_{18}H_{18}F_{16}O_4N_2Mg$: вычислено С, 33.0 Н, 2.8; F, 46.4; N, 4.3; найдено С, 33.3; Н, 2.6; F, 46.0; N, 4.2.

Данные ЯМР, δ , м.д. 1H спектр ($CDCl_3$, 7.26 м.д.): 6.11 (s, 2H, $C\gamma-H$, *ofhac*), 2.62 (s, 4H, $>CH_2$, *tmeda*), 2.27 (s, 12H, $-CH_3$, *tmeda*).

Калориметрические измерения проведены на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. ДСК измерения проводили при постоянной скорости нагрева 9 К мин⁻¹, масса навесок – (9.50–11.50) \pm 0.01 мг, тигли Al закрытого типа. Термическую стабильность образцов изучали методом теплового потока, теплоемкость измеряли методом ДСК, при этом использовали сравнительный метод, когда измерялась разница между сигналами тигля с веществом и пустым тиглем. Теплоемкость исследуемого вещества определяли на основе теплоемкости стандартного соединения, в качестве которого был выбран синтетический сапфир



$[Mg(tmeda)(ofhac)_2]$ $R = CF_3$: $[Mg(tmeda)(hfac)_2]$
 $R = CH_3$: $[Mg(tmeda)(tfac)_2]$
 $R = Ph$: $[Mg(tmeda)(btfac)_2]$

Рис. 1. Структурные формулы разнолигандных комплексов магния, обсуждаемых в работе.

(Al₂O₃) массой $m = 12.14$ мг. Из экспериментальных результатов вычитали сигнал базовой линии, полученной при нагреве 2 пустых тиглей. Обработку экспериментальных данных, определение значений теплоемкости, температуры плавления T_{onset} и энтальпии $\Delta_{\text{пл.}}H$ переходов производили в программном пакете Netzsch Proteus Analysis. Калибровку датчика теплового потока и градуировку температурной шкалы осуществляли по пикам плавления и твердотельным переходам стандартных веществ (циклогексан, адамантан, Hg, KNO₃, In, Sn, Zn), свидетельство о поверке №С-С/02-02-2022/129404261. Стандартные погрешности измерений температуры, удельной теплоты и теплоемкости составили 0.2 К, 2.5 и 1.5% соответственно.

Температурные зависимости давления насыщенного пара над твердым и жидким [Mg(tmеdа)(оfһас)₂] измеряли методом переноса в потоке гелия с гравиметрическим контролем изменения массы (Δm , ±

0.0005 г) вещества источника ($T_{\text{эксп.}} \pm 0.5$ К) и конденсата в приемнике ($T_{\text{комн.}}$). Установка подробно описана ранее [29]. Квазиравновесные условия подтверждали сохранением получаемых величин давления при изменении скорости потока газа-носителя (0.923 и 2.015 л/ч, ± 2%). Величины парциального давления пара комплекса рассчитывали согласно уравнению: $p = p_{\text{общ.}} n / (n + N_{\text{He}})$, где $p_{\text{общ.}}$ — общее давление в системе, N_{He} — расход гелия (моль), а n — количество перенесенного комплекса (моль), которое определяли в предположении сохранения мономерного состава в паровой фазе ($n = \Delta m/M$, $M = 654.63$ г/моль). Стандартная погрешность определения давления не превышала 5%. Первичные экспериментальные данные (конденсат) приведены в табл. 1. При статистической обработке использованы целевые функции: сумма квадратов невязок в логарифмах давления и сумма квадратов стандартизированных уклонений в давлениях [24, 29], которые приводят к одинаковым результатам.

Таблица 1. Результаты определения давления насыщенного пара [Mg(tmеdа)(оfһас)₂] методом переноса в потоке He

T , К	m , мг	v_{He} , л/ч	τ , ч	$p_{\text{эксп.}}$, Торр	$p_{\text{расч.}}$, Торр
Сублимация					
318.15	9.5	2.030	23.0	0.00523	0.00526
323.35	15.2	2.015	19.5	0.00990	0.00959
327.95	23.2	2.015	19.1	0.0154	0.0161
336.15	27.6	0.923	19.0	0.0400	0.0389
343.85	11.0	2.015	1.7	0.0827	0.0857
350.15	12.3	0.923	2.0	0.171	0.160
352.15	14.7	2.015	1.0	0.185	0.194
Испарение					
358.35	18.4	2.015	0.75	0.314	0.317
363.15	20.7	2.015	0.6	0.444	0.438
368.45	24.3	2.015	0.5	0.622	0.620
370.15	17.6	0.923	0.7	0.705	0.691
378.15	19.7	0.923	0.5	1.10	1.14
388.15	36.3	0.923	0.5	2.03	2.07
393.15	50.5	0.923	0.5	2.83	2.76

Обозначения: m — масса конденсата, v_{He} — скорость потока He, τ — время эксперимента, $p_{\text{эксп.}}$ — давление рассчитано из первичных данных, как описано выше, $p_{\text{расч.}}$ — давление, рассчитано из полученных уравнений $p(T)$ зависимостей (табл. 2).

Таблица 2. Уравнения температурных зависимостей давлений насыщенных паров [Mg(tmеdа)(оfһас)₂] и термодинамические параметры процессов парообразования, отнесенные к средним температурам исследованного интервала

Процесс	ΔT , К	T' , К	$\ln(p/p^\circ) = f(T)$ (σ^2)	$\Delta_{\text{пр.}}H_{\text{T}}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{пр.}}S^\circ_{\text{T}}$, Дж/(моль·К)
Сублимация	318–352	335	$25.46 - 11880/T$ ($27749/T^2 - 165.4/T + 0.25$)	98.8 ± 1.4	211.7 ± 4.1
Испарение	358–393	375.5	$16.64 - 8752.1/T$ ($11817/T^2 - 63.22/T + 0.08$)	72.8 ± 0.9	138.4 ± 2.4

Примечание. $p^\circ = 1$ атм. = 760 Торр.

Квантово-химические расчеты. Оптимизацию геометрии проводили в программном пакете ORCA 4.2.1 [30] с использованием гибридного функционала с дисперсионной поправкой B3LYP-D3(BJ) и базиса def2-SVP [31–34]. Для получения точной полной электронной энергии системы использовали методы B3LYP/def2-TZVP [35] и MP2/сс-pVTZ [36, 37]. Расчеты ЯМР спектров [38] проводили в программном пакете ADF2022 [39, 40] с использованием функционала OPBE [41] и базиса TZ2P-J [42].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемый комплекс $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$ при комнатных условиях представляет собой стабильные на воздухе прозрачные кристаллы / белый порошок. Результаты элементного анализа и отсутствие примесных сигналов в ЯМР-спектре подтверждают чистоту полученного образца на уровне 99%.

Исследование методом ДСК показало отсутствие фазовых превращений комплекса до плавления. Для проверки термической стабильности образцы подвергали многократным циклам «нагрев–охлаждение» до разных температур. Пример такого эксперимента приведен на рис. 2. Базовая линия и характеристики пика плавления воспроизводились в пределах точности метода во всем исследованном интервале (до 473 К, предел герметичности Al тигля). Статистическая обработка (95%-ный доверительный интервал) позволяет получить следующие данные: $T_{\text{пл.}} = 354.4 \pm 0.6$ К, $\Delta_{\text{пл}}H^\circ_{\text{Тпл.}} = 23.3 \pm 0.9$ кДж/моль, $\Delta_{\text{пл}}S_{\text{Тпл.}} = 65.1 \pm 2.5$ Дж/(моль·К). Температура плавления соответствует результатам ДТА исследования и визуальным наблюдениям [26]. Новый комплекс является более низкоплавким, чем аналог $[\text{Mg}(\text{tmeda})$

$(\text{tfac})_2]$, в котором β -дикетонатный лиганд содержит CH_3 -группу вместо C_2F_5 (разница ~ 10 К) [24]. Отличия в энтальпии и энтропии плавления этих соединений не превышают 10%, а сами величины существенно меньше, чем у родственного комплекса с $L = \text{btfac}$, содержащего ароматическую Ph-группу, который является наиболее тугоплавким в ряду $[\text{Mg}(\text{tmeda})(L)_2]$ [25].

С использованием метода ДСК измерена температурная зависимость теплоемкости $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$ в интервале температур 298 – 403 К (рис. 3). Аномалия на кривой соответствует плавлению комплекса. Теплоемкость кристаллического $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$ при стандартных условиях (298.15 К) составляет 686 ± 10 Дж/(моль·К), набор экспериментальных значений представлен в табл. 3. Полученные данные позволяют проводить отнесение термодинамических параметров парообразования к единой температуре при применении теоретических подходов к оценке теплоемкости газовой фазы [43].

Исследование процессов сублимации (318 – 352 К) и испарения (358 – 393 К) $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$ методом переноса (потока) подтвердило термическую стабильность комплекса, в том числе при длительной выдержке. В частности, изменения массы в источнике и приемнике и, соответственно, рассчитанные величины парциального давления практически совпадают (рис. 4). В табл. 1 и 2 представлены экспериментальные данные и данные, полученные в результате обработки уравнений $p(T)$ зависимостей, а также термодинамические параметры процессов парообразования. Отклонения вычисляемых по уравнениям величин давления от рассчитанных из экспериментальных данных (табл. 1) не превышают указанной точности метода и имеют случайный характер.

Оцененные по данным тензиметрии характеристики плавления хорошо согласуются с результатами ДСК: $T_{\text{пл.}} = 354.7 \pm 0.5$ К, $\Delta_{\text{пл}}H = (26 \pm$

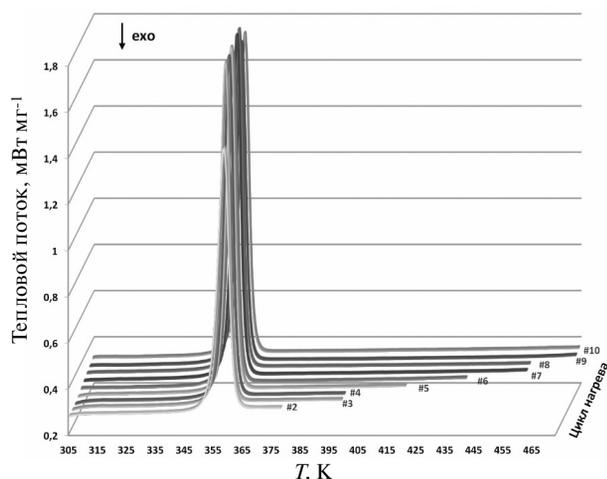


Рис. 2. Оценка термической стабильности $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$.

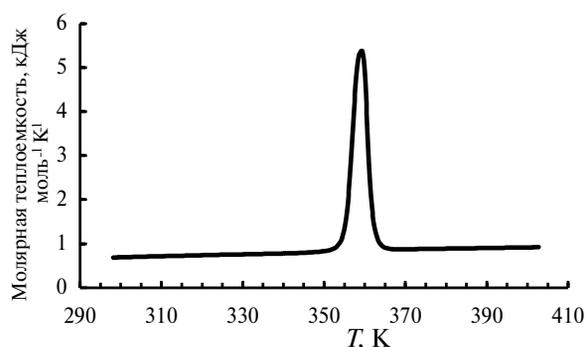


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$.

Таблица 3. Результаты исследования теплоемкости $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofac})_2]$ (С)

T, K	$C, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$	T, K	$C, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$	T, K	$C, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$
303.15	701.4	353.15	943.7	363.15	1104.1
308.15	713.6	354.15	1077.4	368.15	875.8
313.15	725.0	355.15	1431.1	373.15	880.4
318.15	736.4	356.15	2317.2	378.15	887.9
323.15	746.6	357.15	3804.2	383.15	894.5
328.15	755.9	358.15	5055.1	388.15	901.2
333.15	766.1	359.15	5409.4	393.15	908.7
338.15	776.5	360.15	4585.0	398.15	915.4
343.15	789.3	361.15	2542.5	403.15	922.4
348.15	815.0	362.15	1496.7		

± 3) кДж/моль, $\Delta_{\text{пл}}S^\circ = (73 \pm 6)$ Дж/(моль·К). Более высокие величины оценки энтальпии и энтропии обусловлены различием в температурах (~ 40 К), при которых получены соответствующие характеристики сублимации и испарения.

Сравнение летучести исследуемого соединения и других фторированных комплексов серии $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$ представлено на рис. 4. Величины давления пара над твердыми комплексами с $\text{L} = \text{ofac}$ и tfac отличаются примерно на 0.4 порядка, для процессов испарения разница уменьшается до 0.15 порядка. В целом, последовательность изменения летучести комплексов $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{ofac} > \text{tfac} \gg \text{bfac}$) соответствует оценке по результатам ТГА исследования [26]. Поскольку комплексы с $\text{L} = \text{ofac}$ и bfac являются крайними представителями всего набора

комплексов данного класса, можно заключить, что рассматриваемые модификации терминальных заместителей в L (введение C_2F_5^- , CF_3^- , $^1\text{Bu}^-$, CH_3^- , Ph-группы) позволяют изменять давление насыщенного пара соединений в пределах 3.5 порядков. Следует отметить, что новый комплекс заметно превосходит по летучести фторированный β -дикетонатный прекурсор магния другой серии, содержащий O-донорный нейтральный лиганд диглим, $[\text{Mg}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{diglyme}]$ [21]. В частности, для последнего комплекса приведена оценка давления насыщенного пара: 2.74 Торр при 423 К [21], тогда как для $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofac})_2]$ такая величина достигается при 393 К.

Следует отметить, что, вследствие асимметрии β -дикетонатного лиганда, $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofac})_2]$ может существовать в виде геометрических изомеров, отличающихся взаимным расположением терминальных групп (*цис*- или *транс*-, рис. 5). При этом, в отличие от других асимметричных комплексов ($\text{L} = \text{bfac}$, tfac [23, 44]), данные рентгеноструктурного анализа для данного соединения не позволяют однозначно определить изомер, присутствующий в кристаллической фазе вследствие сильного позиционного разупорядочения лигандов [26]. В этой связи нами проведено сравнительное квантово-химическое исследование этих возможных изомеров в газовой фазе.

При температуре 293.15 К, разница энергий Гиббса образования изомеров $\Delta G_{(\text{цис-транс})}$ (превращение из *транс*-изомера в *цис*-изомер) составила -137.4 кДж/моль при расчете методом V3LYP/def2-TZVP (рис. 5) и -145.2 кДж/моль с использованием пост-Хартри-Фоковского метода MP2/cc-pVTZ. Таким образом, *цис*-изомер представляется более стабильным. Для оценки энергетического барьера при рассматриваемом превращении использован метод Nudged Elastic Band (NEB), который показал величину барьера 105.1 кДж/моль, что значительно больше kT при

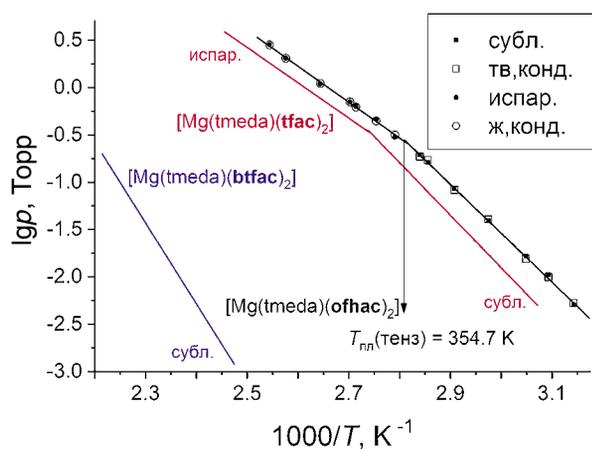


Рис. 4. Температурные зависимости давления насыщенного пара над комплексами $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$: $\text{L} = \text{ofac}$ (полые точки — данные, рассчитанные из массы конденсата, заполненные точки — данные, рассчитанные из потери массы источника), $\text{L} = \text{tfac}$ [24], bfac [25].

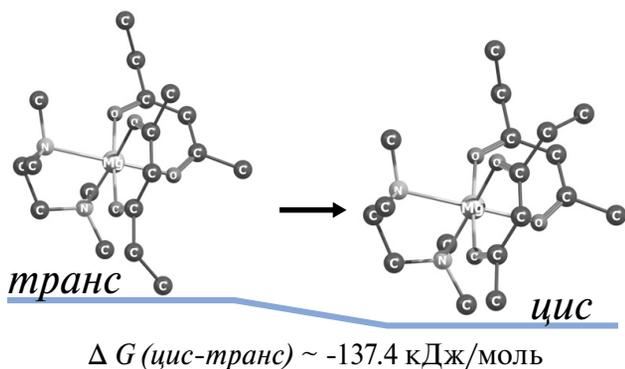


Рис. 5. Оптимизированные структуры *цис*- и *транс*-изомеров $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$. Атомы водорода и фтора опущены для упрощения рисунка.

комнатной температуре (~ 2.4 кДж/моль). Следовательно, вероятность такой изомеризации в газовой фазе ничтожно мала.

Для уточнения, в какой изомерной форме существует комплекс, были рассчитаны ^1H ЯМР спектры (рис. 6). При переходе от *цис*-комплекса к *транс*-изомеру положения сигналов СН-групп лиганда ofhac смещаются в область сильного поля на 0.03 м.д. Сигналы протонов лиганда tmeda сдвигаются в область слабого поля: на 0.05 и 0.02 м.д. для CH_2 - и CH_3 -групп соответственно. Следует отметить, что разность между положениями сигналов CH_2 и CH_3 групп составляет 0.31 м.д. для *транс*-изомера и 0.34 м.д. для *цис*-изомера. Экспериментально полученная разность составляет 0.34 м.д., что ближе к значению для *цис*-изомера. Для родственных комплексов, содержащих асимметричные β -дикетонатные лиганды с одним нефторированным заместителем, наблюдалось образование преимущественно *транс*-изомеров [23, 45–47].

Таким образом, в результате работы получены фундаментальные термодинамические величины процессов плавления и парообразования летучего комплекса $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$, который может быть использован для получения пленок MgF_2 методом МОСVD и демонстрирует широкий температурный диапазон стабильности в конденсированной фазе. Показано, что замена $\text{R} = \text{CH}_3$ на C_2F_5 в β -дикетонатном лиганде $\text{L} = \text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{O})\text{R}$ комплексов $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2$ приводит к понижению температуры плавления (примерно на 10 К) и увеличению давления насыщенного пара на 0.15–0.4 порядка. Результаты квантово-химических расчетов позволяют предположить, что комплекс $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$ существует в виде *цис*-изомера.

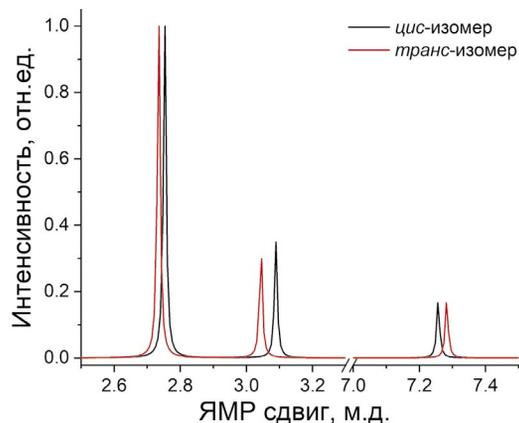


Рис. 6. Теоретические ^1H ЯМР спектры *цис*- и *транс*-изомеров $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{ofhac})_2]$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-00252).

Авторы благодарят Химический исследовательский ЦКП СО РАН (НИОХ СО РАН) за элементный анализ образцов, а также Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (внутренние ресурсы ИНХ СО РАН) за возможность получения первичных спектральных, калориметрических и расчетных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Raut H.K., Ganesh V.A., Nair A.S., Ramakrishna S. // *Energ. Environ. Sci.* 2011. V. 4. No. 10. P. 3779. <https://doi.org/10.1039/C1EE01297E>
2. Kemnitz E., Wuttke S., Coman S.M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. No. 31. P. 4773. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100539>
3. Eshaghi A., Mesbahi M., Aghaei A.A. // *Optik.* 2018. V. 161. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.02.029>
4. Guo S., Yang L., Dai B., Geng F. et al. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2020. V. 217. No. 16. 2000149. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000149>
5. Kraysberg A., Drezner H., Auinat M. et al. // *Chem-NanoMat.* 2015. V. 1. No. 8. P. 577. <https://doi.org/10.1002/cnma.201500149>
6. Chen X., Li W., Dou S., Wang, L. et al. // *J. Materiom-ics.* 2021. V. 7. N. 6. P. 1318. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.02.014>
7. Zhai C., Dai C.Y., Lv X., Shi B. et al. // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2022. 7636482 <https://doi.org/10.1155/2022/7636482>
8. Chen H., Kang F., Luo Z., Liu J. // *Mater. Corros.* 2019. V. 70. No. 7. P. 1242. <https://doi.org/10.1002/maco.201810456>

9. *Ning J., Zheng Y., Ren Y., Li L. et al.* // *Sci. Bull.* 2022. V. 67. No. 7. P. 707. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2021.12.005>
10. *Ivkov S.A., Barkov K.A., Domashevskaya E.P., Ganshina E.A. et al.* // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. No. 5. P. 2992. <https://doi.org/10.3390/app13052992>
11. *Löbmann P.* // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. No. 5. 295. <https://doi.org/10.3390/nano8050295>
12. *Wang Y., Bajestani Z.G., Lhoste J., Auguste S. et al.* // *Materials.* 2020. V. 13. No. 16. 3566 <https://doi.org/10.3390/ma13163566>
13. *Ma C., Zhao C., Liu J., Liu Z. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2021. V. 762. 138086. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138086>
14. *Tian J.H., Song T., Sun X.W., Liu Z.J. et al.* // *Physica B Condens.* 2012. V. 407. No. 3. P. 551–554. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.11.047>
15. *Mäntymäki M., Ritala M., Leskelä M.* // *Coatings.* 2018. V. 8. No. 8. 277. <https://doi.org/10.3390/coatings8080277>
16. *Fragala M.E., Toro R.G., Rossi P., Dapporto P. et al.* // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. No. 10. 2062–2069. <https://doi.org/10.1021/cm802923w>
17. *Belcher R., Cranley C.R., Majer J.R.* // *Anal. Chim. Acta.* 1972. V. 60. No. 1. P. 109–116. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)81889-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)81889-4)
18. *Otway D.J., Rees Jr.W.S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 210. No. 1. P. 279. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00360-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00360-X)
19. *Kuratieva N.V., Vikulova E.S., Zherikova K.V.* // *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. P. 131–135. <https://doi.org/10.1134/S0022476618010195>
20. *Kim H.S., George S.M., Park B.K. et al.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. No. 5. P. 2103–2109. <https://doi.org/10.1039/C4DT03497J>
21. *Presti F.L., Pellegrino A.L., Malandrino G.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. No. 18. P. 7352–7362. <https://doi.org/10.1039/D2DT00479H>
22. *Wang L., Yang Y., Ni J., Stern C.L. et al.* // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. No. 23. P. 5697–5704. <https://doi.org/10.1021/cm0512528>
23. *Vikulova E.S., Sukhikh A.S., Mikhaylova M.A. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. No. 8. P. 1323–1332. <https://doi.org/10.1134/S0022476622080133>
24. *Vikulova E.S., Zherikova K.V., Sysoev S.V. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 137. P. 923. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-07991-y>
25. *Викүлова Е.С., Сысоев С.В., Сартакова А.В. и др.* // *Журн. неорг. химии.* 2023. Т. 68. № 2. С. 167. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601560>
26. *Рухтер Э.А., Lee X.-Y., Викүлова Е.С. и др.* // *Журн. структур. химии.* 2023. Т. 64. № 7. 113129 https://doi.org/10.26902/JSC_id113129
27. *Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Selikhova N.Y. et al.* // *J. Fluor. Chem.* 2016. V. 183. P. 44–58. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.01.009>
28. *Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Nikulicheva O.N. et al.* // *Chem. Sust. Develop.* 2022. V. 30. P. 640–653. <https://doi.org/10.15372/CSD2022427>
29. *Vikulova E.S., Cherkasov S.A., Nikolaeva N.S. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 135. P. 2573–2582. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7371-z>
30. *Neese F.* // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2012. V. 2. No. 1. P. 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
31. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 8. No. 8. P. 4524–4529. <https://doi.org/10.1063/1.450025>
32. *Perdew J.P.* // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N. 12. P. 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>
33. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. No. 7. P. 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
34. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. No. 15. 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
35. *Weigend F., Ahlrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. No. 18. P. 3297. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
36. *Prascher B.P., Woon D.E., Peterson K.A. et al.* // *Theor. Chem. Acc.* 2011. V. 128. P. 69–82. <https://doi.org/10.1007/s00214-010-0764-0>
37. *Haettig C.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 59–66. <https://doi.org/10.1039/B415208E>
38. *Schreckenbach G., Ziegler T.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. No. 2. P. 606–611. <https://doi.org/10.1021/j100002a024>
39. *te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2001. V. 22. P. 931–967. <https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
40. ADF 2022.1, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
41. *Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K.* // *Mol. Phys.* 2004 V. 102. I. 23–24. P. 2467–2474. <https://doi.org/10.1080/0026897042000275017>
42. *Autschbach J.* // *ChemPhysChem.* 2009. V. 10. P. 2274–2283. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900271>
43. *Zherikova K.V., Verevkin S.P.* *Fluid Phase Equilib.* 2018. V. 472. P. 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.004>
44. *Vikulova E.S., Zherikova K.V., Piryazev D.A. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2017. V. 58. P. 1681–1684. <https://doi.org/10.1134/S0022476617080297>
45. *Barreca D., Carraro G., Fois E. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. No. 2. P. 1367–1375. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10277>
46. *Stienen C., Grahl J., Wölper C. et al.* // *RSC Adv.* 2022. V. 12. No. 35. P. 22974–22983. <https://doi.org/10.1039/D2RA01338J>
47. *Benedet M., Barreca D., Fois E. et al.* // *Dalton Trans.* 2023. <https://doi.org/10.1039/D3DT01282D>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИБРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕЛЛУРА¹

© 2024 г. Л.Н. Зеленина^{a, b*}, Т.П. Чусова^a, Н.А. Коробейников^a, А.Н. Усольцев^a

^a Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

^b Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

Давление насыщенного и ненасыщенного пара Br_2 над твердыми полибромтеллуратами состава $(\text{cation})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ ($\text{cation} = \text{Me}_4\text{N}^+, \text{Et}_4\text{N}^+$) измерено методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами в широком интервале температур. Из экспериментальных данных определена термическая стабильность этих соединений ($T_{\text{разл}}$), доказана физико-химическая модель парообразования, рассчитаны термодинамические характеристики процесса испарения брома, связывающего фрагменты анионов полибромтеллуратов ($\Delta_{\text{пр}}H^\circ$, $\Delta_{\text{пр}}S^\circ$, $\ln p = f(T)$), а также оценены энергии связи октаэдров $[\text{TeBr}_6]$ с Br_2 ($\Delta_{\text{св}}G^\circ$). Проведено сравнение полученных результатов с изученными ранее полибромидными комплексами висмута.

Ключевые слова: полибромидные комплексы теллура, статическая тензиметрия, давление пара, термодинамические характеристики.

DOI: 10.31857/S0044453724010083, **EDN:** SFZTWC

ВВЕДЕНИЕ

История химии полигалогенидных соединений насчитывает уже более двух сотен лет [1], тем не менее интерес к ним не угасает [2, 3]. В последние несколько лет было получено достаточно большое количество экспериментальных результатов, среди которых особенно можно отметить развитие концепции галогенной связи [4, 5] для описания специфических взаимодействий в подобных системах. Существенно расширен ряд менее стабильных полихлоридных соединений с анионами различного состава [6–11]. Серия работ группы Шевелькова [12–16] в области полийодидных соединений, в том числе соединений висмута(III) и сурьмы(III), представляет интерес как с точки зрения фундаментального понимания природы галогенных взаимодействий, так и для потенциальных применений в фотовольтаических системах. Практическое применение полибромидных соединений связано в основном с цинк-бромными проточными редокс-батареями, в которых бромиды крупных органических катионов используются для связывания молекулярного брома, тем самым увеличивая ресурс аккумулятора [17–19]. Для оптимизации получения функциональных материалов необходимо изуче-

ние термодинамических свойств этих соединений: термической стабильности полигалогенидных комплексов и количественных характеристик возможных химических превращений, происходящих в процессе работы с этими соединениями.

Ранее нашей группой была получена серия полибромидов теллура(IV) [20, 21], термическая устойчивость которых была изучена методом термогравиметрического анализа (ТГА). Наиболее термически стабильными оказались полибромтеллураты с тетраметил- и тетраэтиламмонийными катионами $((\text{cation})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\})$ ($((\text{cation})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\})$, где $\text{cation} = \text{Me}_4\text{N}^+, \text{Et}_4\text{N}^+$) [21]: небольшая потеря массы (до 10–15%) начинается примерно с 373 К, а резкая потеря массы (до 80–90%), вероятно, связанная с разложением матрицы $(\text{cation})_2[\text{TeBr}_6]$, наблюдается при $T = 631$ К для комплекса с катионом Me_4N^+ и при $T = 568$ К для комплекса с катионом Et_4N^+ . В данной работе изучение термического поведения полибромтеллуратов проведено методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами, предоставляющим более детальную информацию о физико-химических свойствах этих соединений. Ранее этот метод был применен для исследования процессов испарения брома из полибромо-

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

висмутатных комплексов $(\text{PyH})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{Br}_2)]$ и $(\text{N-MePy})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{Br}_2)]$ [22]. В результате была установлена термическая стабильность комплексов, доказана обратимость процесса вплоть до температуры разложения бромвисмутатной матрицы и впервые получены термодинамические характеристики изученных процессов. Таким образом, настоящая работа является продолжением исследований термодинамических аспектов формирования полибромидных комплексов на примере соединений теллура(IV) с катионами четвертичных аммонийных оснований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и идентификация исследуемых комплексов $(\text{Me}_4\text{N})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ (I) и $(\text{Et}_4\text{N})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ (II) подробно описаны в нашей работе [21]. Синтезированные соединения, представляющие собой мелкие темно-красные кристаллы, были идентифицированы методами элементного (C, H, N), рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов.

Структура анионов изучаемых комплексов, согласно кристаллографическим исследованиям [21], показана на рис. 1.

Совокупность указанных методов анализа позволяет утверждать, что для исследований были приготовлены однофазные образцы состава $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{TeBr}_8$ (I) и $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{TeBr}_8$ (II) с суммарным содержанием примесей менее 0.1 мас. %.

Для измерения давления пара над твердыми полибромтеллуратами был использован статиче-

ский метод с мембранными нуль-манометрами системы Новикова–Суворова [23], изготовленными из пирексового стекла. Основные характеристики тензиметрической установки подробно описаны в работах [24, 25]: давление измерялось с точностью ± 60 Па, температура ± 0.5 К. Точность определения массы образца составляла 0.0001 г, объем мембранного нуль-манометра измерялся с точностью 0.05 см^3 . Предварительно взвешенный образец соединения загружали в мембранный манометр и откачивали при комнатной температуре в динамическом вакууме (1.3 Па) в течение получаса; затем манометр отсоединяли от вакуумной системы с помощью газовой горелки и помещали в установку. Давление измерялось после достижения равновесия при заданной температуре. Для контроля установления равновесия переход к следующей температуре осуществлялся после совпадения двух-трех измерений с интервалом от 10 мин до 15 мин при фиксированной температуре. Измерение давления проводилось как при нагревании, так и при охлаждении манометра. Время, необходимое для достижения равновесия при нагревании манометра для комплекса I, было значительно больше (20–60 ч), чем для комплекса II (3–25 ч). Это связано с различием структур исследуемых соединений: рассчитанная из рентгеноструктурных данных, плотность комплексов I и II составляет 2.615 и 2.379 г/см³ соответственно [21] и, таким образом, соединение с тетраметиламмонийным катионом упаковано гораздо более плотно, что может

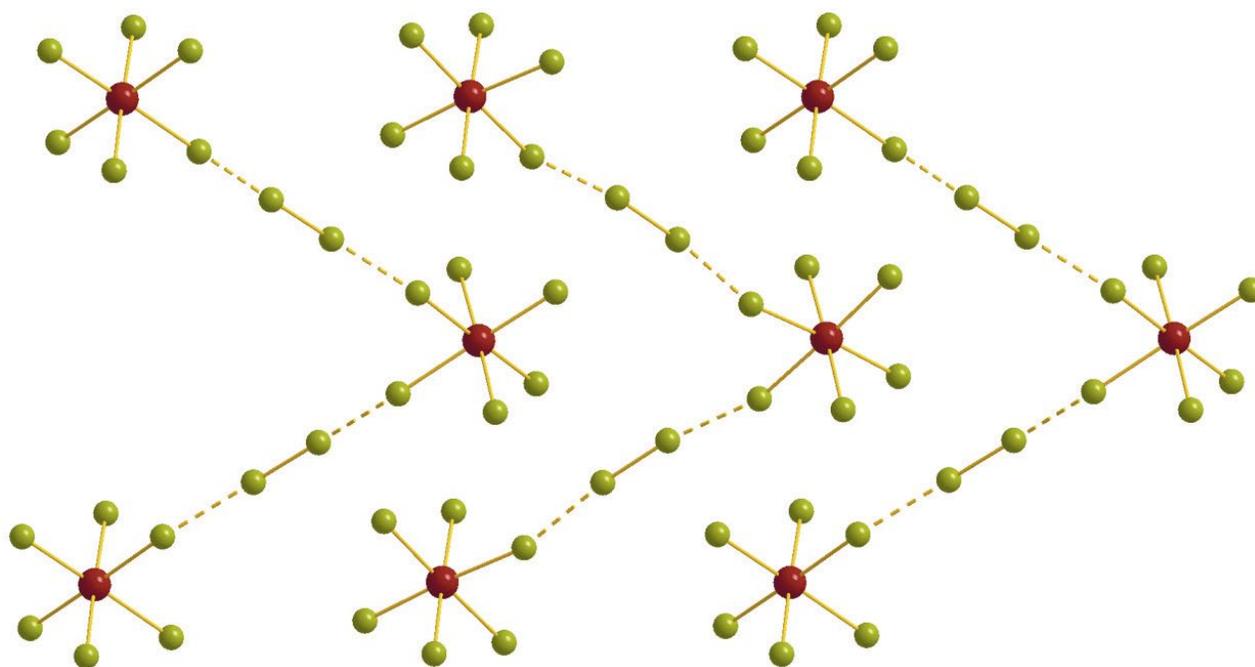
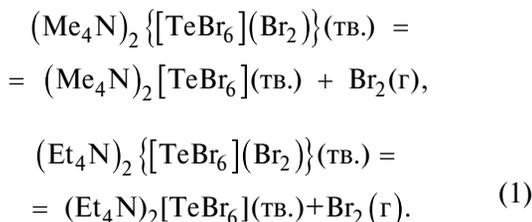


Рис. 1. Анионная часть комплексов I и II [21]. Атомы теллура — бордовые, атомы брома — оливковые.

затруднять выход молекулярного брома в газовую фазу. При охлаждении манометра времени для установления равновесия требовалось намного больше, поэтому было измерено всего несколько точек, которые хорошо согласуются с точками, полученными при нагревании (см. ниже), что свидетельствует о достижении равновесия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тензиметрические эксперименты были проведены в широком интервале давлений ($110 \leq p$, Па ≤ 77530), температур ($292.7 \leq T$, К ≤ 543.8) и концентраций Br_2 ($0.32 \leq m_{\text{Br}_2}/V$, г дм⁻³ ≤ 4.61). С каждым из исследуемых комплексов было проведено по четыре эксперимента. Условия проведения экспериментов приведены в табл. 1. Здесь m — масса образца, помещенного в манометр, m_{Br_2} — масса молекулярного брома, связывающего $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ -анионы (см. рис. 1). По аналогии с полибромиды висмута [22] предполагалось, что именно этот бром переходит в газовую фазу при проведении экспериментов:



Экспериментальные данные представлены в табл. 2 и на рис. 2, а, б, в виде зависимости $\lg p(1/T)$. Данные, полученные на охлаждении манометра, в табл. 2 подчеркнуты. Данные, полученные после разложения комплексов, выделены курсивом.

Разделение экспериментальных данных на насыщенный и ненасыщенный пар, а также на точки разложения отчетливо видно на рис. 2. В области

Таблица 1. Условия проведения тензиметрических экспериментов: m — масса образца, m_{Br_2} — масса молекулярного брома, связывающего $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ -анионы, V — объем манометра

Эксперимент	m , г	m_{Br_2} , г	V , см ³	m_{Br_2}/V , г дм ⁻³
I				
1	0.0827	0.0144	10.35	1.42
2	0.0427	0.0075	15.77	0.47
3	0.0391	0.0068	10.79	0.63
4	0.0330	0.0058	17.91	0.32
II				
1	0.0479	0.0074	16.68	0.44
2	0.0376	0.0058	18.17	0.32
3	0.1750	0.0272	5.91	4.60
4	0.0670	0.0104	7.24	1.44

насыщенного пара, где еще не весь Br_2 , связывающий $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ -анионы, вышел в газовую фазу, давление изменяется по экспоненциальному закону. Следует отметить, что в этой области давление при фиксированной температуре не зависит от концентрации исходного соединения (m/V), т.е. процесс парообразования является моновариантным. Ненасыщенный пар наблюдается, когда весь Br_2 вышел в газовую фазу и давление изменяется с температурой по закону идеального газа (для комплекса I — эксперимент 2, для комплекса II — эксперименты 1, 2). Сплошными стрелками на рис. 2 обозначены точки, измеренные на охлаждении манометра. Следует заметить, что процесс парообразования имеет обратимый характер, если точки на охлаждении сняты до разложения исследуемых комплексов.

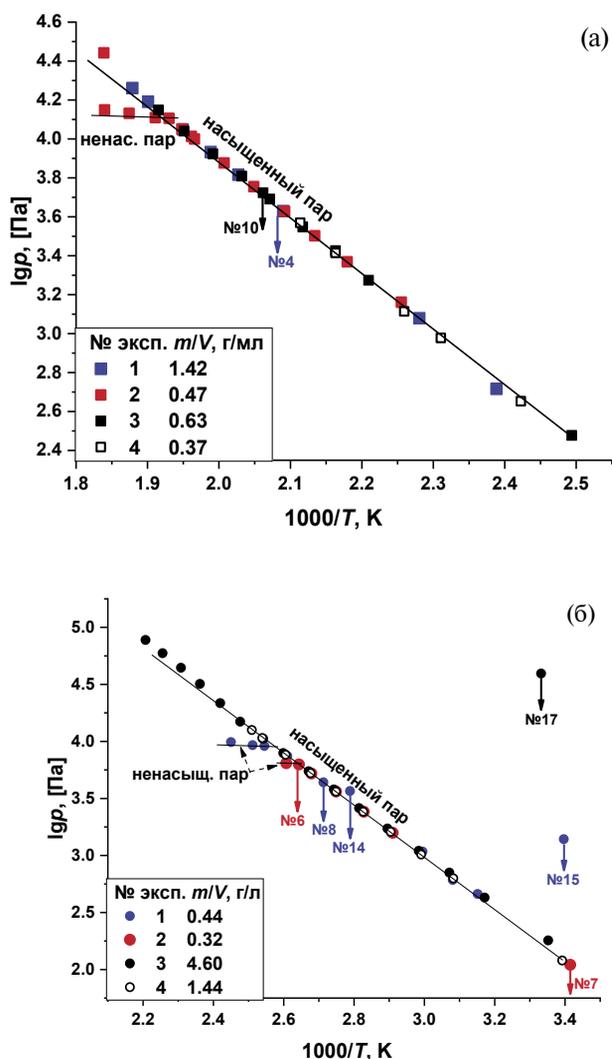


Рис. 2. Зависимости давления пара Br_2 от температуры в координатах $\lg p-1000/T$ для комплексов I (а) и II (б). Значками изображены экспериментальные точки, прямые проведены по точкам насыщенного и ненасыщенного пара, сплошными стрелками обозначены точки, измеренные на охлаждении манометра.

Таблица 2. Экспериментальные давления насыщенного и ненасыщенного пара p , полученные при температурах T , для процесса перехода в газовую фазу Br_2 , связывающего $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ -анионы в соединениях **I** и **II**. Данные, полученные на охлаждении, подчеркнуты, данные после разложения выделены *курсивом*.

№ эксп. точки	T , К	p , Па	№ эксп. точки	T , К	p , Па	№ эксп. точки	T , К	p , Па
	(I)	эксп. 1		(I)	эксп. 4		(II)	эксп. 3
	насыщ.	пар		насыщ.	пар		насыщ.	пар
1	418.7	520	1	412.8	450	1	298.3	180
2	438.5	1200	2	432.8	950	2	315.3	427
3	493.3	6550	3	442.6	1300	3	325.6	708
4	<u>478.3</u>	<u>4250</u>	4	462.3	2600	4	335.1	1099
5	502.9	8560	5	473.1	3710	5	345.4	1721
6	513.0	11180		(II)	эксп. 1	6	355.3	2601
7	526.1	15510		насыщ.	пар	7	364.6	3792
8	532.2	<i>18260</i>	1	317.3	460	8	374.4	5469
	(I)	эксп. 2	2	324.6	610	9	384.8	7911
	насыщ.	пар	3	333.9	1080	10	393.4	10582
1	443.4	1450	4	344.1	1580	11	403.8	14900
2	458.8	2340	5	353.9	2440	12	<i>413.3</i>	<i>21660</i>
3	468.6	3180	6	363.6	3580	13	<i>423.4</i>	<i>31900</i>
4	478.0	4250	7	373.3	5260	14	<i>433.3</i>	<i>44270</i>
5	488.1	5690	8	<u>368.6</u>	<u>4380</u>	15	<i>443.3</i>	<i>59400</i>
6	498.2	7530	9	378.1	6290	16	<i>453.1</i>	<i>77530</i>
7	508.7	9980	10	383.1	7440	17	<u><i>300.1</i></u>	<u><i>39340</i></u>
8	509.8	10300		ненасыщ.	пар		(II)	эксп. 4
9	513.3	11250	11	392.9	9130		насыщ.	пар
	ненасыщ.	пар	12	398.1	9270	1	294.8	120
10	518.1	12670	13	<i>408.1</i>	<i>9870</i>	2	324.4	630
11	523.3	12880		насыщ.	пар	3	334.3	1020
12	<i>533.5</i>	<i>13520</i>	14	<u><i>358.6</i></u>	<i>3670</i>	4	344.3	1610
13	<i>543.5</i>	<i>14100</i>	15	<u><i>294.4</i></u>	<i>1390</i>	5	353.8	2420
14	<i>543.8</i>	<i>27690</i>		(II)	эксп. 2	6	363.8	3630
	(I)	эксп. 3		насыщ.	пар	7	373.6	5270
	насыщ.	пар	1	343.6	1580	8	383.8	7630
1	401.0	300	2	353.6	2420	9	393.8	10710
2	452.6	1880	3	363.8	3640	10	398.5	12580
3	462.3	2670	4	373.3	5230			
4	472.3	3530		ненасыщ.	пар			
5	482.8	4910	5	383.5	6430			
6	492.1	6440	6	<u>378.3</u>	<u>6280</u>			
7	502.1	8370		насыщ.	пар			
8	512.5	10970	7	<u>292.8</u>	110			
9	522.1	14080						
10	<u>485.5</u>	<u>5290</u>						

Необратимое разложение комплексов характеризуется отклонением от прямых насыщенного (комплекс **II**, эксп. 3) и ненасыщенного пара (комплекс **I**, эксп. 2 и комплекс **II**, эксп. 1), а также необратимым изменением давления (несовпадение значений давления при нагревании и охлаждении). Последняя точка эксп. 2 комплекса **I**, а для комплекса **II** точки № 14, 15

эксп. 1 и точка № 17 эксп. 3 заметно отклоняются от прямых насыщенного и ненасыщенного пара, поскольку в них уже присутствует давление продуктов разложения матрицы $(\text{cation})_2[\text{TeBr}_6]$. Более наглядно температуры разложения комплексов показаны на рис. 3, где представлено количество брома, перешедшего в газовую фазу, рассчитанное в каждой экспериментальной точке

(T_i, p_i) j -го эксперимента, в процентах от исходного количества Br_2 в навеске (m_{Br_2}):

$$m_{\text{Br}_2,i} = p_i V_j M_{\text{Br}_2} / (R / T_i), \%(\text{Br}_{2,i}) = m_{\text{Br}_2,i} \times 100 / m_{j\text{Br}_2}. \quad (2)$$

Как видно из рис. 3, в точках выхода в ненасыщенный пар весь Br_2 , связывающий $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ -анионы (m_{Br_2} , см. табл. 1), перешел в газовую фазу, что соответствует предложенной физико-химической модели парообразования (1). На этом же рисунке отчетливо видны температуры начала необратимого разложения матрицы $(\text{cation})_2[\text{TeBr}_6]$ в комплексах I и II: 529 ± 3 К и 406 ± 2 К соответственно. Они существенно ниже температур, определенных методом ДТА/ТГ в работе [20]. Но поскольку статический метод является прямым методом измерения давления (а оно более чувствительный параметр, чем потеря веса) и достижение равновесных значений (p, T) в этом методе гарантировано, нашим данным следует отдавать предпочтение.

Экспериментальные данные моновариантного равновесия насыщенного пара были аппроксимированы следующим уравнением:

$$\ln(p / p^\circ) \pm 2\sigma = A \text{Ц} B / T, \sigma^2 = a / T^2 \text{Ц} b / T + c, \quad (3)$$

где p° — стандартное давление 101325 Па, $\sigma^2 = f(T)$ — дисперсия рассчитанного давления.

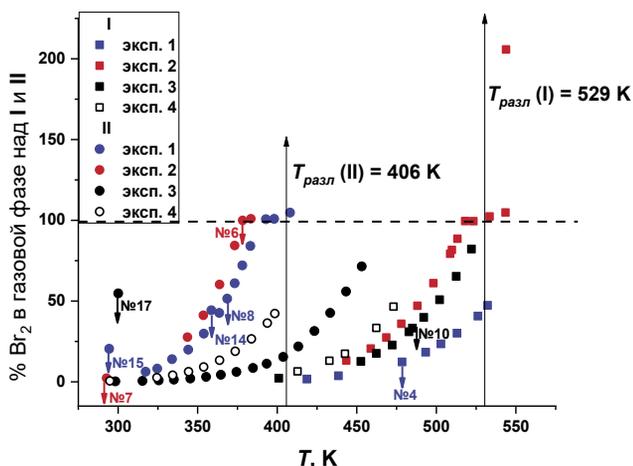


Рис. 3. Процентное содержание брома (от исходного в навеске (m_{Br_2})) в газовой фазе над комплексами I и II в зависимости от температуры. Стрелками вниз обозначены точки, измеренные на охлаждении манометра, стрелками вверх — температуры разложения комплексов.

Аппроксимация была проведена с использованием функции правдоподобия, позволяющей получить несмещенные оценки искоемых параметров [26]. Искомые параметрами были энтальпии и энтропии процессов (1) при средних температурах из измеренного интервала (461.5 К для I и 349.5 К для II), поскольку в литературе отсутствуют данные о теплоемкости твердофазных участников процесса. Результаты обработки приведены в табл. 3, погрешности даны для 95-процентного доверительного интервала.

Отклонения экспериментальных данных от рассчитанных по уравнениям из табл. 3 приведены на рис. 4. Отклонения не превышают предельной ошибки измерения давления и носят случайный характер, что говорит об отсутствии систематических ошибок измерений.

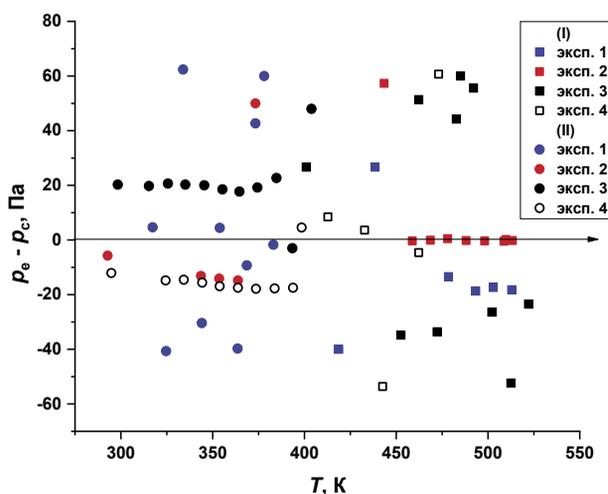


Рис. 4. Отклонения экспериментальных давлений (p_e) от рассчитанных по уравнениям из табл. 3 (p_c).

На рис. 5 приведены результаты исследования полибромидных комплексов теллура и изученных ранее полибромидных комплексов висмута [22]. Из рисунка видно, что бром имеет большую летучесть (и, следовательно, менее прочные связи с анионами матрицы) в случае комплекса II — $(\text{Et}_4\text{N})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$, что, несомненно, связано с природой катионов исследуемых соединений.

Оценка энергии связи димеров Br_2 с анионами в комплексах I и II, а также в изученных ранее $(\text{PyH})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{Br}_2)]$ и $(\text{N-MePy})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{Br}_2)]$ [22] проведена по следующей схеме:

$$\Delta_{\text{св}} G^\circ_T = -RT \ln(p / p^\circ), \quad (4)$$

где $\ln(p/p^\circ)$ характеризует процесс, обратный изученному нами, т.е. соединение молекул $\text{Br}_{2(\text{r})}$ с анионами матрицы. Расчет произведен для $T = 402$ К, поскольку эта температура входит

Таблица 3. Температурная зависимость давления насыщенного пара $\ln(p/p^\circ) \pm 2\sigma = A - B/T$, где p° – стандартное давление 101325 Па, σ^2 – дисперсия рассчитанного давления, энтальпии ($\Delta_{\text{пр}}H^\circ_{\text{Тср}}$) и энтропии ($\Delta_{\text{пр}}S^\circ_{\text{Тср}}$) процессов (1) при средних температурах из исследуемых интервалов (ΔT)

Комплекс	ΔT , К	$\ln(p/p^\circ) = f(T)$, $\sigma^2 = f(T)$	$\Delta_{\text{пр}}H^\circ_{\text{Тср}}$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{пр}}S^\circ_{\text{Тср}}$, Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
I	401–522	$11.062 - 6805.8/T$ $30.787/T^2 - 0.2454/T + 0.00012$	56.6 ± 0.1	92.0 ± 0.2
II	295–404	$10.894 - 5173.6/T$ $140.04/T^2 - 1.4986/T + 0.0010$	43.0 ± 0.2	90.6 ± 0.5

Таблица 4. Энергия Гиббса процесса связывания газообразного Br₂ с анионами комплексов полибромидов при T = 402 К

Процесс	$-\Delta_{\text{св}}G^\circ_{402}$, кДж/моль
$(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{TeBr}_6](\text{тв.}) + \text{Br}_2(\text{г}) = (\text{Me}_4\text{N})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}(\text{тв.})$	19.6 ± 0.1
$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{TeBr}_6](\text{тв.}) + \text{Br}_2(\text{г}) = (\text{Et}_4\text{N})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}(\text{тв.})$	6.6 ± 0.2
$(\text{PyH})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{тв.}) + \text{Br}_2(\text{г}) = (\text{PyH})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{Br}_2)](\text{тв.})$	10.6 ± 0.2
$(\text{N-MePy})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9](\text{тв.}) + \text{Br}_2(\text{г}) = (\text{N-MePy})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{Br}_2)](\text{тв.})$	12.6 ± 0.3

во все исследованные интервалы температур. Результаты расчета приведены в табл. 4.

Из таблицы видно, что самая сильная связь брома с анионом возникает в комплексе I, а самая слабая — в комплексе II. В полибромиде висмута зависимость силы связи от катиона не столь резкая, как в полибромиде теллура.

Таким образом, методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами изучен процесс выхода в газовую фазу молекул брома,

связывающих $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ анионы в полибромидных комплексах $(\text{Me}_4\text{N})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ и $(\text{Et}_4\text{N})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$. Исследуемые комплексы стабильны до температур 529 ± 3 К ($(\text{Me}_4\text{N})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$) и 406 ± 2 К ($(\text{Et}_4\text{N})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$). Обратимость изученных процессов указывает на возможность получения новых полибромидов непосредственно из паров Br₂ и твердого бромтеллурата. Из экспериментальных данных впервые получены прецизионные физико-химические характеристики полибромтеллуратов, представляющие интерес как для практического их использования (например, в фотогальванике), так и для синтеза новых супрамолекул, базирующихся на связи (Br \cdots Br).

ФИНАСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5 и 121031700313-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pelletier, J., Caventou J.* // Ann Chim Phys. 1819. V. 10. P. 142.
2. *Svensson P.H., Kloo L.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. No 5. P. 1649. <https://doi.org/10.1021/cr0204101>.

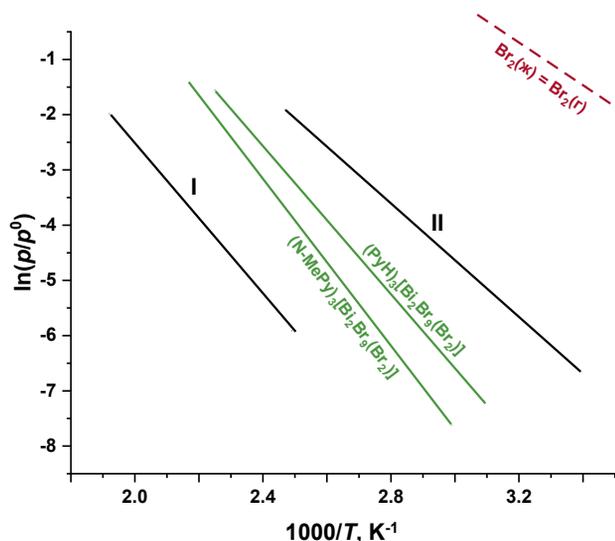


Рис. 5. Температурная зависимость давления насыщенного пара брома над комплексами I и II, изученными в данной работе, над полибромидными комплексами висмута [22] и жидким бромом [27].

3. *Sonnenberg K., Mann L., Redeker F.A. et al.* // *Angew. Chemie — Int. Ed.* 2020. V. 59. No 14. P. 5464. <https://doi.org/10.1002/anie.201903197>.
4. *Desiraju G.R., Shing Ho P., Kloo L. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. No 8. P. 1711. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>.
5. *Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. No 4. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>.
6. *Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Abramov P.A. et al.* // *Inorganics.* 2023. V. 11. № 1. P. 25. <https://doi.org/10.3390/inorganics11010025>.
7. *Keil H., Sonnenberg K., Müller C. et al.* // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2021. V. 60. No 5. P. 2569. <https://doi.org/10.1002/anie.202013727>.
8. *Brückner R., Haller H., Steinhauer S. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 54. No 51. P. 15579. <https://doi.org/10.1002/anie.201507948>.
9. *Sonnenberg K., Pröhm P., Schwarze N. et al.* // *Ibid.* 2018. V. 57. No 29. P. 9136. <https://doi.org/10.1002/anie.201803486>.
10. *Voßnacker P., Wüst A., Müller C. et al.* // *Ibid.* 2022. V. 61. No 43. e202209684. <https://doi.org/10.1002/anie.202209684>.
11. *Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Kolesov B.A. et al.* // *CrystEngComm.* 2022. V. 24. No 17. P. 3150. <https://doi.org/10.1039/D2CE00210H>.
12. *Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. No 7. P. 4077. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00265>.
13. *Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al.* // *Molecules.* 2020. V. 25. No 12. P. 2765. <https://doi.org/10.3390/molecules25122765>.
14. *Bykov A.V., Shestimerova T.A., Bykov M.A. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. No 3. P. 2201. <https://doi.org/10.3390/ijms24032201>.
15. *Shestimerova T.A., Bykov M.A., Grigorieva A.V. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. No 2. P. 194. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.03.014>.
16. *Shestimerova T.A., Golubev N.A., Bykov M.A. et al.* // *Molecules.* 2021. V. 26. No 18. P. 5712. <https://doi.org/10.3390/molecules26185712>.
17. *Küttinger M., Loichet Torres P.A., Meyer E. et al.* // *Chem. — A Eur. J.* 2022. V. 28. No 13. e202103491. <https://doi.org/10.1002/chem.202103491>.
18. *Küttinger M., Riasse R., Wlodarczyk J. et al.* // *J. Power Sources.* 2022. V. 520. P. 230804. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230804>.
19. *Wu W., Luo J., Wang F. et al.* // *ACS Energy Lett.* 2021. V. 6. P. 2891. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c01146>.
20. *Usoltsev A.N., Adonin S.A., Novikov A.S. et al.* // *CrystEngComm.* 2017. V. 19. No 39. P. 5934. <https://doi.org/10.1039/C7CE01487B>.
21. *Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. No 27. P. 3264. <https://doi.org/10.1002/ejic.150+273201800383>.
22. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Isakov A.V. et al.* // *J. Chem. Thermodyn. Elsevier Ltd,* 2020. V. 141. P. 105958. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105958>.
23. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: «Химия», 1970. С. 46.
24. *Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilieva I.G.* // *JCT.* 2013. V. 57. P. 101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.005>.
25. *Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Сапченко С.А. и др.* // *ЖНХ.* 2023. Т. 68. № 2. С. 174 (*Zelenina L.N., Chusova T.P., Sapchenko S.A., Gelfond N.V.* // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2023. V. 68. P. 140) DOI: 10.31857/S0044457X22601274.
26. *Титов В.А., Коковин Г.А.* / Математические методы в химической термодинамике. Новосибирск: «Наука», 1980. С. 98.
27. *Гурвич Л.В.* ИВТАНТЕРМО — автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ // *Вест. АН СССР.* 1983. 3. С. 54. (*L.V. Gurvich.* IVTANTHERMO — Automated data system on thermodynamic properties of substances. Moscow: Nauka, 1983 (in Russian)).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МЕДИ(I) КАК ОСНОВА ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ¹

© 2024 г. К.В. Жерикова^{а,*}, С.В. Трубин^а, Д.П. Пищур^а, Н.Б. Морозова^а^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: ksenia@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

Получены новые данные о термическом поведении и процессах сублимации и плавления (гексафторацетилацетонато)(циклооктадиен-1,5)меди, [Cu(cod)(hfac)]. Конденсированная фаза исследована методами термического и дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии: определены температура, энтальпия и энтропия плавления комплекса. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы получена температурная зависимость давления насыщенного пара [Cu(cod)(hfac)] в интервале температур 293–337 К, рассчитаны термодинамические характеристики процесса сублимации при средней температуре экспериментального интервала и 298.15 К: $\Delta_{\text{субл}}H_m^{\circ}(T_{\text{cp}}) = 94.8 \pm 1.5$ кДж моль⁻¹, $\Delta_{\text{субл}}S_m^{\circ}(T_{\text{cp}}) = 200.9 \pm 3.2$ Дж моль⁻¹ К⁻¹; $\Delta_{\text{субл}}H_m^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 95.8 \pm 3.1$ кДж моль⁻¹, $\Delta_{\text{субл}}S_m^{\circ}(298.15 \text{ К}) = 203.5 \pm 6.6$ Дж моль⁻¹ К⁻¹. Полученные величины сопоставлены с данными по аналогичному соединению иридия(I), [Ir(cod)(hfac)]. Результаты формируют подходы для оценки термодинамических свойств комплексов состава [M(cod)(hfac)] с целью определения оптимальных условий осаждения металлсодержащих покрытий. Подходы необходимы, когда соединения такого типа (например, [Ag(cod)(hfac)]) являются сверхчувствительными к процессу нагревания и отсутствует возможность определения надежных термодинамических характеристик экспериментальным путем.

Ключевые слова: давление насыщенного пара, энтальпия и энтропия сублимации и плавления, комплекс меди(I), β-дикетонат, циклооктадиен.

DOI: 10.31857/S0044453724010097, EDN: SFVQLA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящий момент активно разрабатывается химия разнолигандных комплексов металлов с β-дикетонатными и нейтральными лигандами [M(L)(β-дикетонато)] (M = Cu, Rh, Ir, Ag; L = 1,5-циклооктадиен, циклопентадин, карбонил и пр.) [1, 2], поскольку эти соединения являются эффективными прекурсорами для получения тонких пленок различного назначения в процессах химического газофазного осаждения [3–8]. Важную основу продуктивной реализации газофазных экспериментов составляют количественные данные о процессах парообразования (температурные зависимости давления насыщенных паров) и термическом поведении в конденсированной фазе (термическая устойчивость, фазовые переходы) используемого прекурсора. Совокупность этих данных определяет режим испарителя в реакторе, позволяя прецизионно контроли-

ровать количество вещества, подаваемого в зону осаждения при определенной температуре парообразования. Несмотря на значимость указанных термических свойств, обсуждаемые данные существуют только для комплексов иридия(I) [9, 10]. Одной из причин такого отсутствия является невозможность проведения каких-либо исследований из-за термической нестабильности соединений. Ярким примером является комплекс [Ag(cod)(hfac)] [11], который может быть эффективно использован в газофазных процессах формирования покрытий и наночастиц серебра на материалах современных имплантатов как компонентов гетероструктур с активной антибактериальной поверхностью. В таком случае любые новые термические и термодинамические данные по какому-либо соединению из этого класса металлокомплексов не только имеют практическую значимость для технологических процессов,

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

использующих изученный прекурсор, или фундаментальную — по накоплению надежных термодинамических данных, но и могут сформировать базис для поиска корреляций и соответствующих обобщений, которые позволяют проводить оценку свойств тех комплексов, экспериментальные исследования по которым провести невозможно.

В фокусе настоящей работы находится исследование комплекса меди(I) с гексафторацетилацетонат-ионом, $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (cod = циклооктадиен-1,5), и сравнение термодинамических параметров (плавление, сублимация) этого соединения и его ближайшего аналога, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$, с целью выявления влияния центрального атома (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (CAS No. 86233-74-1) проведен по методике, приведенной в статье [12]. Полученное вещество очищено методом двойной сублимации в вакуумной градиентной печи при 330–340 К и остаточном давлении ≈ 7 Па. Выход 75%. Соединение является кристаллическим веществом ярко-желтого цвета. Чистота образца — не ниже 99.5%.

Элементный анализ на содержание С, Н, F выполнен в Химическом исследовательском центре коллективного пользования СО РАН на элементном экспресс-анализаторе Carlo-Erba-1106 (Италия) [13]. Для $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{O}_2\text{Cu}$ (масс. %) найдено: С, 41.34; Н, 3.61; F 29.69; вычислено: С, 41.22; Н, 3.46; F 30.09. Методом атомно-эмиссионного анализа на спектрографе PGS-2 (Германия) в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН проведен количественный химический анализ на содержание микропримесей, содержание которых было менее пределов обнаружения (<0.1 мас. %). По совокупности количественный элементный анализ показал содержание примесей в образце менее 0.5%.

Комплексный термический анализ (ТГ/ДТА), включающий одновременное проведение термогравиметрического анализа и дифференциально-

го термического анализа, выполнен на приборе Iris Netzsch TG 209 F1. Эксперименты осуществляли в условиях, аналогичных тем, в которых проводилась съемка образца $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ [10], — в атмосфере гелия (30 мл/мин) в диапазоне температур 303–535 К (скорость нагрева 10 К/мин) в тиглях (Al) открытого типа; масса образца составляла 10.104 мг (погрешность взвешивания 0.001 мг).

Калориметрические измерения проведены в дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix. Навески вещества составляли 6–13 мг (погрешность взвешивания 0.01 мг) и при проведении опытов находились в герметично закрытых алюминиевых тиглях объемом 25 мкл. Образец нагревали со скоростью 9 К/мин в атмосфере аргона. Процедура и техника эксперимента подробно описаны ранее [14]. Стандартная неопределенность в измерениях теплового эффекта, предсказанная на основе калибровочных экспериментов (Hg, In, Sn, Bi, Zn), составила менее 3% (свидетельство о поверке № С-С/02-02-2022/129404261).

Давление насыщенных паров над кристаллическим $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ измеряли эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы. Подробное описание метода и оборудования представлено в [15]. Эксперименты проводили на масс-спектрометре МИ-1201 с разрешающей способностью не менее 1000 на уровне 10% высоты пика в диапазоне массовых чисел 1200 а.е.м. при энергии ионизирующих электронов 35 эВ.

Источник пара, описанный ранее в работе [15, 16], помещали непосредственно перед входной щелью ионизатора источника ионов масс-спектрометра. Навески вещества составляли 2–4 мг. В работе использовали молибденовые эффузионные камеры диаметром внутренней полости 7 мм и длиной 8 мм с эффузионным отверстием 0.3 мм и длиной канала 0.4 мм. Температуру эффузионной камеры задавали с помощью прецизионного терморегулятора ПИТ-3. Температуру испари-

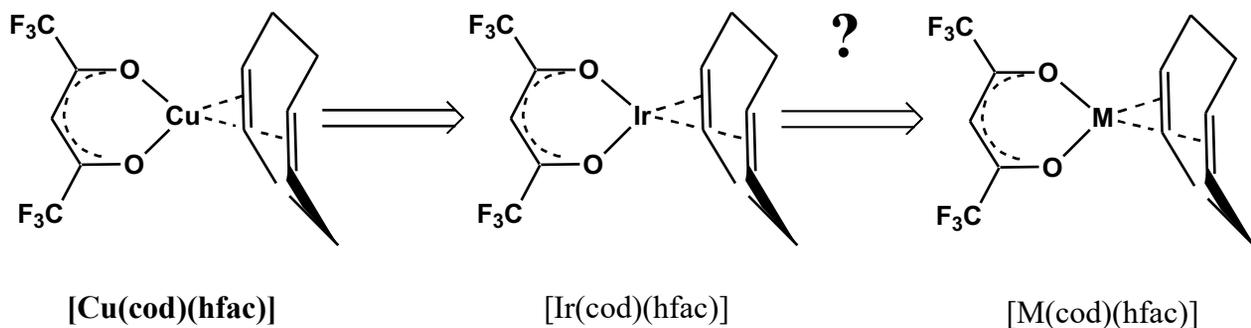


Рис. 1. Обсуждаемые в статье β-дикетонаты металлов (I).

теля изменяли ступенчато в любом направлении с произвольным шагом при одновременной регистрации интенсивности измеряемого сигнала и температуры. Для калибровки чувствительности масс-спектрометра использовали известную в литературе методику испарения известного количества вещества [17]. Определение давления паров проводили по пику молекулярного иона $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]^+$ (m/z 378). Расчет давления паров, p_i , при температуре T_i в камере Кнудсена проводили по приведенному уравнению Герца–Кнудсена [15, 17]:

$$p_i = \frac{2279.62m I_i T_i}{S_{\text{eff}} M^{1/2} \sum_i \int_0^t I_i T_i^{1/2} dt}, \quad (1)$$

где m — масса вещества, испарившегося за время всего эксперимента t , I_i — интенсивность ионного тока при установившейся температуре T_i , S_{eff} — константа, зависящая от геометрических размеров эффузионного отверстия, M — молекулярный вес вещества, I_i и T_i — текущие значения интенсивности и температуры в процессе установления изотермического режима. Относительная погрешность взвешивания составляла 3%. Погрешность в определении давления пара не превышала $\pm 15\%$ при точности измерения температуры ± 1 К и ошибке в измерении интенсивности $\pm 1\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термическое исследование

Образец $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ сохраняет первоначальную массу примерно до 360 К, при дальнейшем повышении температуры начинается парообразование вещества, завершающееся к 450 К (рис. 2). Масса нелетучего остатка составляет $\sim 2.7\%$, гладкая одноступенчатая ТГ-кривая, сви-

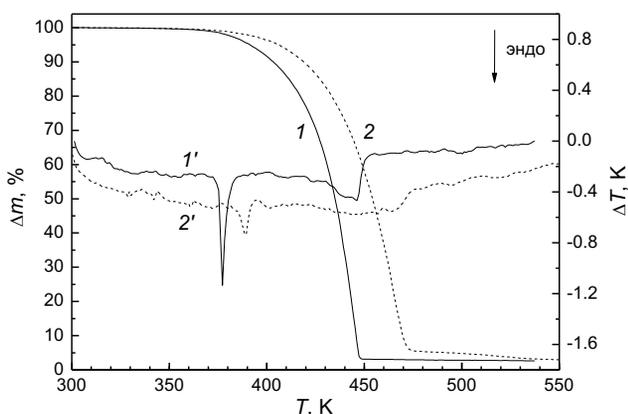


Рис. 2. ТГ/ДТА-кривые $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (1/1), $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (2/2) [10].

детельствующая о быстрой потере массы, имеет вид, типичный для летучих соединений металлов с β -дикетонами. Потеря массы образца начинается после плавления. Обнаруженный на ДТА-кривой единственный эндоэффект при температуре 375 К относится к плавлению, значение прекрасно согласуется с результатами ДСК.

С целью сравнения на график нанесены ТГ/ДТА-кривые для иридиевого аналога [10] (рис. 2). Комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ обладает меньшей летучестью по сравнению с $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ (454–435 К при 50% потере массы) и на 14 К большей температурой плавления.

Согласно калориметрическим исследованиям, плавление $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ приводит к частичному разложению комплекса. Проведено несколько экспериментов с разными навесками образцов, обработку проводили по данным только первого нагрева. В результате получены следующие значения температуры ($T_{\text{пл}}$) и термодинамических величин энтальпии ($\Delta_{\text{пл}} H_{T_{\text{пл}}}^{\circ}(T_{\text{пл}})$) и энтропии ($\Delta_{\text{пл}} H_{T_{\text{пл}}}^{\circ}(T_{\text{пл}})$) плавления с погрешностями для 95% доверительного интервала: $\Delta_{\text{пл}} H_{T_{\text{пл}}}^{\circ}(T_{\text{пл}}) = 32.7 \pm 1.0$ кДж моль $^{-1}$, $\Delta_{\text{пл}} H_{T_{\text{пл}}}^{\circ}(T_{\text{пл}}) = 87.2 \pm 2.6$ кДж моль $^{-1}$ К $^{-1}$.

Давление насыщенных паров

Давления насыщенных паров $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ измерены в диапазоне температур 293–337 К. Экспериментальные значения представлены в табл. 1. Полученные данные (рис. 3) обрабатывали с помощью уравнения [18, 19]:

$$R \ln(p / p_{\text{ref}}) = a + b / T + \Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^{\circ} \ln(T / T_0), \quad (2)$$

где a и b — подгоночные параметры, $\Delta_{\text{субл}} C_p^{\circ}$ — разность молярных изобарных теплоемкостей газовой и кристаллической фаз, T_0 — произвольная температура, выбранная нами равной 298.15 К, $p_{\text{ref}} = 1$ Па. Стандартная молярная энтальпия, $\Delta_{\text{субл}} H_T^{\circ}$, и энтропия, $\Delta_{\text{субл}} S_T^{\circ}$, сублимации при температуре T могут быть получены из уравнения 2 следующим образом:

$$\Delta_{\text{субл}} H_m^{\circ}(T) = -b + \Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^{\circ} T, \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{субл}} H_m^{\circ}(T) = \Delta_{\text{субл}} H_m^{\circ}(T) / T + R \ln(p / 10^5 p_{\text{ref}}). \quad (4)$$

Величину $\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^{\circ}$ (298.15 К) оценили с помощью уравнения, предложенного в работах Чикоса и Акри [20, 21]:

$$-\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^{\circ} = 0.75 + 0.15 C_{p,m}^{\circ} (\text{кр}). \quad (5)$$

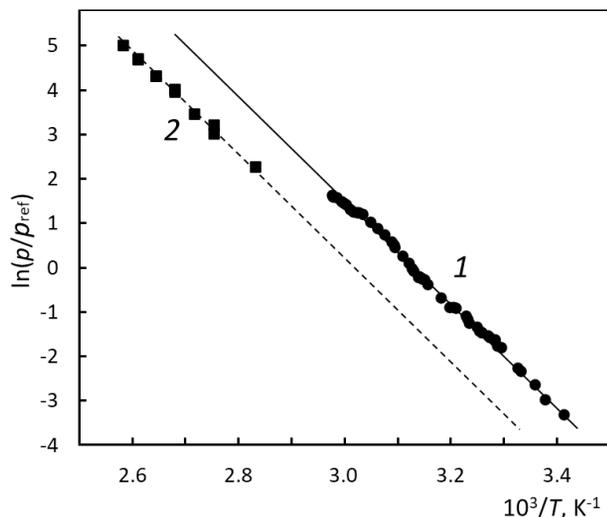


Рис. 3. Температурные зависимости давления насыщенных паров над кристаллическими [Cu(cod)(hfac)] (1, • – данная работа) и [Ir(cod)(hfac)] (2, ■ – [9]), $p_{\text{ref}} = 1$ Па.

Значение молярной изобарной теплоемкости кристаллической фазы, $C_{p,m}^{\circ}$ (кр., 298.15 К) [Cu(cod)(hfac)], приняли равной соответствующей теплоемкости иридиевого аналога [Ir(cod)(hfac)] – 384.6 Дж моль⁻¹ К⁻¹ [9, 22], поскольку, как уже

было отмечено нами [23] и другими авторами [24], экспериментальные $C_{p,m}^{\circ}$ (кр., 298.15 К)-значения β-дикетонатных комплексов металлов с одинаковыми лигандами мало зависят от типа металла. Вычисленную с помощью этого значения и эмпирического уравнения (5) величину $\Delta_{\text{субл}} C_{p,m}^{\circ} (298.15 \text{ К}) = -58.4$ Дж моль⁻¹ К⁻¹ использовали при статистической обработке экспериментальных данных по давлению насыщенных паров в соответствии с уравнением (2). Полученная температурная зависимость представлена в табл. 1. Значения термодинамических величин энтальпии и энтропии сублимации, рассчитанные при средней температуре экспериментального интервала и при эталонной температуре 298.15 К (с комбинированными погрешностями для 95% доверительного интервала, полученными в соответствии с методикой, описанной в [25]), представлены в табл. 2.

Данные по давлению насыщенных паров над кристаллическим [Ir(cod)(hfac)] и соответствующие термодинамические характеристики, опубликованные нами ранее [9, 22], также приведены на рис. 3 и в табл. 2. Как и в условиях термогравиметрического эксперимента, летучесть комплекса с атомом меди, имеющим атомную массу, в три раза меньшую, чем у атома иридия, выше, однако давление отличается менее чем на 0.5 порядка

Таблица 1. Давление насыщенных паров над кристаллическим [Cu(cod)(hfac)], полученное эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы: p_i – экспериментальные значения, $p_{\text{расч}}$ – рассчитанные по соответствующему уравнению, $p_{\text{ref}} = 1$ Па

T, K^a	$p_i, \text{Па}^b$	$p_{\text{расч}}, \text{Па}$	T, K^a	$p_i, \text{Па}^b$	$p_{\text{расч}}, \text{Па}$	T, K^a	$p_i, \text{Па}^b$	$p_{\text{расч}}, \text{Па}$	T, K^a	$p_i, \text{Па}^b$	$p_{\text{расч}}, \text{Па}$
$\ln \frac{p}{p_{\text{ref}}} = \frac{358.5}{R} - \frac{113252.1}{RT} - \frac{58.4}{R} \ln \frac{T}{298.15}$											
293.0	0.037	0.039	307.3	0.241	0.240	318.0	0.791	0.840	328.0	2.814	2.494
296.1	0.051	0.058	307.8	0.262	0.255	318.5	0.820	0.889	329.7	3.346	2.980
297.8	0.071	0.073	309.2	0.290	0.302	318.6	0.811	0.899	330.5	3.498	3.238
300.1	0.098	0.098	309.5	0.317	0.313	319.5	0.930	0.994	330.7	3.500	3.306
300.7	0.105	0.106	309.8	0.338	0.325	319.9	0.977	1.039	331.5	3.545	3.590
303.5	0.166	0.151	311.6	0.401	0.402	320.5	1.107	1.111	332.3	3.735	3.897
304.2	0.173	0.164	312.0	0.409	0.421	321.7	1.311	1.268	333.0	4.143	4.185
304.6	0.199	0.173	312.7	0.409	0.457	323.4	1.670	1.526	333.6	4.332	4.448
305.5	0.210	0.193	314.4	0.511	0.557	323.2	1.575	1.493	334.0	4.483	4.632
305.9	0.217	0.203	316.9	0.685	0.742	323.8	1.783	1.593	335.1	4.863	5.174
306.9	0.234	0.229	317.5	0.762	0.794	325.3	2.093	1.870	335.9	4.985	5.606
307.0	0.235	0.232	317.9	0.777	0.831	326.6	2.417	2.148	336.1	5.171	5.719

^a Стандартная погрешность $u(T) = 1.0$ К.

^b Комбинированная относительная стандартная погрешность: $u_r(p) = 0.15 * p_{\text{экс}}$ Па.

Таблица 2. Значения стандартной молярной энтальпии, $\Delta_{\text{субл}}H_m^{\circ}(T)$, и стандартной молярной энтропии, $\Delta_{\text{субл}}S_m^{\circ}(T)$, сублимации [Cu(cod)(hfac)] при средней температуре экспериментального интервала, $T_{\text{ср}}$, и при 298.15 K^a

Соединение	Метод ^b	$\Delta T(T_{\text{ср}})$, К	n^c	$\Delta_{\text{субл}}H_m^{\circ}(T_{\text{ср}})$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{субл}}S_m^{\circ}(T_{\text{ср}})$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta_{\text{субл}}H_m^{\circ}$ (298.15 К), кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{субл}}S_m^{\circ}$ (298.15 К), Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
[Cu(cod)(hfac)] эта работа	К	293–337 (314.6)	48	94.8 ± 1.5	200.9 ± 3.2	95.8 ± 3.1	203.5 ± 6.6
[Ir(cod)(hfac)] [9, 22]	П	353–387 (370.2)	12	91.7 ± 2.0	182.7 ± 4.0	96.0 ± 2.6	196.0 ± 5.0

Примечание. К значениям энтальпий и энтропий сублимации приведены расширенные неопределенности ($k=2$), рассчитанные согласно методике, описанной в [25], и включающие неопределенности, связанные с условиями проведения эксперимента, обработки и отнесением характеристик к эталонной температуре $T = 298.15$ К; К — эффузионный метод Кнудсена, П — метод потока, n — количество экспериментальных точек.

$$\left(\ln\left(\frac{p_i}{p_{\text{ref}}}\right)\right) = \frac{349.7}{R} - \frac{113361.0}{RT} - \frac{58.4}{R} \ln \frac{T}{298.15} \quad \text{для}$$

[Ir(cod)(hfac)] [22]). В предположении, что влияние центрального атома оказывается ничтожным (подобное ранее показано нами для ряда *трис*- β -дикетонатов родия и иридия [23]), температурные зависимости давления насыщенных паров медного или иридиевого комплексов можно использовать для оценки разнолигандного комплекса Ag(I) с циклооктадиеном-1,5 и гексафторацетилацетонат-анионом, для которого провести тензиметрические измерения невозможно, и для других соединений состава [M(cod)(hfac)].

Таким образом, исследован разнолигандный комплекс меди(I) с гексафторацетилацетонатом и циклооктадиеном-1,5, [Cu(cod)(hfac)]. Впервые изучены его термические свойства: поведение в конденсированной фазе и давление насыщенных паров, определены термодинамические характеристики — энтальпия и энтропия сублимации и плавления. Сравнение с аналогичным комплексом иридия(I) показало, что центральный атом комплекса оказывает незначительное влияние на термические свойства этих соединений, что позволяет переносить полученные данные на олигантные соединения других металлов(I). Результаты исследования термодинамических свойств комплексов меди(I) и иридия(I) будут использованы для оценки термодинамических параметров процессов парообразования [Ag(cod)(hfac)], который является одним из немногих эффективных прекурсоров для осаждения Ag наночастиц и пленочных структур. Таким образом, представленные данные о термодинамических свойствах комплекса меди(I) и выявленная схожесть с таковыми для комплексом иридия(I) расширяют возможности проведе-

ния прецизионных газофазных процессов осаждения покрытий с использованием комплексов состава [M(cod)(hfac)] с металлами, отличными от меди и иридия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ. Авторы выражают благодарность Е.С. Викуловой за предоставление первичных ТГ/ДТА-данных по комплексу иридия и А.М. Макаренко за помощь в очистке комплекса меди.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 20-15-00222-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karakovskaya K.I., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S. et al. // *Coatings*. 2021. V. 11. No 1. P. 78. doi 10.3390/coatings11010078.
2. Hnyk D., Bühl M., Brain P.T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. No 27. P. 8078. doi 10.1021/ja012505a.
3. Baum Th.H., Larson C.E., Reynolds S.K. Ligand Stabilized +1 Metal Beta-diketonate Coordination Complexes and Their Use in Chemical Vapor Deposition of Metal Thin Films: Patent US-5096737-A. Publication Date: 1992-03-16. Assignee: International Business Machines Corp.

4. *Gao L., Härter P., Linsmeier Ch.* et al. // *Microelectron. Eng.* 2005. V. 82. No 3–4. P. 296. doi 10.1016/j.mee.2005.07.078.
5. *Xu C., Baum Th.H., Drive C., Rheingold A.L.* // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. No 9. P. 2329. doi 10.1021/cm980346x
6. *Лозанов В.В., Ильин И.Ю., Морозова Н.Б.* и др. // *ЖНХ.* 2020. Т. 65. № 11. С. 1570. (*Lozanov V.V., Il'in I.Y., Morozova N.B.* et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. No 11. 1781). doi 10.1134/S0036023620110108.
7. *Kuo Y.-L., Lee Ch., Chen G.* et al. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007. V. 10. No 5. P. D51. doi 10.1149/1.2710956.
8. *Panin A.V., Shugurov A.R., Liskovskaya T.I.* et al. // *Proc. Electrochem. Soc.* 2003. V. 2003-8. P. 1297
9. *Vikulova E.S., Karakovskaya K.I., Ilyin I.Y.* et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. No 16. P. 9889. doi 10.1039/D1CP00464F
10. *Vikulova E.S., Ilyin I.Y., Karakovskaya K.I.* et al. // *J. Coord. Chem.* 2016. V. 69. No 15. P. 2281. doi 10.1080/00958972.2016.1198955.
11. *Golrokhi Z., Chalker S., Sutcliffe Ch.J., Potter R.J.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 364. P. 789. doi 10.1016/j.apusc.2015.12.127.
12. *Chi K.M., Shin H.-K., Hampden-Smith M.J.* et al. // *Polyhedron.* 1991. V. 10. No 19. P. 2293. doi 10.1016/S0277-5387(00)86153-7.
13. *Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N.* // *J. Anal. Chem.* 2008. V. 63. P. 1094. doi 10.1134/S1061934808110142.
14. *Макаренко А.М., Куратьева Н.В., Пищур Д.П., Жерикова К.В.* // *ЖНХ.* Т. 68. № 2. С. 221. (*Makarenko A.M., Kuratieva N.V., Pischur D.P.* et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. No 2. P. 183. doi 10.1134/S0036023622602215).
15. *Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V.* // *Thermochim. Acta.* 2005. V. 432. No 1. P. 91. doi 10.1016/j.tca.2005.02.034.
16. *Гранкин В.М., Семянников П.П.* // *Приборы и техника эксперимента.* 1991. № 4. С. 129.
17. *Сидоров А.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* *Масс-спектральные термодинамические исследования.* М.: МГУ, 1985. 208 с.
18. *Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. V. 46. No 6. P. 1593. doi 10.1021/je010187p
19. *Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A.* // *Fluid Phase Equilib.* 2001. V. 192. No 1–2. P. 187. doi 10.1016/S0378-3812(01)00633-1
20. *Chickos J.S., Hosseini S., Hesse D.G., Liebman J.F.* // *Struct. Chem.* 1993. V. 4. No 4. P. 271. doi 10.1007/BF00673701.
21. *Acree W., Chickos J.S.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2016. V. 45. No 3. P. 033101. doi 10.1063/1.4948363.
22. *Жерикова К.В., Макаренко А.М., Караковская К.И.* и др. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 10. С. 1548. (*Zherikova K.V., Makarenko A.M., Karakovskaya K.I.* et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* V. 91. No 10. P. 1990). doi 10.1134/S1070363221100108.
23. *Zherikova K.V., Vikulova E.S., Makarenko A.M.* et al. // *Thermochim. Acta.* 2020. V. 689. P. 178643. doi 10.1016/j.tca.2020.178643
24. *Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Кузин Т.М., Гельфонд Н.В.* // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 9. С. 1266. (*Bespyatov M.A., Cherniainkin I.S., Kuzin T.M., Gelfond N.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. No 9. P. 1865). doi 10.1134/S0036024422090047.
25. *Verevkin S.P., Sazonova A.Y., Emel'yanenko V.N.* et al. // *J. Chem. Eng. Data* 2015. V. 60. No 1. P. 89. doi 10.1021/je500784s.

УДК 544.31.031

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$

© 2024 г. А.В. Гуськов^{а,*}, П.Г. Гагарин^а, В.Н. Гуськов^а,
А.В. Хорошилов^а, К.С. Гавричев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: a.gus@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 14.06.2023

После доработки 14.06.2023

Принята к публикации 28.06.2023

Изобарная теплоемкость образца твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, охарактеризованного методами РФА, электронной микроскопии и химического анализа, измерена методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 2.4–1807 К; рассчитаны термодинамические функции. Определен вклад аномалии Шоттки в области 2.4–300 К.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, двойной оксид эрбия-гафния.

DOI: 10.31857/S0044453724010102, **EDN:** SFUIJB

Согласно литературным данным, непрерывные ряды твердых растворов оксидов тяжелых лантаноидов ($\text{Dy} \dots \text{Lu}$) и гафния характеризуются высокими температурами плавления и, как считается, отсутствием структурных превращений в широкой температурной области [1, 2]. Твердые растворы $x\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{HfO}_2$, $x=0-0.6$, кристаллизуются в структурном типе дефектного флюорита (*Fm3m*). Центром этих твердых растворов следует считать состав $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ со стехиометрическим отношением металлов 1:1. Особенности формирования кристаллической структуры описаны в работе [3]. Из-за высоких температур плавления (2400–2800°C) и исключительно низких скоростей установления равновесий при температурах ниже 1800°C фазовые диаграммы в системах Ln_2O_3 - HfO_2 изучены достаточно схематично. Существует, однако, предположение о том, что в области низких температур (<300–400°C) твердые растворы способны претерпевать распад на диоксид гафния и $\text{Ln}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ – так называемую 5-фазу по аналогии с тем, как это наблюдали в результате длительных отжигов в течение 4500–5000 ч при 400°C в системах Y_2O_3 - HfO_2 [4] и Yb_2O_3 - HfO_2 [5]. Отметим, что такие эксперименты затруднительны и не гарантируют достижения равновесного результата. Так как двойные оксиды лантаноидов и гафния рассматриваются в перспективе как основа термобарьерных материалов [6–9], проблемы распада твердых растворов, а также высокотемпературной коррозионной стойкости в агрессивных средах [10, 11] носят принципиальный характер. Экспериментальное решение этих вопросов до-

статочно затратно и трудоемко, но ограничить объем исследований возможно применением математического моделирования [12, 13] при условии, что имеются надежные данные по термодинамическим свойствам участвующих в фазовых процессах веществ.

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в интервале температур 320–1300 К представлена в работе [14] наряду с температурной зависимостью параметра кубической решетки, где также показано отсутствие структурных превращений при этих температурах, однако полного представления о термодинамических функциях двойного оксида эрбия-гафния на настоящий момент в литературе не найдено.

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение изобарной теплоемкости твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в широком интервале температур 2–1800 К и расчет его термодинамических функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, идентификацию твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и калориметрические исследования в области температур 2–350 К проводили так, как это описано в работе [3] при исследовании $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$. Для измерений теплоемкости в интервале температур 317–1807 К использовали установку термического анализа DSC 404 F1 Pegasus® фирмы Netzsch [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для измерений синтезирован однофазный образец $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ структурного типа дефектного флюорита с параметром ячейки $a = 5.185 \text{ \AA}$ (рис. 1). Образец, по результатам EDX, не содержал посторонних примесей и не являлся наноразмерным в соответствии с оценками ширины рефлексов дифрактограммы по Шереру. Микрофотография поверхности приведена на рис. 2. В соответствии с результатами химического анализа образец содержал $50.15 \pm 0.05 \text{ мол. \% } 2\text{HfO}_2$.

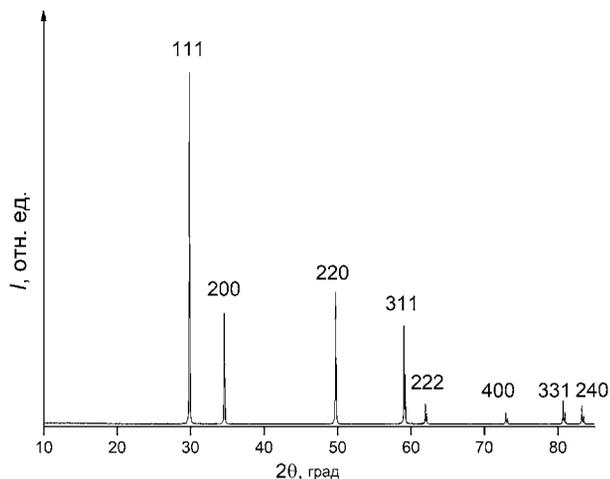


Рис. 1. Дифрактограмма образца твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, структурный тип $Fm\bar{3}m$, $a = 5.185(2) \text{ \AA}$, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $X = 1.5418 \text{ \AA}$.

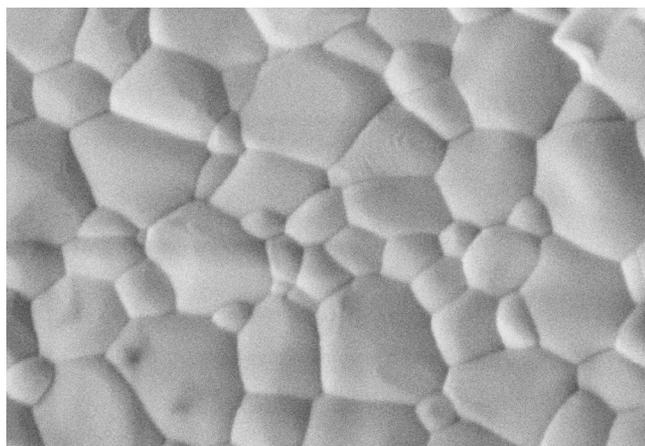


Рис. 2. Морфология образца твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, $\times 100000$.

Измерения теплоемкости выполнены методами релаксационной в 30 точках и интервале $2.39\text{--}35.0 \text{ K}$, адиабатической в области температур $4.72\text{--}349.7 \text{ K}$ в 150 точках и дифференциальной

сканирующей калориметрии в 150 точках в интервале $317\text{--}1807 \text{ K}$, рис. 3. Как видно из врезок на рис. 3, результаты, полученные разными калориметрическими методами, удовлетворительно согласуются между собой. Зависимость теплоемкости от температуры не содержит признаков структурных превращений. В области самых низких температур (рис. 4) обнаружено существование минимума теплоемкости при $\sim 5 \text{ K}$, который возникает вследствие магнитных превращений при температурах ниже 2 K . Точное расположение максимума теплоемкости при магнитном упорядочении неизвестно, однако следует предположить, по аналогии с другими соединениями лантаноидов, что его температура находится около 1 K , а вклад в энтропию твердого раствора составляет $2R \ln 2$. Сравнение температурного хода теплоемкости с теплоемкостями твердых растворов $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (3) [16] и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (4) [3] показывает, что помимо магнитного превращения в области самых низких температур присутствует заметный вклад аномалии Шоттки, так как при ее отсутствии решеточная теплоемкость $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ должна занимать положение между кривыми теплоемкости $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ вследствие уменьшения объема кристаллической решетки из-за лантаноидного сжатия.

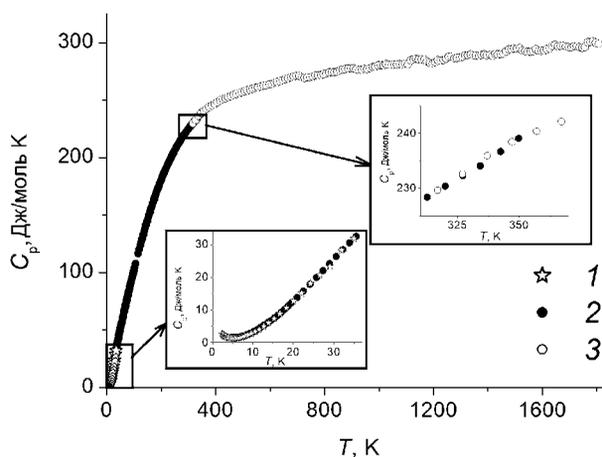


Рис. 3. Экспериментальная теплоемкость твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (флюорит) по результатам: 1 – релаксационной, 2 – адиабатической и 3 – дифференциальной сканирующей калориметрии; на врезках – области низких температур ($0\text{--}37 \text{ K}$) и стыковки данных адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии ($320\text{--}360 \text{ K}$).

К сожалению, выделить индивидуальные вклады решеточной, магнитной и аномальной Шоттки теплоемкости в области самых низких температур в настоящем исследовании не представляется возможным. По этой причине термодинамические функции рассчитаны без учета

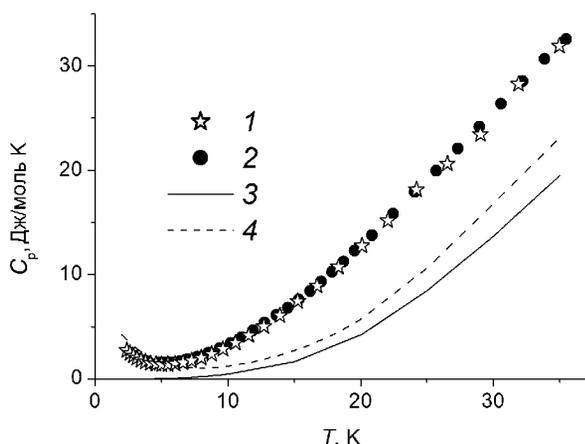


Рис. 4. Теплоемкость твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области самых низких температур по данным: 1 – релаксационной, 2 – адиабатической калориметрии; 3 – теплоемкость твердого раствора $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [16], 4 – теплоемкость твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [3].

накопления энтропии в интервале 0–2 К. Сглаживание теплоемкости выполнено в области 2–35 К с использованием полинома 6-й степени $C_p = \sum A_i T^i$ ($i=0..6$), а в температурном интервале 20–1800 К – с помощью программы CpFit [17, 18]. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные значения термодинамических функций приведены в таблице 1.

В отличие от магнитных явлений, приводящих к увеличению теплоемкости в узком температурном интервале, взаимодействие 4f электронной оболочки происходит в широком температурном интервале, что и вносит аномальный вклад в теплоемкость (аномалия Шоттки) [19]. Для того

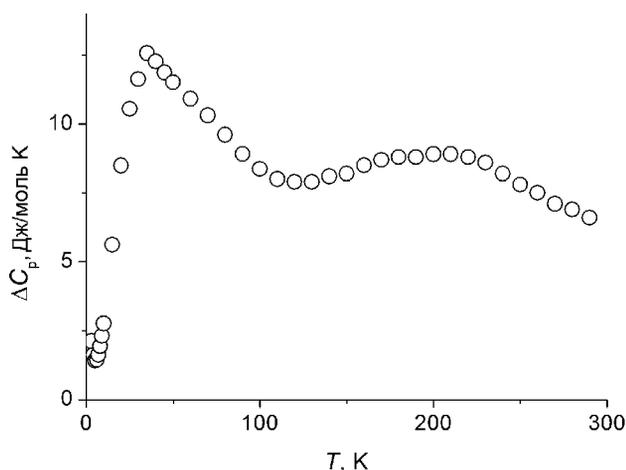


Рис. 5. Разность теплоемкостей твердых растворов $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [16].

чтобы определить его величину, необходимо выделить решеточную теплоемкость. В первом приближении, считая, что теплоемкость твердого раствора $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ незначительно отличается от решеточной теплоемкости $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, определили общий вид аномалии Шоттки (рис. 5). Как видно, наблюдается ярко выраженный максимум величиной ~ 15 Дж/(моль К) при температуре около 50 К и более пологий (~ 7 Дж/(моль К)) – при температуре ~ 210 К. Следует отметить, что общий вид кривой аномальной теплоемкости $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ согласуется с кривой теплоемкости Шоттки для полупрозрачного оксида Er_2O_3 [20].

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ может быть также описана уравнением Майера – Келли (320–1310 К) [21]:

$$C_p, \text{ Дж / (моль К)} = 261.9 + \\ + 0.0212659 \cdot T - 3735412.9 / T^2, R^2 = 0.9949$$

В работе [14] для измерений высокотемпературной теплоемкости в интервале 320–1300 К использовали установку синхронного термического анализа DSC 404 F1 Jupiter® фирмы Netzsch и был получен результат:

$$C_p, \text{ Дж / (моль К)} = 269.5 + 0.0207984 \cdot T - \\ - 4662594.6 / T^2, R^2 = 0.9999$$

Сравнение полученных зависимостей показывает, что разность в результатах расчетов по этим уравнениям не превышает 2%, что ниже погрешностей каждой из калориметрических установок.

На рис. 6 приведены сравнение высокотемпературной теплоемкости твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (1) и модельный расчет (2) из теплоемкостей простых оксидов Er_2O_3 [22] и HfO_2 [23]. Как и для большинства гафнатов лантаноидов

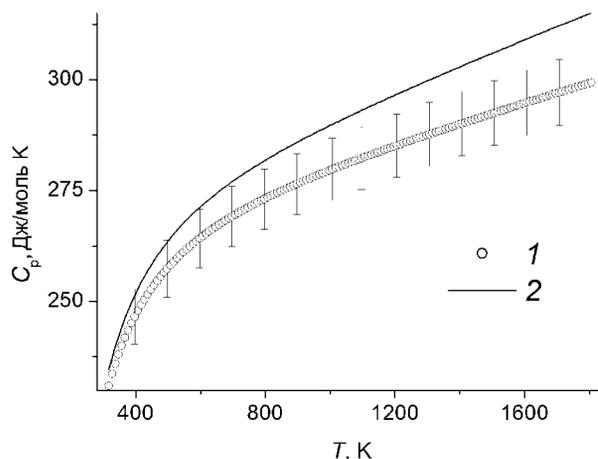


Рис. 6. Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (1) и модельный расчет (2) из теплоемкостей простых оксидов Er_2O_3 [22] и HfO_2 [23].

и твердых растворов, модельный расчет теплоемкости значительно отличается от экспериментальных значений, и ее использование в расчетах

может привести к ошибочному результату, особенно при экстраполяции в область высоких температур.

Таблица 1. Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (флюорит)

T , К	$C_p(T)$, Дж/(моль К)	$S(T)-S(2\text{ К})$, Дж/(моль К)	$H(T)-H(2\text{ К})$, Дж/моль	$\Phi(T)$, Дж/(моль К)
2	3.046	0	0	0
3	2.122	1.044	2.545	0.1962
4	1.615	1.577	4.383	0.4811
5	1.429	1.912	5.882	0.7357
6	1.486	2.174	7.322	0.9541
7	1.729	2.420	8.916	1.146
8	2.115	2.674	10.83	1.321
9	2.613	2.951	13.18	1.486
10	3.203	3.256	16.08	1.648
11	3.872	3.592	19.62	1.809
12	4.611	3.961	23.85	1.973
13	5.416	4.361	28.86	2.141
14	6.286	4.794	34.71	2.315
15	7.219	5.259	41.45	2.495
16	8.212	5.756	49.16	2.684
17	9.265	6.285	57.90	2.880
18	10.37	6.846	67.71	3.084
19	11.53	7.438	78.66	3.298
20	12.72	8.059	90.78	3.520
22	15.20	9.387	118.7	3.992
24	17.72	10.82	151.6	4.501
26	20.22	12.34	189.6	5.045
28	22.71	13.92	232.5	5.622
30	25.30	15.58	280.5	6.230
32	28.42	17.30	334.0	6.868
34	30.88	19.10	393.4	7.534
35	32.05	20.02	424.8	7.878
40	37.84	24.67	599.5	9.685
45	43.63	29.46	803.2	11.62
50	49.44	34.36	1036	13.64
60	60.84	44.39	1588	17.93
70	71.64	54.59	2251	22.44
80	81.78	64.83	3018	27.10
90	91.43	75.02	3885	31.86
100	100.8	85.14	4846	36.68
110	110.0	95.18	5900	41.54
120	119.0	105.1	7045	46.43
130	127.9	115.0	8280	51.32
140	136.5	124.8	9602	56.22
150	144.8	134.5	11010	61.12

Таблица 1. Окончание

T , К	$C_p(T)$, Дж/(моль К)	$S(T)-S(2\text{ К})$, Дж/(моль К)	$H(T)-H(2\text{ К})$, Дж/моль	$\Phi(T)$, Дж/(моль К)
160	152.8	144.1	12500	66.01
170	160.4	153.6	14060	70.88
180	167.6	163.0	15700	75.74
190	174.3	172.2	17410	80.57
200	180.7	181.3	19190	85.38
220	192.1	199.1	22920	94.92
240	202.1	216.2	26860	104.3
260	210.7	232.8	30990	113.6
280	218.1	248.7	35280	122.7
298.15	224.0	262.5	39290	130.7
300	224.5	263.9	39710	131.6
320	230.1	278.6	44260	140.3
340	234.9	292.7	48910	148.8
350	237.1	299.5	51270	153.1
400	246.1	331.8	63360	173.4
500	257.7	388.1	88607	210.9
600	264.6	435.8	114700	244.5
700	269.3	476.9	141500	274.8
800	273.0	513.1	168600	302.4
900	276.1	545.5	196000	327.6
1000	279.1	574.7	223800	350.9
1100	281.9	601.4	251800	372.5
1200	284.7	626.1	280200	392.6
1300	287.3	649.0	308800	411.5
1400	289.9	670.4	337600	429.2
1500	292.3	690.4	366800	445.9
1600	294.5	709.4	396100	461.8
1700	296.6	727.3	425700	476.9
1800	298.6	744.3	455400	491.3

ВЫВОДЫ

На синтезированном и идентифицированном методами РФА, химического анализа и электронной микроскопии образце твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ измерена изобарная теплоемкость в интервале температур 2.4–1807 К, выполнено сглаживание и рассчитаны термодинамические функции в указанной области температур. Проведена оценка вклада аномалии Шоттки в области 2–300 К, и показано наличие двух максимумов. Установлено, что использование модельного расчета теплоемкости $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ из простых оксидов по Нейману – Коппу дает завышенные значения. Аномалий, свидетельствующих о протекании

структурных превращений, во всем изученном интервале температур не найдено.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00025, <https://rscf.ru/project/18-13-00025/>, с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrievskaya E.R.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.eurceram-soc.2008.01.009>
2. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. Москва: «Наука», 1985. 261 с.
3. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1230. <https://doi.org/10.31857/S004445372209014X> [*Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1831. <https://doi.org/10.1134/S0036022442209014X>]
4. *Trubelja M.F., Stubican V.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. P. 662. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb06385.x>
5. *Duran P., Pascual C.* // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 1178. <https://doi.org/10.1007/bf01120027>
6. *Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(03)00129-8)
7. *Mehboob G., Liu M.-J., Xu T., Hussain S. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 46. P. 8497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.20>
8. *Padture N.P.* // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
9. *Wu Z., Hong D., Zhong X., Niu Y., Zheng X.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 21133. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.280>
10. *Poerschke D.L., Barth T.L., Levi C.G.* // Acta Mater. 2016. V. 120. P. 302. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.077>
11. *Poerschke D.L., Jackson R.W., Levi C.G.* // Ann. ReV. Mater. Res. 2017. V. 47. P. 297. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-010917-105000>
12. *Summers W.D., Poerschke D.L., Begley M.R., et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 5196. <https://doi.org/10.1111/jace.17187>
13. *Fabrichnaya O., Seifert H.J.* // J. Phase Eq. Diffus. 2010. V. 32. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9815-4>
14. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28004. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125>
15. <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/priboiry-resheniya/differencialnaya-skaniruyushhaya-kalorimetriya-dsk-differencialnyj-termicheskij-analiz-dta/dsc-404-f1-pegasus>
16. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н.* // Докл. РАН. Химия. Науки о материалах. 2021. Т. 498. С. 83. <https://doi.org/10.31857/S2686953521050083>
17. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
18. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
19. *E.F. Westrum, Jr.* // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. P. 1209
20. *Gruber G.B., Chirico R.D., Westrum E.F., Jr.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 4600.
21. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
22. *Konings R.J.M., Benes O., Kovacs A. et al.* // J. Phys. Chem. Refer. Data. 2014. V. 43. P. 013101. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>
23. *Pankratz L.B.* // U.S. Bureau of Mines Bulletin. 1982. V. 672. P. 509.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКИХ ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРОВ
ГИДРОФТОРХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ОЛЕФИНОВ
НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ© 2024 г. С.В. Рыков^{а,*}, И.В. Кудрявцева^а^аНациональный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023

После доработки 25.07.2023

Принята к публикации 28.07.2023

На основе линейной корреляционной модели $\lambda = \lambda_0 (a + bTrb)$ теплопроводности и *транс*-, *цис*-параметра $\Gamma = X^{(c)} / X^{(o)}$ разработана методика расчета на линии насыщения теплопроводности, $\lambda^{(o)}$, жидких *транс*-изомеров (*цис*-изомеров) по данным о теплопроводности, $\lambda^{(c)}$, *цис*-изомеров (*транс*-изомеров). Здесь $\Gamma = T_c^{(c)} / T_c^{(o)}$ или $\Gamma = T_b^{(c)} / T_b^{(o)}$, где $T_c^{(o)}$ и $T_c^{(c)}$ – критические температуры соответственно *транс*-изомера и *цис*-изомера; $T_b^{(o)}$ и $T_b^{(c)}$ – температура кипения при нормальном давлении соответственно *транс*-изомера и *цис*-изомера. При расчете $\lambda^{(c)}$ корреляционная модель имеет вид: $\lambda^{(c)} = \lambda_0^{(c)} (a\Gamma^{0.15} + bT^{(c)})$ или $\lambda^{(c)} = \lambda_0^{(c)} (a\Gamma^{0.1} + bT^{(c)})$. При расчете $\lambda^{(o)}$ корреляционная модель имеет вид: $\lambda^{(o)} = \lambda_0^{(o)} (a_1\Gamma^{0.15} + b_1T_b^{(o)})$. Здесь $T_b^{(o)} = T / T_b^{(c)}$ и $T_b^{(c)} = T / T_b^{(c)}$. Методика апробирована на примере *транс*-изомеров R1234ze(E), R1336mzz(E) и *цис*-изомеров R1234ze(Z), R1336mzz(Z). Показано, что данная методика позволяет описать данные $\lambda^{(c)}$, ($\lambda^{(o)}$), R1234ze(Z), R1336mzz(Z) по данным $\lambda^{(o)}$, ($\lambda^{(c)}$) соответствующих *транс*-изомеров (*цис*-изомеров) в пределах экспериментальной погрешности. Для реализации методики достаточно иметь информацию о температуре кипения при нормальном давлении исследуемого изомера. Показано, что в рамках методики можно корректировать данные $\lambda^{(c)}$ или $\lambda^{(o)}$, если теплопроводность λ одного из изомеров описана корреляционной моделью $\lambda = \lambda_0 (a + bTrb)$ с неопределенностью, соответствующей неопределенности экспериментальной информации о λ этого изомера. В рамках методики впервые рассчитаны значения λ *цис*-изомера R1123(Z), для которого данные о теплопроводности отсутствуют.

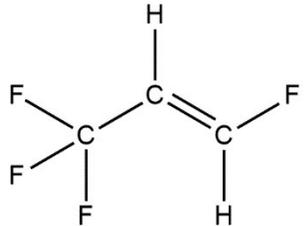
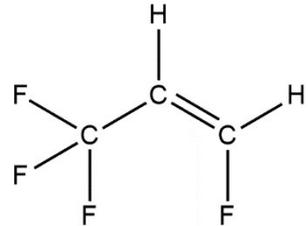
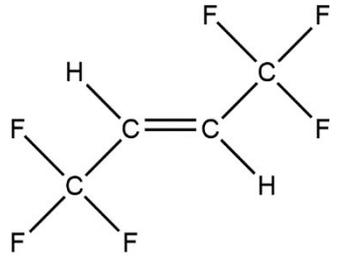
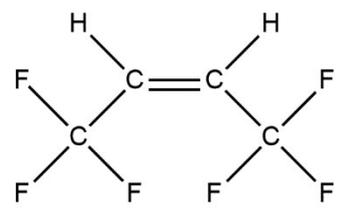
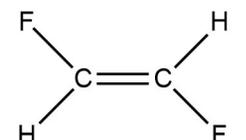
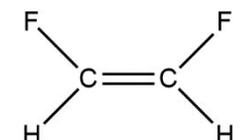
Ключевые слова: теплопроводность, *цис*-изомеры, *транс*-изомеры, R1234ze(E), R1234ze(Z), R1336mzz(E), R1336mzz(Z), R1132(Z).

DOI: 10.31857/S0044453724010116, **EDN:** SFTDLH

Задаче разработки корреляционных моделей теплопроводности жидких холодильных агентов в последнее время посвящены многочисленные работы [1–12]. Обусловлено это тем, что все большее применение в холодильной технике находят новые экологически безопасные холодильные агенты четвертого поколения, теплопроводность большинства из которых недостаточно изучена. При этом только для небольшого числа изомеров одновременно и для *цис*-изомера и *транс*-изомера имеется экспериментальная информация о теплопроводности $\lambda = \lambda_c$ на жидкостной ветви линии насыщения. К этим изомерам относятся R1234ze(E) (*транс*-1,3,3,3-тетрафторпропен, CHF=CH-CF₃)

[13, 14], R1234ze(Z) (*цис*-1,3,3,3-тетрафторпропен, CHF=CH-CF₃) [15] и R1336mzz(E) (*транс*-1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-пропен, CF₃CH=CHCF₃) [16, 17], R1336mzz(Z) (*цис*-1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-пропен, CF₃CH=CHCF₃) [18, 19]. В работе также рассмотрено использование предложенных корреляционных моделей для прогнозирования теплопроводности насыщенной жидкости холодильного агента R1132(Z) (*цис*-1,2-дифторэтилен, CHF=CHF), для которого нет экспериментальной информации о теплопроводности, на основе теплопроводности *транс*-изомера R1132(E) (*транс*-1,2-дифторэтилен, CHF=CHF). *Цис*- и *транс*-изомеры имеют одинаковые химические, но разные структурные формулы (табл. 1).

Таблица 1. Структурные формулы исследуемых веществ

Вещество	Структурная формула	Вещество	Структурная формула
R1234ze(E)		R1234ze(Z)	
R1336mzz(E)		R1336mzz(Z)	
R1132(E)		R1132(Z)	

Особенно следует отметить *транс*-изомер R1234ze(E) и *цис*-изомер R1234ze(Z), для которых теплопроводность измерена с относительной неопределенностью $\delta\lambda \leq \pm 2\%$ [13–15]. Информация о λ_s , R1234ze(Z) [15] в [8, 20] представлена в графическом виде, а также приведена в [21].

В [22] предложена нелинейная модель:

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_0} = a + bT_{rb} + A\tau^{-\lambda}, \quad (1)$$

где a и b – постоянные коэффициенты; $T_{rb} = T / T_b$; T_b – температура кипения при нормальном давлении; $\tau = 1 - T / T_c$; T – абсолютная температура; λ_0 – критериальная единица, предложенная Л.П. Филипповым, которая в [23] имеет вид:

$$\lambda_0 = \frac{\sqrt[3]{p_c^2}}{\sqrt{M} \sqrt[3]{T_c} \text{Gu}^4} + 0.05\omega^4, \quad (2)$$

где p_c – критическое давление; T_c – критическая температура; M – молярная масса; ω – ацентрический фактор; $\text{Gu} = T_c / T_b$.

В рамках модели (1) учтены особенности поведения теплопроводности в окрестности критической точки.

Для расчета λ_s холодильных агентов широкое распространение получила линейная корреляция [4, 5, 6, 21]:

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_0} = a + bT_{rb}. \quad (3)$$

Наряду с моделью (3) в [5] также рассмотрена линейная корреляция:

$$T_{rb} = a_0 + b_0 \frac{\lambda_s}{\lambda_0}. \quad (4)$$

В [5] утверждается, что (3) существенно уступает по точности корреляции (4). В [4] представлена информация, которая позволяет утверждать, что (3) и (4) примерно с одинаковой точностью описывают λ гидрофторхлорпроизводных олефинов. При этом отмечено, что обе корреляции с высокой точностью воспроизводят λ_s *транс*-изомера R1234ze(E) и с существенно большей неопределенностью λ_s *цис*-изомера R1234ze(Z).

В [8] рассмотрены корреляционные модели [7] и [24] для семи гидрофторхлорпроизводных олефинов:

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_d} = aT_r + bp_c + c\omega + \frac{e^d}{M^d}, \quad (5)$$

$$\lambda_s = A^* \left[\sqrt{5}(\Phi - T_r)^2 / (\Phi + T_r) \right]^s, \quad (6)$$

где $A^* = \tilde{A}T_b^v M^{-l} T_c^{-g}$; λ_d , a , b , c , d , e , \tilde{A} , s , v , l , g – универсальные параметры; $\Phi = (1 + \sqrt{5}) / 2$.

Для модели (6) предложены следующие параметры: $\tilde{A} = 0.066$, $s = 0.6$, $v = 1.877$, $l = 0.811$, $g = 0.989$. Анализ (6) с данным набором параметров показал, что по точности описания теплопроводности гидрофторхлорпроизводных олефинов выражение (6) существенно уступает зависимости (5) с набором параметров [24]. Однако, как показывают наши расчеты, если в (6) изменить значение параметра \tilde{A} : $\tilde{A} = 0.0464$, то точность вычисления теплопроводности существенно повышается и по своим расчетным характеристикам (6) уже превосходит (5). Например, в случае *цис*-изомера R1336mzz(E) [17] для моделей (5) и (6) соответственно получим AAD = 21% и AAD = 5.9%.

Относительно корреляции, предложенной в [3], Di Nicola и др. (2022) сделали следующий вывод [1]: «По сравнению с другими литературными моделями представленные в [3] корреляции в целом обеспечивали меньшие отклонения между расчетными и экспериментальными данными». Однако модель [3] с существенно меньшей неопределенностью передает теплопроводность R1234ze(E), чем R1234ze(Z). То есть, как и в случае (1)–(4), в [3] один из изомеров описывается с существенно более высокой точностью, чем другой изомер.

Таким образом, теплопроводность гидрофторхлорпроизводных олефинов, рассчитанная на основе корреляционных моделей в случае изомеров, требует корректировки. Для некоторых хладагентов известна теплопроводность λ только *транс*-изомера, а уверенности, что данная корреляционная зависимость позволит получить достоверные данные о λ *цис*-изомера, как видим, нет.

Цель данного исследования заключается в разработке методики, позволяющей на основе корреляции, описывающей опытные данные о λ *цис*-изомера в пределах экспериментальной неопределенности этих данных, рассчитывать с высокой точностью теплопроводность *транс*-изомера, и наоборот, на основе корреляции для λ *транс*-изомера рассчитывать λ *цис*-изомера.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТРАНС- И ЦИС-ИЗОМЕРОВ

Для решения задачи, поставленной в данном исследовании, оказалось наиболее удобным использовать корреляцию (3) (с критериальной единицей (2)):

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = a_1 + b_1 T_{rb}. \quad (7)$$

Коэффициенты a_1 и b_1 найдем на основе данных о λ R1234ze(E) [13, 14] и R1336mzz(E) [16, 17]: $a_1 = 2.08522$, $b_1 = -1.03036$.

Данные о λ R1234ze(E) [13, 14] и R1234ze(Z) [15] описываются (7) соответственно с AAD = 1.0% и AAD = 3.3%. Здесь AAD — абсолютное среднее отклонение [25]:

$$\text{AAD} = \frac{1}{n} \sum |\delta\lambda_i| \%, \quad (8)$$

где $\delta\lambda_i = 100\Delta\lambda_i / \lambda_i^{exp}$; $\Delta\lambda = \lambda_i^{exp} - \lambda_i^{calc}$; λ_i^{exp} — экспериментальные значения теплопроводности; λ_i^{calc} — значения теплопроводности, рассчитанные по (7).

Предлагается следующая формула для расчета теплопроводности $\lambda = \lambda^{(c)}$ *цис*-изомера по теплопроводности *транс*-изомера:

$$\lambda^{(c)} = \lambda_0^{(c)} \left(a_1 \Gamma_1^\alpha + b_1 T_{rb}^{(c)} \right), \quad (9)$$

где $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$; $T_c^{(t)}$ и $T_c^{(c)}$ — критические температуры соответственно *транс*-изомера и *цис*-изомера; $T_{rb}^{(c)} = T / T_b^{(c)}$; $\lambda_0^{(c)}$ — критериальная единица *цис*-изомера.

Параметр α мы установили путем поиска минимума функционала

$$F = \sum_{i=1}^N \left(\lambda_i^{calc} - \lambda_i^{exp} \right)^2, \quad (10)$$

где $\lambda_i^{exp} = \lambda_i^{exp}(T_i)$ — опытное значение λ из [15]; λ_i^{calc} — значение $\lambda^{(c)}$ (9), рассчитанное при $T = T_i$.

В результате получили $a = 0.15$.

Таким образом, параметр Γ_1 в (9) устанавливается на основе данных о критической температуре изомеров. Также можно в качестве Γ_1 использовать в (9) $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$, то есть использовать данные о температуре кипения при нормальном давлении, T_b , изомеров.

Информация о свойствах исследуемых в данной работе изомеров R1234ze(E), R1234ze(Z), R1336mzz(E), R1336mzz(E) приведена в табл. 2.

Для того чтобы по корреляционной модели (7) для R1234ze(E) (линия 5, рис. 1) рассчитать, например, λ R1234ze(Z), подставим в (9) $\lambda_0^{(c)} = 0.085306$ Вт/(м К) (табл. 3), $T_b^{(c)} = 282.878$ К и $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)} = 423.27 / 382.513$ (табл. 2). В результате теперь данные о λ R1234ze(Z) [15] воспроизводятся (9) с AAD = 0.57% (рис. 1, линия 4).

Таблица 2. Физические свойства рассматриваемых веществ

Вещество	T_c , К	T_b , К	p_c , бар	M , г/моль	ω
R1234ze(E)	382.513 [26]	254.18 [26]	36.349 [26]	114.0416 [26]	0.31315 [26]
R1234ze(Z)	423.27 [27]	282.878 [27]	35.306 [27]	114.0416 [27]	0.32684 [27]
R1336mzz(E)	403.53 [28]	280.998 [29]	27.792 [28]	164.05 [17]	0.40804 [29]
R1336mzz(Z)	444.5 [30]	306.59 [29]	29.03 [30]	164.056 [30]	0.38664 [29]
R1132(E)	348.82 [31]	220.186 [3]	51.725 [32]	64.030 [33]	0.2434 [3]
R1132(Z)	405.77 [33]	259.49 [33]	52.2143 [33]	64.030 [33]	0.2170 [33]

Таблица 3. Параметры корреляционной модели (7)

Вещество	G_u	λ_0 , Вт/(м К)
R1234ze(E)	1.5049	0.086151
R1234ze(Z)	1.4963	0.085306
R1336mzz(E)	1.4361	0.072863
R1336mzz(Z)	1.4498	0.070975
R1132(E)	1.5842	0.11952
R1132(Z)	1.5637	0.12392

Если в (9) вместо $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(o)}$ использовать $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(o)} = 282.878 / 254.18$ (при тех же значениях $\lambda_0^{(c)} = 0.085306$ Вт/(м К) и $T_b^{(c)} = 282.878$ К), то точность воспроизведения λ R1234ze(Z) практически не изменится (рис. 1, маркеры 2) и рис. 2. То есть использование (9) вместо (7) при расчете λ R1234ze(Z) приводит в случае $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(o)}$ также к существенному увеличению точности: AAD = 0.61% вместо AAD = 3.3% (табл. 4).

Чтобы рассчитать λ R1336mzz(Z), подставим в (9) $\lambda_0^{(c)} = 0.070975$ Вт/(м К), $T_b^{(c)} = 306.59$ К и $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(o)} = 444.5 / 403.53$ (табл. 2). В результате теперь данные о λ R1336mzz(Z) [19] воспроизводятся (9) с AAD = 2.2% (табл. 5). О том, что опытные данные [19] хорошо согласуются с λ R1336mzz(Z), рассчитанными по (9), где $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(o)}$ или $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(o)}$, свидетельствует информация на рис. 3 (маркеры 2 и линия 4).

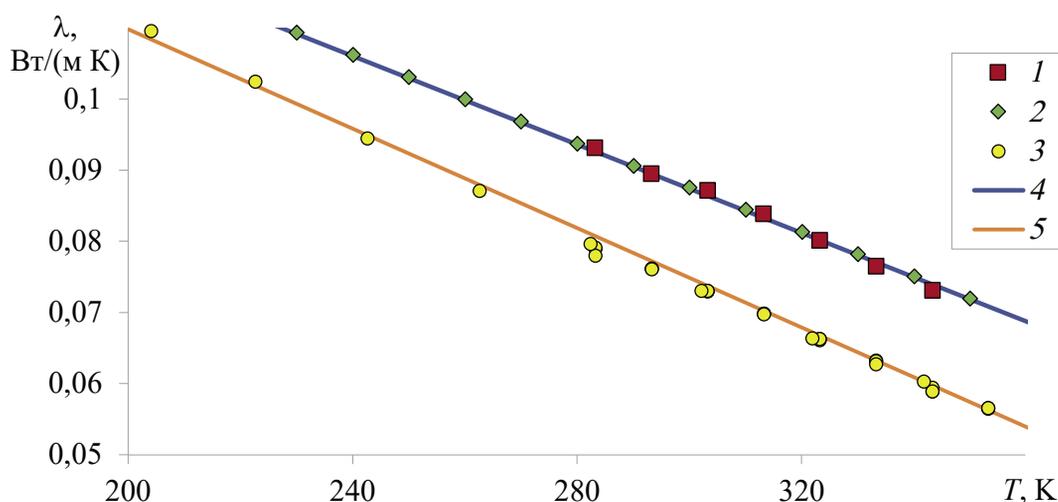


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности: 1 — экспериментальные данные R1234ze(Z) [15], 2 — расчет по (9) R1234ze(Z) при $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(o)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, 3 — экспериментальные данные R1234ze(E) [13, 14], 4 — расчет по (9) R1234ze(Z) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(o)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, 5 — расчет по (7) R1234ze(E) при $T_b^{(o)}$ и $\lambda_0^{(o)}$.

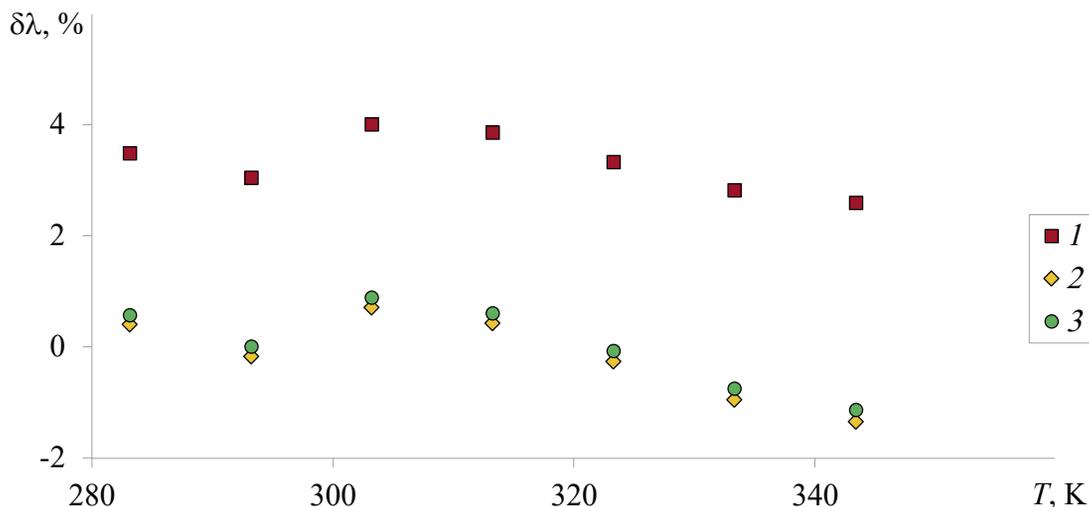


Рис. 2. Относительные отклонения $\delta\lambda = (\lambda^{exp} - \lambda^{calc}) / \lambda^{exp} 100\%$, % —опытных значений λ^{exp} [15] теплопроводности R1234ze(Z) от расчетных λ^{calc} : 1 — расчет по (7), 2 — расчет по (9) при $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(l)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, 3 — расчет по (9) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(l)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$.

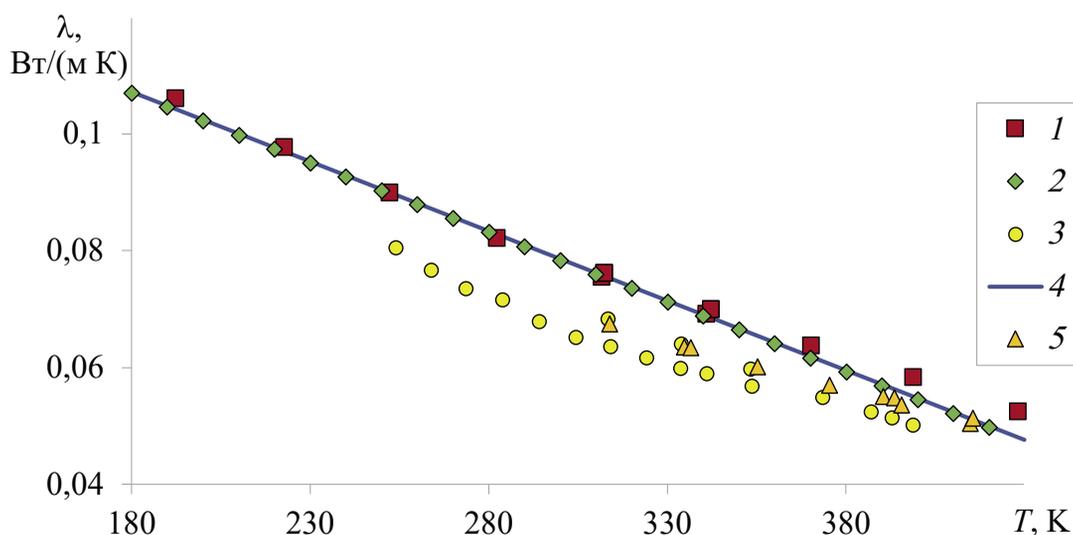


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности: 1 — экспериментальные данные R1336mzz(Z) [19], 2 — расчет по (9) R1336mzz(Z) при $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(l)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, 3 — экспериментальные данные R1336mzz(E) [16, 17], 4 — расчет по (9) R1336mzz(Z) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(l)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, 5 — экспериментальные данные R1336mzz(Z) [18].

Если сведений о свойствах T_c , p_c , T_b , M , ω недостаточно, чтобы для исследуемого *цис*-изомера найти критериальную единицу, $\lambda_0 = \lambda_0^{(c)}$, то можно воспользоваться формулой:

$$\lambda^{(c)} = \lambda_0^{(t)} \left(a_1 \Gamma_1^\beta + b_1 T_{rb}^{(c)} \right), \quad (11)$$

где $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(l)}$ или $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(l)}$.

Параметр $\beta = 0.1$ рассчитан путем поиска минимума функционала (10) с привлечением опытных данных [15].

Если в формуле (11) используется зависимость $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(l)}$, то расчет $\lambda^{(c)}$ можно проводить для *цис*-изомеров при одном известном параметре — его температуре T_b .

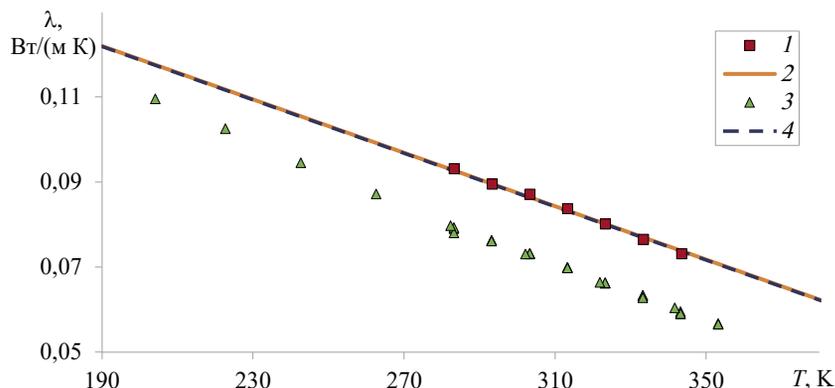


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности: 1 – экспериментальные данные R1234ze(Z) [15], 2 – расчет по (11) R1234ze(Z) при $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(t)}$, 3 – экспериментальные данные R1234ze(E) [13, 14], 4 – расчет по (11) R1234ze(Z) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(t)}$.

Расчет λ R1234ze(Z) по (11) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$ показал, что данные о λ R1234ze(Z) [15] воспроизводятся (11) с AAD = 0.54% (линия 4, рис. 4).

В случае $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$ точность описания данных [15] на основе (11) практически не меняется: AAD = 0.53% (табл. 5). Таким образом, можно констатировать, что приведенные зависимости (9) и (11) позволяют рассчитывать данные о λ R1234ze(Z) с точностью, соответствующей неопределенности экспериментальных данных [15].

Отклонения λ R1336mzz(Z) по (11) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$ составляют для данных [18] AAD = 7.4%, для [19] – AAD = 2.2%. При $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$ – AAD = 7.1% [18], AAD = 2.2% [19] (рис. 5).

Формулы (7), (9), (11) можно адаптировать для расчета $\lambda^{(t)}$ по известным $\lambda^{(c)}$. Так как (7) переда-

ет экспериментальные данные о λ_s R1234ze(Z) [15] с относительными отклонениями от 2.5% до 4% и $ADR_{1234ze(Z)} = 3.3\%$, то необходимо найти коэффициенты (7), исходя из требования описания данных [15] с $ADR_{1234ze(Z)} < 1\%$. Этим требованиям удовлетворяет уравнение:

$$\lambda = \lambda_0 (a_2 + b_2 T_{rb}), \quad (12)$$

где $a_2 = 2.10215$, $b_2 = -1.02154$.

Для расчета λ транс-изомеров воспользуемся корреляцией, аналогичной (11):

$$\lambda^{(t)} = \lambda_0^{(c)} (a_2 \Gamma_1^\beta + b_2 T_{rb}^{(t)}), \quad (13)$$

где $\Gamma_1 = T_c^{(t)} / T_c^{(c)}$ или $\Gamma_1 = T_b^{(t)} / T_b^{(c)}$.

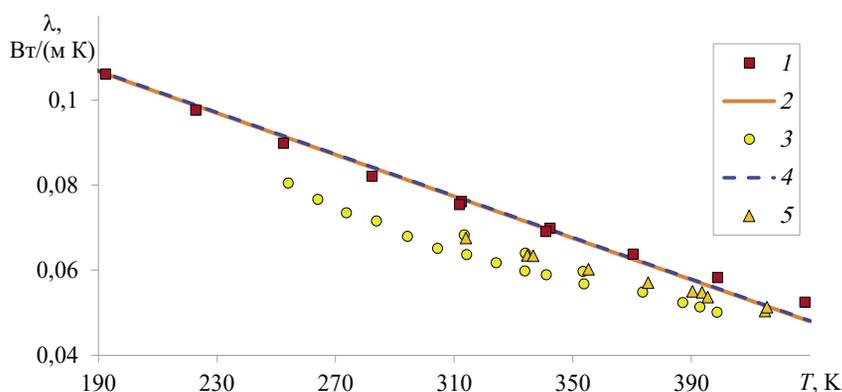


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности: 1 – экспериментальные данные R1336mzz(Z) [19], 2 – расчет по (11) R1336mzz(Z) при $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(t)}$, 3 – экспериментальные данные R1336mzz(E) [16, 17], 4 – расчет по (11) R1336mzz(Z) при $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(t)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(t)}$, 5 – экспериментальные данные R1336mzz(Z) [18].

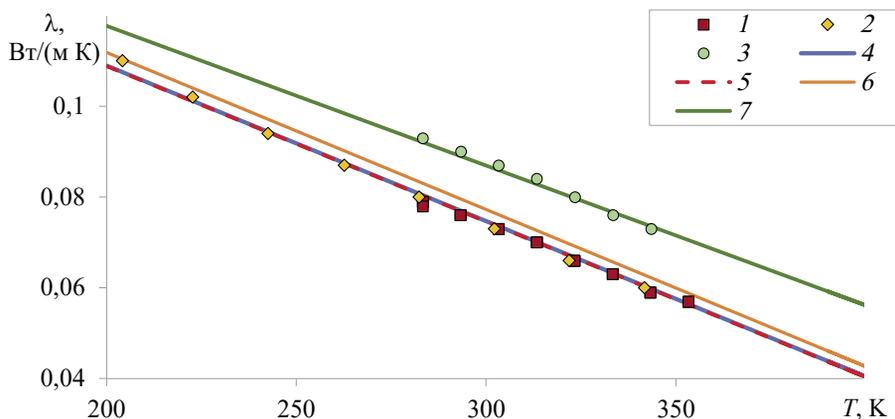


Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности: 1 – экспериментальные данные R1234ze(E) [14], 2 – экспериментальные данные R1234ze(E) [13], 3 – экспериментальные данные R1234ze(Z) [15], 4 – расчет λ R1234ze(E) по (13) при $\Gamma_1 = T_c^{(t)} / T_c^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$, 5 – расчет λ R1234ze(E) по (13) при $\Gamma_1 = T_b^{(t)} / T_b^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$, 6 – расчет λ R1234ze(E) по (12), 7 – расчет λ R1234ze(Z) по (12).

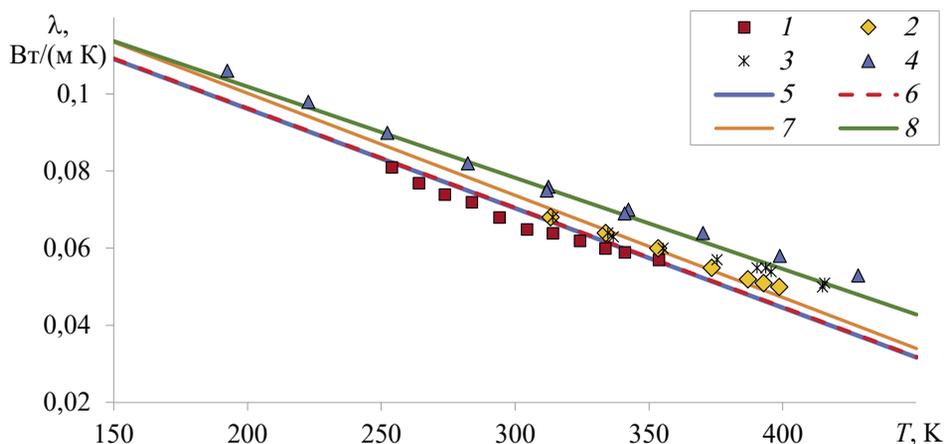


Рис. 7. Температурные зависимости теплопроводности: 1 – экспериментальные данные R1336mzz(E) [17], 2 – экспериментальные данные R1336mzz(E) [16], 3 – экспериментальные R1336mzz(Z) [18], 4 – экспериментальные R1336mzz(Z) [19], 5 – расчет λ R1336mzz(E) по (13) при $\Gamma_1 = T_c^{(t)} / T_c^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$, 6 – расчет λ R1336mzz(E) по (13) при $\Gamma_1 = T_b^{(t)} / T_b^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$, 7 – расчет λ R1336mzz(E) по (12), 8 – расчет λ R1336mzz(Z) по (12).

Результаты расчета по (13) $\lambda^{(t)}$ R1234ze(E) и R1336mzz(E) представлены на рис. 6 и рис. 7. Эти результаты свидетельствуют о том, что предложенная методика, формула (13), обеспечивает расчет $\lambda^{(t)}$ этих *транс*-изомеров в пределах экспериментальной неопределенности данных [13, 14, 16, 17].

Зависимость (11) описывает данные R1234ze(Z) [15] с AAD = 0.8%, R1234ze(E) с AAD = 4.5% [14], AAD = 3.4% [13]. Функция (13) с $\Gamma_1 = T_c^{(t)} / T_c^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$ описывает данные

R1234ze(E) с AAD = 0.87% [14], AAD = 0.93% [13], с $\Gamma_1 = T_b^{(t)} / T_b^{(e)}$ и $\lambda_0 = \lambda_0^{(e)}$ с AAD = 0.79% [14], AAD = 0.91% [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы обобщили сведения об AAD, характеризующие предложенные модели (7), (9), (11), (12) и (13) (табл. 4 и 5).

Параметры α (9) и β (11) отличаются. Чтобы выяснить, насколько это критично при исполь-

зовании формулы (9), мы заменили в (9) $\alpha = 0.15$ на $\alpha = \beta = 0.1$. Это при расчете $\lambda R1234ze(Z)$ по (9) приводит к значительному, хотя и меньшему, чем в случае $\alpha = 0.15$, увеличению точности: AAD = 1.0% вместо AAD = 3.3% (7) (табл. 4). При этом неопределенность описания $\lambda R1336mzz(Z)$ по (9) даже несколько уменьшается: AAD = 3.9% вместо AAD = 4.0% (табл. 4).

Анализ табл. 4 позволяет сделать вывод о том, что только для *цис*-изомера R1336mzz(Z) и только для модели (11) результат оказался несколько хуже, чем в случае исходной модели (7).

С целью разобраться с этим «недостатком» модели (11) рассмотрим информацию о $\lambda R1336mzz(Z)$, представленную на рис. 5 и в табл. 5.

Как отмечают Perkins и Huber (2020) [19], экспериментальные данные $\lambda R1336mzz(Z)$ [18] (Alam и др., 2017) в области жидкости систематически занижены на 8–10%, чем [19]. Заметим, что в [19] $\lambda R1336mzz(Z)$ в жидкой фазе исследовалась на двух разных установках, а полученные на них результаты хорошо согласуются между собой. Alam и др. привели в [18] 92 опытные точки в интервале 314–435 К, а Perkins и Huber [19] для жидкой фазы привели 711 опытных точек в диапазоне температур 311–428 К. При этом в [18] неопределенность измерений теплопроводности, $\delta\lambda$, оценивают в $\pm 2.07\%$ – $\pm 3.40\%$, а в [19]

$\delta\lambda = \pm 1\%$. Заметим, Цветков О.Б. и др. в [5] при обсуждении точности измерения теплопроводности R1233zd(E) (*транс*-1-хлор-3,3,3-трифтор-1-пропен, $CF_3CH=CHCl$) в жидкой фазе разными исследователями также указали, что неопределенность измерений в работе Alam и др. [34] оказалась существенно выше, чем у Perkins и др. [35].

Обратим внимание также на то, что данные [18] (маркеры 3 на рис. 5) в диапазоне температур 314–375 К согласуются не с данными [19] (маркеры 4, рис. 5), а с данными о теплопроводности другого хладагента, *транс*-изомера R1336mzz(E) [16, 17] (маркеры 1 и 2, рис. 5).

Таким образом, представляется обоснованным вывод о том, что корректно построенная корреляционная модель для $\lambda^{(c)}$ должна с существенно меньшей неопределенностью (почти в 2–3 раза) описывать данные о теплопроводности R1336mzz(Z) [19], чем данные [18]. Именно об этом свидетельствуют результаты, приведенные в табл. 5 для модели (11). Действительно, в случае R1336mzz(Z) для (11) имеем $AAD_{[19]} = 2.2\%$, а $AAD_{[18]} = 7.4\%$ или $AAD_{[18]} = 7.1\%$ (табл. 5).

Использование предложенной методики позволило существенно повысить точность корреляции (7) при расчете $\lambda^{(c)}$ и корреляции (12) при расчете $\lambda^{(l)}$. С помощью данной методики расчи-

Таблица 4. Значения AAD (%) для моделей (5), (6), (7), (9), (11), (12) и (13)

Модель	R1234ze(E)	R1234ze(Z)	R1336mzz(E)	R1336mzz(Z)
(5), [8]	6.7	14.0	32.0	17.0
(6), $\tilde{A} = 0.0464$	4.9	0.5	9.8	4.4
(6), $\tilde{A} = 0.0066$ [8]	35.0	42.0	28.0	39.0
(7)	1.0	3.3	5.5	4.4
(9)* $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(l)}$	-	0.57	-	4.0
(9)* $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(l)}$	-	0.61	-	4.0
(9)** $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(l)}$	-	1.1	-	3.9
(9)** $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(l)}$	-	1.0	-	3.9
(11) $\Gamma_1 = T_c^{(c)} / T_c^{(l)}$	-	0.55	-	4.7
(11) $\Gamma_1 = T_b^{(c)} / T_b^{(l)}$	-	0.53	-	4.5
(12)	4.2	0.8	6.2	4.0
(13) $\Gamma_1 = T_c^{(l)} / T_c^{(c)}$	0.89	-	4.8	-
(13) $\Gamma_1 = T_b^{(l)} / T_b^{(c)}$	0.82	-	4.8	-

* $\alpha = 0.15$, ** $\alpha = 0.1$

Таблица 5. Значения AAD (%) для данных [13]–[19]

Модель	R1234ze(E)		R1234ze(Z)	R1336mzz(E)		R1336mzz(Z)	
	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]
(5)	3.6	7.7	14.0	49.0	21.0	19.0	15.0
(6), $\tilde{A} = 0.0464$	5.5	4.7	0.5	16	5.9	3.8	4.9
(7)	0.96	1.0	3.3	5.2	5.6	3.9	4.9
(9)* $\Gamma_1 = T_c^{(e)} / T_c^{(l)}$	-	-	0.57	-	-	6.0	2.2
(9)* $\Gamma_1 = T_b^{(e)} / T_b^{(l)}$	-	-	0.61	-	-	5.7	2.4
(9)** $\Gamma_1 = T_c^{(e)} / T_c^{(l)}$	-	-	1.1	-	-	5	3
(9)** $\Gamma_1 = T_b^{(e)} / T_b^{(l)}$	-	-	1	-	-	4.8	3.1
(11) $\Gamma_1 = T_c^{(e)} / T_c^{(l)}$	-	-	0.55	-	-	7.4	2.2
(11) $\Gamma_1 = T_b^{(e)} / T_b^{(l)}$	-	-	0.53	-	-	7.1	2.2
(12)	3.4	4.5	0.8	2.6	8.5	5.7	2.4
(13) $\Gamma_1 = T_c^{(l)} / T_c^{(e)}$	0.93	0.87	0.8	6.7	3.6	-	-
(13) $\Gamma_1 = T_b^{(l)} / T_b^{(e)}$	0.91	0.79	0.8	6.4	3.8	-	-

* $\alpha = 0.15$, ** $\alpha = 0.1$

таем теплопроводность *цис*-изомера R1132(Z), используя результаты [3].

В [3] на основе нелинейной корреляции:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = C_1 + C_2 T_{rb} + C_3 T_{rb}^2, \quad (14)$$

рассчитана теплопроводность R1132(E).

Для того чтобы выполнить λ расчеты R1132(Z) на основе (14), необходимо иметь достоверную информацию об ацентрическом факторе ω . В [33] приводятся значения $\omega = \omega_{R1132(E)} = 0.2091$ и $\omega = \omega_{R1132(Z)} = 0.2170$. Однако в табл. 2 для R1132(E) приведено $\omega_{R1132(E)} = 0.2434$. Это значение $\omega_{R1132(E)}$ мы получили в [3], обработав на основе уравнения линии упругости $p_s = p_s(T)$ [36] опытные данные [32] о давлении насыщенного пара R1132(E). Относительная неопределенность между $\omega_{R1132(E)}$ [3] и [33] составляет 14%, следо-

вательно, значение $\omega_{R1132(Z)} = 0.2170$ [33] также нуждается в уточнении. Отклонения расчетных значений λ R1132(Z) на основе [5, 6] от $\lambda_{R1132(Z)}$, рассчитанных по (14), достигают значений от 12% до 30%. Учитывая высокую точность расчетов на основе (11) (при $\Gamma_1 = T_b^{(l)} / T_b^{(e)}$) λ *цис*-изомеров R1234ze(Z) и R1336mzz(Z), мы использовали (11) для прогнозирования λ R1132(Z). Результаты расчета λ R1132(Z) на основе (11) представлены в табл. 6. Для выполнения расчетов на основе (11) нам потребовался только один параметр R1132(Z): $T_b = 259.49$ К (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная методика расчета λ *цис*-изомера на основе данных о λ *транс*-изомера, формулы (9) и (11), и наоборот, вычисления λ *транс*-изомера на основе данных о λ *цис*-изомера, формула (13),

Таблица 6. Теплопроводность R1132(Z) на жидкостной ветви линии насыщения

T , К	λ , Вт/(м К)	T , К	λ , Вт/(м К)	T , К	λ , Вт/(м К)
193.15	0.162	253.15	0.133	313.15	0.105
203.15	0.157	263.15	0.128	323.15	0.100
213.15	0.152	273.15	0.124	333.15	0.095
223.15	0.147	283.15	0.119	343.15	0.090
233.15	0.143	293.15	0.114	353.15	0.086
243.15	0.138	303.15	0.109	363.15	0.081

показала свою эффективность на примере ряда изомеров. При этом один из вариантов методики требует знания об исследуемом изомере только температуры кипения при нормальном давлении. Следовательно, для того чтобы рассчитать, например, λ *цис*-изомера на основании λ *транс*-изомера, достаточно экспериментально определить температуру кипения при нормальном давлении *цис*-изомера. Это существенно упрощает получение необходимой информации для реализации данной методики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierantozzi M., Tomassetti S., Di Nicola G.* // Appl. Sci. 2023. V. 13. P. 260.
2. *Wang X., Li Y., Yan Y. et al.* // Int. J. Refrig. 2020. V. 119. P. 316.
3. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1421.
4. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А.* // Вестн. междунар. академии холода. 2022. № 2. С. 70.
5. *Цветков О.Б., Митропов В.В., Лантев Ю.А.* // Там же. 2021. № 3. С. 78.
6. *Tsvetkov O.B., Mitropov V.V., Prostorova A.O., Laptev Yu.A.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1683. P. 032021.
7. *Di Nicola G., Ciarrocchi E., Coccia G., Pierantozzi M.* // Int. J. Refrig. 2014. V. 45. P. 168.
8. *Tomassetti S., Coccia G., Pierantozzi M., Di Nicola G.* // Ibid. 2020. V. 117. P. 358.
9. *Di Nicola G., Pierantozzi M., Petrucci G., Stryjek R.* // J. Thermophys. Heat Transfer. 2016. V. 30. P. 651.
10. *Yang S., Tian J., Jiang H.* // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 509. P. 112459.
11. *Amooey A.A.* // J. Eng. Phys. Thermophys. 2017. V. 90. P. 392.
12. *Mehmadi-Kartalaie A., Mohammadi Nafchi A., Hashemi-Moghaddam H., Vakili M.H.* // Phys. Chem. Res. 2019. V. 7. P. 167–180.
13. *Perkins R.A., Huber M.L.* // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 48684874.
14. *Miyara A., Fukuda R., Tsubaki K.* // Trans. of the JSRAE. 2011. V. 28. P. 435.
15. *Ishida H., Mori S., Kariya K., Miyara A.* Thermal conductivity measurements of low GWP refrigerants with hot-wire method. 24th International Congress of Refrigeration (ICR), Yokohama, August 16–22, 2015, Japan, Paper ID683.
16. *Mondal D., Kariya K., Tuhin A.R. et al.* // Int. J. Refrig. 2021. V. 129. P. 109.
17. *Haowen G., Xilei W., Yuan Zh. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. P. 9592.
18. *Alam Md., Islam J.M.A., Kariya K., Miyara A.* // Int. J. Refrig. 2017. V. 84. P. 220.
19. *Perkins R.A., Huber M.L.* // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. P. 103.
20. *Islam M.A., Kariya K., Ishida H. et al.* // Science and Technology for the Built Environment. 2016. V. 22. P. 1167.
21. *Цветков О.Б., Лантев Ю.А., Митропов В.В.* / Матер. восьмой Российской нац. конф. по теплообмену (Москва, 17–22 октября 2022 г.): в 2 тт. Т. 2. М.: Издательство МЭИ, 2022. С. 217.
22. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. и др.* / Там же. М.: Издательство МЭИ, 2022. С. 192.
23. *Филиппов Л.П.* Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. М.: «Энергоатомиздат», 1988. 168 с.
24. *Latini G., Sotte M.* // Int. J. Air-Conditioning Refrig. 2011. V. 19. P. 37.
25. *Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В. и др.* // Измерительная техника. 2021. № 2. С. 9.
26. *Thol M., Lemmon E.W.* // Int. J. Thermophys. 2016. V. 37. P. 28.
27. *Akasaka R., Lemmon E.W.* // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. P. 4679.
28. *Sakoda N., Higashi Y., Akasaka R.* // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. P. 734.
29. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Коняев Д.В.* // Вестн. междунар. академии холода. 2022. № 4. С. 76.
30. *McLinden M.O., Akasaka R.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 4201.
31. *Sakoda N., Perera U.A., Thu K., Higashi Y.* // Int. J. Refrig. 2022. V. 140. P. 166.
32. *Perera U.A., Sakoda N., Miyazaki T. et al.* // Int. J. Refrig. 2022. V. 135. P. 148.
33. *Advances in New Heat Transfer Fluids: From Numerical to Experimental Techniques* // CRC Press. Taylor & Francis Group. 600 Brocken Sound Parkway NW, Suite 300. Boca Raton, FL 33487-2742. Edited by Alina Adriana Minea. 546 p.
34. *Alam M. J., Islam M. A., Kariya K., Miyara M.* // Int. J. Refrig. 2018. V. 90. P. 174.
35. *Perkins R.A., Huber M.L.* // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 2659.
36. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Устюжанин Е.Е.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2057. P. 012113.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА AlTi0.1 С КАЛЬЦИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2024 г. И.Н. Ганиев^{а,*}, Р.Дж. Файзуллоев^б, Ф.Ш. Зокиров^а, М.М. Махмадизода^а

^аТаджикский технический университет имени академика М.С. Осими,
Душанбе, Республика Таджикистан

^бИнститут энергетики Таджикистана, Душанбе, Республика Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 01.03.2023

После доработки 27.05.2023

Принята к публикации 29.05.2023

Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. Поэтому изучение взаимодействия кислорода с металлами и сплавами приобрело большое значение в связи с широким применением в последнее время в различных областях науки и техники новых материалов с особыми физическими и химическими свойствами. В этом ряду отдельное место отводится сплавам алюминия с различными добавками. В работе представлены результаты термогравиметрического исследования взаимодействия алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (Al+0.1 мас.% Ti), содержащего кальций, с кислородом воздуха в интервале 723–823 К, в твердом состоянии. Определены кинетические параметры процесса окисления. Показано, что добавки кальция до 0.5 мас.% увеличивают скорость окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, что сопровождается снижением величины кажущейся энергии активации процесса окисления с 140.0 до 120.1 кДж/моль. Процесс окисления сплавов подчиняется гиперболическому уравнению.

Ключевые слова: алюминиевый сплав AlTi0.1, кальций, термогравиметрический метод, кинетика окисления, истинная скорость окисления, энергия активации окисления.

DOI: 10.31857/S0044453724010123, **EDN:** SFMVHS

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы существенно увеличивается применение алюминиевых сплавов электротехнического назначения взамен меди, что позволяет существенно снизить массу кабельной продукции [1].

Известно, что с точки зрения повышения электропроводности крайне нежелательно добиваться упрочнения алюминиевых сплавов путем образования в них твердых растворов. Тем не менее противоречивая природа прочности и электропроводности в данных материалах стимулирует к поиску баланса этих характеристик [2,3].

К настоящему времени алюминий в значительной степени вытеснил медь из высоковольтных линий электропередач, даже несмотря на то, что вследствие низкой прочности алюминиевых проводов их приходится усиливать стальным сердечником. Алюминий также широко используется для изолированного силового кабеля, в частности в системах метрополитена и в элементах бытовых электросетей. В этом случае вместо замены мед-

ных проводов алюминием каждая жила провода заменяется отдельным алюминиевым проводником, полученным непрерывным методом литья и прокатки, а затем прокатанным до получения профиля в форме сектора круга, что упрощает производство кабеля и позволяет добиться экономии за счет уменьшения количества используемых изоляционных материалов. Тем не менее применение технически чистого алюминия ограничено в изделиях, эксплуатация которых требует повышенных значений предела прочности (σ_B) [2].

Благодаря сочетанию малого веса, хорошей электропроводности и технологической пластичности, а также высокой стойкости к атмосферной коррозии алюминий и ряд сплавов на его основе достаточно широко используются в электротехнике, вытесняя более дорогие проводниковые материалы на основе меди [4,5].

Одним из основных недостатков алюминиевых проводников является их низкая прочность в сравнении с медными. Для решения этой задачи традиционно используют такие подходы, как

введение в конструкцию провода армирующего стального или композитного сердечника или легирование алюминия в определенных пропорциях магнием и кремнием, т.е. применение сплавов системы Al-Mg-Si [6,7].

Еще одним недостатком проводников, выполненных из алюминия, является низкая устойчивость их прочностных характеристик к температурным воздействиям. Как правило, увеличение термостойкости проводников достигается введением в алюминий таких переходных металлов, как титан и цирконий, которые после специальной термической обработки образуют в матрице дисперсоиды Al_3Ti (имеет гексагональную структуру типа Ni_3Sn (символ Пирсона $hP8$, пр. гр. $P6_3/mmc$), $a=0.5793$ нм, $c=0.4655$ нм и являются сверхструктурой (αTi)); Al_3Zr (имеет гексагональную структуру типа Al_3Zr (символ Пирсона $tI16$, пр. гр. $14/mmm$), $a=0.4010 - 0.4013$ нм, $c=1.7315 - 1.732$ нм), стабилизирующие микроструктуру и, как следствие, механические свойства, повышая температуру эксплуатации до $230^\circ C$ [4].

Однако вышеперечисленные традиционные подходы не позволяют, сохранив приемлемый уровень электропроводности, одновременно значительно повысить прочность алюминиевых проводников, приблизив ее к уровню медных материалов, а также увеличить температуру эксплуатации.

В этой связи создание алюминиевых сплавов, демонстрирующих, наряду с хорошей электропроводностью, высокую прочность и термостойкость, является весьма актуальной задачей современного материаловедения проводниковых материалов [5–7]. Современные работы направлены на улучшение прочности и термостойкости проводников за счет модифицирования химического состава переходными и редкоземельными металлами в сочетании с использованием семи методов деформационно-термической обработки (ДТО). В то же время в работах научного коллектива НИИ ФПМ УГАТУ было продемонстрировано, что гораздо более значительное повышение комплекса свойств проводниковых алюминиевых сплавов, например системы Al-Mg-Si, можно достичь за счет создания в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, используя интенсивную пластическую деформацию (ИПД). В частности, было показано, что помимо измельчения зерна и, соответственно, увеличения протяженности межзеренных границ ИПД позволяет эффективно управлять концентрацией атомов легирующих элементов в твердом растворе, плотностью дислокаций, вакансий, составом и размерами частиц вторых фаз, нанокластеров и зернограничных сегрегаций. Управление этими наноразмерными параметрами микроструктуры, помимо значительного упрочнения, может в той или иной степени од-

новременно оказывать положительное влияние на электропроводность УМЗ сплавов, а также определять уровень их термостойкости [7].

Повышение физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств сплавов на основе алюминия происходит за счет дисперсного упрочнения и модифицирования структуры (измельчения литого зерна и перехода от дендритной к недендритной кристаллизации расплава). Для этих целей используют микролегирование и модифицирование переходными и редкоземельными металлами (Ni, Cr, Ti, Zr, Sc, Sr, Y, В и др.) [8–11]. При этом эффективность модифицирования напрямую зависит от дисперсности элементов-модификаторов в лигатуре. Для повышения дисперсности интерметаллидной фазы, содержащей переходные и редкоземельные металлы, обычно применяются методы получения лигатур, предусматривающие их быстрое и сверхбыстрое охлаждение.

Алюминий начинает активно окисляться при $660-680$ К. Влияние исходного состояния и фазового состава оксидного слоя поверхности на кинетику окисления алюминия показано в работах [12–16]. В интервале температур $830-930$ К небольшой скачок скорости окисления связан с растрескиванием защитной пленки оксида [13, 16], а также с рекристаллизацией металла. Дополнительным фактором, нарушающим защитные свойства пленки в указанном интервале температур, авторы работы [13] считают кристаллизацию аморфного оксида алюминия $\gamma-Al_2O_3$. Выше 973 К скорость окисления начинает резко возрастать. При этой температуре начинается фазовый переход $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$, сопровождающийся относительным объемом сжатием оксидной фазы [14]. Защитные свойства пленки снижаются, сплошность ее постоянно нарушается, металл начинает быстро окисляться, и удельная поверхность продуктов окисления возрастает [15,16].

В литературе известно использование щелочноземельных металлов в качестве модификатора алюминиево-кремниевых сплавов [17,18]. Подчеркивается их положительное действие на структуру и механические свойства алюминиевых сплавов. Однако нет сведений о влиянии кальция на физико-химические свойства алюминиево-титановых сплавов.

Цель данной работы состоит в исследовании влияния добавки кальция на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава $AlTi0.1$ (Al+0.1 мас.% Ti) в твердом состоянии. Данные о влиянии добавки кальция на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава $AlTi0.1$ на сегодняшний день в литературе отсутствует.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования влияния добавок кальция в диапазоне 0.01–0.5 мас.% на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в твердом состоянии были получены серии сплавов. Сплавы с кальцием получали при температурах 723–823 К в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ в тиглях из оксида алюминия. Шихтовку сплавов проводили с учетом угля металлов. Сплавы для исследования получали из алюминия марки А5 (ГОСТ 110669-01), титана марки ТГ-90 (ГОСТ 19807-91) в виде лигатуры с алюминием (Al+2.0 мас. % Ti) и кальция металлического марки КаМ-1 (ТУ 48-40-215-72) в виде лигатуры (Al+10.0 мас. % Са).

Кинетику окисления сплавов исследовали методом термогравиметрии в изотермических условиях в атмосфере воздуха по методике, описанной в работах [19–22]. Схема установки приведена на рис. 1. Основные части установки: печи Таммана (1) и ее чехол из оксида алюминия (2). При проведении экспериментов чехол в верхней части закрывают водоохлаждающими крышками (7). Крышки имеют отверстия для газопроводящей трубки (3), тигля (4), для образцов из сплавов и термopары (5). Образец подвешивают на платиновой нити (6) к пружине (12), изготовленной из молибденовой проволоки. Пружину калибруют предварительно и вводят в баллон из молибденового стекла (11) с притертой крышкой (14). Чехол с пружиной закрепляют на подставке (13), независимо от печи, для исключения вибрации и сотрясений. Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник (15). По растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8 осуществляется фиксация изменения массы образца. В данной работе использовали тигли из окиси алюминия диаметром 18–20 мм, высотой 25–26 мм. Перед опытом тигли прокаливали при 1273–1473 К в окислительной среде в течение 1.5 ч до постоянной массы. Окисление сплавов в твердом состоянии проводили на воздухе при постоянной температуре (723, 773 и 823 К).

Тигель с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Температуру повышали со скоростью 2–3 К/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точки отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы образца. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета.

Температуру измеряли платино-платинородиевой термopарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры составляла ± 2 К. Термометр помещали в чехол из оксида алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 273 К с помощью

нуль-термостата марки «Нуль-В». В качестве прибора, регистрирующего температуру, использовали потенциометр ПП-63. По окончании опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность.

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления:

$$k = \frac{m}{s \cdot t}, \quad (1)$$

где m – изменение массы металла; s – поверхность реагирования; t – продолжительность времени окисления [23].

Вычисленная относительная ошибка эксперимента складывается из суммы относительных ошибок

$$\frac{\Delta k}{k} = \left(\frac{\Delta m}{m} \right)^2 + \left(\frac{\Delta s}{s} \right)^2 + \frac{\Delta t}{t}. \quad (2)$$

Она составила:

$$\frac{\Delta k}{k} = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\% \quad [24–28].$$

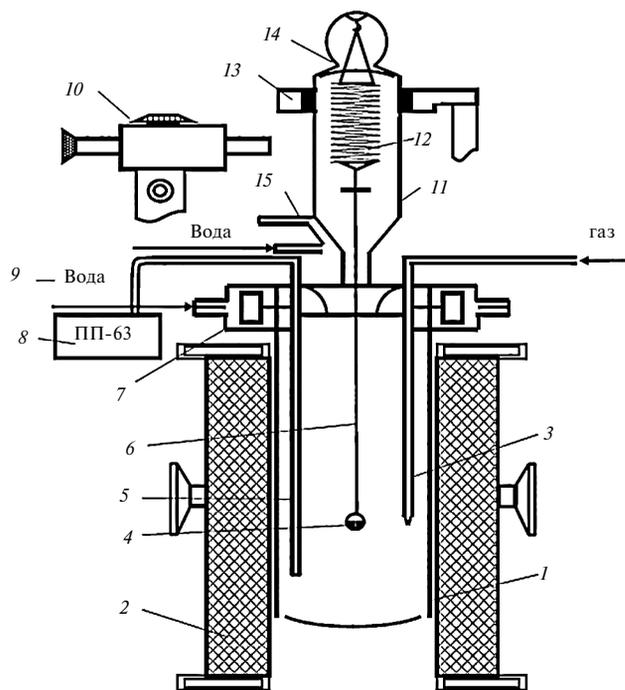


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1 – печь Таммана, 2 – чехол из оксида алюминия, 3 – газопроводящая трубка, 4 – тигель, 5 – термopара, 6 – платиновая нить, 7 – водоохлаждаемая крышка, 8 – потенциометр, 9 – вода, 10 – катетометр, 11 – чехол из молибденового стекла, 12 – пружина из молибденовой проволоки, 13 – подставка, 14 – крышка, 15 – трон и холодильник.

Образовавшуюся оксидную пленку удаляли с поверхности образца и изучали ее фазовый состав методом РФА на автоматизированном приборе ДРОН-3М с использованием медного монохроматического излучения CuK_α в угловом диапазоне 2θ от 10 до 40°. Измерение углов поворота осуществлялось с помощью гониометра, который имеет автоматическое устройство для отсчета углов. Импульсы регистрируются пересчетной системой, которая показывает значение интенсивности отраженного рентгеновского излучения пропорционально количеству его квантов и записывает их с помощью самописца на диаграммную ленту.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования кинетики окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с кальцием была синтезирована серия сплавов с содержанием кальция 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 мас.%. Кинетические параметры процесса окисления сплавов приведены на рис. 2 – 4 и в табл. 1, 2.

Характер кинетических кривых окисления исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 показывает, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует рост величины удельной массы образцов (рис. 2а). Истинная скорость окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в зависимости от температуры изменяется в пределах от 1.99×10^{-4} до 2.45×10^{-4} кг м⁻² с⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная

по тангенсу угла наклона прямой зависимости $-\lg k - 1/T$, составляет 140 кДж/моль (табл. 1).

Окисление сплава AlTi0.1, содержащего 0.01 мас.% кальция, в твердом состоянии проводили при температурах 723К, 773К и 823К. Кинетические кривые окисления сплава приведены на рис. 2б. Скорость окисления сплава в зависимости от времени и температуры увеличивается. Однако рост величины удельной массы образца к 20 минутам приобретает значение, равное 14.85×10^{-2} кг/м² при 823К. Далее рост удельной массы образцов замедляется и к 50 минутам становится постоянным. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 136.3 кДж/моль (табл. 1).

Легирование алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 0.1 и 0.5 мас.% кальцием способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления (рис. 2, г, д) и, соответственно, уменьшению величины энергии активации окисления по сравнению со сплавом, содержащим 0.01 мас.% кальция. Так, если при температурах 723 К и 823 К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0.01 мас.% кальция, изменяется от 2.05×10^{-4} до 2.55×10^{-4} кг м⁻² с⁻¹ с энергией активации 136.3 кДж/моль, то при этих же температурах скорость окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, содержащего 0.1 и 0.5 мас.% кальция, характеризуется величинами 2.24×10^{-4} до 2.70×10^{-4} кг м⁻² с⁻¹ и 2.69×10^{-4} до 2.97×10^{-4} кг м⁻² с⁻¹. При этом значение кажущейся энергии активации составляет 126.5 и 120.1 кДж/моль соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Кинетические характеристики процесса окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с кальцием, в твердом состоянии

C_{Ca} , мас.%	T , К	$K \times 10^4$, кг м ⁻² с ⁻¹	Q , кДж/моль
0.0	723	1.99	140.0
	773	2.15	
	823	2.45	
0.01	723	2.05	136.3
	773	2.26	
	823	2.55	
0.05	723	2.14	131.9
	773	2.36	
	823	2.59	
0.1	723	2.24	126.5
	773	2.57	
	823	2.70	
0.5	723	2.69	120.1
	773	2.83	
	823	2.97	

Обозначения: K — истинная скорость окисления, Q — кажущаяся энергия активации окисления, C_{Ca} — содержание кальция в сплаве.

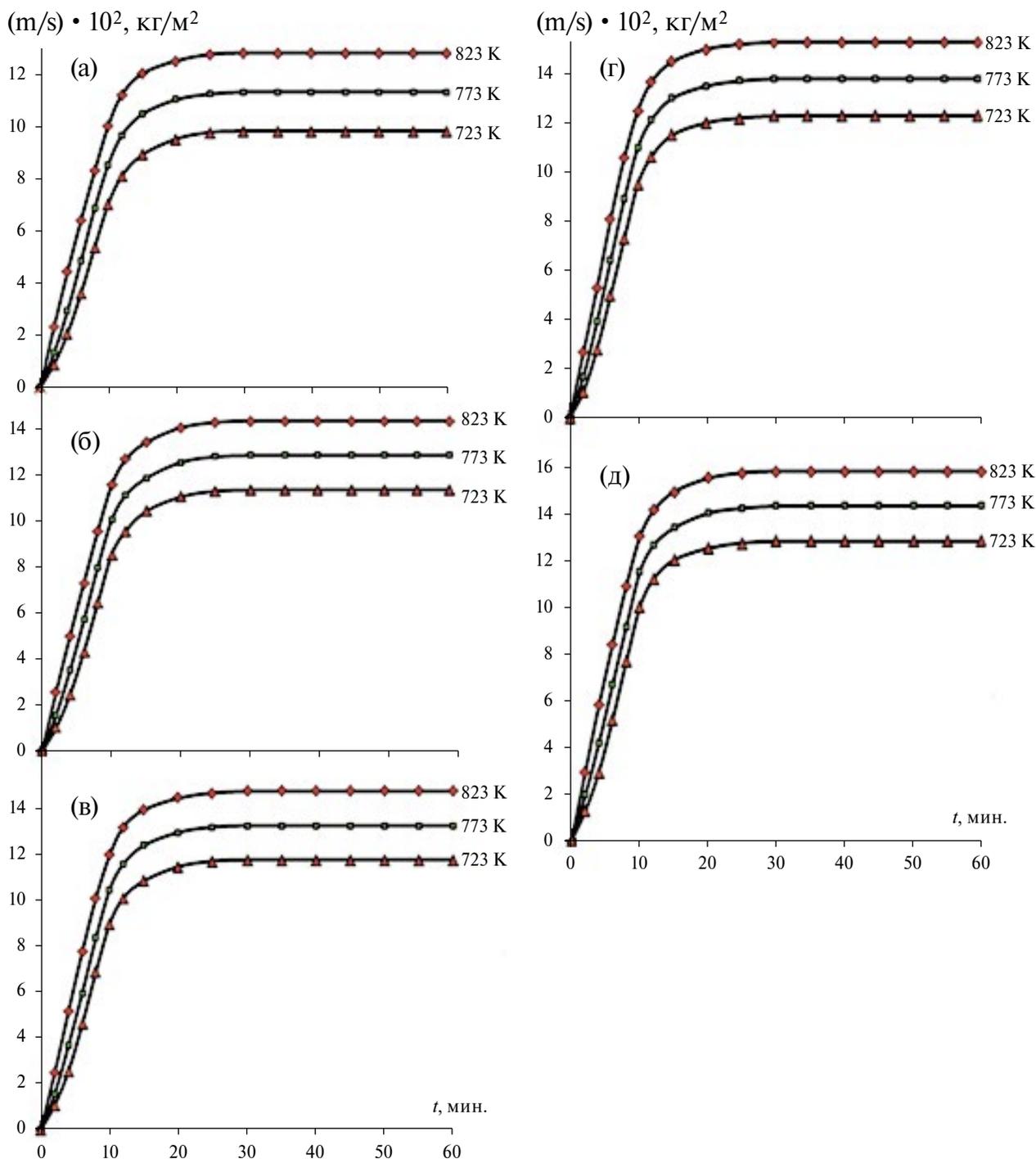


Рис. 2. Кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0.1} (а), содержащего кальций, мас. %: 0.01(б); 0.05(в); 0.1 (г) и 0.5 (д), в твердом состоянии.

Для определения механизма окисления сплавов кинетические кривые возводятся в квадратичный масштаб. Квадратичные кинетические кривые процесса окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi_{0.1} с кальцием имеют не прямолинейный вид (рис. 3), что свидетельствует о неработ-

лическом механизме окисления образцов. В табл. 2 приведены полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, которые описываются общим уравнением $y = k x^n$, где значения $n=1\div 4$. Видно, что квадратичные кинетические кривые описываются полиномом четвертой степени.

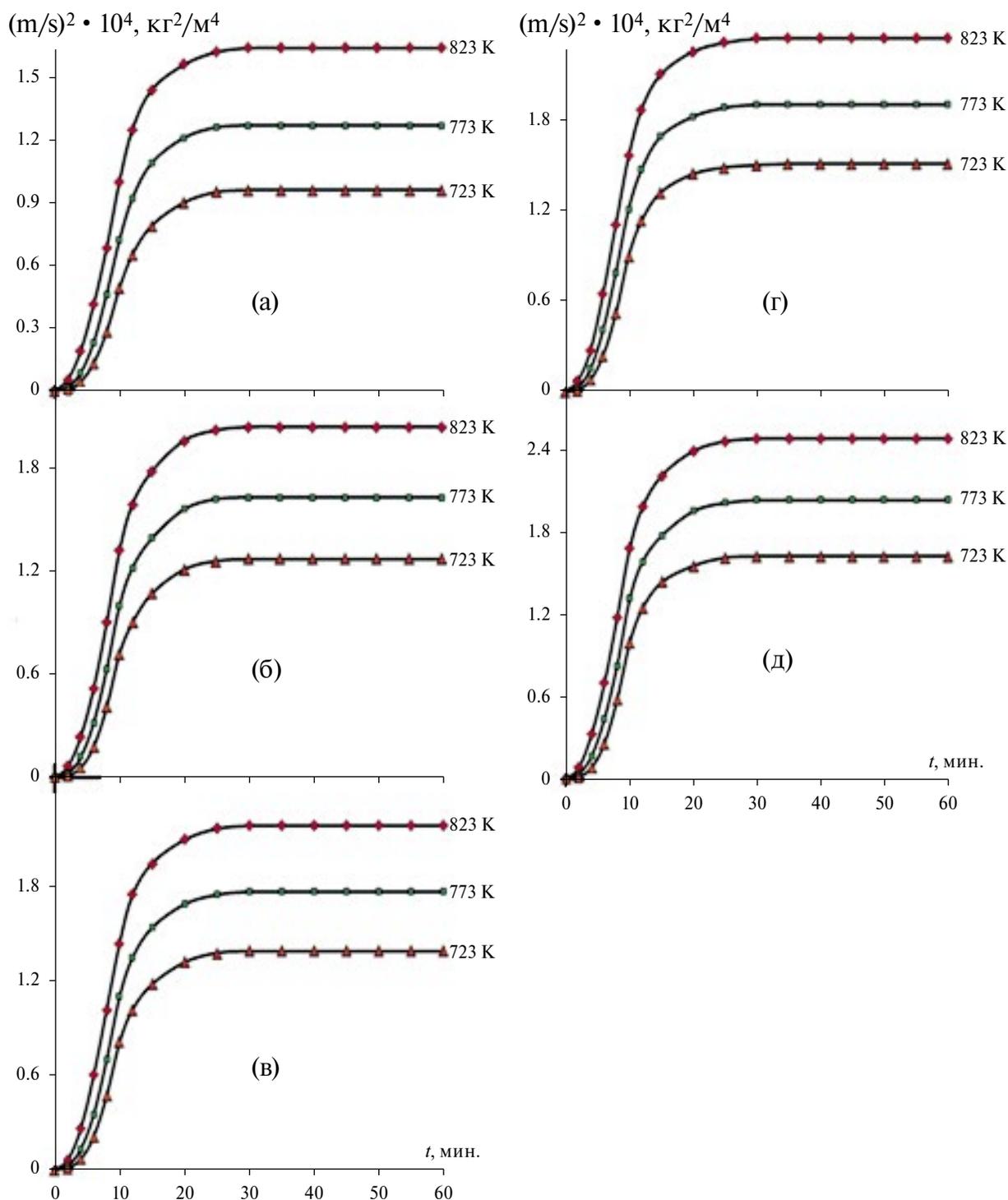


Рис. 3. Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (а), содержащего кальций, мас. %: 0.01(б); 0.05(в); 0.1 (г) и 0.5 (д), в твердом состоянии.

На рис. 4 приведена зависимость $-\lg(m/s) = f(1/T)$ для алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с кальцием, которая имеет линейный характер, а относящиеся к легированному кальцием сплавам линии располагаются выше линий для исходного алюминиевого проводни-

кового сплава AlTi0.1. Сплавы с кальцием характеризуются более высоким значением истинной скорости окисления по сравнению с исходным алюминиевым проводниковым сплавом AlTi0.1. Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления определяется рядом процессов,

различных по своей природе. Тем не менее можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данной системы в твердом состоянии.

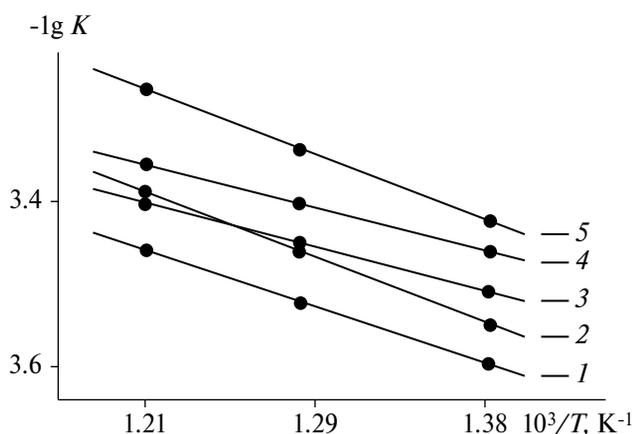


Рис. 4. Зависимости $-\lg K=f(1/T)$ для алюминиево-проводникового сплава AlTi0.1 (1), содержащего кальций, мас. %: 0.01(2), 0.05(3), 0.1 (4) и 0.5 (5).

Прежде всего, скорость окисления сплавов растет с ростом температуры. Добавки кальция увеличивают окисляемость исходного сплава, что сопровождается падением кажущейся энергии активации процесса окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 в твердом состо-

янии. Константы истинной скорости окисления при одинаковых температурах у алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.% кальция несколько больше, чем у исходного сплава, и составляют $\sim 10^{-4}$.

Изохронные окисления сплавов, соответствующие температуре 823 К, приведены на рис. 5. Отмечается тенденция к увеличению начальной скорости окисления по мере роста содержания кальция в сплаве до 0.5 мас.%, что сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации процесса окисления.

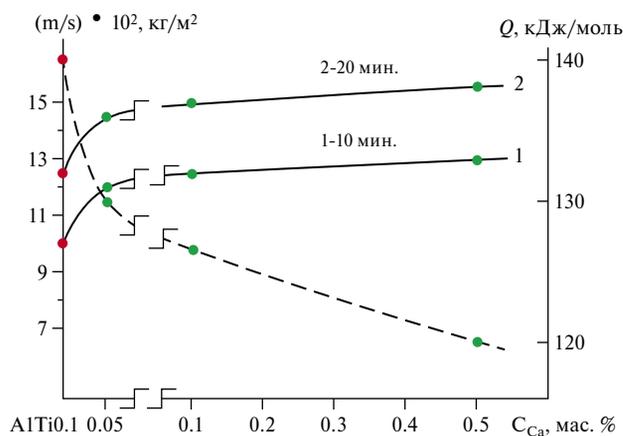


Рис. 5. Изохронные окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с кальцием при 823 К

Таблица 2. Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с кальцием, в твердом состоянии

C_{Ca} , мас.%	T , К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	R^2
0.0	723	$m/s = -0.7 \times 10^{-9}t^4 + 0.3 \times 10^{-3}t^3 - 2.59 \times 10^{-2}t^2 + 0.8798t$	0.979
	773	$m/s = -0.6 \times 10^{-3}t^4 + 0.6 \times 10^{-3}t^3 - 4 \times 10^{-2}t^2 + 1.1424t$	0.985
	823	$m/s = -0.6 \times 10^{-6}t^4 + 0.1 \times 10^{-3}t^3 - 5.8 \times 10^{-2}t^2 + 1.4507t$	0.995
0.01	723	$m/s = -0.6 \times 10^{-2}t^4 + 0.4 \times 10^{-3}t^3 - 3.35 \times 10^{-2}t^2 + 1.0636t$	0.977
	773	$m/s = -0.6 \times 10^{-4}t^4 + 0.7 \times 10^{-3}t^3 - 4.89 \times 10^{-2}t^2 + 1.3408t$	0.985
	823	$m/s = -0.6 \times 10^{-7}t^4 + 1.2 \times 10^{-3}t^3 - 6.77 \times 10^{-2}t^2 + 1.6587t$	0.994
0.05	723	$m/s = -0.6 \times 10^{-2}t^4 + 0.5 \times 10^{-3}t^3 - 3.73 \times 10^{-2}t^2 + 1.1414t$	0.976
	773	$m/s = -0.6 \times 10^{-5}t^4 + 0.8 \times 10^{-3}t^3 - 5.25 \times 10^{-2}t^2 + 1.4175t$	0.984
	823	$m/s = -0.6 \times 10^{-8}t^4 + 1.3 \times 10^{-3}t^3 - 7.27 \times 10^{-2}t^2 + 1.7535t$	0.993
0.1	723	$m/s = -0.6 \times 10^{-3}t^4 + 0.6 \times 10^{-3}t^3 - 4.12 \times 10^{-2}t^2 + 1.2196t$	0.976
	773	$m/s = -0.6 \times 10^{-5}t^4 + 0.9 \times 10^{-3}t^3 - 5.71 \times 10^{-2}t^2 + 1.5043t$	0.985
	823	$m/s = -0.6 \times 10^{-8}t^4 + 1.3 \times 10^{-3}t^3 - 7.62 \times 10^{-2}t^2 + 1.8247t$	0.993
0.5	723	$m/s = -0.6 \times 10^{-3}t^4 + 0.6 \times 10^{-3}t^3 - 4.4 \times 10^{-2}t^2 + 1.2854t$	0.975
	773	$m/s = -0.6 \times 10^{-6}t^4 + 0.1 \times 10^{-3}t^3 - 6.01 \times 10^{-2}t^2 + 1.5684t$	0.986
	823	$m/s = -0.6 \times 10^{-9}t^4 + 1.4 \times 10^{-3}t^3 - 8.02 \times 10^{-2}t^2 + 1.9024t$	0.994

Обозначения: C_{Ca} — содержание кальция в сплаве, T — температура окисления, R^2 — коэффициент регрессии, m/s — привес массы сплавов, kg/m^2 , t — продолжительность времени окисления, мин.

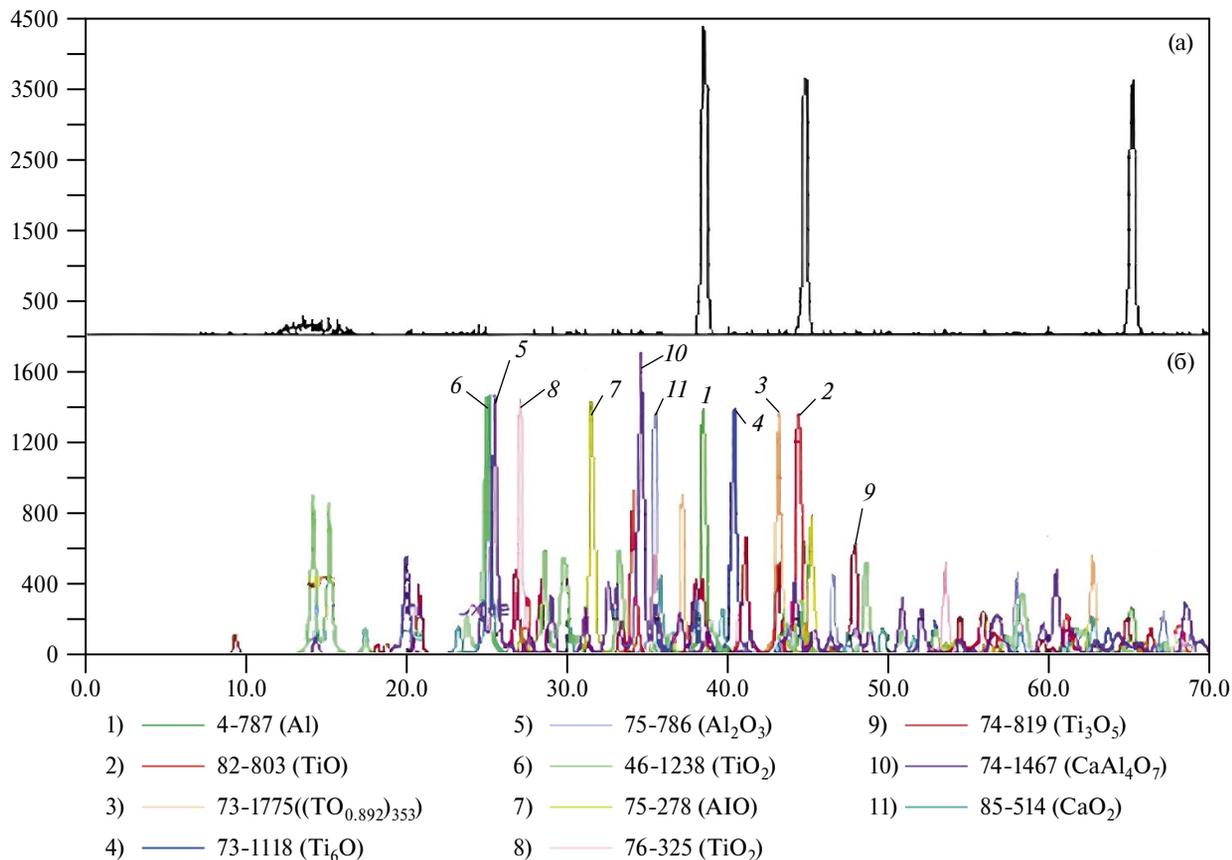


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (а) с 0.5 мас.% кальцием (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как известно [19–23], легирующие элементы и примеси существенно влияют на кинетику окисления сплавов, состав оксидной пленки, что определяется физико-химическими свойствами элементов и их концентрацией в сплаве. Окисляемость сплавов увеличивают элементы с соотношением Пиллинга и Бедворса: $V_{OK} / V_{ME} < 1$, где V_{OK} молекулярный объем оксида; V_{ME} объем металла, затраченного на образование оксида. Особенно заметно это проявляется, если элемент поверхностно-активный, обладает высоким давлением пара и большим сродством к кислороду. На состав оксидной пленки сильно влияют металлы со свободной энергией образования оксидов больше соответствующей энергии оксида сплавообразующего элемента, отнесенной к молю кислорода. К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, которые имеют соотношение Пиллинга и Бедворса меньше 1 и являются поверхностно-активными [20–21].

В нашем случае оксид кальция, входя в состав продуктов окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, нарушает сплошность оксидной пленки основного металла — алюминия.

По результатам рентгенофазового анализа (ДРОН-3М) продуктов окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 установлено, что при окислении образуются оксиды следующих составов: TiO, TiO_{0.892}, Ti₆O, Al₂O₃, TiO₂, Ti₃O₅, CaAl₄O₇, CaO₂ (рис. 6).

Образующиеся с участием кальция как активного металла оксиды являются сложными шпинельными типами и увеличивают доступ кислорода к поверхности реагирования, в результате чего растет скорость окисления сплавов. Таким образом:

- 1) методом термогравиметрии исследовано влияние добавки кальция на кинетику высокотемпературного окисления алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 при температурах 723, 773 и 823 К;
- 2) установлены основные кинетические параметры окисления сплавов, и с их помощью показано, что с ростом температуры и количества кальция в сплаве скорость окисления увеличивается;
- 3) показано, что механизм окисления сплавов описывается гиперболическим уравнением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р МЭК 62004-2014. Проволока из термостойкого алюминиевого сплава для провода воздушной линии электропередачи. М.: «Стандартинформ», 2015.
2. *Polmear I.J.* Light Alloys — From Traditional Alloys to Nanocrystals. Fourth Edition. Australia, Melbourne: Monash University. 2006.
3. *Moors E.H.M.* // J. of Cleaner Production. 2006. V. 14. P. 1121.
4. *Polmear I.J.* Light Alloys — From Traditional Alloys to Nanocrystals. Fourth Edition. Australia, Melbourne: Monash University. 2006.
5. *Moors E.H.M.* // J. of Cleaner Production. 2006. V. 14. P. 1121.
6. *Sauvage X.* // Acta Materialia. 2015. V. 98. P. 355.
7. *Murayama M.* // Acta Materialia. 1999. V. 47. P. 1537.
8. *Brodova I.G., Polents I.V., Bashlikov D.V.* // Nanos-structured materials. 1995. V. 6. No 1–4. P. 477.
9. *Brodova I.G., Bashlikov D.V., Polents I.V.* // J. materials science and engineering. 1997. V. 226–228. P. 136.
10. *Бродова И.Г., Ширинкина И.Г., Антонова О.Г.* // ФММ Р. 2007. Т. 104. № 3. С. 1.
11. *Верховлюк А.М., Щерецкий А.А., Лахненко В.Л. и др.* // Литье и металлургия. 2013. № 3 (72). С. 68.
12. *Локенбах А.К., Строд В.В., Лепинь Л.К.* // Изв. АН ЛатССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 50.
13. *Шевченко В.Г., Кузнецов М.В., Еселевич Д.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 540.
14. *Thielle W.* // Aluminium. 1962. V. 38. No 11. P. 707.
15. *Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Анчаров А.И., Толочко Б.П.* // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 28.
16. *Стручева Н.Е., Картавых В.Д., Новоженов В.А.* // Изв. АГУ. Раздел «Химия». 2010. № 3-2 (67). С. 177.
17. *Ганиев И.Н., Пархутик П.А., Ваховов А.В., Купрянова И.Ю.* Модифицирование силуминов стронцием. Минск: Наука и техника, 1985. 152 с.
18. *Ганиев И.Н., Каргаполова Т.Б., Махмадуллоев Х.А., Хикдодов М.М.* // Литейное производство. 2001. № 10. С. 6.
19. *Войтович Р.Ф., Головки Э.И.* Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: «Наукова думка», 1980. 292 с.
20. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. М.: «Металлургия», 1968. 428 с.
21. *Лепинских Б.М., Киташев А.А., Белоусов А.А.* Окисления жидких металлов и сплавов. М.: «Наука», 1979. 116 с.
22. *Лепинских В.М., Киселев В.И.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 51.
23. *Белоусова Б.Ш., Денисов В.М., Истомин С.А. и др.* Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. Екатеринбург: УрО РАН. 2002. 600 с.
24. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К.* // Журн. физ. химии. 2023. № 2. Т. 97. С. 216.
25. *Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Бердиев А.Э.* // Изв. Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). 2020. № 55 (81). С. 28.
26. *Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Ганиева Н.И.* // Металлы. 2018. № 1. С. 34.
27. *Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Сангов М.М.* // Вестн. Таджикского национального университета. 2018. № 4. С. 130.
28. *Джэйлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И. и др.* // Вестн. Сибирского гос. индустриального ун-та. 2019. № 4 (40). С. 34.

ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ И ГИДРИРОВАНИЕ СИНАПИЛОВОГО СПИРТА, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КАРБОНИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА И РОДИЯ

© 2024 г. Ю.Т. Виграненко^a, А.В. де Векки^{b,*}, Т.Е. Крылова^c, Е.В. Колужникова^a

^aСанкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

^bСанкт-Петербургский государственный педиатрический
медицинский университет, Санкт-Петербург, Россия

^c Санкт-Петербургский государственный университет
аэрокосмического приборостроения, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: gertsog5000@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023

После доработки 15.05.2023

Принята к публикации 22.05.2023

Изучена двухмаршрутная реакция гомогенно-каталитического гидроформилирования и гидрирования синапилового спирта (одной из основных структурных единиц лигнина) в 4-гидрокси-2-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)бутаналь, 3-гидрокси-2-(4-гидрокси-3,5-диметоксипропаналь)пропаналь и 4-(3-гидроксипропил)-2,6-диметоксифенол с приемлемыми выходами, представляющих интерес для биологических исследований. Получены первичные кинетические характеристики, и на основании механизма реакций выведено кинетическое уравнение процесса.

Ключевые слова: синапиловый спирт, гидроформилирование, гидрирование, комплексы Co и Rh, кинетика.

DOI: 10.31857/S0044453724010138, EDN: SFGNNK

Лигнин — второй после целлюлозы наиболее распространенный углеродсодержащий ресурс на Земле — является перспективным источником природных аренов, обладающих целым комплексом полезных свойств [1]: как биологической активностью, так и сырьем для биорефайнинга. Биосинтез лигнина протекает через радикальную полимеризацию трех основных мономеров: *n*-кумарилового, кониферилового и синапилового спиртов [2]. Наиболее интересной с биологической точки зрения молекулой является монолигнол — синапиловый спирт, который при включении в макромолекулу представляет собой сиригилловую единицу [3]. Приблизительно 30–33% приходится на него в травянистых и листовых породах [4, 5]. Синапиловый спирт сам по себе обладает антиоксидантной, противогрибковой и противомикробной активностью [6]. Однако его отрицательной особенностью является довольно заметная лабильность в окислительных средах,

что приводит к потере им выявленной биологической активности [7].

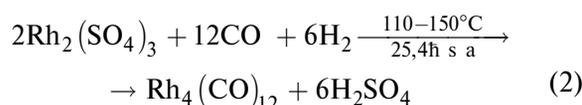
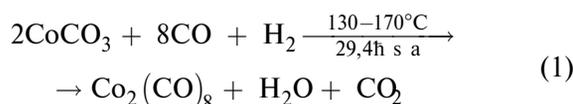
С целью как минимум сохранения указанных свойств спирта представлялось разумным модифицировать его молекулу, так как насыщение двойной связи в пропенном фрагменте молекулы должно приводить к купированию ее способности к спонтанному окислению и в то же время несущественно влиять на его биологическую активность. С другой стороны, введение в молекулу синапилового спирта дополнительных функциональных групп позволяет прогнозировать изменение ее биохимических свойств, что представляет само по себе научный интерес. В связи с высокой реакционной способностью двойной связи мы считали разумным подвергнуть ее гидроформилированию. В этом случае можно было рассчитывать на достижение сразу двух параллельных результатов: насыщения молекулы за счет гидрирования и введения в нее формильной группы, способной в дальнейшем легко превратиться в спиртовую.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли 99.9% синапиловый спирт, толуол марки «х.ч.», сульфат родия(III) $Rh_2(SO_4)_3$ и карбонат кобальта(II) $CoCO_3$ также квалификации «х.ч.». Оксид углерода содержал (об. %): 99.84 основного вещества, 0.06 N_2 , 0.06 CO_2 , 0.04 O_2 . Водород, который получали электролизом воды, содержал (об. %): 99.9 H_2 , 0.03 O_2 и 0.07 N_2 . Синтез-газ $CO + H_2$ (приготавливали смешением в емкости высокого давления и компримированием чистых CO и H_2 из баллонов) содержал (об. %): 49.6 CO , 49.8 H_2 , 0.3 N_2 , 0.1 O_2 , 0.2 CO_2 .

Исследование реакций гидроформилирования и гидрирования связи $C=C$ синапилового спирта проводили в реакторе идеального смешения объемом 0.5 л, снабженным электропечью, рубашкой водяного охлаждения и отсекаемой емкостью высокого давления для водорода, оксида углерода и синтез-газа, а также загрузочной емкостью высокого давления для ненасыщенных субстратов [8]. Высокая скорость перемешивания (2800 об/мин) обеспечивала протекание исследуемых реакций в кинетической области.

Карбонильные комплексы кобальта и родия синтезировали из предшественников катализаторов $CoCO_3$ и $Rh_2(SO_4)_3$ в качающемся автоклаве по методикам, описанным в работе [9], при этом протекали реакции:

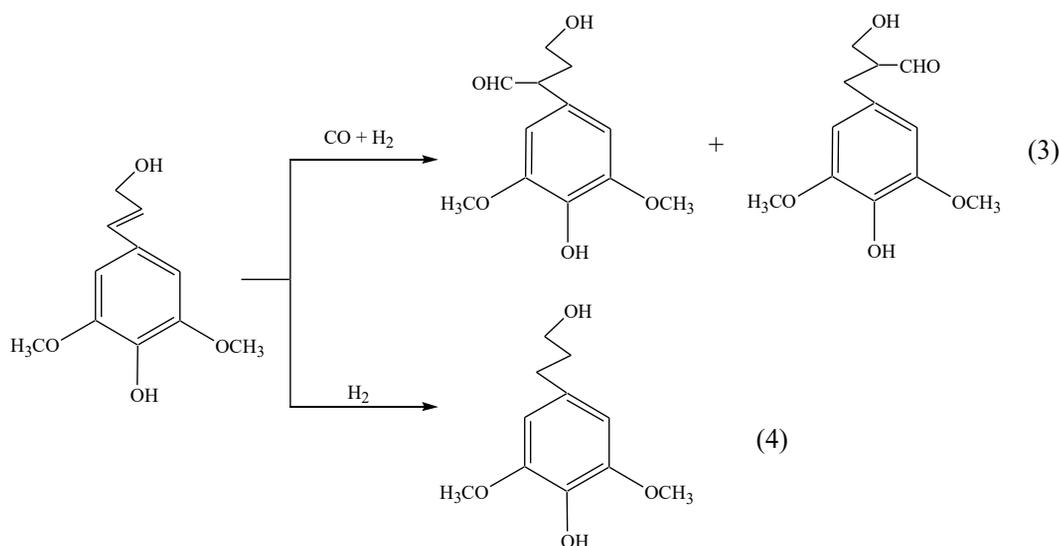


В реактор, продутый оксидом углерода, заливали раствор карбонильных комплексов ко-

бальта или родия в толуоле, подавали синтез-газ до давления 12 МПа, включали перемешивание и нагрев. В загрузочную емкость заливали синапиловый спирт. При использовании в качестве катализаторов модифицированных карбонильных комплексов кобальта и родия промоторы — пиридин и триалкил- или фенилфосфины — вводили в реактор вместе с растворами катализаторов. По достижении рабочей температуры передавливали синапиловый спирт из загрузочной емкости синтез-газом в реактор, доводя давление в нем до 29.4 МПа. В ходе опытов производили отбор проб жидкой фазы и, после дросселирования растворенных газов, пробу взвешивали и направляли на химический и газохроматографический анализы. Концентрация кобальта и родия в пробах жидкой фазы определялась спектрофотометрически [10]. Газохроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе ЛХМ-72 в режиме программирования температуры в следующих условиях: неподвижная фаза полиметилфенилсилоксан ПФМС-4, нанесенная на твердый носитель — хроматон N-AW-DMCS в количестве 15% от его массы; длина колонки — 4 м, внутренний диаметр 4 мм. Начальная температура колонки — $100^\circ C$, скорость подъема температуры — 3 К/мин. Газ-носитель — аргон. Скорость подачи воздуха — 85 мл/мин, скорость подачи водорода — 60 мл/мин, скорость пламенно-ионизационный. Температура детектора — $200^\circ C$, температура испарителя — $240^\circ C$.

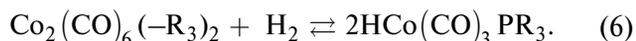
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительные опыты показали, что гидроформилирование синапилового спирта в присутствии $Co_2(CO)_8$ с заметной скоростью начинает протекать при температуре $120^\circ C$ и скорость реакции развивается при дальнейшем повышении температуры.

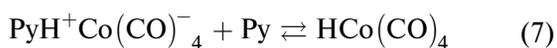


В результате реакции идентифицированы 4-гидрокси-2-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)бутаналь, 3-гидрокси-2-(4-гидрокси-3,5-диметоксибензил)пропаналь и 4-(3-гидроксипропил)-2,6-диметоксифенол.

Истинными катализаторами реакций (3), (4) являются гидрокарбонилы кобальта и родия, образующиеся при активации $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$, $\text{RuH}^+\text{Co}(\text{CO})_4^-$ и $\text{Rh}_4(\text{CO})_2$ по реакциям (5)–(8) водородом или синтез-газом.



R — арил или алкил.



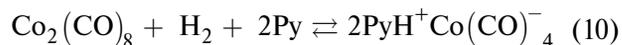
Из побочных превращений с заметной скоростью протекает реакция изомеризации синапилового спирта в 3-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)-пропанал (9).

Кроме того, образуются неидентифицированные высококипящие побочные продукты (ВКП).

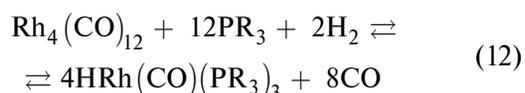
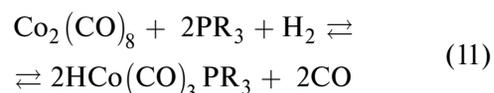
Выход продуктов гидроформилирования синапилового спирта в интервале температур 120–175°C не превышает 64%. Весомый вклад в уменьшение выхода продуктов реакции (3) вносит параллельно протекающее гидрирование связи C=C в исходном спирте (реакция 4): выход 4-(3-гидроксипропил)-2,6-диметоксифенола составлял 17%. Меньший вклад вносит изомеризация синапилового спирта (9): выход продуктов реакции составляет 8% — и образование ВКП, выход которых может достигать 10%.

Модифицирование $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ пиридином, приводящее к формированию кобальткарбонилпиридинового комплекса по реакции (10), позволило повысить выход продуктов гидроформилирования по реакции (3) до 70% и уменьшить выход продуктов изомеризации синапилового спирта по реакции (9) до 3%, выход продуктов гидри-

рования практически не изменился: 15% против 17% в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.



Дальнейшие усилия были сосредоточены на подборе катализаторов, обеспечивающих наибольший выход гидросинапилового спирта, т.е. 4-(3-гидроксипропил)-2,6-диметоксифенола, который на данном этапе может найти более широкие области применения по сравнению с продуктами гидроформилирования, образующимися по реакции (3). Такими катализаторами могут быть карбонильные комплексы кобальта и родия, модифицированные триалкил- и триарилфосфинами, образующимися по реакциям:



Предварительные опыты показали, что в присутствии кобальткарбонилфосфинового комплекса также интенсивно протекают реакции (3), (4) и образуются ВКП. Этот катализатор является технологически более устойчивым и обладает некоторыми техническими преимуществами перед испытанным ранее $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, модифицированным пиридином.

С целью определения максимального выхода гидросинапилового спирта было исследовано влияние температуры, концентрации ненасыщенного субстрата и катализатора — кобальткарбонилфосфинового комплекса — на скорость и селективность параллельно протекающих реакций гидроформилирования и гидрирования связи C=C (таблица 1).

Температура ниже 130°C оказывала существенное влияние на протекание реакций гидроформилирования синапилового спирта и гидрирования связи C=C. При более высоких температурах возрастает вклад реакции гидрирования связи C=C и побочной реакции изомеризации синапилово-

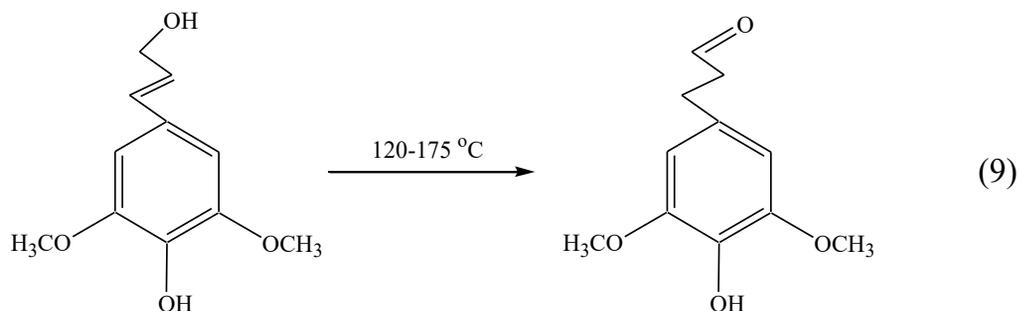


Таблица 1. Влияние температуры и времени контакта на конверсию и селективность параллельных реакций (3) и (4)

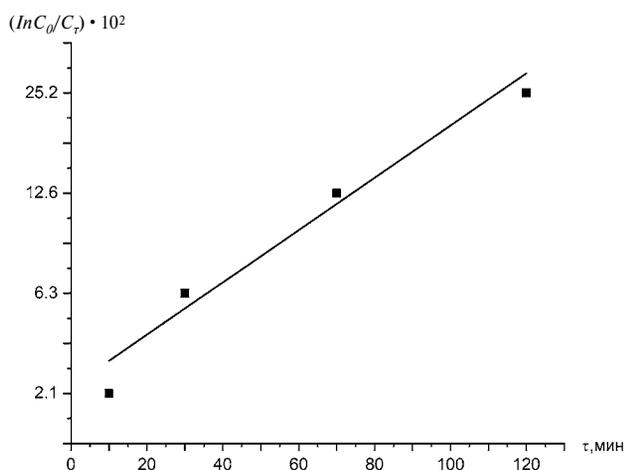
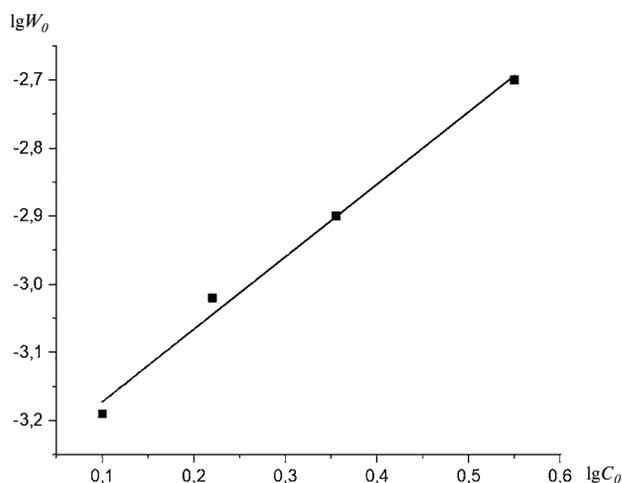
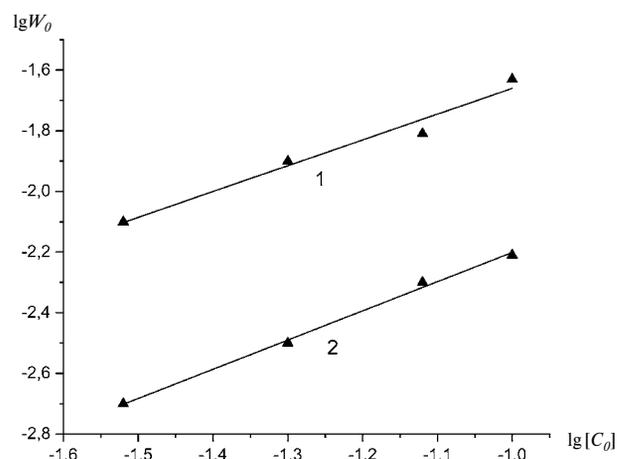
t , °C	τ , мин	Конверсия синапилового спирта, %	Селективность, %				
			1	2	3	4	ВКП
130	262	42	64	25	6	4	1
150	178	54	58	24	11	4	2
170	127	71	51	23	18	5	3
190	115	84	47	17	25	7	4

Примечание. Давление 20 МПа, $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ (об. %). Загрузка: 130 мл толуола, 120 мл синапилового спирта, 3 г $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 8,75 г $\text{P}(\text{Bu})_3$; 1 – 4-гидрокси-2-(4-гидрокси)-3,5-диметоксифенил)бутаналь; 2 – 3-гидрокси-2-(4-гидрокси)-3,5-диметоксибензил)пропаналь; 3 – 4-(3-гидроксипропил)-2,6-диметоксифенол; 4 – 3-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)пропаналь, τ – время реакции.

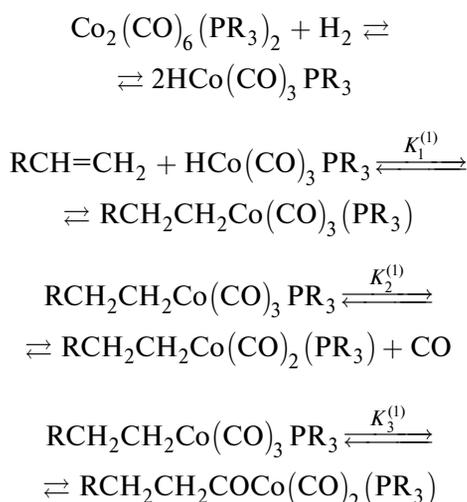
го спирта. Также увеличивается селективность по ВКП с 1% при 130°C до 4% при 190°C. Максимальный выход гидросинапилового спирта 21% и продукта изомеризации исходного ненасыщенного субстрата 4% достигается при 190°C.

Реакция гидроформилирования синапилового спирта имеет первый порядок по субстрату, о чем свидетельствует линейность полулогарифмической анаморфозы в координатах $\ln(C_0/C_\tau)$ – время реакции τ (рис. 1). Порядок реакции гидрирования связи $\text{C}=\text{C}$ в синапиловом спирте по ненасыщенному субстрату, определенный методом Вант-Гоффа [11] в интервале его концентраций до 3,56 моль/л, равен 1 (рис. 2). Линейная зависимость констант скоростей реакций (3) и (4) от концентрации кобальта (рис. 3) в логарифмических координатах показывает, что они имеют первые порядки по катализатору.

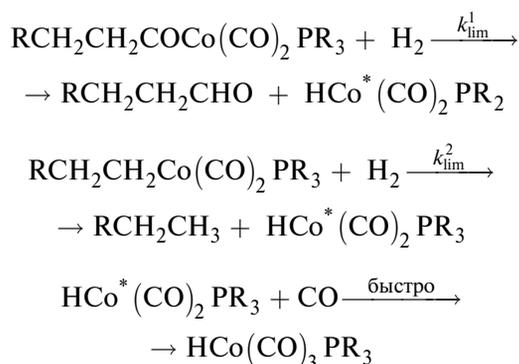
С целью получения математической модели процесса и его оптимизации целесообразно было вывести кинетическое уравнение параллельно

**Рис. 1.** Полулогарифмическая анаморфоза реакции гидроформилирования синапилового спирта при 130°C.**Рис. 2.** Логарифмическая зависимость скорости реакции гидрирования синапилового спирта от концентрации по ненасыщенному субстрату.**Рис. 3.** Логарифмические зависимости скорости реакций гидроформилирования (1) и гидрирования (2) синапилового спирта от концентрации катализатора в расчете на кобальт.

протекающих реакций гидроформилирования и гидрирования синапилового спирта в присутствии кобальткарбонилфосфинового комплекса. Для этого представим уравнения этих реакций в виде [12]:



Синтез альдегидов и алканов происходит по уравнениям [13]:



Исходя из условия баланса по кобальту

$$\begin{aligned} [\text{Co}] &= [\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3] + \\ &+ [\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3] + \\ &+ [\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COCO}(\text{CO})_2\text{PR}_3] + \\ &+ [\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)] \end{aligned}$$

и уравнений лимитирующих стадий

$$W_1 = k_1^{(1)} \lim \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}_{\text{H}_2},$$

$$W_1 = k_2^{(1)} \lim \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_2\text{P}_{\text{H}_2}$$

можно получить кинетическое уравнение двухмаршрутной реакции гидроформилирования и гидрирования связи С=С синапилового спирта:

$$W = \frac{k_2^{(1)} P_{\text{H}_2} [\text{Co}] [\text{RCH}=\text{CH}_2] \left[k_1^{(1)} K_2^{(1)} P_{\text{CO}} + k_2^{(1)} K_2^{(1)} \right]}{K_1^{(1)} [\text{RCH}=\text{CH}_2] \left\{ K_2^{(1)} + P_{\text{CO}} [1 + K_3^{(1)}] \right\} + P_{\text{CO}}}$$

При наличии достаточно большого объема экспериментальных данных по кинетике константы равновесия квазиравновесных стадий $K_1^{(1)} - K_3^{(1)}$ и константы скоростей лимитирующих стадий $k_{\text{lim}1}^{(1)} - k_{\text{lim}3}^{(1)}$ можно рассчитать методом нелинейной оптимизации Нелдера – Мида и Мак-Квартека [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hill C.A.S. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes. John Wiley and Sons, 2007. V. 5. P. 260.
2. Norgren M., Edlund H. // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 2014. V. 19. No 5. P. 409.
3. Vanholme R., Demedts B., Morreel K. et al. // Plant Physiology. 2010. V. 153. No 3. P. 895.
4. Kocheva L.S., Karmanov A.P., Kuz'min D.V. et al. // Chemistry of Natural Compounds. 2011. V. 47. No 5. P. 792.
5. Wen J.L., Xue B.-L., Xu F. et al. // Industrial Crops and Products. 2013. V. 42. P. 332.
6. Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В. и др. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 251. DOI: 10.31857/S0028242120030041.
7. Ma R., Xu Y., Zhang X. // ChemSusChem. 2015. V. 8. No 1. P. 24.
8. Вишнеvский Н.Е., Глуханов Н.П., Ковалев И.С. Машины и аппараты высокого давления с герметичным электроприводом. Л.: «Машиностроение», 1977. 255 с.
9. Szabo P., Marko L., Bor G. // Chem. Techn. 1961. V. 13. No 9. P. 549–550.
10. Фритц Д., Шенк Т. Количественный анализ. М.: «Высшая школа», 1978. С. 64.
11. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Т.И. Химическая кинетика. М.: «Химия», 2000. 565 с.
12. де Векки А.В. Катализ. Теория и практика. СПб.: «Профессионал», 2010. 504 с.
13. Вигрененко Ю.Т., де Векки А.В., Ушаков В.М. Нефтехимические процессы с участием реакций карбонилирования и гомогенного гидрирования / Современные проблемы нефтеоргсинтеза и нефтепереработки // Под общ. ред. А.В. де Векки. СПб.: «Профессионал», 2009. С. 127–154.
14. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: «Мир», 1975. 536 с.

ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ UNIQUAC ДЛЯ ОПИСАНИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ПАР – ЖИДКОСТЬ ИЗОТОПНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА H_2-D_2 , H_2-HD , $HD-D_2$

© 2024 г. Т.Г. Короткова^а

^аКубанский государственный технологический университет,
Краснодар, Россия

e-mail: korotkova1964@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2022

После доработки 28.05.2023

Принята к публикации 06.07.2023

Выполнен анализ расчетных и литературных экспериментальных данных по коэффициентам активности изотопов водорода в смесях H_2-D_2 , H_2-HD . Расчетные данные получены на основе известной теории многокомпонентных жидких растворов водорода (Шервуда), учитывающей неидеальность парожидкостного равновесия. Максимальное относительное отклонение составило 5.4 %. Проверена адекватность описания упругости паров чистых компонентов H_2 , D_2 , HD эмпирическими уравнениями, и выбраны уравнения для расчета фазового равновесия в системе пар – жидкость. На основе математической обработки литературных экспериментальных данных по фазовому равновесию изотопных смесей водорода H_2-D_2 , H_2-HD , $HD-D_2$ найдены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC для расчета коэффициентов активности компонентов H_2 , D_2 , HD . Вычислены коэффициенты разделения смесей H_2-D_2 , H_2-HD , $HD-D_2$ при различных температурах кипения в зависимости от давления и состава. На основе полученных результатов построены диаграммы фазового равновесия $y-x$ и $t-x,y$ при атмосферном давлении. Расчетные исследования коэффициента разделения данных изотопных смесей показали отличие качественного поведения зависимости кривой коэффициента разделения от состава легколетучего компонента, полученного по модели UNIQUAC, по теории Шервуда и при рассмотрении смеси в качестве идеальной. Кривая коэффициента разделения, вычисленная по модели UNIQUAC, является слегка выпуклой к оси абсцисс, по теории Шервуда – убывающей, а при рассмотрении идеальной смеси, подчиняющейся закону Рауля, – возрастающей и практически прямой линией со значительным углом наклона к оси абсцисс. Приведены графические расчетные зависимости температуры кипения смеси H_2-D_2 от концентрации H_2 в жидкой фазе при различных давлениях. Исследован профиль распределения компонентов H_2 , D_2 , HD по высоте 21-й тарельчатой ректификационной колонны для модельной трехкомпонентной смеси H_2-HD-D_2 состава, в % мол.: $x_{H_2} = 0.014$; $x_{HD} = 60$; $x_{D_2} = 39.986$ для процесса замкнутой ректификации с учетом и без учета коэффициентов активности компонентов. Выявлено расхождение в профилях для H_2 и HD . Наличие параметров бинарного энергетического взаимодействия UNIQUAC между молекулами изотопов водорода позволит проводить численный анализ разделения изотопных смесей водорода низкотемпературной ректификацией в среде моделирования Hysys при различных режимах работы ректификационной колонны или каскада колонн с целью поиска оптимальных структурных схем разделения.

Ключевые слова: изотопы водорода, фазовое равновесие, модель UNIQUAC

DOI: 10.31857/S0044453724010149, EDN: SFDKVC

ВВЕДЕНИЕ

Имеющиеся в литературе ограниченные экспериментальные данные по парожидкостному равновесию смесей изотопов водорода H_2-D_2 , H_2-HD , $HD-D_2$, H_2-D_2-HD , свидетельствуют об отклонении данных смесей от идеальных [1–3], подчиняющихся закону Рауля. Неидеальность смеси по жидкой фазе принято учитывать коэффициентом активности компонента, а неидеальность по паровой фазе – коэффициентом фуги-

тивности [4]. Анализ экспериментальных данных [1, 2] по фазовому равновесию изотопных смесей водорода H_2-D_2 , H_2-HD приведен в монографии [5], где отмечено, что отклонение данных смесей от идеальных составляет 1.5–3 %. Экспериментальные данные по фазовому равновесию представлены при давлении 760 мм рт. ст. для смеси H_2-D_2 в виде зависимости мольной доли H_2 в паровой фазе y_{H_2} от мольной доли H_2 в жидкой фазе x_{H_2} и приведены коэффициенты активности γ_{H_2} , γ_{D_2} компонентов H_2 и D_2 . Для смеси H_2-HD

экспериментальные данные при давлении 760 мм рт. ст. представлены в виде графических зависимостей логарифмов коэффициентов активности $\lg \gamma_{\text{H}_2}$, $\lg \gamma_{\text{HD}}$ компонентов H_2 и HD от мольной концентрации H_2 в жидкой фазе x_{H_2} .

В настоящее время для описания фазового равновесия пар — жидкость широкое распространение получили модели группового состава UNIQUAC, NRTL и их модификации [4], применяемые для вычисления коэффициента активности компонентов при расчете ректификационных колонн в различных отраслях промышленности [6, 7], встроенные в среды моделирования сложных химико-технологических систем. Однако в литературе отсутствуют энергетические параметры бинарного взаимодействия между молекулами изотопов водорода в моделях группового состава UNIQUAC и NRTL. В связи с этим моделирование разделения изотопов водорода низкотемпературной ректификацией в каскадах колонн проводят при допущении идеальности изотопных смесей и расчете коэффициента разделения бинарных смесей как отношение упругости паров чистого легколетучего компонента к упругости паров чистого труднолетучего компонента при заданной температуре [8–10] либо в виде функциональной зависимости коэффициента разделения от температуры [9, 10], т.е. без учета влияния состава смеси на коэффициент разделения.

Отметим, что, несмотря на малое отклонение коэффициентов активности изотопов водорода от единицы и небольшую разницу в температурах кипения чистых изотопов, это сказывается на определении числа теоретических ступеней разделения ректификационной колонны.

Известно, что при расчете ректификационных колонн основным является надежное описание составов равновесных фаз в системе пар — жидкость на тарелках колонны. Величина коэффициента разделения α зависит от температуры кипения, на которую оказывают влияние внешнее давление и состав разделяемой смеси. Если учесть, что давление по высоте ректификационной колонны падает, то, как следствие, снижается температура кипения и изменяется состав жидкой и паровой фаз, т.е. коэффициент разделения по высоте колонны не является *const.*

В работе [11] изложена теория многокомпонентных жидких растворов водорода, учитывающая неидеальность парожидкостного равновесия. При дальнейшем изложении будем ее называть теорией Шервуда. В основе теории лежит известное уравнение равновесия для любого i -го компонента смеси

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^o, \quad (1)$$

где φ_i — коэффициент фугитивности; y_i — мольная доля компонента в паровой фазе; P — давление;

γ_i — коэффициент активности; x_i — мольная доля компонента в жидкой фазе; f_i^o — фугитивность компонента в стандартном состоянии.

На основе вириального уравнения состояния получено уравнение для расчета общего давления P , Па, как суммы парциальных давлений компонентов, в котором второй вириальный коэффициент газовой смеси B_i , м³/моль, использован для представления неидеальности газа, а параметр бинарного взаимодействия A_{12} , Дж/моль — для неидеальности жидкости.

В случае бинарной смеси уравнение представлено в виде

$$P = x_1 P_1^o \exp\left(\frac{B_1 P_1^o - B_1 P + x_2^2 A_{12}}{RT}\right) + x_2 P_2^o \exp\left(\frac{B_2 P_2^o - B_2 P + x_1^2 A_{12}}{RT}\right), \quad (2)$$

где

$$B = B_0 \left(\frac{T}{20}\right)^{-b}, \quad (3)$$

$$A_{12} = 12.1(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)^{1.6} \exp\left[\left(\frac{14.74}{T}\right)^6\right], \quad (4)$$

P_1^o , P_2^o — упругость паров компонентов, Па; x_1 , x_2 — мольная доля компонентов, мол. доли; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/(моль К); индексы: 1 — легколетучий компонент, 2 — труднолетучий компонент.

Приведены коэффициенты для расчета парциальных давлений изотопов водорода H_2 , HD, HT, D₂, DT, T₂. В табл. 1 представлены коэффициенты для изотопов H_2 , HD и D₂, используемые далее в расчетах.

Таблица 1. Коэффициенты для расчета парциальных давлений изотопов водорода

Изотоп	B_0 (10 ⁶ м ³ /моль)	b	λ
H ₂	-151	1.44	1.731
HD	-167	1.52	1.471
D ₂	-184	1.64	1.224

Аналогичный подход изложен в работе [12]. Уравнение для парожидкостного равновесия записано в виде функции, связывающей мольную долю компонента в паровой фазе y_i с мольной долей компонента в жидкой фазе x_i с учетом неидеальности смеси:

$$y_i = x_i \frac{P_i^o}{P} \exp \left(\frac{B_i (P_i^o - P) + \Delta \bar{G}_i}{RT} \right), \quad (5)$$

где $\Delta \bar{G}_i$ – мольная избыточная свободная энергия смешения Гиббса.

Разработанная математическая модель включает уравнения материального и теплового балансов и уравнение равновесия. Выполнен расчет для смеси H_2 –HD. Однако выражения для вычисления B_i и $\Delta \bar{G}_i$ не приведены.

Отметим также, что в случае бинарной смеси уравнение (5) переходит в уравнение (2) при

$$\gamma_1 = \exp \left(\frac{\Delta \bar{G}_1}{RT} \right) = \exp \left(\frac{x_2^2 A_{12}}{RT} \right), \quad (6)$$

$$\gamma_2 = \exp \left(\frac{\Delta \bar{G}_2}{RT} \right) = \exp \left(\frac{x_1^2 A_{12}}{RT} \right). \quad (7)$$

В работе [13] теория Шервуда применена к бинарным D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 и тройной D_2 –DT– T_2 изотопным смесям водорода. Коэффициент разделения определен по известному уравнению

$$\alpha = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1}, \quad (8)$$

Путем идентификации литературных экспериментальных данных по фазовому равновесию изотопных смесей водорода D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 определены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC, разработанной Андерсоном и Праусницем (1978) [14]. Расчет коэффициента разделения проведен по уравнению

$$\alpha = \frac{P_1^o \gamma_1}{P_2^o \gamma_2}. \quad (9)$$

Показано, что модель UNIQUAC адекватна по отношению к экспериментальным данным по коэффициентам разделения. Модель Шервуда и идеальная модель дают систематические отклонения при расчете фазового равновесия изотопных смесей водорода D_2 – T_2 , D_2 –DT, DT– T_2 и D_2 –DT– T_2 .

Равновесный состав паровой фазы и температура точки росы для трехкомпонентной смеси H_2 –HD– D_2 , полученные экспериментально Ногге Н.И. и Арнольд Р.Д. (1951), приведены в работе [3] при различных наблюдаемых давлениях.

В данной работе по внешнему давлению и составу паровой фазы [3] определены температура

точки росы и состав жидкой фазы при рассмотрении смеси в качестве идеальной и неидеальной с использованием теории Шервуда и метода UNIQUAC. Найдены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC для расчета коэффициентов активности γ компонентов H_2 , HD, D_2 . Для изотопных смесей водорода H_2 – D_2 , H_2 –HD, HD– D_2 выполнено сравнение известных экспериментальных данных с расчетными, полученными по теории Шервуда на основе решения уравнения (2) и по модели UNIQUAC. Вычислены коэффициенты разделения α для смесей H_2 – D_2 , H_2 –HD, HD– D_2 при различных температурах кипения данных изотопных смесей в зависимости от давления и состава. Расчеты выполнены на языке программирования Pascal. Для расчета коэффициента разделения α применен закон Рауля–Дальтона для неидеальных смесей (уравнение (9)). Принято, что паровая фаза является идеальной, а основное сопротивление сосредоточено в жидкости. Такое допущение является приемлемым при низких и средних давлениях. В этом случае фугитивность компонента в смеси равна парциальному давлению. Расчет равновесного состава паровой фазы y_i^* проведен по уравнению Рауля – Дальтона для неидеальных смесей

$$y_i^* = \frac{P_i^o}{P} x_i \gamma_i. \quad (10)$$

Такой подход применяется в отечественной и зарубежной практике, например для расчета процесса периодической экстрактивной ректификации [6] и для расчета процесса микропузырьковой дистилляции [15].

Автором статьи проведены многолетние теоретические и производственные исследования процесса ректификации этилового спирта и выполнены расчеты различных схем брагоректификационных установок с использованием методов UNIQUAC и NRTL при расчете фазового равновесия на тарелке колонны по уравнению (10).

Упругость паров чистых компонентов H_2 , D_2 , HD

При расчете фазового равновесия изотопных смесей водорода в системе пар – жидкость большое значение отводится упругости паров чистых компонентов, для вычисления которой используют эмпирические уравнения в виде зависимости упругости паров от температуры. При обработке экспериментальных данных по упругости паров изотопов водорода H_2 , D_2 , HD [3, 16–20], полученных в ограниченных и широких диапазонах температур, исследователями предложены различные эмпирические уравнения [16–18, 21, 22]. Проведенное сравнение расчетных и экспериментальных данных позволило остановиться на следующих зависимостях.

Упругость паров H₂. В библиотеке данных среды программирования Nysys содержатся сведения по физико-химическим свойствам изотопов водорода (*n*-H₂, *o*-H₂ и *p*-H₂) и приведено уравнение Антуана, в котором константы Антуана найдены при обработке большого количества экспериментальных данных. Для нормального водорода *n*-H₂ уравнение Антуана имеет вид

$$\ln P_{H_2}^o = 9.1827 - \frac{107.929}{T} + 0.164099 \ln T + 6,0218 \cdot 10^{-4} \cdot T^2, \quad (11)$$

где $P_{H_2}^o$ — упругость паров, кПа; T — температура, К.

Упругость паров D₂. Для расчета упругости паров нормального дейтерия принято уравнение [17]

$$\lg P_{D_2}^o = 8,58549 - \frac{74,2894}{T} - 0,029345 \cdot T + 0,00047507 \cdot T^2,$$

где $P_{D_2}^o$ — упругость паров дейтерия, Па; T — температура, К.

Упругость паров HD. Для расчета упругости паров дейтерида водорода HD принято уравнение [21]

$$\ln P_{HD}^o = 9,9296 - \frac{129,372}{T} + 0,019 \cdot T + 0,00022606 \cdot T^2,$$

где P_{HD}^o — упругость паров дейтерида водорода, кПа; T — температура, К.

Фазовое равновесие пар — жидкость и коэффициент разделения H₂—D₂

Вычислим коэффициент разделения $\alpha_{H_2-D_2}$ компонентов H₂ и D₂ на основе теории многокомпонентных жидких растворов водорода по уравнению (8). Для этого выражение (2) запишем в виде

$$P - x_{H_2} P_{H_2}^o \gamma_{H_2} \exp\left(\frac{B_{H_2} P_{H_2}^o - B_{H_2} P}{RT}\right) - x_{D_2} P_{D_2}^o \gamma_{D_2} \exp\left(\frac{B_{D_2} P_{D_2}^o - B_{D_2} P}{RT}\right) = 0, \quad (14)$$

где B_{H_2} и B_{D_2} — по уравнению (3), A_{12} — по уравнению (4), γ_{H_2} и γ_{D_2} — по уравнениям (6) и (7).

Для вычисления значений коэффициентов активности γ_{H_2} и γ_{D_2} необходимо знать температуру фазового равновесия пар — жидкость для заданного состава смеси и внешнего давления P , которое в эксперименте составляло 760 мм рт. ст. Для определения температуры найдем корень функции уравнения (14) одним из известных численных методов, например методом постепенного приближения. Вычисления температур кипения проведем для экспериментальных составов жидкой фазы исходной смеси (табл. 2).

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные данные для смеси H₂—D₂ при 760 мм рт. ст.

Экспериментальные данные [1, 2]					Расчетные данные									
					UNIQUAC							$s_i = 1$	Шервуд	
x_{H_2}	y_{H_2}	γ_{H_2}	γ_{D_2}	$\alpha_{H_2-D_2}$ [5] по уравнению (9)	γ_{D_2}	γ_{H_2}	γ_{D_2}	T	$P_{H_2}^o$	$P_{D_2}^o$	$\alpha_{H_2-D_2}$	$\alpha_{H_2-D_2}^o$	$\alpha_{H_2-D_2}$	
0	0	1.090	1.000	2.53	0	1.0888	1	23.569	1757.02	760	2.517	2.312	2.417	
10	22.1	1.074	1.001	2.55	22.14	1.0737	1.0008	23.079	1567.32	656.92	2.560	2.377	2.444	
20	39.4	1.059	1.003	2.60	39.35	1.0596	1.0034	22.645	1411.33	574.18	2.596	2.443	2.462	
30	52.7	1.045	1.009	2.60	52.94	1.0467	1.0079	22.256	1281.47	506.88	2.625	2.510	2.473	
40	63.6	1.033	1.015	2.62	63.85	1.0350	1.0145	21.907	1172.02	451.40	2.649	2.577	2.476	
50	72.6	1.022	1.025	2.65	72.73	1.0249	1.0233	21.590	1078.64	405.07	2.667	2.645	2.471	
60	79.8	1.014	1.037	2.63	80.08	1.0163	1.0346	21.300	998.04	365.88	2.679	2.712	2.461	
70	85.9	1.008	1.052	2.62	86.24	1.0094	1.0487	21.033	927.65	332.33	2.687	2.779	2.444	
80	91.5	1.003	1.071	2.69	91.49	1.0043	1.0657	20.786	865.51	303.26	2.689	2.846	2.423	
90	96.0	1.001	1.088	2.67	96.03	1.0011	1.0861	20.554	810.03	277.80	2.688	2.912	2.397	
100	100	1.000	1.111	2.67	100	1	1.1102	20.334	760	255.23	2.682	2.978	2.368	

Примечание: P в мм рт. ст.; t в К, x_i и y_i в % мол.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные фазового равновесия смеси H₂-D₂, изложенные в работах [1, 2] и проанализированные в работе [5], и расчетные, полученные по теории Шервуда и методу UNIQUAC. Коэффициент разделения α_{H₂-D₂}, вычисленный на основе экспериментальных значений и приведенный в [5], назван экспериментальным. Коэффициент разделения с индексом «о» отнесен к идеальной смеси.

На основе математической обработки экспериментальных данных по логарифмам коэффициентов активности компонентов (lgγ_{H₂} и lgγ_{D₂}) найдены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC Δ*u*₁₂ и Δ*u*₂₁ между молекулами компонентов H₂ и D₂ (табл. 3). Параметры объема *r* и площади *q* для изотопа водорода H₂ приведены в среде моделирования Nysys: *r* = 0,4092; *q* = 0,47549 и приняты здесь и далее одинаковыми по всем изотопам водорода. Такое допущение является приемлемым, так как радиус изотопов водорода примерно одинаков и составляет: *r*_{H₂} = 0.7414×10⁻¹⁰ м, *r*_{HD} = 0.7413×10⁻¹⁰ м, *r*_{HT} = 0.7414×10⁻¹⁰ м, *r*_{D₂} = 0.7417×10⁻¹⁰ м, *r*_{DT} = 0.7417×10⁻¹⁰ м *r*_{T₂} = 0.7414×10⁻¹⁰ м [23].

Поиск Δ*u*₁₂ и Δ*u*₂₁ проходил следующим образом. Произвольно задавались параметры Δ*u*₁₂ и Δ*u*₂₁ (индексы: 1 – легколетучий компонент, 2 – труднолетучий компонент) и рассчитывали равновесные составы жидкой и паровой фаз. Температуру кипения изотопной смеси заданного состава вычисляли по алгоритму, блок-схема которого приведена в [24]. При итерационном поиске температуры кипения вычислялись упругости паров компонентов и состав равновесной паровой фазы до достижения равенства единице суммы концентраций компонентов в паровой фазе. Точность расчета составляла 10⁻¹⁰. В процессе поиска Δ*u*₁₂ и Δ*u*₂₁ вычислялись коэффициенты активности компонентов γ_{H₂} и γ_{D₂} по уравнению UNIQUAC [14] и коэффициент разделения по уравнению (9). При достижении суммарного минимального отклонения (по абсолютной величине) расчетных значений десятичных логарифмов коэффициентов активности компонентов

от экспериментальных поиск параметров энергетического взаимодействия заканчивался. Поиск энергетических параметров бинарного взаимодействия проведен при ограничении, что равновесная кривая в координатах *y-x* не имеет точки азеотропа, т.е. смесь H₂-D₂ не азеотропна.

В табл. 2 приведены расчетные значения температуры кипения смеси H₂-D₂ при изменении концентрации компонента H₂ в жидкой фазе от 0 до 100 % мол. для давления 760 мм рт. ст., коэффициент разделения α_{H₂-D₂} и упругости паров P^о_{H₂}, P^о_{D₂} при температуре кипения смеси *T*. На рис. 1 приведено сравнение экспериментальных и расчетных данных. Сплошными линиями показаны расчетные кривые логарифма коэффициента активности lgγ_{H₂}, lgγ_{D₂} компонентов H₂ и D₂ при давлении 760 мм рт. ст. Получено хорошее согласование экспериментальных и расчетных данных. Максимальное относительное отклонение по коэффициентам активности компонентов составило 0.5 %.

Найденные параметры бинарного энергетического взаимодействия (табл. 3) применены для вычисления коэффициента разделения для различных значений общего давления. На рис. 2 и 3 показаны зависимости коэффициента разделения α от концентрации H₂ в жидкой фазе для давлений 760 мм рт. ст. и 1100 мм рт. ст.

Построенные зависимости отражают поведение кривых при рассмотрении смеси в качестве идеальной α^о(1), полученной по теории Шервуда

Таблица 3. Параметры модели UNIQUAC Δ*u*₁₂ и Δ*u*₂₁ для смесей H₂-D₂, H₂-HD, HD-D₂

Смесь	Δ <i>u</i> ₁₂ , кал/моль	Δ <i>u</i> ₂₁ , кал/моль
H ₂ (1) – D ₂ (2)	7.27	1.65
H ₂ (1) – HD (2)	3.12	0.45
HD (1) – D ₂ (2)	1.70	0.42

Примечание: Энергетические параметры бинарного взаимодействия Δ*u*₁₂ и Δ*u*₂₁ приведены при универсальной газовой постоянной *R* = 1.98721 кал/(моль·К); *r* = 0.4092; *q* = 0.47549.

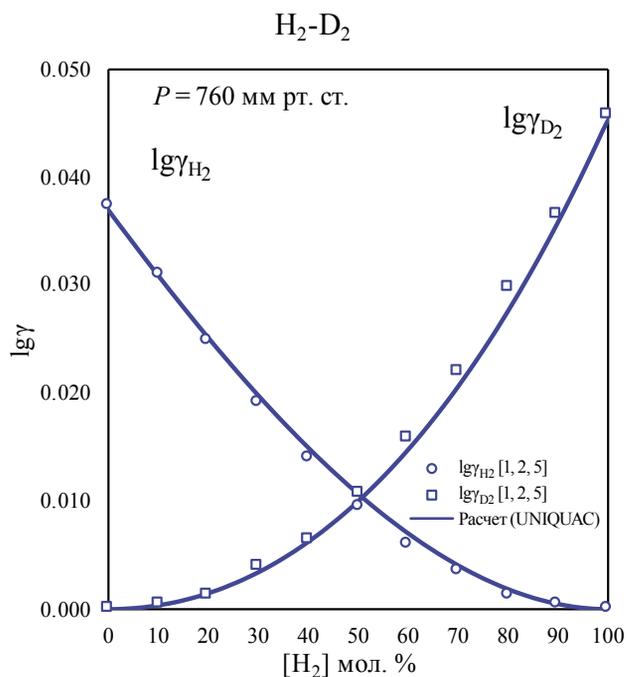


Рис. 1. Зависимости логарифма коэффициента активности компонентов H₂ и D₂ от концентрации компонента H₂ в жидкой фазе при давлении 760 мм рт. ст.

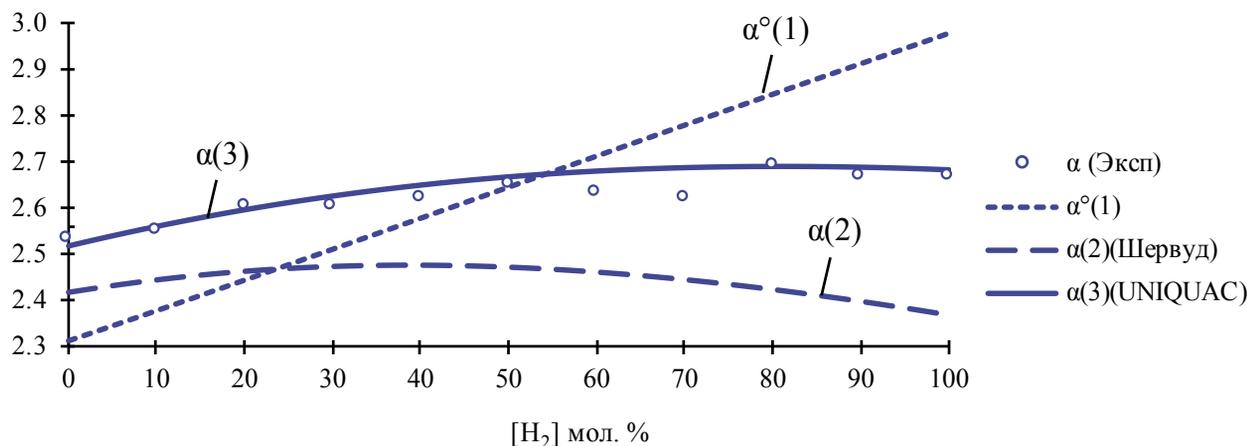


Рис. 2. Зависимости коэффициента разделения $\alpha_{\text{H}_2-\text{D}_2}$ от концентрации H_2 в жидкой фазе для давления 760 мм рт. ст.

$\alpha(2)$ и по методу UNIQUAC $\alpha(3)$. Кривые, вычисленные с учетом неидеальности смеси, являются слегка выпуклыми к оси абсцисс, а линия, полученная для идеальной смеси, является практически прямой, со значительным углом наклона к оси абсцисс. Анализ рис. 2 и 3 показывает, что с ростом давления α снижается, что отвечает известным представлениям о коэффициенте разделения изотопных смесей водорода. Кривые, построенные при 760 мм рт. ст., согласуются с анализом данных, изложенным в [5]. Преимуществом используемой модели UNIQUAC является то, что по найденным параметрам энергетического бинарного взаимодействия между молекулами компонентов можно прогнозировать поведение коэффициента разделения α при различных давлениях и составах изотопной смеси.

На следующем этапе проведены расчеты температур кипения смеси H_2-D_2 от концентрации H_2 в жидкой фазе при различных давлениях (рис. 4). Полученные расчетные кривые являются вогнутыми. Пунктирной линией в качестве примера показана кривая для давления 760 мм рт. ст., вычисленная при рассмотрении смеси в качестве идеальной. Наблюдается небольшое отклонение в температурах кипения смеси в области средних концентраций.

Фазовое равновесие пар – жидкость и коэффициент разделения H_2-HD

Для смеси H_2-HD экспериментальные данные представлены в виде графических зависимостей десятичных логарифмов коэффициентов актив-

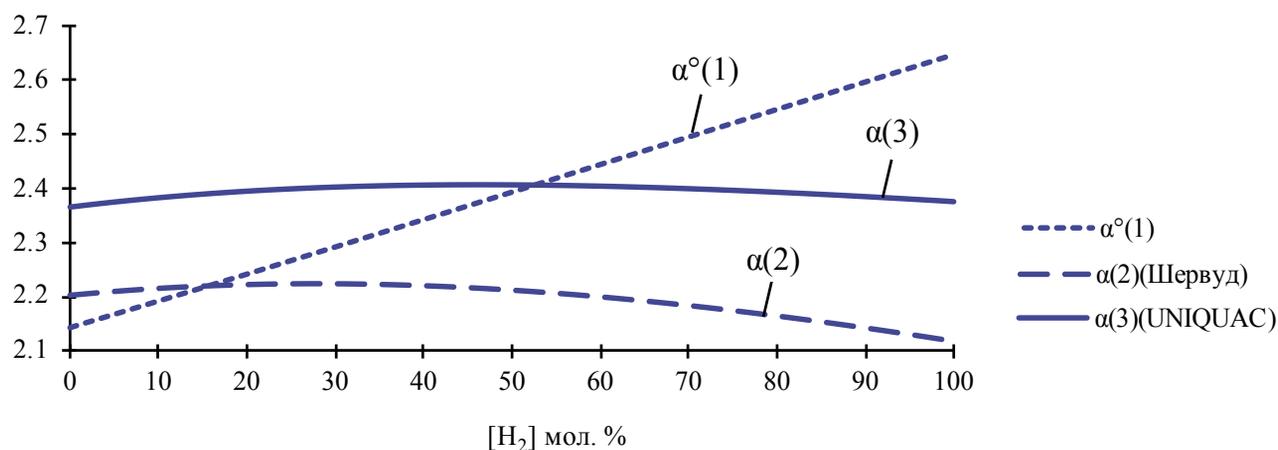


Рис. 3. Зависимости коэффициента разделения $\alpha_{\text{H}_2-\text{D}_2}$ от концентрации H_2 в жидкой фазе для давления 1100 мм рт. ст.

ности компонентов H_2 и HD от мольной концентрации H_2 в жидкой фазе при давлении 760 мм рт. ст. [2, 5]. В связи с отсутствием экспериментальных значений равновесных составов жидкой x и паровой фаз y их состав определен следующим образом. Первоначально проведено потенцирование десятичных логарифмов. Для составов x_{H_2} определены численные значения γ_{H_2} , для x_{HD} — значения γ_{HD} . Затем для составов смеси H_2 – HD при изменении H_2 от 0 до 100 % мол. вычислена температура кипения по алгоритму, изложенному в [24], с учетом экспериментальных коэффициентов активности компонентов до достижения равенства единице суммы концентраций компонентов в паровой фазе. Точность расчета составляла 10^{-10} . Полученные значения температуры и равновесных составов жидкой x_{H_2} и паровой y_{H_2} фаз названы экспериментальными и приведены в табл. 4.

Аналогично вышеописанной процедуре поиска найдены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC (табл. 3). Поиск энергетических параметров бинарного взаимодействия проведен при ограничении, что смесь H_2 – HD не азеотропна. Для заданных составов жидкой фазы x_{H_2} (табл. 4) вычислены равновесные составы паровой фазы γ_{H_2} при давлении 760 мм рт. ст. Расчетные значения коэффициентов активности γ_{H_2} и γ_{HD} , определенные по уравнению UNIQUAC, логарифмировали, и полученные значения сравнивали с экспериментальными данными десятичных логарифмов коэффициентов активности компонентов H_2 и HD . Процедура поиска параметров бинарного энергетического взаимодействия заканчивалась при достижении суммарного минимального отклонения (по абсолютной величине) расчетных значений десятичных логарифмов коэффициентов активности компонентов от экспериментальных.

В табл. 4 приведены экспериментальные и расчетные данные: состав паровой фазы, коэффициенты активности компонентов, значения температур кипения смеси H_2 – HD различного состава при давлении 760 мм рт. ст., упругости паров $P_{H_2}^0$, P_{HD}^0 в зависимости от температуры кипения и коэффициент разделения $\alpha_{H_2-HD}^0$. Сплошными линиями на рис. 5 показаны расчетные кривые десятичного логарифма коэффициента активности компонентов H_2 и HD при изменении концентрации компонента H_2 в жидкой фазе. Максимальное относительное отклонение по коэффициентам активности компонентов H_2 и HD составило 0,4 %.

Расчетные исследования коэффициента разделения, выполненные в широком диапазоне изменений общего давления, также показали отличие качественного поведения кривой коэффициента разделения $\alpha_{H_2-HD}^0$, полученной с использованием коэффициентов активности компонентов (метод UNIQUAC, теория Шервуда) и при рассмотрении смеси в качестве идеальной (рис. 6). Характер поведения кривых для смеси H_2 – HD аналогичен поведению кривых для смеси H_2 – D_2 .

Фазовое равновесие пар – жидкость и коэффициент разделения HD – D_2

Данные по парожидкостному равновесию y – x изотопной смеси HD – D_2 не удалось обнаружить в отечественной и зарубежной литературе. В работе [3] приведена одна экспериментальная точка следующих параметров (табл. 5): температура точки росы $t = 20.04$ К, наблюдаемое давление $P = 223.5$ мм рт. ст., концентрация HD в паровой фазе $\gamma_{HD} = 0.008$ мол. дол., концентрация D_2 в паровой фазе $y_{D_2} = 0.992$ мол. дол.

Определение параметров бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC Δu_{12}

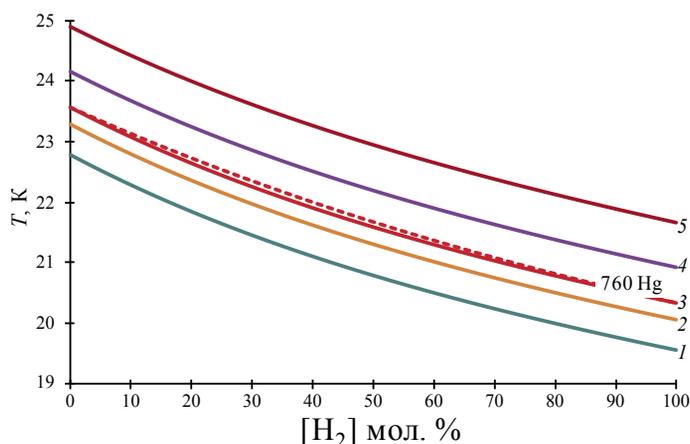


Рис. 4. Зависимости температуры кипения H_2 – D_2 от концентрации H_2 в жидкой фазе при различных давлениях: 1 – 600, 2 – 700, 3 – 760, 4 – 900, 5 – 1100 мм рт. ст.

Таблица 4. Экспериментальные и расчетные данные для смеси H₂-HD при давлении 760 мм рт. ст.

Расчетные данные										Шервуд				
UNIQUAC											$\gamma_i = 1$			
Экспериментальные данные [1]										$\alpha_{\text{H}_2\text{-HD}}$ по уравнению (9)	$\alpha_{\text{H}_2\text{-HD}}$			
$\lg \gamma_{\text{H}_2}$	$\lg \gamma_{\text{HD}}$	γ_{H_2}	γ_{HD}	x_{H_2}	y_{H_2}	T	$\lg \gamma_{\text{H}_2}$	γ_{HD}	$\lg \gamma_{\text{HD}}$			T	$P_{\text{H}_2}^0$	P_{HD}^0
0.0146	0	1.0342	1	0	0	22.142	0.0163	1	0	22.142	1244.94	760	1.7010	1.6380
0.0120	0.00045	1.0280	1.0010	10	15.87	21.911	0.0134	1.0004	0.0002	21.911	1173.21	709.75	1.7041	1.6518
0.0098	0.0011	1.0228	1.0025	20	29.84	21.694	0.0107	1.0015	0.0007	21.694	1108.69	664.90	1.7066	1.6655
0.0076	0.0020	1.0177	1.0046	30	42.20	21.490	0.0084	1.0034	0.0015	21.490	1050.39	624.67	1.7083	1.6791
0.0055	0.0035	1.0127	1.0081	40	53.17	21.298	0.0062	1.0062	0.0027	21.298	997.48	588.44	1.7090	1.6925
0.00395	0.0050	1.0091	1.0116	50	63.02	21.117	0.0044	1.0098	0.0043	21.117	949.26	555.64	1.7089	1.7059
0.0024	0.0070	1.0055	1.0162	60	71.87	20.946	0.0029	1.0144	0.0062	20.945	905.11	525.82	1.7081	1.7191
0.0013	0.0098	1.0030	1.0228	70	79.87	20.782	0.0016	1.0199	0.0086	20.782	864.53	498.59	1.7064	1.7321
0.0006	0.0125	1.0014	1.0292	80	87.17	20.626	0.0007	1.0265	0.0114	20.626	827.06	473.62	1.7041	1.7450
0.0002	0.0160	1.0005	1.0375	90	93.85	20.476	0.0002	1.0341	0.0146	20.477	792.33	450.61	1.7011	1.7577
0	0.0200	1	1.0471	100	100	20.334	0	1.0429	0.0182	20.334	760	429.33	1.6970	1.7700

Примечание: P в мм рт. ст.; γ в К, х и у в % мол.

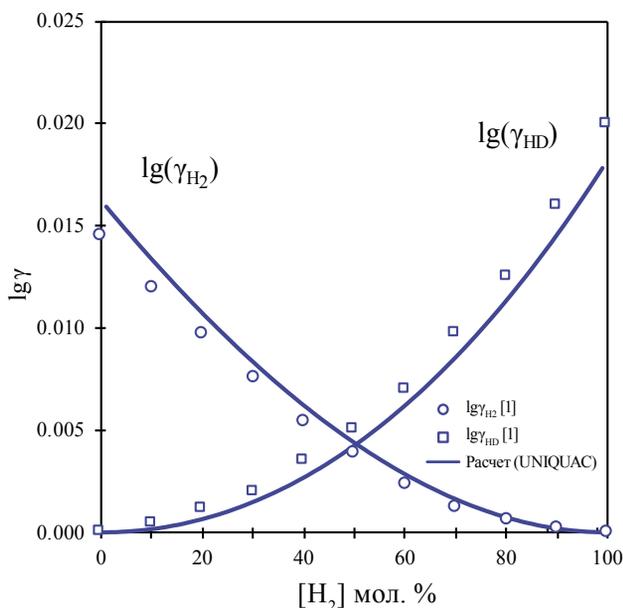


Рис. 5. Зависимости логарифма коэффициента активности компонентов H_2 и HD при изменении концентрации компонента H_2 в жидкой фазе при давлении 760 мм рт. ст.

и Δu_{21} проходило вышеописанным способом. Поиск энергетических параметров бинарного взаимодействия проведен при ограничении, что смесь $HD-D_2$ не азеотропна.

Аналогично процедуре поиска температуры кипения проведен поиск температуры точки росы для заданного давления до достижения равенства единицы функции

$$\sum \frac{y_i}{K_i} = 1, \quad (15)$$

где K_i — константа фазового равновесия

$$K_i = \frac{P_i^o}{P} \gamma_i. \quad (16)$$

Найденные параметры бинарного энергетического взаимодействия между молекулами HD и D_2 модели UNIQUAC (табл. 3) использованы для расчета фазового парожидкостного равновесия для смеси $HD-D_2$ при давлении 760 мм рт. ст. (табл. 5). Выполнен расчет коэффициента разделения смеси $HD-D_2$ с использованием коэффициентов активности компонентов (метод UNIQUAC, теория Шервуда) и при рассмотрении смеси в качестве идеальной (рис. 7). Характер поведения кривых аналогичен характеру поведения коэффициента разделения рассмотренных выше изотопных смесей H_2-D_2 и H_2-HD .

На рис. 8 в качестве примера приведена расчетная зависимость коэффициента разделения α_{HD-D_2} от температуры для состава смеси: $HD = 20\%$ мол., $D_2 = 80\%$ мол. Коэффициент разделения для идеальной смеси $\alpha^o(1)$ не зависит от состава смеси, а, вычисленный по теории Шервуда и методу UNIQUAC, изменяется в зависимости от состава смеси, и кривые коэффициента распределения при изменении состава смеси располагаются выше и ниже кривой для идеальной смеси.

В табл. 6 приведены расчетные данные для смеси $HD-D_2$ при давлении 760 мм рт. ст.

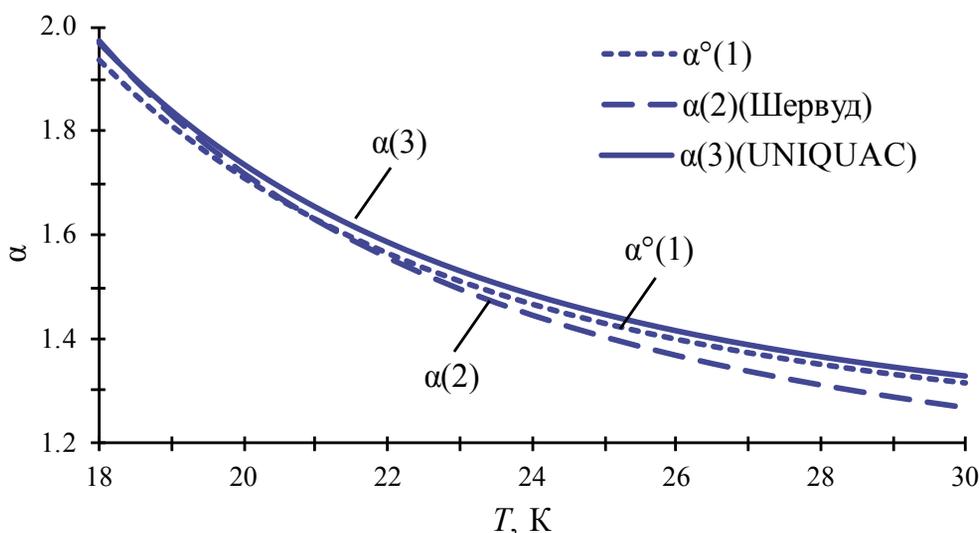


Рис. 6. Зависимости коэффициента разделения α_{HD-D_2} от концентрации H_2 в жидкой фазе для давления 760 мм рт. ст.

Таблица 5. Экспериментальные и расчетные данные для смеси HD–D₂

				Расчетные данные				
P , мм рт. ст.	t , К	y_{HD} , мол. дол.	y_{D_2} , мол. дол.	t , К	x_{HD} , мол. дол.	x_{D_2} , мол. дол.	γ_{HD}	γ_{D_2}
223.5	20.04	0.008	0.992	19.992	0.00458	0.99542	1.025028	1.000001

Отметим, что найденные параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC для смеси HD–D₂ являются приближенными, так как определены по одной экспериментальной точке и в дальнейшем нуждаются в уточнении. Несмотря на их малое цифровое значение, характер кривых, полученных с их использованием, аналогичен кривым, построенным для смесей H₂–D₂ и H₂–HD.

В дальнейшем найденные параметры использованы для оценки профиля распределения компонентов H₂, HD и D₂ по высоте колонны.

Модель UNIQUAC встроена в среду моделирования сложных химико-технологических систем Nysys, которая позволяет рассчитывать каскады схем ректификационных колонн с прямыми и рецикловыми потоками. В парные бинарные энергетические параметры между компонентами можно вносить изменения, что является преимуществом среды моделирования Nysys.

Фазовые диаграммы y - x и t - x , y для смесей H₂–D₂, H₂–HD, HD–D₂

Значения энергетических параметров бинарного взаимодействия модели UNIQUAC использованы для расчета фазового равновесия смесей H₂–D₂, H₂–HD, HD–D₂. Фазовые диаграммы y - x и t - x , y при давлении 760 мм рт. ст. приведены

на рис. 9 и 10. По оси абсцисс отложена концентрация легколетучего компонента (ЛЛК) в жидкой фазе в % мол. Наиболее выпуклой является равновесная кривая смеси H₂–D₂, наименее — HD–D₂. Это означает, что для разделения смеси H₂–D₂ потребуется меньше теоретических ступеней.

Диаграмма t - x , y (рис. 10) наглядно показывает положение кривых кипения и конденсации для данных смесей по отношению друг к другу. На диаграмме t - x , y нанесены расчетные значения температур кипения чистых компонентов H₂, D₂ и HD.

Полученные параметры бинарного энергетического взаимодействия для смесей H₂–D₂, H₂–HD и HD–D₂ использованы для вычисления температуры точки росы трехкомпонентной смеси H₂–HD–D₂ и состава жидкой фазы по экспериментально определенному составу паровой фазы и наблюдаемому давлению (табл. 7). Расчетное значение температуры точки росы и концентрация H₂ в жидкой фазе сравнивались с экспериментальными, полученными Hoge H.J. и Arnold R.D. [3] для семи составов при разных давлениях. Процедура поиска температуры точки росы описана выше при рассмотрении фазового равновесия HD–D₂. Получено приемлемое согласие расчетных и экспериментальных данных по теории Шервуда и модели UNIQUAC.

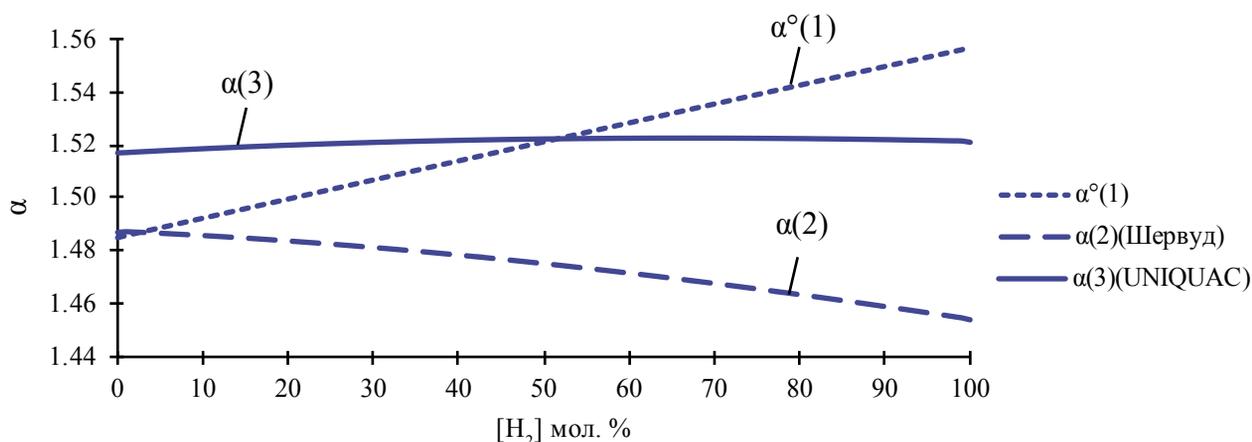


Рис. 7. Зависимости коэффициента разделения α_{HD-D_2} от концентрации HD в жидкой фазе для давления 760 мм рт. ст.

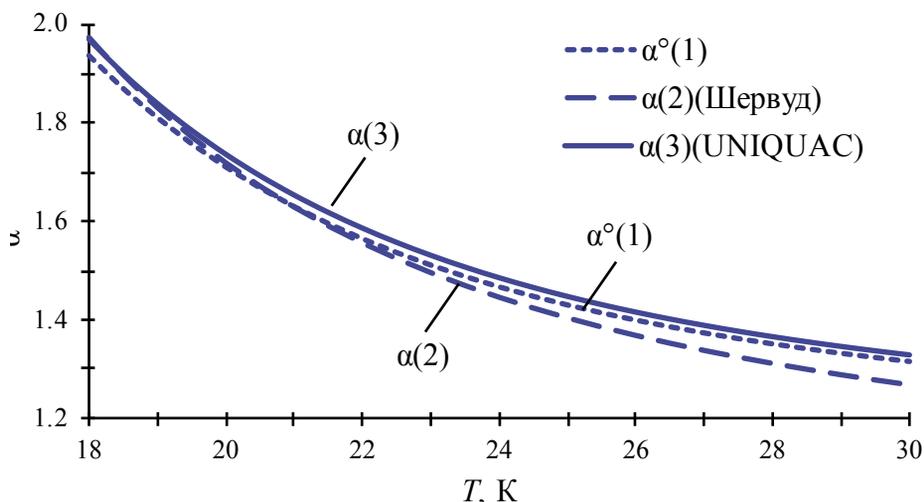


Рис. 8. Зависимости коэффициента разделения $\alpha_{\text{HD-D}_2}$ от температуры для состава смеси: HD = 20 % мол., D₂ = 80 % мол.

Отметим, что при аналогичном расчете смеси H₂-HD-D₂ в качестве идеальной ($\gamma_i = 1$) расчетные данные получаются близкими к данным, приведенным в табл. 7, что можно объяснить тем, что в экспериментальных исследованиях измеренная концентрация в паровой фазе одного из ком-

понентов тройной смеси оказывалась близкой к нулю, а сам эксперимент представлял собой процесс однократного испарения (конденсации).

Для расчета температуры точки росы трехкомпонентной смеси H₂-HD-D₂, по теории Шервуда, использовались уравнения (18)–(21), приведен-

Таблица 6. Расчетные данные для смеси HD–D₂ при давлении 760 мм рт. ст.

UNIQUAC								($\gamma_i = 1$)	Шервуд		
x_{HD}	y_{HD}	T	γ_{HD}	γ_{D_2}	P_{HD}^o	$P_{\text{D}_2}^o$	$\alpha_{\text{HD-D}_2}$	$\alpha_{\text{H}_2-\text{D}_2}^o$	T	y_{HD}	$\alpha_{\text{HD-D}_2}$
0	0	23.569	1.02144	1	1128.680	760	1.5170	1.4851	23.569	0	1.4874
10	14.44	23.396	1.01751	1.00021	1078.340	722.379	1.5186	1.4924	23.393	14.17	1.4858
20	27.54	23.232	1.01394	1.00085	1031.943	687.830	1.5199	1.4996	23.228	27.06	1.4838
30	39.46	23.075	1.01076	1.00194	989.047	656.003	1.5210	1.5068	23.070	38.83	1.4813
40	50.36	22.925	1.00797	1.00348	949.270	626.595	1.5217	1.5140	22.920	49.64	1.4784
50	60.35	22.782	1.00558	1.00550	912.278	599.340	1.5223	1.5212	22.777	59.60	1.4752
60	69.55	22.644	1.00360	1.00800	877.777	574.008	1.5225	1.5283	22.639	68.82	1.4716
70	78.03	22.512	1.00204	1.01100	845.511	550.397	1.5226	1.5355	22.508	77.40	1.4677
80	85.89	22.384	1.00091	1.01451	815.256	528.332	1.5224	1.5426	22.382	85.41	1.4635
90	93.20	22.261	1.00023	1.01856	786.810	507.655	1.5220	1.5496	22.260	92.92	1.4590
100	100	22.142	1	1.02315	760	488.231	1.5214	1.5566	22.142	100	1.4543

Примечание: P в мм рт. ст.; t в К; x_i и y_i в % мол.

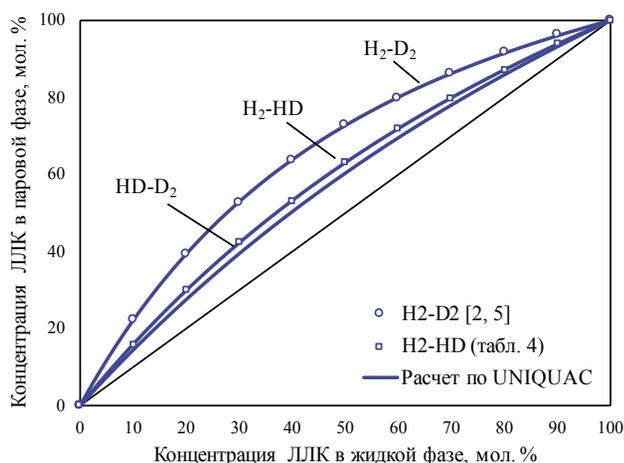


Рис. 9. Диаграммы y - x для изотопных смесей водорода H_2 - D_2 , H_2 - HD и HD - D_2 при давлении 760 мм рт. ст.

ные в [13]. Введены обозначения: H_2 — 1, HD — 2, D_2 — 3, где цифры обозначают номер компонента в соответствии с их летучестью. Легколетучим компонентом является H_2 , труднолетучим — D_2 , а HD — промежуточным компонентом, который по отношению к H_2 ведет себя как труднолетучий компонент, а по отношению к D_2 — как легколетучий во всем диапазоне концентраций.

Для выяснения влияния коэффициентов активности компонентов, вычисленных по модели UNIQUAC, теории Шервуда и равных единице, на профиль распределения концентраций компонентов H_2 , HD и D_2 по высоте колонны проведен

численный расчет процесса замкнутой ректификации методом «от ступени к ступени», заключающийся в расчете процесса однократного испарения на теоретической ступени. По известному составу жидкой фазы при заданном давлении определялись температура кипения и состав паровой фазы до достижения единицы состава паровой фазы. При расчете снизу вверх на каждой вышележащей тарелке (ступени) состав жидкости принимался равным составу пара, поднимающемуся с нижележащей тарелки.

Принято: профиль падения давлений по высоте колонны — линейный; тепловой баланс не оказывает влияния на разделение; давление внизу колонны — 1000 мм рт. ст., наверху колонны — 400 мм рт. ст.; число теоретических тарелок — 21; точность расчета — 10^{-10} ; концентрации компонентов в жидкой фазе — на первой ступени, в % мол.: $x_{H_2} = 0.014$, $x_{HD} = 60$, $x_{D_2} = 39.986$.

На рис. 11 приведен профиль распределения концентраций компонентов H_2 , HD и D_2 в жидкой фазе по высоте ректификационной колонны при замкнутой ректификации. Сплошными показаны кривые распределения, полученные с учетом коэффициентов активности компонентов по методу UNIQUAC, крупным пунктиром — по теории Шервуда, мелким пунктиром — при рассмотрении смеси в качестве идеальной при $\gamma_i = 1$. Для компонентов H_2 и HD получено значительное расхождение, для компонента D_2 линии практически совпадают. В данной трехкомпонентной смеси

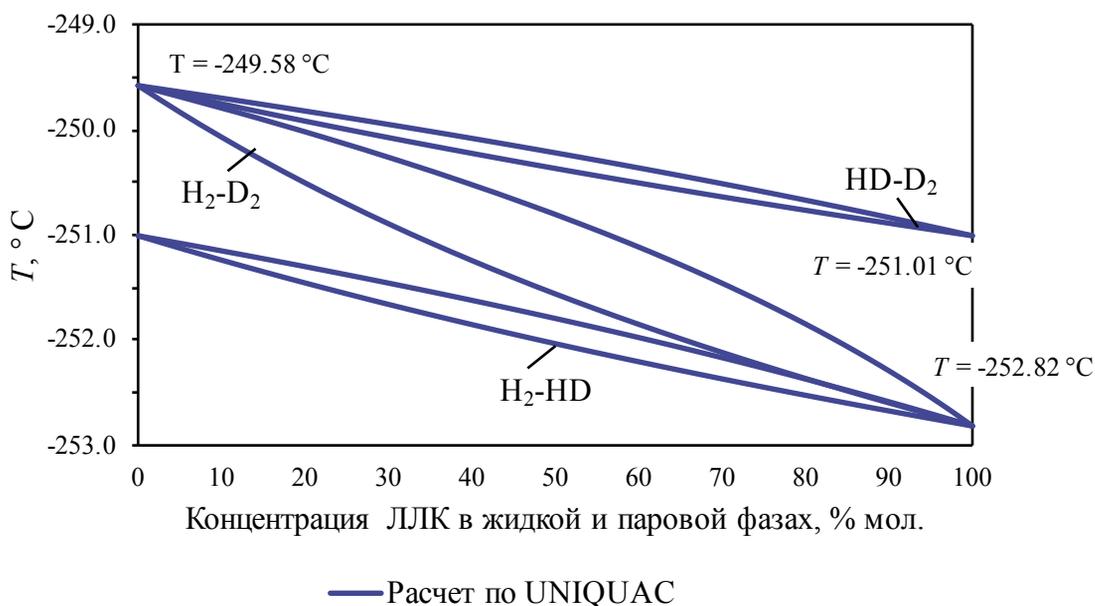


Рис. 10. Диаграмма t - x для изотопных смесей водорода H_2 - D_2 , H_2 - HD и HD - D_2 при давлении 760 мм рт. ст.

Таблица 7. Экспериментальные и расчетные данные фазового равновесия смеси H₂-HD-D₂

Экспериментальные данные [3]						Расчетные данные							
						UNIQUAC				Шервуд			
<i>P</i>	<i>t</i>	<i>y</i> _{H₂}	<i>y</i> _{HD}	<i>y</i> _{D₂}	<i>x</i> _{H₂}	<i>t</i>	<i>x</i> _{H₂}	<i>x</i> _{HD}	<i>x</i> _{D₂}	<i>t</i>	<i>x</i> _{H₂}	<i>x</i> _{HD}	<i>x</i> _{D₂}
223.5	20.04	0	0.008	0.992	0	19.992	0	0.0046	0.9954	19.991	0	0.0046	0.9954
234	19.00	0.499	0.004	0.497	0.23	19.033	0.2157	0.0034	0.7809	18.993	0.2165	0.0035	0.7800
322	20.00	0.440	0.004	0.556	0.20	19.985	0.1937	0.0033	0.8030	19.949	0.1965	0.0034	0.8001
348.2	18.01	1	0	0	1	17.950	1	0	0	17.950	1	0	0
240	18.005	0.503	0.496	0.001	0.34	18.019	0.3311	0.6664	0.0025	17.995	0.3348	0.6628	0.0023
158	17.03	0.503	0.496	0.001	0.33	17.038	0.3163	0.6809	0.0028	17.012	0.3174	0.6800	0.0026
286	18.00	0.752	0.248	0	0.61	17.993	0.6034	0.3966	0	17.968	0.6123	0.3877	0

Примечание: *P* в мм рт. ст., *t* в К, *x*_i и *y*_i в мол. дол.

дейтерид водорода HD является промежуточным компонентом, поэтому наблюдается выраженный пик округлой формы. На нижних тарелках HD является легколетучим, но по мере возрастания концентрации легколетучего компонента H₂ на тарелках колонны и убыли труднолетучего компонента D₂ летучесть HD заметно снижается, он становится труднолетучим, и его концентрация на верхних тарелках резко снижается.

Полученный результат подтверждает необходимость учета неидеальности изотопных смесей при поиске оптимального режима работы колонны или каскада колонн при низкотемпературной ректификации, когда концентрации изотопов водорода изменяются в широком диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе математической обработки известных экспериментальных данных по фазовому равновесию изотопных смесей водорода H₂-D₂, H₂-HD, HD-D₂ определены параметры бинарного энергетического взаимодействия модели UNIQUAC для расчета коэффициентов активности компонентов H₂, D₂, HD. Выполнен расчет фазового равновесия смесей, построены диаграммы *y*-*x* и *t*-*x*, *y*.

Расчетные исследования коэффициента разделения показали отличие качественного поведения кривой коэффициента разделения, полученной с использованием коэффициентов активности компонентов по методу UNIQUAC, по теории Шервуда и при рассмотрении смеси в качестве

идеальной. Для неидеальных смесей кривые коэффициента разделения являются слегка выпуклыми к оси абсцисс, а для идеальных — практически прямыми линиями со значительным углом наклона к оси абсцисс.

Выявлено небольшое отклонение в области средних концентраций в температурах кипения бинарной смеси, вычисленных при постоянном внешнем давлении *P* = const с учетом неидеальности жидкой фазы и при рассмотрении смеси в качестве идеальной.

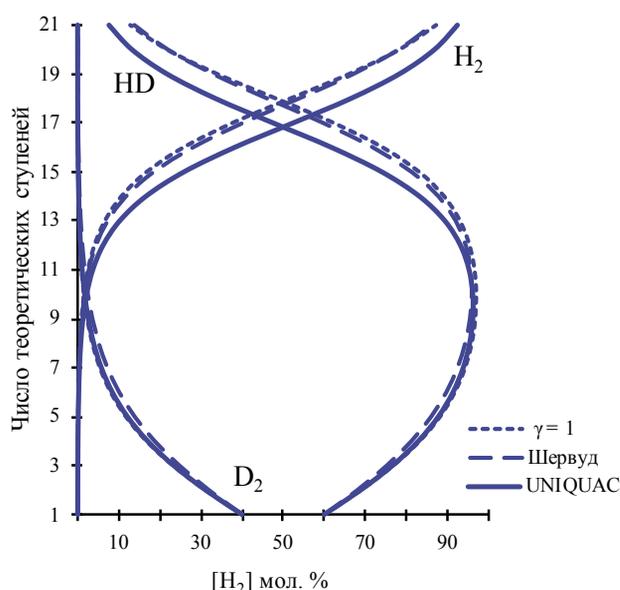


Рис. 11. Профили распределения концентраций компонентов H₂, HD и D₂ по высоте колонны при замкнутой ректификации.

На основе численного эксперимента исследован профиль распределения компонентов H_2 , D_2 , HD по высоте 21-й тарельчатой ректификационной колонны для модельной трехкомпонентной смеси H_2 – D_2 –HD состава, в % мол.: $x_{H_2} = 0.014$, $x_{HD} = 60$, $x_{D_2} = 39.986$. Выполнен расчет процесса замкнутой ректификации для идеальной смеси, по теории Шервуда и по методу UNIQUAC. Выявлено расхождение в профилях для H_2 и HD.

Наличие параметров бинарного энергетического взаимодействия между молекулами изотопов водорода модели UNIQUAC дает возможность проводить численный анализ разделения бинарных и трехкомпонентной изотопных смесей водорода низкотемпературной ректификацией в среде моделирования сложных химико-технологических систем при различных режимах работы ректификационной колонны или каскада колонн (состав, давление, число теоретических тарелок, номер тарелки питания, флегмовое число и т.д.) с целью поиска оптимальных структурных схем разделения с последующей идентификацией по экспериментальным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Timmerhaus K.D., Weitzel D.H., Flynn T.M.* // Chem. Eng. Prog. 1958. V. 54. P. 35.
2. *Newman R.B.* // Bull. Internat. Inst. Reirig. Annex. 1955. V. 3. P. 390–392.
3. *Hoge H.J., Arnold R.D.* // J. of Research of the National Bureau of Standards. 1951. V. 47. No 2. P. 63. https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/47/jresv47n2p63_a1b.pdf
4. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2 ч. / Пер. с англ. А.В. Беспалова, А.П. Жукова, В.В. Паукова. М.: «Мир», 1989.
5. *Малков М.П., Зельдович А.Г., Фрадков А.Б., Данилов И.Б.* Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения / Под ред. М.П. Малкова. — М.: Государственное издательство литературы в области атомной науки и техники, 1961. 150 с.
6. *Иванов И.В., Лотхов В.А., Кулов Н.Н.* // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 3. С. 239.
7. *Короткова Т.Г., Константинов Е.Н.* // Изв. вузов. Пищевая технология. 2012. № 1. С. 108.
8. *Niculescu A., Constantin T., Ana G., Draghia M.* // Fusion Engineering and Design. 2017. V. 124. P. 752. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.04.081>
9. *Iraola E., Nogués J.M., Sedano L. et al.* // Fusion Engineering and Design, 2021, 169, 112452. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112452>
10. *Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Кулов Н.Н.* // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 1. С. 3. DOI: 10.31857/S0040357121010097
11. *Sherwood A.E., Souers P.C.* // Nuclear Technology — Fusion. 1984. V. 5(3). P. 350. <https://doi.org/10.13182/FST84-A23110>
12. *Alekseev I., Arkhipov Ev., Bondarenko S. et al.* // Review of Scientific Instruments 86, 125102 (2015). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4936413>
13. *Короткова Т.Г.* // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 6. С. 459. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-6-459-472>
14. *Anderson T.F., Prausnitz J.M.* // Ind. Eng. Chem. Proc. Dec. DeV. 1978. V. 17. No 4. P. 552–567. doi:10.1021/i260068a028
15. *Al-yaqoobi Atheer, Hogg D., Zimmerman W.B.* // Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering. V. 2016, Article ID 5210865, 10 P. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/5210865>
16. *Scott R.B., Brickwedde F.G., Urey H.C., Wahl M.H.* // The J. of Chem. Phys. 1934.V. 2. P. 454 . DOI: 10.1063/1.1749509
17. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнова / Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. М.: «Химия», 1989. 672 с.
18. *Штмехер М.С.* Топлива и рабочие тела ракетных двигателей: Учеб. пособие для авиационных вузов. М.: «Машиностроение», 1976. 304 с.
19. *Фаркаш Л.* // Успехи физ. наук. 1935. Т. XV. Вып. 1. С. 13.
20. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: «Наука», 1972. 424 с.
21. *Sherwood A.E.* // Fluid Phase Equilibria. 1989. V. 51. P. 327. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80374-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80374-7)
22. *Fookson A., Pomerantz P., Rothberg S.* // J. of Research of the National Bureau of Standards. 1951. V. 47. 6. P. 449. DOI:10.6028/JRES.047.052
23. *Aldehani M.* Hydrogen-Water Isotope Exchange in a Trickle Bed Column by Process Simulation and 3D Computational Fluid Dynamics Modelling. 2016. https://eprints.lancs.ac.uk/id/eprint/82667/1/2016_Mohammed_PhD.pdf
24. *Короткова Т.Г., Касьянов Г.И.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 800. DOI: 10.31857/S0044453721050186

НУКЛЕАЦИЯ ГИДРАТА МЕТАНА ИЗ ВОДЫ И РАСТВОРОВ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ В СТЕКЛЯННЫХ ЯЧЕЙКАХ С РАЗЛИЧНОЙ ГИДРОФИЛЬНОСТЬЮ ПОВЕРХНОСТИ

© 2024 г. А.К. Сагидуллин^{a,b,*}, Т.П. Адамова^{a,**}, Т.В. Басова^{a,***},
А.С. Стопорев^{a,b,****}, А.Ю. Манаков^{a,b,*****}

^a Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

^b Казанский федеральный университет, Казань, Россия

*e-mail: sagidullin@niic.nsc.ru

** e-mail: adamova@niic.nsc.ru

*** e-mail: basova@niic.nsc.ru

**** e-mail: stopor89@bk.ru

***** e-mail: manakov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 03.05.2023

После доработки 29.06.2023

Принята к публикации 03.07.2023

В работе исследована нуклеация гидрата метана из чистой воды и 2 мас.% раствора малоновой кислоты. Эксперименты проводились в стеклянных ампулах с обычной либо увеличенной гидрофильностью поверхности. Для увеличения гидрофильности поверхности использовались обработка хромовой смесью с последующим кипячением в воде. Показано, что более быстрая нуклеация (меньшие индукционные периоды) имеют место на более гидрофобных стенках. Если вместо чистой воды берется 2 мас.% раствор малоновой кислоты, индукционные периоды для большей части образцов существенно увеличиваются, причем этот эффект более выражен для гидрофилизированных стенок ампул. В работе обсуждаются возможные причины этих изменений. Визуальные наблюдения показали, что как минимум в большинстве случаев нуклеация гидрата в стеклянных ячейках в растворах малоновой кислоты происходит на поверхности контакта раствор — стекло, а не на трехфазной линии контакта раствор — стекло — газ.

Ключевые слова: газовые гидраты, метан, нуклеация, малоновая кислота, гидрофильность поверхности стекла.

DOI: 10.31857/S0044453724010156, EDN: SFCKMZ

Газовые гидраты — это клатратные соединения, в которых каркас хозяина построен из связанных водородными связями молекул воды. В полостях этого каркаса находятся гостевые молекулы газов либо легколетучих жидкостей [1]. Природные газовые гидраты представляют собой перспективный источник углеводородных газов, сравнимыми с запасами природного газа в месторождениях традиционного типа [2]. К настоящему времени проведено несколько попыток добычи газа из газогидратных скоплений, из которых наиболее успешная выполнена в КНР [2]. Помимо этого, большие усилия направлены на разработку газогидратных технологий хранения и транспортировки газов [3], а также разделения газовых смесей [4, 5]. Развитие этих технологий требует создания быстрых и экономически эффективных методов получения больших объемов

гидратов. Это делает актуальными исследования процессов нуклеации и кинетики роста гидратов.

Как известно, нуклеация связана с формированием способного к самостоятельному росту критического зародыша кристалла. Процесс возникновения такого зародыша имеет стохастический характер и вызывается флуктуациями плотности внутри метастабильной фазы или на межфазных поверхностях. Появление зародыша новой фазы, как правило, происходит через некоторый промежуток времени (индукционный период) после перехода исходной системы в метастабильное состояние. Движущей силой процесса нуклеации является отклонение актуальных для системы условий от равновесных (разница между актуальными и равновесными температурой, давлением или концентрацией гидратообразователя). Так, по данным [6], индукционный период гидрато-

образования логарифмически уменьшается при увеличении величины переохлаждения. При одном и том же переохлаждении индукционные периоды меньше при более высоких давлениях. Описание нуклеации газовых гидратов на основе классической теории нуклеации выполнено в работах [7, 8]; в частности, демонстрируется, что нуклеация гидратов всегда протекает по гетерогенному механизму. В некоторых более поздних работах подтверждается, что полученные в лабораторных условиях экспериментальные данные по нуклеации гидратов могут быть описаны на основании классической теории, по крайней мере для небольших температурных диапазонов (например, [9, 10]). Выполненные в более широком диапазоне температур исследования показали, что следует принимать во внимание возможность нуклеации гидратов на различных активных центрах, активность которых сильно зависит от температуры и может зависеть от времени контакта данного центра с метастабильной фазой [11–13].

Многочисленные исследования процессов нуклеации гидратов выполнены группой N. Maeda (например, [14]), полученные данные обобщены в монографии [15]. К основным достижениям этой группы можно отнести обширное количественное описание нуклеации через скорости данного процесса [15] и вывод о необходимости нормирования данных по скоростям нуклеации на длину линии трехфазного контакта водная фаза — стенка аппарата — газовая фаза [16, 17]. Последнее фактически означает, что нуклеация гидратов происходит именно на этой линии контакта. Отметим, что в некоторых работах указывается на возможность нуклеации гидратов на других поверхностях [18]. Исследования нуклеации гидратов в отсутствие твердых стенок демонстрируют значительное (на порядки) уменьшение скоростей реакции в этом случае [19, 20]. Авторы последней работы связывают это с уменьшением работы нуклеации в присутствии твердых поверхностей. Во многих исследованиях в качестве твердых поверхностей для нуклеации выступают не только стенки реактора, но и специально добавленные активные порошки либо вставки. Так, в [21, 22] продемонстрирована каталитическая активность порошков оксида магния относительно реакции образования гидрата углекислого газа. Большой объем информации по не рассмотренным выше исследованиям нуклеации гидратов можно найти в обзорах [23, 24].

В данной работе мы представляем первые результаты по влиянию растворенной малоновой кислоты на нуклеацию гидрата метана в стеклянных ячейках с различной гидрофильностью поверхности стекла. Ранее мы изучали влияние малоновой кислоты на морфологию образующегося гидрата метана [25]. При проведении данных исследований были отмечены некоторые необыч-

ные особенности нуклеации гидрата из растворов малоновой кислоты. Это определило наш интерес к теме данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались дистиллированная вода, малоновая кислота «ч.д.а.» и газообразный метан чистотой не ниже 99.98 %. Используемая в работе хромовая смесь получалась растворением 45 г дихромата калия в 500 мл концентрированной серной кислоты. Поверхности использовавшихся в работе ячеек из борсиликатного стекла обрабатывались по двум методикам: (а) промывались ацетоном и после этого многократно — дистиллированной водой (отмывка ячеек без специальной обработки); либо (б) ячейки промывались дистиллированной водой, заливались на 20 мин хромовой смесью и тщательно промывались дистиллированной водой, затем ячейки кипятили в дистиллированной воде в течение 30 мин; либо (в) ячейки обрабатывались по процедуре (б), после чего выдерживались три дня на воздухе. В работе использовался 2 мас. % раствор малоновой кислоты. Раствор готовился по массе и перемешивался до полного растворения кислоты.

Изучение нуклеации гидрата и льда проводилось в установке, описанной в работе [26]. В алюминиевый держатель образца помещали 4 ячейки из борсиликатного стекла, в каждую из которых загружалось по 0.700 ± 0.003 г воды или водного раствора малоновой кислоты. В каждый образец погружалась хромель-алюмелевая термопара (тип К) в чехле из борсиликатного стекла. Спай термопары находился приблизительно на 2 мм ниже уровня жидкости в ячейке. Блок с образцами помещался в камеру высокого давления. Далее камера трижды промывалась метаном (до 1 МПа), в ней устанавливалось давление около 15 МПа, и образцы насыщали газом при 20°C в течение 12 ч. Далее ячейку охлаждали до -4.5°C и выдерживали при данной температуре до кристаллизации гидрата/льда во всех ячейках. Температура в каждом из образцов, а также давление в камере записывались на компьютер. При температуре эксперимента давление в камере составляло 12.5 ± 0.2 МПа. Давление регистрировалось электронным датчиком, калиброванным относительно высокоточного манометра Бурдона. Абсолютная точность измерения температуры составляла $\pm 0.2^\circ\text{C}$, давления — $\pm 0.25\%$ от измеряемой величины. Чувствительность датчиков к изменению температуры и давления составляла менее 0.1°C и 0.01 МПа соответственно. Образование гидрата отслеживали по фиксируемому термопарой экзотермическому пику на термической кривой. В нескольких экспериментах вместо нуклеации гидрата происходило образование льда. Величина

пика здесь была примерно на порядок больше, чем при образовании гидрата. Результаты таких экспериментов отбрасывались.

Визуальные исследования нуклеации и роста гидратов производились с использованием аппарата высокого давления для визуального исследования гидратообразования [18]. Эксперименты выполнялись в геометрии «на просвет» в режиме непрерывной видеосъемки. Температура контролировалась хромель-алюмелевой (тип К) термопарой, позволяющая контролировать температуру внутри камеры с точностью до $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Давление в камере измерялось манометром Бурдона с точностью ± 0.1 МПа. Образец в камеру помещался в кювете с параллельными стенками, изготовленной из оптического стекла К-8. Внутренние размеры кюветы — 3×18 мм (толщина и ширина соответственно). В ходе подготовки эксперимента в кювету заливался раствор, далее кювета монтировалась в аппарат высокого давления, ячейка промывалась метаном, и устанавливалось рабочее давление метана. Образец выдерживался в течение 6–12 ч для насыщения жидкой фазы метаном. Далее в камере устанавливалась заданная температура. Эксперименты проводились при давлении 12.5 ± 0.3 МПа и -5.5°C . Происходящие в ячейке процессы фиксировались при помощи видеокамеры, соединенной с оптической системой микроскопа.

ИК-спектры образцов регистрировались на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения — зеркально-диффузного отражения (НПВО-ЗДО).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Было выполнено пять серий экспериментов по нуклеации гидрата метана из чистой воды и 2 мас.% растворов малоносовой кислоты. Типичная термическая кривая приведена на рис. 1. Нуклеация гидрата проявляла себя как экзотермический пик на кривой. Время нуклеации рассчитывалось как разница между временем появления этого экзотермического пика и временем перехода системы в метастабильное состояние, т.е. временем, когда при охлаждении температура образцов становилась равной равновесной температуре образования гидрата при текущем давлении. На участке нагрева соответствующий разложению гидрата термический эффект в большинстве экспериментов проявлялся слабо. Мы связываем это с ростом части гидрата в виде пленок на стенках ячеек и связанным с этим понижением уровня жидкости в ячейке (см. ниже). Термический контакт между термопарой и образцом при этом мог нарушаться. Чтобы проконтролировать правильность измерения температуры после каждого экспери-

мента, проводилась следующая процедура. После разложения гидрата давление в ячейке сбрасывалось до 0.2–0.3 МПа. Оставшиеся в ячейке вода или раствор замораживались и медленно плавилась (данный эксперимент также наглядно демонстрирует разницу между термическими кривыми при кристаллизации и разложении/плавлении гидрата/льда: сравните экзотермические эффекты при образовании гидрата и льда на рис. 1). Температура плавления фиксировалась по характерному изгибу на кривой нагрева. Было установлено, что понижение температуры плавления 2 мас.% раствора малоносовой кислоты по отношению к чистой воде не превышало 0.2°C . Эта величина близка к точности поддержания и измерения температуры в экспериментальном аппарате. Поскольку для водных растворов понижение температуры гидратообразования близко к понижению температуры плавления, то изменением движущей силы гидратообразования из-за наличия растворенной малоносовой кислоты мы пренебрегали.

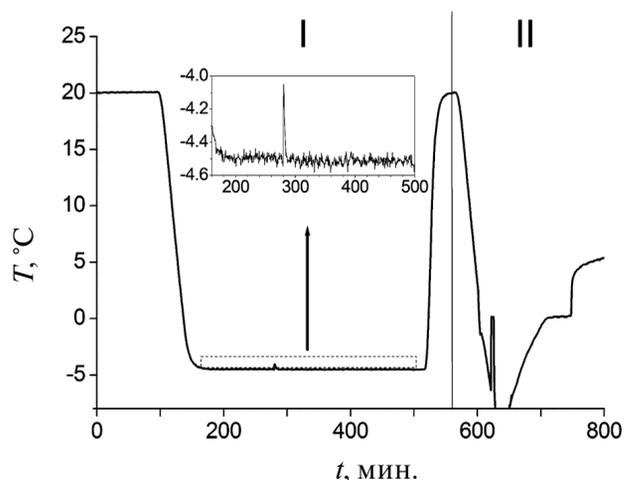


Рис. 1. Типичная экспериментальная кривая; область I — под давлением метана 12.5 МПа, экзотермический эффект соответствует образованию гидрата; область II — вне области стабильности гидрата (0.2–0.3 МПа метана), экзотермический эффект соответствует кристаллизации льда, плато при 0°C — плавлению льда. Сплошная вертикальная линия соответствует границе между областями I и II.

Экспериментально полученные интегральные распределения времен индукции гидрата метана (функции выживания) показаны на рис. 2. В экспериментах с чистой водой варьировалась предыстория реакционных ячеек. Выполнялись три типа экспериментов: (1) в ячейках, отмытых по методу (а) (без специальной обработки, см. выше); (2) в тех же ячейках сразу после обработки по методу (б) (обработка хромовой смесью, тщательная промывка дистиллированной водой, кипячение в дистиллированной воде); и (3) в ячейках, обра-

ботанных по методу (в) (после трехдневной выдержки на воздухе образца, обработанного по процедуре (б); поверхность была защищена от пыли). Отметим, что хромовая смесь очищает поверхность стекла от органических загрязнений и увеличивает количество гидроксильных Si-OH, В-OH групп на поверхности стекла, этому же способствует последующее кипячение ячеек в воде [27]. Хромовая смесь использовалась вместо известного раствора пираньи (серная кислота с перекисью водорода), исходя из соображений безопасности. Фотографирование капель воды, помещенных на поверхность обработанного и необработанного стекла (рис. 3), показало, что сразу после обработки краевой угол составляет 22° , а через три дня — 32° , тогда как до обработки этот угол был 45° . Уменьшенный краевой угол для стекла, только что обработанного хромовой смесью (рис. 3), показывает, что поверхность действительно становилась более гидрофильной.

Чтобы проверить это предположение, были сняты ИК-спектры поверхностных групп борсиликатного стекла, обработанного по методам (б) и (в). Участки спектра, соответствующие областям валентных колебаний гидроксильных групп, приведены на рис. 4. Образец, обработанный по методу (а), использовался как образец сравнения. Во всех исследованных точках поверхности образца, обработанного по методу (б) (линия 1 на рис. 4), спектры были практически одинаково-

выми. Для образца, обработанного по методу (в), примерно с равной вероятностью фиксировались два типа спектров (линии 2, 3 на рис. 4). Первый из них практически не отличается от спектра образца, обработанного по методу (б), тогда как для второго спектральные полосы явно смещены в сторону более высоких волновых чисел. По данным [28, 29], такое смещение соответствует переходу от сильно ассоциированных между собой поверхностных гидроксильных групп к одиночным. Полученные спектральные данные подтверждают снижение поверхностной концентрации гидроксильных групп на некоторой части поверхности образца стекла и, соответственно, уменьшение гидрофильности поверхности. Это соответствует рассмотренным ранее данным об увеличении краевого угла для образцов, обработанных по методу (в). Таким образом, при трехсуточной выдержке образца происходила частичная дегидратация поверхности стекла. Очевидно, что на обработанной по методу (а) поверхности стекла содержание гидроксильных групп было еще меньше.

Из рис. 2 видно, что результаты экспериментов типа (1) и (3) практически совпали. Оцененная скорость нуклеации для объединенных данных оказалась равной $0.0027(1) \text{ мин}^{-1}$, при расчете выпадающая последняя точка была выкинута. Здесь и далее скорости нуклеации рассчитывались по уравнению [15]; в скобках указываются среднеквадратичные отклонения единичного измерения в единицах последнего знака:

$$\ln(1 - F) = \ln\left(1 - \frac{N}{(N_0 + 1)}\right) = -Jt,$$

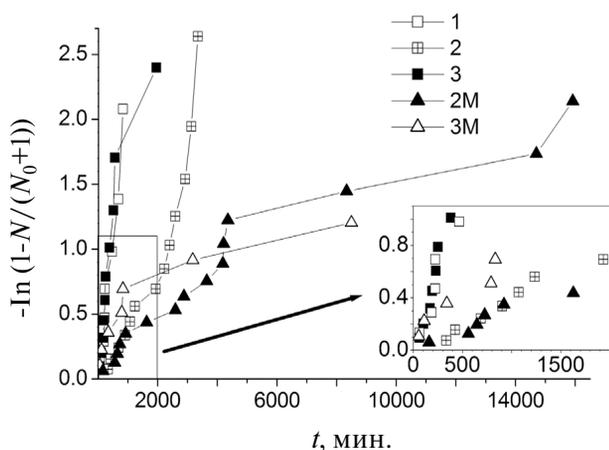


Рис. 2. Экспериментально полученные кривые нуклеации гидрата метана; 1 — нуклеация из воды в ячейках без специальной обработки (случай (а)); 2 — нуклеация из воды в ячейках, загруженных сразу после обработки хромовой смесью (случай (б)); 3 — нуклеация из воды в ячейках, обработанных хромовой смесью и выдержанных три дня на воздухе (случай (в)); 2M — нуклеация из 2 мас.% раствора малоново́й кислоты в ячейках, загруженных сразу после обработки хромовой смесью; 3M — нуклеация из 2 мас.% раствора малоново́й кислоты в ячейках, обработанных хромовой смесью и выдержанных три дня на воздухе.

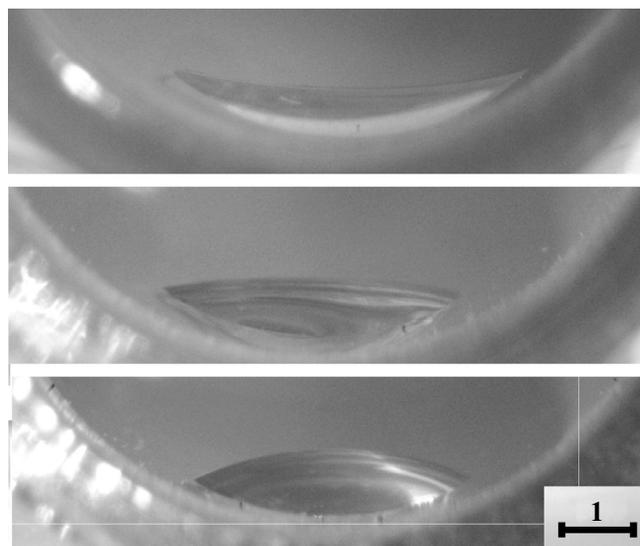


Рис. 3. Капли воды на различных образом обработанных поверхностях: сверху — сразу после обработки, посередине — через три дня после обработки, внизу — для поверхности, не подвергавшейся обработке.

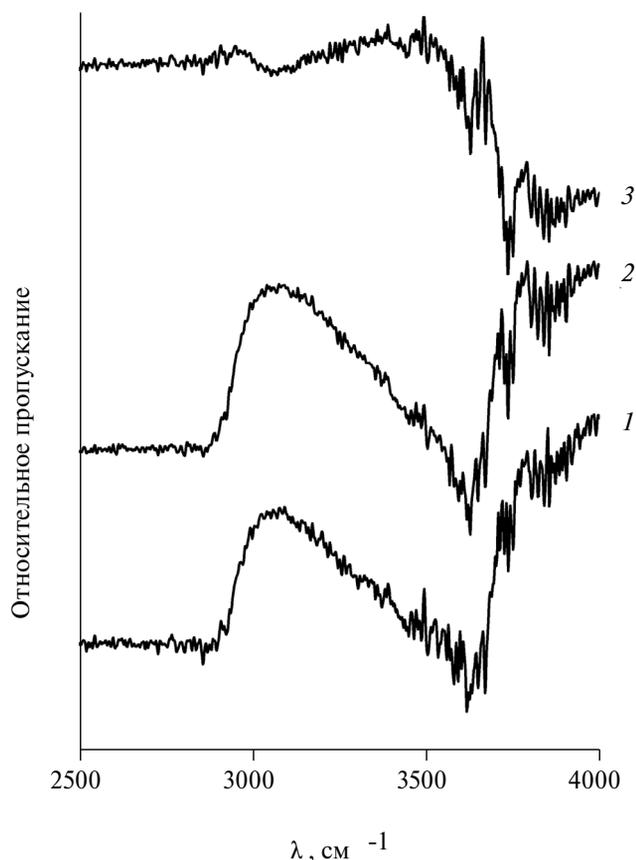


Рис. 4. ИК-спектры случайно выбранных точек на образцах боросиликатного стекла, обработанных разными методами (см. текст); 1—спектр поверхности образца стекла, обработанного по методу (б); 2 и 3 — спектры разных участков поверхности образца стекла, обработанного по методу (в). Образцы, обработанные по методу (а), использовались в качестве базовой линии для записи приведенных спектров.

где N — число образцов, в которых нуклеация произошла до момента времени t (экспериментальные данные), N_0 — общее число образцов, J — скорость нуклеации. Из-за небольшого количества экспериментальных точек мы даем только оценки величин скоростей нуклеации. В экспериментах типа (2) кривая лежит значительно ниже полученных в экспериментах (1) и (3). До 2500 мин оцененная скорость нуклеации оказалась равной $0.00042(2) \text{ мин}^{-1}$, для последних четырех точек — $0.0017(4) \text{ мин}^{-1}$. Таким образом, характер поверхности стекла оказывает значительное влияние на нуклеацию гидрата метана в сделанных из этого стекла ячейках. Повышение гидрофильности поверхности увеличивает наблюдаемые времена нуклеации (уменьшает скорость нуклеации). Это соответствует имеющимся в литературе данным (например, [30–32]), что присутствие гидрофобных поверхностей способствует нуклеации гидрата. Отметим, что в литературе имеются и противоположные результаты [33].

Можно предложить несколько вариантов объяснения этих результатов. Во-первых, возможно, что в экспериментах типа (2) заметное увеличение оцененной скорости нуклеации для больших времен связано с частичной дегидратацией поверхности в ходе эксперимента. При окислительной обработке в сильноокислой среде и последующим кипячением в воде поверхность стекла гидроксيليруется. При нахождении в обычной воде и во влажном воздухе содержание гидроксильных групп на поверхности возвращается к равновесному для этих условий состоянию. Кроме того, свой вклад может вносить и адсорбция — десорбция компонентов воздуха (вплоть до тонких пылевых частиц) на поверхности стекла. Окислительная обработка и кипячение в воде удаляют адсорбированные компоненты, а при выдержке на воздухе поверхность возвращается в исходное состояние.

В 2 мас. % растворах малоновой кислоты проявлялась тенденция к увеличению индукционного периода. Первые несколько точек полученных кривых были близки к соответствующим кривым для чистой воды (вставка рис. 2). Во всех экспериментах изменения сводились к появлению заметного числа событий нуклеации в области времен более 3000 мин (рис. 2), тогда как в экспериментах с чистой водой все события нуклеации происходили до этого времени. При этом в экспериментах с раствором малоновой кислоты в трех случаях нуклеация не произошла за время 16000 мин. В экспериментах типа (2) скорость нуклеации можно оценить как $0.00012(1) \text{ мин}^{-1}$ без тенденции увеличения в больших временах, для экспериментов типа (3) данных для оценки недостаточно. Можно предположить, что наблюдаемое увеличение индукционного периода может быть связано с адсорбцией малоновой кислоты на поверхности стекла.

Чтобы более детально прояснить особенности гидратообразования, в растворах малоновой кислоты были выполнены три эксперимента с визуальным наблюдением роста гидрата (рис. 5). Во всех трех экспериментах нуклеация гидрата произошла на поверхности контакта водный раствор — стенка (рис. 5б), скорость роста гидратного кристалла на стенке составляла $0.04(3) \text{ мм с}^{-1}$. Отметим, что в выполнявшихся нами ранее экспериментах с чистой водой нуклеация всегда происходила на трехфазной линии контакта. Далее происходил рост гидратной пленки по поверхности раствора со скоростью $1.22(6) \text{ мм с}^{-1}$, рост игольчатых кристаллов гидрата в объем раствора (скорость $0.045(6) \text{ мм с}^{-1}$). Все указанные процессы наблюдались ранее [25], их скорости удовлетворительно соответствуют литературным данным. Последней стадией роста гидрата здесь стал медленный рост пленки гидрата по стенкам кюветы, скорость этого процесса составила $0.008(4) \text{ мм с}^{-1}$.

Можно предположить, что лимитирующей стадией роста гидратного кристалла на поверхности стекло — раствор и роста игольчатых кристаллов в объем раствора является диффузия гидрато-

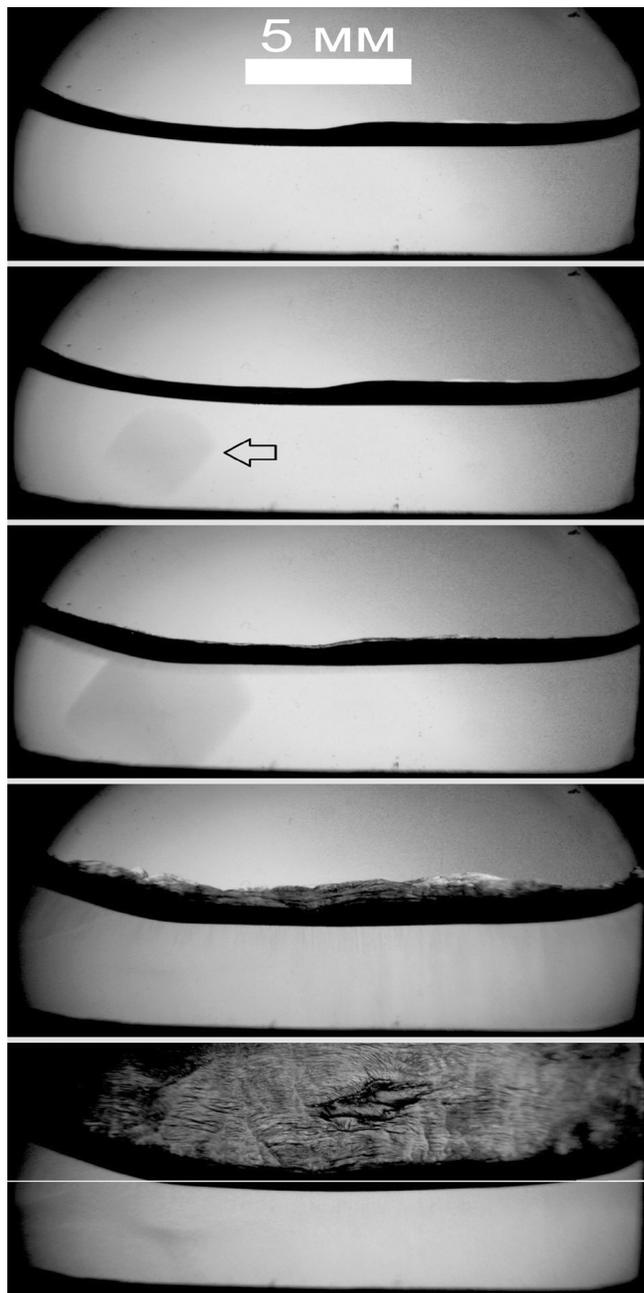


Рис. 5. Различные стадии роста гидрата метана из 2 мас.% раствора малоносовой кислоты. Исходное состояние образца (а). Появление кристалла гидрата метана на поверхности контакта стекло — раствор, кристалл указан стрелкой (б). Растущий на поверхности контакта стекло — раствор кристалл гидрата коснулся линии раздела раствор — стенка — газ, начался рост пленки гидрата на поверхности раствора и рост игольчатых кристаллов гидрата в объем раствора (в). Начало «выползания» кристаллов гидрата на стенку ячейки (г). Полное зарастание гидратом стенок ячейки. Исходный уровень раствора отмечен белой линией (д).

образователя к растущим поверхностям. Это обуславливает близость скоростей этих процессов. В случае роста пленки гидрата по стенкам кюветы лимитирующей стадией, вероятнее всего, является пленочный перенос воды [34], что делает этот процесс наиболее медленным. При росте пленки гидрата по стенкам кюветы происходило понижение уровня жидкости, что подтверждает сделанное выше предположение о потере теплового контакта между термопарой и образцом после образования гидрата.

Таким образом, в работе показано, что состояние стеклянной стенки ампулы оказывает значительное влияние на нуклеацию гидрата метана из чистой воды. Более быстрая нуклеация (меньшие индукционные периоды) имеют место на более гидрофобных стенках. Если вместо чистой воды берется 2 мас.% раствор малоносовой кислоты, индукционные периоды для большей части образцов существенно увеличиваются, причем этот эффект более выражен для гидрофильных стенок ампул. Мы связываем этот эффект с адсорбцией малоносовой кислоты на стенках, при которой одна из карбоксильных групп кислоты связывается со стенкой, а вторая формирует поверхность с сильной гидрофильностью, которая препятствует нуклеации. Визуальные наблюдения показали, что как минимум в большинстве случаев нуклеация гидрата в стеклянных ячейках в растворах малоносовой кислоты происходит на поверхности контакта раствор — стекло, а не на трехфазной линии контакта раствор — стекло — газ. Данный факт следует учитывать при анализе экспериментальных данных по нуклеации гидратов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта РФФ № 22-23-00009, <https://rscf.ru/project/22-23-00009/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Manakov A. Y., Stoporev A. S.* // Russ.Chem.Rev. 2021. V. 90. No 5. P. 566.
2. *Liu L. P., Sun Z., Zhang L., Wu N. et al.* // Acta Geol. Sin. Engl. 2019. V. 93. No 3. P. 731.
3. *Veluswamy H. P., Kumar A., Seo Y., Lee J. D. et al.* // Appl. Energy. 2018. V. 216. P. 262.
4. *Xu C.-G., Yu Y.-S., Xie W.-J., Xia X.-M. et al.* // Ibid. 2019. V. 255. 113791.
5. *Сергеева М.С., Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н., Степанова Е.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 1. С. 39. (*Sergeeva M.S., Petukhov A.N., Shablykin D.N., Stepanova E.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. P. 54. <https://doi.org/10.1134/S0036024422010216>)
6. *Mali G. A., Chapoy A., Tohidi B.* // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 117. P. 91.

7. *Kashchiev D., Firoozabadi A.* // *J. Cryst. Growth.* 2002. V. 243. No 3–4. P. 476.
8. *Kashchiev D., Firoozabadi A.* // *Ibid.* 2003. V. 250. No 3–4. P. 499.
9. *Metaxas P.J., Lim V.W.S., Booth C. et al.* // *Fuel.* 2019. V. 252. P. 448.
10. *Lim V.W.S., Barwood M.T.J., Metaxas P.J. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 443. 136359.
11. *Barwood M.T.J., Metaxas P.J., Lim V.W.S. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 450. 137895.
12. *Shestakov V., Sagidullin A., Stoporev A., Grachev E. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 318. 114018.
13. *Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Manakov A.Y. et al.* // *Petrol. Sci. Tech.* 2019. V. 37. No 5. P. 513.
14. *Maeda N.* // *Energy Procedia.* 2019. V. 158. P. 5928.
15. *Maeda N.* *Nucleation of gas hydrates*, Springer Nature, Switzerland AG, 2020, 197 P.
16. *Maeda N., Shen X.* // *Fuel.* 2019. V. 253. P. 1597.
17. *Maeda N.* // *Fluid Phase Equilib.* 2016. V. 413. P. 142.
18. *Adamova T.P., Stoporev A.S., Manakov A.Y.* // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. No 11. P. 6713.
19. *Yu W., Maeda N.* // *Energy Fuels.* 2023. V. 37. No 5. P. 3760.
20. *Jeong K., Metaxas P.J., Helberg A. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 433. 133494.
21. *Kar A., Acharya P.V., Bhati A. et al.* // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2021. V. 9. No 33. P. 11137.
22. *Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Manakov A.Yu. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 204. P. 118.
23. *Khurana M., Yin Z., Linga P.* // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2017. V. 5. No 12. P. 11176.
24. *Warrier P., Khan M.N., Srivastava V., Maupin C.M. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145. No 21. 211705.
25. *Stoporev A.S., Adamova T.P., Manakov A.Y.* // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. No 3. P. 1927.
26. *Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K. et al.* // *Can. J. Chem.* 2015. V. 93. No 8. P. 882.
27. *Cras J.J., Rowe-Taitt C.A., Nivens D.A., Ligler F.S.* // *Biosensors & Bioelectronics.* 1999. V. 14. P. 683.
28. *Suzuki T., Konishi J., Yamamoto K. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. V. 382. P. 66.
29. *Gaweł B.A., Ulvensøen A., Łukaszuk K et al.* // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 29018.
30. *Li H., Wang L.* // *Fuel.* 2015. V. 140. P. 440.
31. *Baek S., Min J., Ahn Y.-H., Cha M. et al.* // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. No 1. P. 523.
32. *Filarsky F., Schmuck C., Schultz H.J.* // *Chemie Ingenieur Technik.* 2018. V. 91. No 1–2. P. 85.
33. *Perfeldt C.M., Sharifi H., von Solms N., Englezos P.* // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2015. V. 27. P. 852.
34. *Strukov D.A., Adamova T.P., Manakov A.Y.* // *Cryst. Growth Des.* 2023. V. 23. No 1. P. 354.

УДК 548.31

ИОДОАЦЕТАТОУРАНИЛАТЫ ИМИДАЗОЛИЯ И 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ: СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Д.С. Митина^а, Л.Б. СЕРЕЖКИНА^{а,*}, М.С. Григорьев^б,
Д.В. Пушкин^а, В.Н. СЕРЕЖКИН^а

^а Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

^б Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

*e-mail: lserezh@samsu.ru

Поступила в редакцию 17.05.2023

После доработки 17.05.2023

Принята к публикации 22.05.2023

Проведены синтез, ИК-спектроскопическое, термографическое и рентгеноструктурное исследование новых иодоацетатных комплексов уранила с имидазолами: $(C_3H_5N_2)[UO_2(mia)_3]$ (I) и $(C_4H_7N_2)[UO_2(mia)_3]$ (II), где mia — иодоацетат-ион CH_2ICOO^- , $C_3H_5N_2^+$ — катион имидазолия, $C_4H_7N_2^+$ — катион 2-метилимидазолия. В кристаллах I и II каждый атом урана(VI) координирует три бидентатно-циклических аниона mia , образуя гексагонально-бипирамидальный комплекс $[UO_2(mia)_3]^-$ с кристаллохимической формулой $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia$. С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий в структурах кристаллов I и II. Установлено, что в формировании супрамолекулярной структуры кристаллов II, помимо водородных связей, вносят вклад галогенные связи $U = O \cdots I - C$.

Ключевые слова: комплексы уранила, иодоацетаты, кристаллическая структура, полиэдры Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S0044453724010162, **EDN:** SEYNGD

Имидазол ($C_3H_4N_2$) и его производные играют важную роль в бионеорганической и координационной химии. Благодаря особенностям состава и строения в структурах веществ имидазол может играть разную кристаллохимическую роль. Во-первых, пиридиноподобный атом азота имидазола имеет E-пару электронов для координации с ионами металлов, действуя как монодентатный лиганд. Во-вторых, в кислых растворах тот же атом азота может протонироваться с образованием катиона имидазолия, который является компенсатором заряда ацидокомплексов, способных содержать атомы металлов, в том числе и урана. В-третьих, в сильноосновных растворах имидазол может подвергаться депротонированию с образованием имидазолат-аниона, имеющего два эквивалентных координационных центра (атомы азота) и способного выступать в роли бидентатного мостикового лиганда. Кроме того, имидазол может играть роль внешнесферного электронейтрального лиганда, участвующего в образовании системы межмолекулярных водородных связей [1–3].

По накопленным к настоящему времени кристаллоструктурным данным, в соединениях U(VI) имидазол и его алкилпроизводные чаще всего присутствуют в виде катионов имидазолия [4]. В последние десятилетия выяснилось, что диалкилзамещенные имидазолиевые катионы в сочетании с разнообразными, в том числе комплексными, анионами, содержащими атомы U(VI), способны образовывать ионные жидкости (ИЖ). Благодаря совокупности специфических свойств ИЖ (в частности, низкая температура плавления ($<100^\circ C$), высокая радиационная и термическая стабильность, гидрофобность, низкая летучесть, негорючесть и др.) их применение считается перспективным для совершенствования существующих методов переработки, извлечения и разделения ядерного топлива [5–13].

Нами изучено взаимодействие иодоацетата уранила с имидазолом и 2-метилимидазолом в присутствии моноиодоксусной кислоты. Настоящая работа посвящена исследованию строения и некоторых свойств впервые полученных трис(моноиодоацетато)уранилатов

имидазолия (Im) и 2-метилимидазолия (MIm) состава $(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (I) и $(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I и II. В качестве исходных веществ использовали оксид урана(VI), моноиодуксусную кислоту, имидазол или 2-метилимидазол. Оксид урана(VI) (0.1500 г, 0.5 ммоль) растворяли в водном растворе моноиодуксусной кислоты (0.5853 г (3.0 ммоль) в 7 мл воды). Затем приливали водный раствор имидазола (0.0713 г (1.0 ммоль) в 10 мл воды) и подвергали полученный раствор медленному испарению на воздухе. Через 3–5 дней формировались кристаллы состава I. Выход — 62%.

Найдено (%): U, 27.4; вычислено для $(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (%): U, 26.9.

Замена имидазола на 2-метилимидазол приводила к выделению кристаллов состава II. Выход — 57%.

Найдено (%): U, 26.7; вычислено для $(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (%): U, 26.1.

ИК спектры соединений записывали на фурье-спектрометре ФТ–801 в виде таблеток с KBr в диапазоне 4000–500 cm^{-1} . Отнесение полос поглощения проведено на основании литературных данных (табл. 1).

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ был проведен на дериватографе Shimadzu DTG-60 при скорости нагрева 10 град/мин. Навески составляли 7–8 мг. Прокаливание осуществляли до 900°C в воздушной атмосфере в платиновых тиглях с использованием Pt–Pt/Rh термодпары и эталона из прокаленного оксида алюминия.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II при 100(2) К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [14]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [15]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS 97

Таблица 1. Волновые числа и отнесение колебаний в ИК спектрах $(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (I) и $(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (II)

Волновое число, cm^{-1}		Отнесение
I	II	
3140 ср.	3355 сл. 3149 сл.	$\nu(N-H)$
2976 ср. 2850 ср. 2653 сл.	3005 сл.	$\nu(C-H)$
1596 ср.	1625 ср.	$\nu(C=N)$
1546 с.	1547 с.	$\nu_{as}(COO), \nu(C-N)$
1442 с.	1442 с.	$\nu(C-N), \delta(CH_2)_{sciss}$
1400 с.	1393 ср.	$\nu_s(COO), \delta(CH_2)_{wag}$
-	1191 сл.	$\delta(CH)_{MIm}$
1173 с.	1170 ср.	$\delta(CH_2)_{twist}$
1097 ср.	1091 ср.	$\delta(CH_2)_{rock}$
1057 ср.	1039 сл.	$\delta(CH)_{(in)Im, MIm}, \delta(NH)_{(in)}$
943 сл.	943 сл.	$\nu(C-C)$
926 с.	924 с.	$\nu_{as}(UO_2^{2+})$
833 ср.	845 сл.	$\delta(CH_2)_{rock}$
770 ср.	767 сл. 745 сл.	$\delta(COO), \delta(CH)_{(op)Im, MIm}$
690 с.	688 с.	$\nu(C-I)$
628 ср.	-	$\gamma(NH)$

Обозначения: с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая; sciss — ножничные, twist — крутильные, rock — качания, ring — колебания кольца.

[16]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (*SHELXL-2018* [17]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода размещены в геометрически вычисленных позициях с $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{equ}}(\text{C}, \text{N})$ для групп CH , CH_2 и NH и $U_{\text{iso}} = 1.5U_{\text{equ}}(\text{C})$ для групп CH_3 , ориентацию групп CH_3 в структуре II уточняли.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов не-

достоверности для кристаллов I и II приведены в табл. 2, характеристики основных длин связей и валентных углов полиэдров UO_8 – в табл. 3. Координационные числа (КЧ) атомов в структурах рассчитаны с помощью метода пересекающихся сфер [18, 19]. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2253270 и 2253271 для I и II соответственно.

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	I	II
Химическая формула	$(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{CH}_2\text{ICOO})_3]$
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4	Триклинная, $P\bar{1}$, 4
a , Å	7.8612(10)	9.7203(9)
b , Å	24.820(3)	12.9005(12)
c , Å	10.0829(12)	15.7265(14)
α , град	90	85.767(4)
β , град	99.796(4)	86.102(4)
γ , град	90	86.902(4)
V , Å ³	1938.6(4)	1959.7(3)
D_x , г/см ³	3.063	3.077
μ , мм ⁻¹	13.184	13.045
F000	1576	1608
T , К		100(2)
Излучение, λ , Å		MoK α , 0.71073
Размер образца, мм	0.18×0.08×0.04	0.12×0.10×0.08
θ_{max} , град	30.000	29.999
Область h, k, l	$-11 < h < 11$ $-34 < k < 34$ $-13 < l < 14$	$-13 < h < 13$ $-17 < k < 18$ $-22 < l < 22$
Число отражений: измеренных / независимых (N_1), R_{int}/c $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	33132/5632; 0.0451/4937	34016/11383; 0.0903/7305
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
Число уточняемых параметров	218	435
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0108P)^2+4.3713P]$, где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0119P)^2]$, где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
	Факторы недостоверности:	
wR_2 по N_1	0.0437	0.0784
R_1 по N_2	0.0243	0.0515
S	1.038	0.981
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	2.564/–0.744	1.856/–1.754

Таблица 3. Основные геометрические параметры гексагональных бипирамид UO_8

Структура $(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (I)				
Связь	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%$	Угол	$\omega, \text{град.}$
U1–O1	1.762(3)	21.80	O1U1O2	178.39(12)
U1–O2	1.777(3)	21.97	O6U1O7	66.63(8)
U1–O3	2.492(3)	9.43	O6U1O5	52.88(8)
U1–O4	2.508(3)	9.15	O7U1O8	52.41(8)
U1–O5	2.488(2)	9.22	O3U1O8	67.78(8)
U1–O6	2.433(3)	9.65	O5U1O4	69.01(8)
U1–O7	2.449(3)	9.60	O3U1O4	51.95(8)
U1–O8	2.502(3)	9.17		
Структура $(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (II)				
U1–O1	1.767(6)	21.73	O1U1O2	178.0(3)
U1–O2	1.778(6)	21.82	O4U1O5	66.44(19)
U1–O3	2.499(6)	8.84	O7U1O8	53.20(19)
U1–O4	2.451(6)	9.50	O7U1O6	69.41(19)
U1–O5	2.459(6)	9.55	O5U1O6	52.60(19)
U1–O6	2.486(6)	9.44	O4U1O3	52.01(18)
U1–O7	2.437(6)	10.00	O8U1O3	67.15(19)
U1–O8	2.485(6)	9.12		
U2–O9	1.773(6)	21.82	O10U2O9	178.5(3)
U2–O10	1.768(6)	21.82	O14U2O15	68.25(19)
U2–O11	2.479(6)	9.26	O16U2O15	53.34(18)
U2–O12	2.534(6)	8.76	O16U2O11	66.37(19)
U2–O13	2.484(6)	9.24	O14U2O13	52.74(19)
U2–O14	2.433(6)	9.88	O11U2O12	51.88(19)
U2–O15	2.459(6)	9.49	O13U2O12	67.52(19)
U2–O16	2.434(6)	9.74		

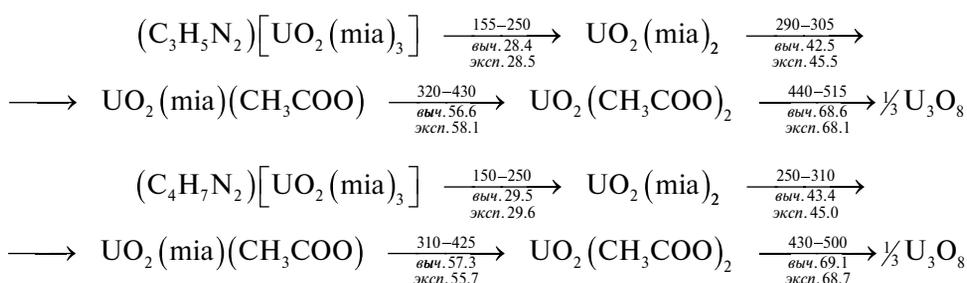
Обозначения: Ω — телесный угол (в процентах от полного телесного угла 4π стерadians), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным дифференциального термического, термогравиметрического и ИК-спектроскопического анализа термическое разложение I и II можно описать следующими схемами:

Температурные интервалы ($^{\circ}C$) наблюдаемых эффектов указаны над стрелками, под стрелками даны соответственно вычисленные и экспериментальные значения потери массы (%).

Разложение комплексов происходит однотипно. Потеря массы первого этапа термоллиза со-



ответствует отщеплению иодоацетата Im (MIm) с образованием йодоацетата уранила. Следующий этап потери массы при 290–305°C (I) и 250–310°C (II) связан, по-видимому, со взаимодействием продуктов термолитиза с кислородом воздуха и приводит к образованию промежуточной фазы $UO_2(mia)(CH_3COO)$, чему отвечают изломы на кривой потери массы, экзоэффекты на кривой ДТА и присутствие полосы поглощения C–I в ИК-спектрах. При 320–430 и 310–425°C (соответственно для I и II) образуется ацетат уранила. При более высокой температуре ацетат уранила разрушается до U_3O_8 . Комплексы характеризуются практически одинаковой термической устойчивостью (155 и 150°C — температуры начала разложения I и II соответственно).

В ИК-спектрах I и II содержатся полосы поглощения, отвечающие колебаниям ионов UO_2^{2+} [20] и *mia* [21], а также катионов Im (I) и MIm (II) [22, 23] (табл. 1). Высокохарактеристические антисимметричные валентные колебания уранильной группы, антисимметричные и симметричные валентные колебания карбоксильной группы иодоацетат-иона, а также валентные колебания $\nu(C-I)$ наблюдаются в областях, отвечающих их харак-

теристическим частотам. Колебательному спектру Im (MIm) соответствует очень много фундаментальных частот, спектр представляет весьма сложную картину. Это объясняет тот факт, что ряд частот колебаний катионов Im (MIm) попадает в узкий интервал частот, отвечающих колебаниям моноиодоацетат-иона, и поэтому наблюдается перекрывание полос поглощения (табл. 1).

В структурах $(C_3H_5N_2)[UO_2(mia)_3]$ (I) и $(C_4H_7N_2)[UO_2(mia)_3]$ (II) присутствуют соответственно один и два кристаллографических сорта атомов урана, занимающих общие позиции с симметрией C_1 . Для всех атомов урана реализуется КЧ 8, а координационным полиэдром (КП) является гексагональная бипирамида UO_8 , в аксиальных позициях которой расположены атомы кислорода уранильной группы.

В обеих структурах в экваториальной плоскости бипирамид находятся атомы кислорода трех бидентатно-циклических анионов *mia* (тип координации B^{01-4}) [24, 25]. Одноядерной урансодержащей группировке $[UO_2(mia)_3]^-$ соответствует кристаллохимическая формула $A(B^{01})_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = mia$ [24, 25]. Уранильная группировка в кристаллах I и II практически

Таблица 4. Параметры водородных связей

№	Связь D–H...O	$d(D\cdots O)$, Å	$d(D-H)$, Å	$d(H\cdots O)$, Å	Угол (D–H...O), град	$\Omega(H\cdots O)$, %	РГ
Структура $(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (I)							
1	N1–H1...O8	2.772	0.880	1.907	167.08	23.1	0
2	N2–H2...O4	2.729	0.880	1.866	166.48	23.6	0
3	C5–H7...O7	3.364	0.990	2.466	150.57	16.0	0
4	C7–H10...O6	3.171	0.990	2.440	130.24	15.8	0
5	C7–H10...O7	3.393	0.990	2.485	152.36	14.4	0
6	C8–H11...O2	3.249	0.950	2.477	138.33	19.5	0
7	C10–H13...O3	3.214	0.950	2.499	132.06	16.7	0
Структура $(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$ (II)							
1	N1–H1...O12	2.859	0.880	2.020	159.25	21.7	0
2	N2–H2...O9	2.955	0.880	2.275	134.00	17.2	0
3	N2–H2...O6	2.991	0.880	2.442	120.87	16.1	0
4	N3–H3...O4	2.790	0.880	1.937	162.87	21.1	0
5	N4–H4...O8	2.903	0.880	2.126	146.77	19.2	0
6	N4–H4...O3	2.957	0.880	2.370	124.34	14.1	0
7	C2–H5...O14	3.271	0.990	2.313	162.65	17.0	0
8	C4–H7...O12	3.336	0.990	2.444	149.58	14.8	0
9	C8–H11...O10	3.091	0.990	2.276	138.81	19.3	0

Примечание. Учтены водородные связи с углом (D–H...O) > 120 град; $d(H\cdots O) < 2.5$ Å; $\Omega(H\cdots O) > 10$ %. РГ — ранг грани (указывает минимальное число химических связей, соединяющих ядра атомов с общей гранью ПВД в структуре вещества). Межмолекулярным взаимодействиям отвечает РГ = 0, внутримолекулярным — РГ > 1.

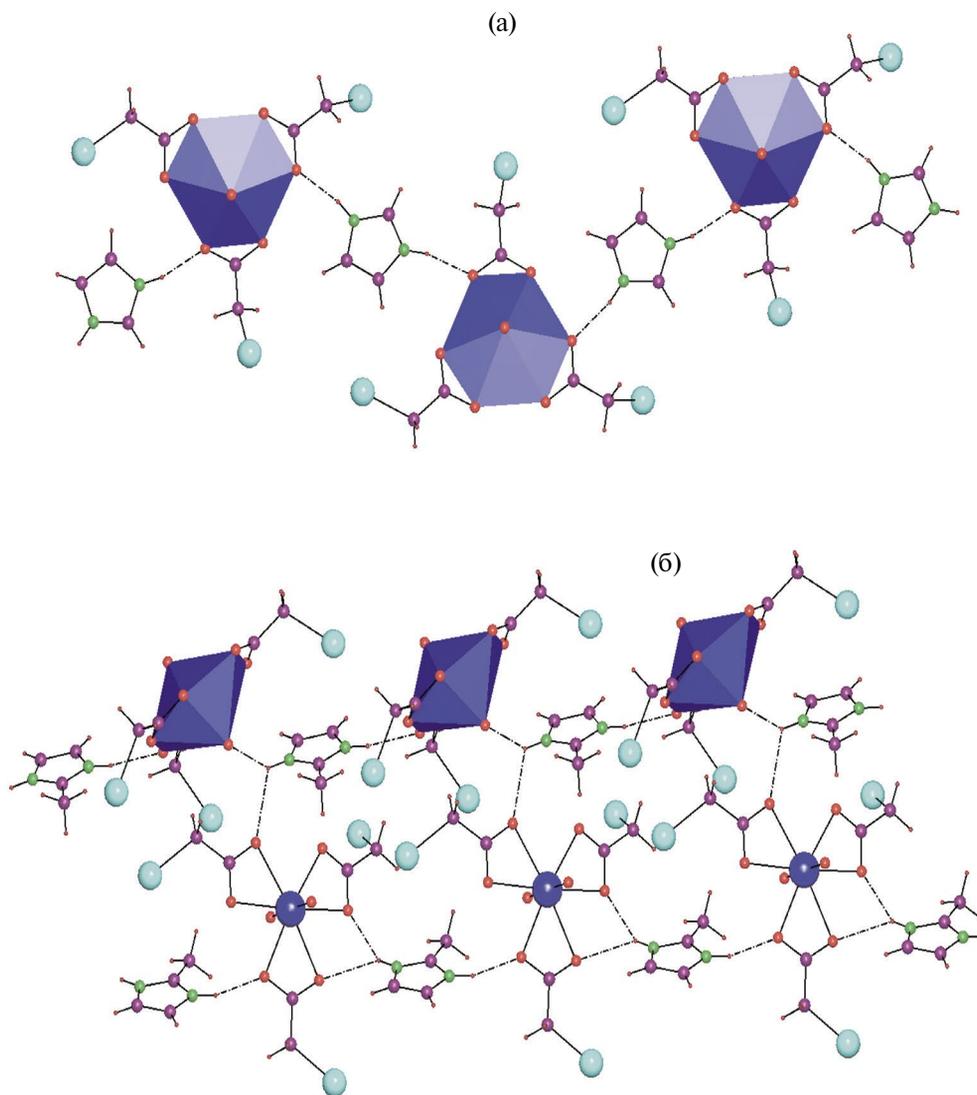


Рис. 1. Водородно-связанные ассоциаты в структурах $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{mia})_3]$ (а) и $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2)[\text{UO}_2(\text{mia})_3]$ (б). Водородные связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ показаны пунктиром. В случае (а) для всех атомов урана указаны координационные полиэдры, в случае (б) изображены координационные полиэдры для атомов $\text{U}(2)$.

равноплечна и линейна. Аксиальные связи $\text{U}=\text{O}$ в полиэдрах UO_8 составляют $1.762(3)–1.778(3)$ Å, экваториальные связи $\text{U}-\text{O}$ лежат в диапазоне $2.433(6)–2.534(6)$ Å (табл. 3). Объем полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) атомов урана(VI) в структурах I (9.48 Å³) и II (9.42 и 9.41 Å³) практически совпадает и хорошо согласуется со средней величиной $9.2(2)$ Å³ для атомов $\text{U}(\text{VI})$ в КП UO_n ($n = 5 - 8$) [26].

В структуре кристаллов I и II присутствуют катионы Im и MIm, связанные с урансодержащими группировками за счет водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (табл. 4). Катионы Im в I образуют водородные связи с экваториальными атомами кислорода двух комплексов $[\text{UO}_2(\text{mia})_3]^-$, каждый из которых связан с двумя катионами Im (рис. 1, а).

Вследствие этого в структуре I образуются цепи, параллельные [201].

В структуре II имеется два кристаллографически разных типа катионов MIm. Катионы одного типа образуют бифуркатную водородную связь $\text{N}4-\text{H}4\cdots(\text{O}3, \text{O}8)$ с двумя экваториальными атомами кислорода, связанными с атомом $\text{U}1$, и водородную связь $\text{N}3-\text{H}3\cdots\text{O}4$ с экваториальным атомом кислорода соседнего атома $\text{U}1$. Таким образом, комплексы $[\text{U}(1)\text{O}_2(\text{mia})_3]^-$ и катионы MIm связываются в цепь.

Катионы MIm второго типа образуют типичную $\text{N}1-\text{H}1\cdots\text{O}12$ и бифуркатную $(\text{N}2-\text{H}2\cdots(\text{O}6, \text{O}9))$ водородные связи. Связь $\text{N}1-\text{H}1\cdots\text{O}12$ образована за счет экваториального, а связь $\text{N}2-\text{H}2\cdots\text{O}9$ – за счет уранильного атома кисло-

рода, которые связаны с U(2). Они соединяют анионы $[U(2)O_2(mia)_3]^-$ в цепи, тогда как водородная связь $N2-H2 \cdots O6$ стягивает две соседние цепи, содержащие комплексы $[U(1)O_2(mia)_3]^-$ или $[U(2)O_2(mia)_3]^-$, между собой. В итоге в структуре II можно выделить сдвоенные цепи (ленты), распространяющиеся вдоль направления $[100]$ (рис. 1, б).

Для анализа супрамолекулярной структуры I и II был использован метод молекулярных ПВД [27, 28]. При проведении расчетов для структуры I для нескольких статистически размещенных атомов (С, Н, I) были учтены только основные позиции (с заселенностью 0.56).

В кристаллах I и II содержатся атомы шести химических элементов, поэтому в структурах теоретически возможен 21 тип межмолекулярных контактов. Однако реально в структурах I и II встречается по 15 типов межмолекулярных контактов. В обе структуры основной вклад вносят водородные связи (контакты Н/О, Н/И и Н/Н) и дисперсион-

ные взаимодействия (Н/Н, I/I, Н/С). Суммарные вклады водородных связей и дисперсионных взаимодействий для структуры I ($\Delta_{AZ} \approx 65$ и 23% соответственно) и для структуры II ($\Delta_{AZ} \approx 65$ и 23% соответственно) совпадают и равны 88% (табл. 5).

Следует отметить вклад контактов О/И в формирование супрамолекулярных структур соединений (≈ 7.5 и 5.9% для I и II соответственно). Однако гамогенную связь ($U = O \cdots I - C$), для которой расстояние $d(O1 \cdots I3) = 3.164 \text{ \AA}$ (90.4 % суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [29], а угол $C6 - I3 \cdots O1 = 167.1^\circ$), можно выделить только в структуре II. Величина телесного угла Ω соответствующей грани I/O атомного ПВД составляет 13.6%, что, согласно [30], отвечает контактам, для которых в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» были обнаружены критические точки связи. Отметим, что в II также имеется укороченное расстояние $d(I6 \cdots O10) = 3.463 \text{ \AA}$ (98.9 % суммы ван-дер-ваальсовых радиусов I и O [29]), однако $\angle C12 - I6 \cdots O10 = 149.7^\circ$, а телесный угол Ω , отвечающий в ПВД этой грани I/O, составляет всего $\approx 6.9\%$.

Таблица 5. Характеристики межмолекулярных невалентных взаимодействий в структурах I и II

Контакт A/Z	$(C_3H_5N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$				$(C_4H_7N_2)[UO_2(CH_2ICOO)_3]$			
	$k_{A/Z}$	$d, \text{ \AA}$	$S_{AZ}, \text{ \AA}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	$k_{A/Z}$	$d, \text{ \AA}$	$S_{AZ}, \text{ \AA}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
H/U	—	—	—	—	1	3.44	<0.01	<0.01
I/I	11	3.90 – 4.86	52.31	9.7	9	3.79 – 5.20	20.01	3.7
O/I	22	3.50 – 4.68	40.44	7.5	20	3.16 – 4.95	32.38	5.9
N/I	4	3.79 – 4.83	3.82	0.7	6	3.68 – 4.34	4.41	0.8
C/I	18	3.85 – 4.65	9.81	1.8	19	3.73 – 5.29	11.23	2.1
H/I	46	3.25 – 5.60	110.04	20.4	56	3.14 – 4.97	146.55	26.9
O/O	4	3.38 – 4.29	2.13	0.4	4	3.19 – 3.64	3.05	0.6
N/O	2	3.71 – 3.71	1.43	0.3	8	2.96 – 4.08	5.91	1.1
C/O	6	3.49 – 3.98	5.74	1.1	17	2.96 – 4.21	9.44	1.7
H/O	74	1.87 – 5.44	214.09	39.6	72	1.94 – 4.73	202.41	37.1
N/N	2	4.10 – 4.10	<0.01	<0.01	—	—	—	—
C/N	4	3.63 – 4.14	0.58	0.1	1	4.20	0.02	<0.01
H/N	14	3.12 – 4.13	9.72	1.8	7	2.88 – 4.33	5.78	1.1
C/C	6	3.57 – 4.25	1.15	0.2	3	4.06 – 4.61	0.37	0.1
H/C	46	2.67 – 4.69	25.89	4.8	41	2.76 – 4.66	21.12	3.9
H/H	43	2.72 – 5.06	63.37	11.7	56	2.42 – 5.33	82.91	15.2
Сумма	302	1.87 – 5.60	540.52	100.0	319	1.94 – 5.33	545.58	100.0

Обозначения: $k_{A/Z}$ – общее число граней с $PG = 0$; d – диапазон соответствующих межатомных расстояний A-Z; S_{AZ} – общая площадь всех граней указанного типа у ПВД атомов, содержащихся в одной формульной единице вещества; Δ_{AZ} – парциальный вклад соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра $^{\circ}S = \sum S_{AZ}$ МПВД (указан в нижней строке).

Интересно, что в структуре I парциальный вклад контактов O/I чуть больше, чем в структуре II (соответственно 7.5 и 5.9%). Поэтому отсутствие в кристаллах I галогенных связей, удовлетворяющих критериям [31], вероятно, является следствием проигрыша в конкуренции с более многочисленными водородными связями.

ФИНАНСИРОВАНИЕ ПРОЕКТА

Рентгеноструктурный анализ соединений был выполнен с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (номер проекта 20–73–10250).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wylie E.M., Dustin M.K., Smith J.S., Burns P.C.* // J. Solid State Chemistry. 2013. V. 197. P. 266.
2. *Yang W., Wu D., Liu C. et al.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 4. P. 2011.
3. *Shiryayev A.A., Fedoseev A.M., Grigor'ev M.S., Averin A.A.* // Radiochemistry. 2018. V. 60. P. 507. <https://doi.org/10.1134/S1066362218050053>.
4. Cambridge structural database system. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2022.
5. *Wishart J.F.* // Energy Environ. Sci. 2009. V. 2. P. 956.
6. *Dai S., Ju Y.H., Barnes C.E.* // Dalton Trans. 1999. V. 8. P. 1201.
7. *Ouadi A., Gadenne B., Hesemann P. et al.* // Chem.-Eur. J. 2006. V. 12. P. 3074.
8. *Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V.* // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2009. V. 10. P. R1.
9. *Dietz M.L.* // Sep. Sci. Technol. 2006. V. 41. P. 2047.
10. *Sun X., Luo H., Dai S.* // Chemical Reviews. 2012. V. 112. P. 2100.
11. *Chen F., Wang C.-Z., Li Z.-J. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 3829.
12. *Mudring A.-V., Tang S.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. № 18. P. 2569.
13. *Yaprak D., Spielberg E.T., Backer T. et al.* // Chem.-Eur. J. 2014. V. 20. P. 6482.
14. SAINT-Plus (Version 7.68). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
15. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. Part 1. P. 3.
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2008. V. 64A. № 1. P. 112. DOI: 10.1107/S0108767307043930.
17. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. 71C. № 1. P. 3. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
18. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
19. *Serezhkin V.N.* in: Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds. Krivovichev S., Burns P., Tanaev I., Eds., Amsterdam: Elsevier. 2007. P. 31.
20. *Nakamoto K.* Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, B. Wiley, 2009.
21. *Katon J.E., Carll T.P.* // J. Mol. Struct. 1971. V. 7. P. 391.
22. *Drozdowski P., Pawlak B., Glowak T.* // J. Coord. Chem. 2002. V. 55(7). P. 735.
23. *Hodgson J.B., Percy G.C., Thobnton D.A.* // J. Mol. Struct. 1980. V. 66. P. 75.
24. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // Acta Crystallogr. 2009. V. B65. Part 1. P. 45.
25. *Порай-Козиц М.А., Сережкин В.Н.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 7. С. 1109.
26. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Applied solid state chemistry. 2018. № 2. P. 2. DOI:10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16
27. *Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 39. (*Serezhkin V.N., Serezhkina L.B.* // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 1. P. 33. DOI:10.1134/S1063774511030291).
28. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 1997. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645>.
29. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
30. *Vologzhanina A.V., Buikin P.A., Korlyukov A.A.* // CrystEngComm. 2020. V.22. P. 7361. doi.org/10.1039/D0CE00288G
31. *Savchenkov A.V., Uhanov A.S., Grigoriev M.S. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 12. P. 4210. DOI:10.1039/10.1039/d0dt04083e

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.22;162.25;546.13;546.571;546.05;53.091

КИНЕТИКА РОСТА НАНОЧАСТИЦ СЕРЫ
ПРИ ИХ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ

© 2024 г. И.А. Массалимов ^{a,*}, Б.С. Ахметшин ^a, Б.И. Массалимов ^b, Ф.Х. Уракаев ^{c,**}

^a Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

^b Физический институт имени П.Н. Лебедева, Москва, Россия

^c Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: ismail_mass@mail.ru

**e-mail: urakaev@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 04.05.2023

После доработки 25.07.2023

Принята к публикации 28.07.2023

Растворы полисульфида кальция, приготовленные из механоактивированной серы, использованы для химического осаждения наночастиц серы (наносера) в водной среде и на разные подложки. Осажденные наночастицы были охарактеризованы с помощью лазерного анализатора размера частиц, рентгеновской дифракции, оптической микроскопии, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии. Установлено, что из полисульфида кальция в водной среде синтезируется орторомбическая фаза наносеры сферической морфологии со средним размером 20 нм, которая укрупняется со временем до микронных размеров со скоростью, которая увеличивается с ростом температуры. Впервые установлены кинетические закономерности роста наносеры. Обнаружено, что при осаждении на стеклянную подложку раствора полисульфида кальция наблюдается равномерное распределение наносеры в виде капель со средним размером 2 мкм, которые по мере высыхания преобразуются в кристаллы. Пропускание углекислого газа через раствор полисульфида кальция приводит к со-осаждению наноконкомпозита серы с карбонатом кальция в фазах кальцита и витерита. При обработке пористой поверхности газобетона наносерой образуется устойчивое покрытие из гидрофобной серы, которая препятствует проникновению воды вглубь материала.

Ключевые слова: сера, полисульфид кальция, карбонат кальция, наночастицы, кинетика роста, наноконкомпозиты, биологические и гидрофобные свойства.

DOI: 10.31857/S0044453724010179, EDN: SESZYW

Элементарная сера является одним из наиболее используемых в современной промышленности химических продуктов, и применяется в различных товарных формах: техническая, комовая, измельченная, черенковая, чешуированная, полимерная, механоактивированная, смачивающийся 80%-ный порошок, гранулированная и т.д. [1]. В настоящее время в мире имеет место переизбыток производства серы, обусловленный сероочисткой нефти и газа в виде крупномасштабных бросовых отходов так называемой нефтегазовой серы [1–6]. Поэтому востребована задача утилизации избыточной серы в продукты с повышенной добавленной стоимостью [7]. С учетом быстрого роста числа работ по получению и применению наночастиц серы (наносера [8–12]) одним из перспективных направлений могло бы

стать применение наносеры [8–28] с более яркими противомикробными [10–12, 18, 19, 21–28] и гидрофобными [10, 15, 16, 18, 20, 23, 25] свойствами, чем у серы, например в медицине, сельском хозяйстве и стройиндустрии. Основными параметрами нанокристаллов являются морфологические, размерные и структурно-фазовые характеристики, что и составляет предмет их исследования. В то же время динамике их изменения в зависимости от окружающих условий уделяется намного меньше внимания. Это и будет ключевой темой данной статьи, и вот что пока известно.

Результаты исследований методов получения наносеры до 2014 года в водных средах и микроэмульсиях, их размеры и методы получения систематизированы и сведены в таблицу в работе [29], и с тех пор появилось много работ по синтезу

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

наносеры с применением тиосульфата натрия, полисульфидов и сероводорода. Также появились работы типа [27, 28] по использованию выделенных из растений экстрактов для изучения антимикробных и противогрибковых свойств наносеры (глобулы 55 нм). Авторы [23] предложили метод одновременного со-осаждения двух типов наночастиц: серы и карбонатов щелочноземельных металлов из полисульфидных растворов с последующим акцентом на изучение биологических свойств нанокмозитов. В [30] наносеру из тиосульфата натрия осаждали водным раствором соляной кислоты в присутствии и отсутствии экстракта чеснока и обнаружили, что размер частиц серы 70 нм без экстракта существенно уменьшается до 55 нм с экстрактом. В [31] представлен электрохимический метод получения наносеры из тиосульфат-иона с регулированием размера частиц путем варьирования начальной концентрации тиосульфата, что дало возможность получить наносеру в интервале 35–65 нм. В [32] из раствора серы в органическом растворителе с применением микроволнового излучения была выделена наносера разных размеров, наименьшие из которых находились в интервале 25÷30 нм. В обзорной статье [33] наносера была синтезирована с использованием H_2S (5–15 нм), тиосульфата натрия (≈ 30 нм), полисульфида натрия (≈ 20 нм). В работе [34] обнаружено, что полученные из $Na_2S_2O_3$ стабилизированные полимерами орторомбическая (≈ 10 нм) и моноклинная (≈ 15 нм) наносера из-за высокой стабильности нашли применение в качестве антимикробного препарата. В [35] из тиосульфата натрия реакцией с соляной кислотой в присутствии тетраоктиламмония в качестве ПАВ была получена наносера 2–9 нм орторомбической структуры, а размеры наносеры регулировали температурой и стабилизаторами. В [36] получена наносера с размерами ≈ 40 нм подкислением тиосульфата натрия щавелевой кислотой и добавкой растительных ПАВ для обработки побегов и корней томатов с констатацией, что при определенной концентрации наносеры происходит существенное ускорение роста растений. В [37] приготовлена наносера 10–70 нм с использованием $Na_2S_2O_3$, HCl и хитозана как защитного покрытия, приводящего к существенному уменьшению размеров наносеры. В [38], при использовании тиосульфата натрия, была получена наносера 5–50 нм, а в [39] осуществлен синтез наносеры с размером ≈ 6 нм.

Упомянутые в [28, 30, 36, 40, 41] исследования привлекают внимание тем, что они относятся к «зеленой химии». В [40] синтезировали наносеру с размерами в диапазоне 5–100 нм в присутствии водного экстракта стручков софоры японской, а в [41] – наносеру ≈ 50 нм с применением водного экстракта кожуры граната. В [42] наносера 20–70 нм была получена по реакциям из полисульфида натрия, а 10–100 нм – из по-

лисульфида аммония. Наносера сферической формы с размером 50–110 нм была успешно получена из водного раствора $Na_2S_2O_3$ [43], а наносера 65–70 нм была приготовлена подкислением раствора $Na_2S_2O_3$ лимонной кислотой с использованием экстракта листьев *Syzygium cumini* в качестве стабилизатора [44]. В [45] экологически безопасным методом с применением полисульфида натрия и серной кислоты в среде экстракта медицинских трав (индийской сирени, катарантуса, манго и ашока) получена наносера 70–80 нм, а в [46] из $Na_2S_2O_3$ в среде экстракта из фрукта *Albizia julibrissin* приготовлена наносера 10–100 нм со средним размером ≈ 20 нм. В [47] синтезирована наносера в диапазоне от 5 нм до 80 нм реакцией $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ и HCl с использованием экстракта листьев *A. Altissima*, а в [48] реакцией $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ и лимонной кислоты с применением экстракта листьев *F. Bengalensis* получили наносеру 2–15 нм со средним размером ≈ 5 нм. Отметим и механохимический путь получения наносеры разбавлением конечным нецелевым продуктом механолиза системы $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O - C_4H_6O_4$ (янтранная кислота)– Na_2SO_3 (разбавитель) [8], в котором исходный размер наносеры ≈ 70 нм укрупнялся в водном растворе до ≈ 300 нм.

Из вышеприведенного обзора виден большой интерес к изучению наносеры, что обусловлено рядом ее (и самой серы) уникальных прикладных свойств [7, 10, 14, 16, 25]. В публикациях авторов [23, 29] изучено образование (≈ 20 нм) и укрупнение со временем (до ~ 1 мкм) частиц серы в водных растворах полисульфидов. Однако в них не была исследована кинетика роста наносеры, изменение скорости ее роста от температуры и характер распределения частиц наносеры по размерам при их нанесении на различные поверхности. В связи с этим цель данной работы – восполнить этот пробел. При получении растворов полисульфида кальция (CaS_n) использовалась механически активированная сера, приводящая к увеличению ее реакционной способности и способствующая получению более концентрированных растворов и уменьшению количества отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Элементная сера (ГОСТ 127.4-93) с массовой долей серы 99.98% была приобретена в АО «Лен-Реактив» (Санкт-Петербург, Россия), а окись кальция (ГОСТ 8677-76) с массовой долей основного вещества – в ООО «Гранхим» (Челябинск, Россия). Сульфано́л порошок (ТУ 20.41.20-135-07510508-2020) – анионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) алкилбензолсульфонат натрия (LAS), с массовой долей LAS не менее 80%, был куплен у ООО ТК «Фор蒂斯» (Дзержинск,

Россия). Для синтеза раствора полисульфида кальция применяли дистиллированную воду. Осадок наноконкрета, образующийся при пропускании через раствор полисульфида кальция углекислого газа, собирали на фильтре и промывали дистиллированной водой, а на финишной промывке порошков серы и карбоната кальция применяли изопропиловый спирт ($\geq 99.7\%$, ГОСТ 9805-84). Для тестирования гидрофобных свойств растворов полисульфида кальция был использован газобетон (ячеистый бетон автоклавного твердения), изготовленный по ГОСТ 31360-2007 РФ плотностью 0.673 кг/м^3 , а для анализа распределения частиц по размерам применялись предметные стекла ООО «СТЕКЛОМЕД» (Клин, Россия).

Синтез раствора полисульфида кальция

Исходным материалом была измельченная в промышленной роликовой мельнице комовая сера с размерами частиц 10–200 мкм (средний размер — 40 мкм), см. кривую (○) на рис. П1 (Приложение). Однако синтез полисульфида кальция с этой серой был замедленным и осложнялся увеличением содержания исходных и побочных реакционных продуктов. Поэтому было исследовано влияние дополнительной механической обработки серы в шаровой мельнице LE-101 и центробежной мельнице Alpine Z-160. LE-101 — обычная вращающаяся с частотой 90 об./мин шаровая мельница, применялась в исполнении фарфоровой фурнитуры с емкостью барабана 5 л, шаровая загрузка (диаметр шаров $\approx 1 \text{ см}$) составляла 1 кг, навеска исходной серы составляла 100 г, а с 5%-ным содержанием диспергаторов — 95 г.

В отличие от дезинтегратора, в Alpine Z-160 вращается только один ротор с фиксированной частотой 18000 об./мин, что при радиусе внешнего ряда зубьев 0.08 м соответствует максимальной относительной скорости соударений обрабатываемых частиц с зубьями около 300 м/с. При измельчении порошок исходной серы подавался дозатором равномерно со скоростью 30 г/мин. Кратность обработки образцов N связана с продолжительностью механической обработки τ на Alpine Z-160 соотношением $\tau \approx 0.01 N$, где N — безразмерная кратность обработки, а τ — время обработки в секундах.

При измельчении в шаровой мельнице для предотвращения слипания частиц серы использовали различные виды диспергаторов: арабиногалактан, аэросил, каолин, крахмал. Было установлено (рис. П1), что самый лучший результат получается при обработке серы в течение 30 минут с добавкой аэросила А-175 в концентрации 5 мас.%, позволившей достигнуть распределения частиц на кривой (□5, рис. 1) со средним размером 8 мкм. Наилучший результат при измельчении в центробежной мельнице был получен после двукратного пропуска серы ($N = 2$), показанного на рис. 1, кривая (△3). При этом образуются две фракции — мелкая (20 мас.%) в диапазоне 60–110 нм и крупная фракция 1–50 мкм. Дальнейшее увеличение кратности обработки приводит к слипанию частиц серы и увеличению их размеров (см. кривые ▲4, □5).

Именно эта (бимодальная с распределением частиц по размерам) сера применялась для

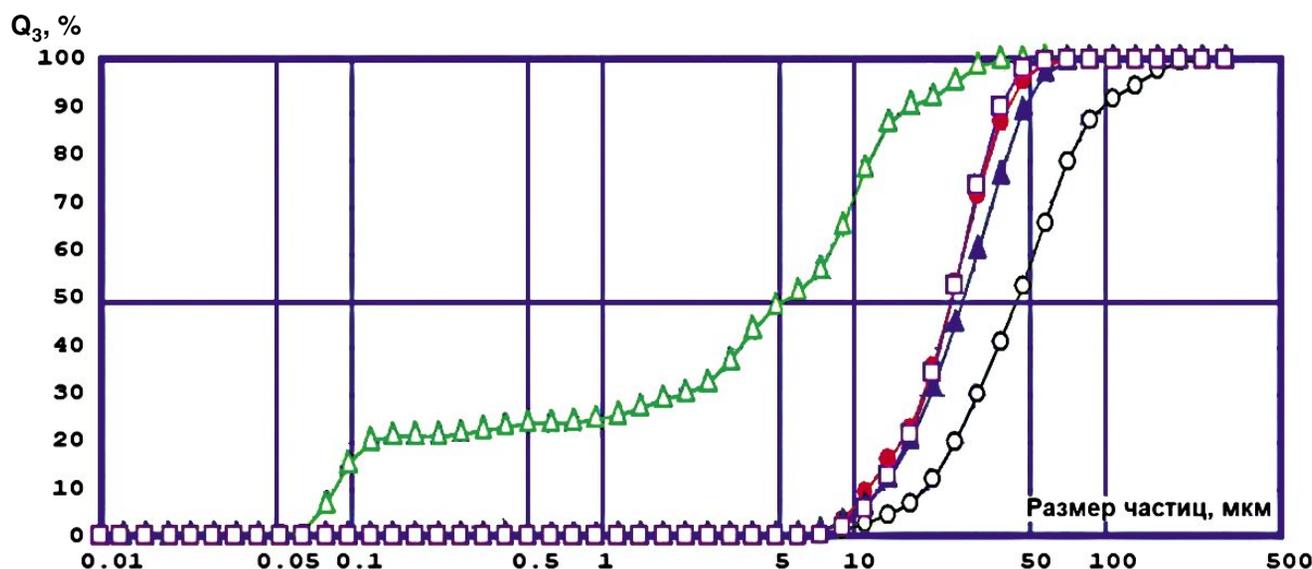


Рис. 1. Кривые интегрального распределения частиц серы по размерам после измельчения в центробежной мельнице: ○1 — исходная кривая; ●2 — после однократного измельчения; △3 — после двукратного измельчения; ▲4 — после трехкратного измельчения; □5 — после четырехкратного измельчения.

получения рабочего раствора полисульфида кальция. Синтез проводился по следующей схеме. В колбу объемом 2 литра, снабженную обратным холодильником и абсорбером сероводорода, заливали 0.850 л воды и нагревали ее до 50°C. Затем при постоянном перемешивании вносили в колбу 200 г серы (S) и 100 г окиси кальция (CaO). Нагрев продолжали до 90°C. Через 1 ч реакционная смесь начинала менять цвет со светло-желтого до бурого. Колбу выдерживали при 90°C еще 20 мин. Затем выключали мешалку и нагрев, а смесь оставляли остывать. После остывания раствор декантировали от осадка. При применении двукратно активированной на Alpine Z-160 серы объем декантированного раствора полисульфида кальция составлял ≈ 650 мл, с pH ≈ 10.5 и плотностью ≈ 1.26 г/см³. В целом растворы полисульфида кальция, как и в нашем случае, вишневого цвета и оптически прозрачны (рис. П2а).

Характеристика серосодержащих образцов

До изучения процесса образования наносеры и измерения ее размера в раствор полисульфида кальция вносили ПАВ сульфанола в количестве, необходимом для получения его концентрации в растворе 0.5 мас.% с целью стабилизации размеров наночастиц. Полученный модифицированный раствор разбавляли водой в 100 раз (1 мл раствора вносили в 99 мл воды) и тотчас шприцем вводили его непосредственно в кювету анализатора объемом 28 мл. Измерения интегрального и дифференциального распределения частиц серы по размерам производили на лазерном анализаторе Shimadzu SALD-710, который позволяет регистрировать изменения распределения частиц в диапазоне от 10 нм до 300 мкм в режиме реального времени каждые 5 с и снабжен ультразвуковой приставкой для определения устойчивости частиц в жидких средах.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре MiniFlex-600 (Rigaku, Япония) с применением медного излучения с длиной волны $\lambda = 0.15405$ нм и программ определения соотношений фаз в многофазных образцах.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили в атмосфере азота на приборе DSC 1 МЕТТЛЕР ТОЛЕДО при скорости нагрева 10 К/мин.

Для определения размеров и формы микро- и/или нано-размерных частиц применялся прибор FEI Helios 660 – сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Для проведения СЭМ-снимков образцы порошков наносились на подложки из хастеллоя с приклеенным на них токопроводящим скотчем с последующим нанесением слоя титана толщиной ≈ 15 нм магнетронным распылением при давлениях не выше 10^{-2} торр.

Ультрафиолетовый спектр (УФ-спектр) растворов снимали на двухлучевом спектрометре Shimadzu UV-2600, который позволяет производить измерения в спектральном диапазоне 185–900 нм. При определении абсолютных значений содержания серы из УФ-спектров использовались перекрестные калибровочные данные, полученные с помощью атомно-эмиссионного спектрометра Shimadzu ICPE solution для ICPE-9000 с применением стандартных растворов серы производства High-Purity Standards (США) с пределом обнаружения серы при измерении 0.00001 мас.%.

Анализ распределения частиц твердой фазы по размерам, образующимся при нанесении раствора полисульфида кальция на стеклянную поверхность, проводился с применением оптического микроскопа «МИКМЕД-5».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

РФА и ДСК образцов серы

Данные РФА и ДСК показали, что в процессе обработки серы в центробежной мельнице не только происходит быстрое измельчение частиц, но также наблюдаются и существенные изменения ее структурных и термических характеристик. Основным параметром, характеризующим отклонения кристаллической решетки от идеального порядка, является интегральная ширина линий. Существенное изменение ширины линий в результате механической обработки серы можно заметить по высоте отражений даже на обзорной рентгенограмме (рис. 2). Уширение линий заметно, если анализировать отдельные линии, например (135) на рис. 3, (313) и (026) на рис. П3а, б. Видно, что ширина этих линий в результате двукратной обработки на Alpine Z-160 увеличивается в ≈ 1.5 раза. По формуле Дебая — Шеррера $D = n \lambda / (\beta \cos \theta)$, где λ — длина волны медного излучения дифрактометра, θ — угол рассеяния отражения с физическим уширением β , а n — коэффициент, близкий к единице (в предположении сферической симметрии области когерентного рассеяния он равен 1). Можно дать оценку размера кристаллитов серы D по данным рис. 3 и рис. П3а, б для линий: (135)—134 нм; (026)—40 нм; (313)—143 нм. При этом микродеформации ε (микроискажения решетки серы), оцененные по известной формуле $\beta(2\theta) = 4 \varepsilon \operatorname{tg} \theta$ для линии (135), достигают величины 0.13% (рис. П4а).

Известно, что в процессе механической обработки в мельницах происходит накопление энергии в частицах порошка, облегчающее протекание твердофазных и других процессов с участием активированных материалов. На кривой ДСК для исходного порошка серы (1 на рис. П5) расположено три эндотермических эффекта, первый из которых соответствует структурному

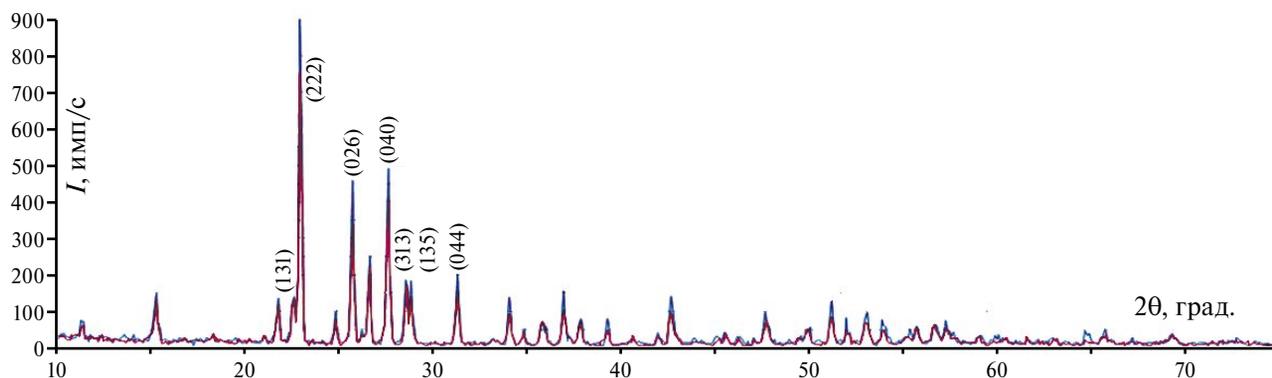


Рис. 2. Рентгенограммы исходной серы (светло-синяя линия, 1) и двукратно обработанной в центробежной мельнице (темно-красная линия, 2).

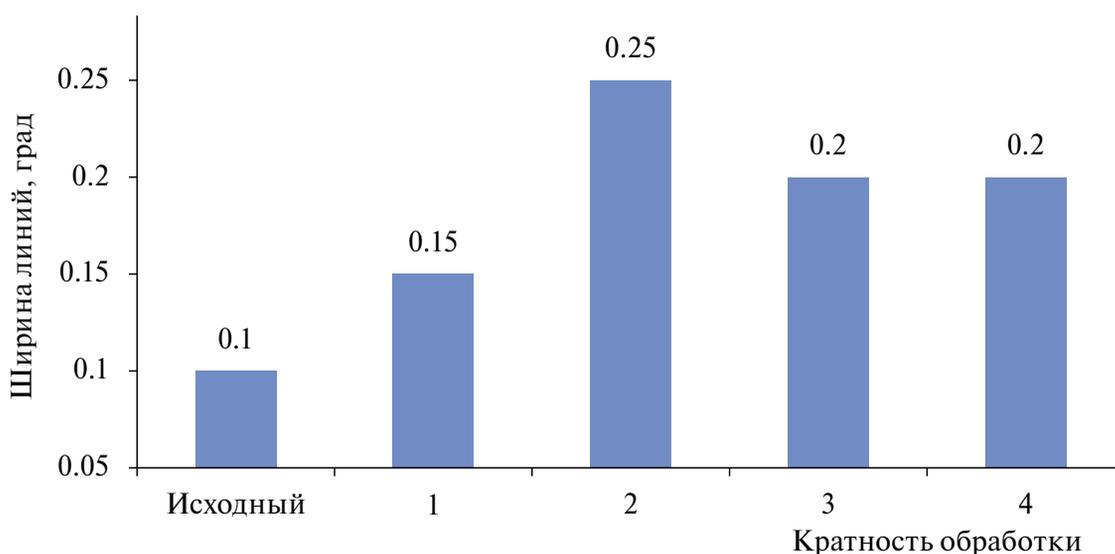


Рис. 3. Зависимость интегральной ширины линии (135) серы от кратности обработки в центробежной мельнице.

($E_{\text{стр}}$) переходу серы из решетки орторомбической симметрии α -S в моноклинную β -S (интервал температур — 104–118°C), второй — плавлению ($E_{\text{плав}}$) серы (интервал температур — 119–133°C), а третий в интервале 170–206°C отвечает полимеризации ($E_{\text{пол}}$) серы. Из сравнения данных ДСК для исходной (1) и двукратно активированной серы (2 на рис. П5), для которой на рис. 1, (кривая $\Delta 3$) наблюдались наименьшие размеры частиц, а на рис. 3 максимальные значения уширения линии (135), следует, что тепловой эффект $E_{\text{стр}}$ практически не меняется, а величины $E_{\text{плав}}$ и $E_{\text{пол}}$ уменьшаются на $\approx 15\%$. Еще более интересно сравнение кривой ДСК для наночастиц серы (3 на рис. П5) с таковыми для исходного (1) и активированного (2) образца серы. В этом случае величины $E_{\text{стр}}$ и $E_{\text{плав}}$ превышают такие же значения для исходного образца на $\approx 15\%$. Это обусловлено тем, что наносера

имеет более совершенную кристаллическую структуру и для ее трансформации требуется большая энергия. В то же время для наносеры $E_{\text{пол}}$ уменьшается в 2.6 раза по сравнению с (1), а сам процесс в (3) сдвигается на 15°C в сторону низких температур [8].

Исследование серосодержащих образцов методами СЭМ и УФ-спектроскопии

Типичный СЭМ-снимок частиц серы, выделенных и высушенных из гидрозолей серы (рис. П26) приведен на рис. 4а. Видно, что частицы имеют округлую форму в интервале размеров от 50 нм до 1 мкм и представляют собой суперпозицию микронных частиц и наночастиц. Присутствие больших размеров частиц серы обусловлено их укрупнением в процессе подготовки подложек для СЭМ-измерений.

Определять присутствие частиц серы в жидких средах (рис. П2в) и их концентрацию также можно по УФ-спектрам коллоидных растворов [49]. Для того чтобы установить, происходит ли процесс образования частиц серы в разбавленном водой рабочем растворе полисульфида кальция, был приготовлен набор проб водных растворов с разной концентрацией полисульфида и были сняты их УФ-спектры (рис. 4б). В исходном растворе ионы полисульфида S_n^{-2} под действием УФ-облучения сохраняются, и спектрометр детектирует кривую с индексом «0», соответствующую спектру исходного полисульфида кальция. Переход полисульфид-ионов S_n^{-2} в молекулу S_8 сопровождается появлением в УФ-спектрах водных растворов новых колебаний серы. Визуально процесс образования гидрозоля серы сопровождается помутнением раствора, что в УФ-спектрах начинает проявляться при более чем 100-кратном разбавлении водой, и дает два характерных пика: при $\lambda = 225$ нм и $\lambda = 385$ нм. При оценке абсолютных значений содержания серы в водном растворе для одних и тех же растворов получали данные УФ-спектрометра и нормировали их с помощью спектрометра Shimadzu ICPE-9000. Далее на рис. 4б мы наблюдаем кривые: 1 – соответствует УФ-спектру серы в концентрации ≈ 0.7 г/л; 2 – УФ-спектр серы в концентрации ≈ 0.4 г/л; 3 – УФ-спектр для концентрации ≈ 0.04 г/л; 4 – УФ-спектр для ≈ 0.02 г/л. Минимальная концентрация серы, которую экспериментально можно обнаружить с помощью данного УФ-спектрометра, равна 0.002 г/л. Присутствие же особенностей на УФ-спектрах может служить индикатором

наличия элементарной серы в растворах. УФ-спектроскопию можно использовать для определения малых количеств серы в любых растворах, в том числе для серы в разных средах и для любых частиц, выделенных из тиосульфата натрия, полисульфидов кальция, натрия и др. [37, 48].

Кинетика укрупнения наносеры при осаждении из раствора полисульфида кальция

Как правило, синтез полисульфида кальция в системе $S-CaO-H_2O$ осуществляется при атмосферном давлении и температуре $100^\circ C$. Было установлено, что механическая активации серы не только в разы ускоряет процесс получения полисульфида кальция, но и позволяет существенно повысить выход целевого продукта реакции CaS_n ($n=2-6$ [50]) с увеличением его концентрации, которая напрямую связана с плотностью раствора. При этом уменьшается и количество исходных и побочных реакционных продуктов как в осадке, так и в растворе. Как подтверждение дадим сравнительные характеристики синтеза растворов полисульфида кальция из исходной серы и таковой, пропущенной 1 и 2 раза через центробежную мельницу на рис. П4: а – рост микроискажений решетки с 0% до 0.13% указывает на увеличение реакционной способности активированной серы; б – количество отходов уменьшается с 35% до 2%; в – плотность раствора возрастает с 1.10 до 1.24 г/см³; г – время синтеза сокращается с 8 до 2 ч, и это происходит при уменьшении температуры процесса с рекомендуемых 100 до $90^\circ C$.

При разбавлениях водой более чем в 100 раз прозрачный рабочий раствор полисульфида

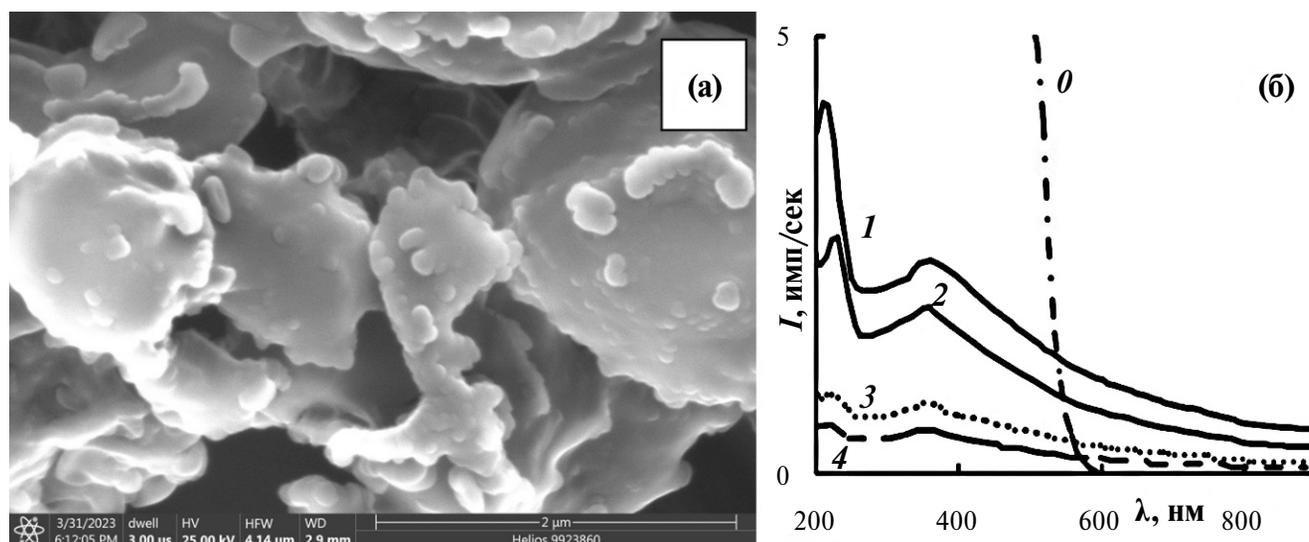


Рис. 4. СЭМ-снимок частиц порошка из гидрозоль серы (а) и УФ-спектры частиц серы в разбавленных водных растворах (б): 0 – исходный полисульфид кальция, 1 – концентрация серы в растворе 0.7 г/л, 2 – 0.4 г/л, 3 – 0.04 г/л, 4 – 0.02 г/л.

кальция (рис. П2а) с 0.5% содержанием ПАВ сульфоната мутнеет с образованием гидрозоля серы. На рис. П2б показано начало появления гидрозоля серы, завершающееся образованием непрозрачной коллоидной раствор-суспензии на рис. П2в. Сразу после добавления 1 мл рабочего раствора с 0.5% содержанием ПАВ в 99 мл воды начинается формирование наноразмерных частиц серы, которые со временем укрупняются [29]: размер первоначальных частиц располагается в интервале 10–50 нм (средний же размер частиц составляет ≈ 20 нм); со временем в течение 1 ч эти частицы дорастают до 1–50 мкм при среднем размере ≈ 10 мкм.

Это происходит и в нашем случае на рис. 5, где даны распределения по размерам в момент образования частиц и завершения процесса их укрупнения при комнатной температуре ($\approx 25^\circ\text{C}$): сначала формируются частицы ≈ 20 нм в диапазоне 10–40 нм; затем со временем они укрупняются и через 100 минут достигают размера ≈ 20 мкм в диапазоне 5–60 мкм, и дальнейший рост прекращается. Если образовавшиеся крупные частицы ≈ 20 мкм обработать ультразвуком, то они распадаются на исходные наноразмерные частицы ≈ 20 нм. Следовательно, укрупнение частиц серы происходит путем слияния первичных наночастиц. Можно проследить процесс укрупнения размеров частиц D от времени наблюдения t . На рис. 6 приведены такие зависимости для трех температур. На всех трех кривых размеры зависят от времени экспоненциально, а значения размеров меняются в нанометрах от 10 до 10^4 . Причем значения этих функций сильно зависят не только от времени наблюдения, но и от температуры. При повышенных температурах (50 и 75°C) значения функций быстро принимают большие значе-

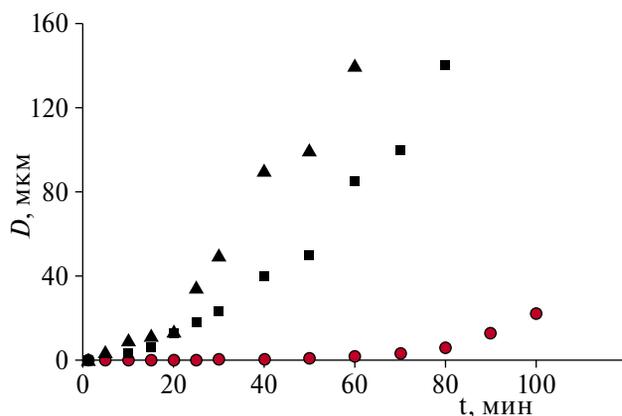


Рис. 6. Зависимости размеров частиц серы от времени, полученные при разных температурах: \bullet 1 – при 25°C ; \blacksquare 2 – при 50°C ; \blacktriangle 3 – 75°C .

ния, связанные с ускорением укрупнения частиц. В диапазоне изменения величин трудно показать все три функции на одном графике. Поэтому эти три зависимости на рис. 6 мы представляем в диапазоне от 0 до 160 мкм, дающем возможность наблюдать все три зависимости.

Исследовать их в таком виде трудно, поэтому мы построили логарифмическую зависимость $\ln(D)$ от времени t (рис. 7). Полученные три новые зависимости аппроксимируются линейной функцией с разными наклонами, отвечающими разным скоростями укрупнения или изменения размера частиц $D(t) = D_0 + \text{tg}(\alpha) t$, где t – время наблюдения, D_0 – начальный размер, с которого начинается измерение, α – угол наклона линии тренда, а тангенс α – логарифм натуральный скорости укрупнения V . При построении этих логарифмических зависимостей необходимо учесть

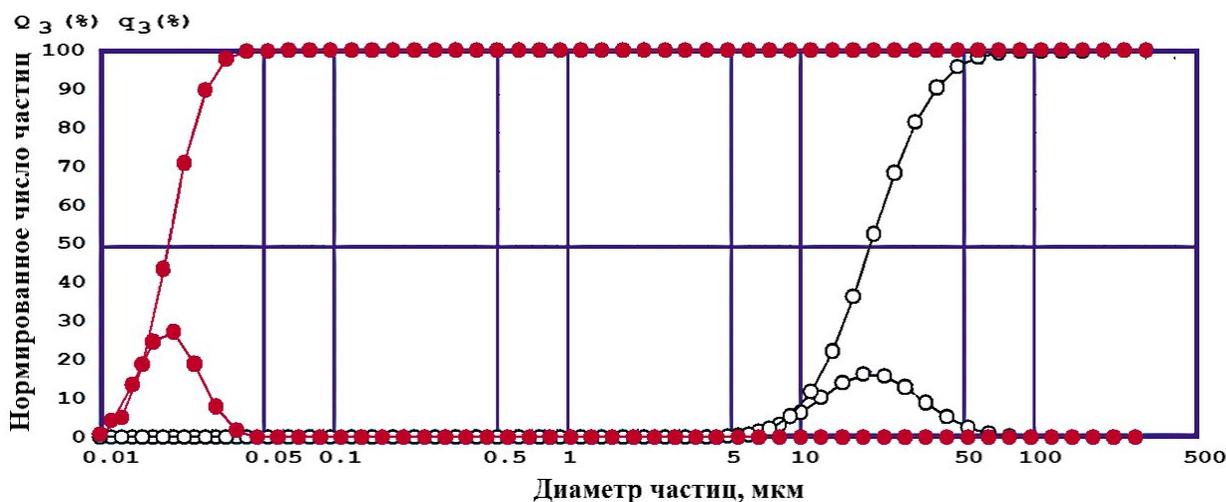


Рис. 5 Интегральное и дифференциальное распределение частиц серы в суспензии при 25°C в разные промежутки времени: (\bullet 1) – в момент образования, (\circ 2) – через 100 мин.

тот факт, что при температуре 25°C зависимость от времени наблюдения размеров частиц от нуля до 60 мин мала. Поэтому мы их при построении зависимостей на рис. 7 не учитываем и строим зависимость для 25°C со времени, равного 60 мин. Таким образом, учитывая экспоненциальную зависимость процесса укрупнения частиц при анализе последней, на рис. 6 мы обрезаем функции сверху, чтобы показать все три функции (показываем зависимости размеров от времени от 0 до 160 мкм), а на рис. 7 обрезаем снизу (приводим зависимости при 25°C для интервала времени наблюдения от 60 мин до 100 мин).

Укрупнение идет непрерывно со времени формирования частиц при комнатной температуре эксперимента, скорость укрупнения размера частиц равна $V \approx 0.2$ нм/мин при $D_0 \approx 20$ нм, а линейная функция определяется с фактором достоверности $R \approx 0.99$ (рис. 7). При 50°C скорость $V \approx 0.27$ нм/мин при $D_0 \approx 40$ нм и $R \approx 0.92$, а при 75°C с $V \approx 0.5$ нм/мин при $D_0 \approx 100$ нм и $R \approx 0.89$. Размер частиц серы D с ростом температуры увеличивается, причем возрастают и первичные размеры D_0 , и размер частиц D после завершения стадии укрупнения. Линейные функции на рис. 7 указывают, что чем больше температура, тем больше отклонения зависимости логарифма $D(t)$ от линейности.

Приведенные на рис. 7 результаты соответствуют данным [51] в плане зависимости размеров наносеры от времени и температуры. Описание результатов укрупнения частиц можно объяснить теорией созревания по Освальду [51, 52], где кинетика роста частиц описывается уравнением $D(t) = D_0 + k t^{1/n}$. Здесь $D(t)$, размер частиц в момент времени t , является функцией начального размера частиц D_0 , константы скорости k и времени с показателем степени n^{-1} . Константа скорости k совпадает с $\text{tg}(\alpha)$ в приведенной выше формуле $D(t) = D_0 + \text{tg}(\alpha) t$ для укрупнения наносеры.

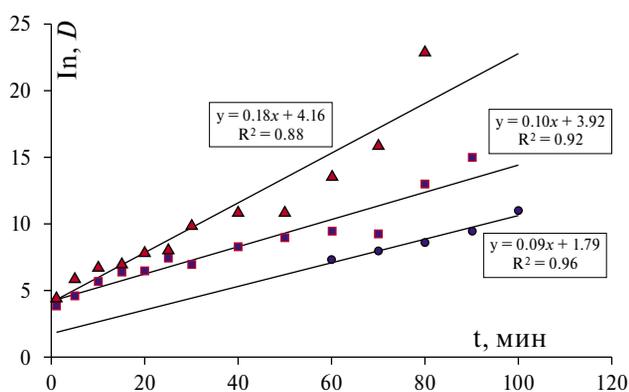


Рис. 7. Зависимости логарифма размеров частиц серы от времени, полученные для разных температур: ●1 – при 25°C, ■2 – 50°C, ▲3 – 75°C.

На начальной стадии формируются критические зародыши со средним размером D_0 . Процессы на этой стадии протекают очень быстро, и возможности их измерения отсутствуют как методом динамического рассеяния света [8, 51, 52], так и лазерной дифракцией (рис. 5), где фиксируются лишь некие размеры наносеры, близкие к размеру критического зародыша [20]. Далее частицы серы растут со временем путем присоединения молекул серы S_8 из объема либо в результате агрегации критических зародышей. Согласно существующим теории [52], значение n имеет следующий физический смысл, если: скорость роста размеров частиц контролируется диффузией в растворе, то $n \approx 1$; диффузией на поверхности частицы, то $n \approx 2$; растворением / осаждением на границе раздела, то $n \approx 3$. Линейные зависимости (рис. 7) указывают, что скорость роста контролируется диффузией в растворе. В целом отметим, что проблема описания кинетики роста наночастиц чрезвычайно сложна [53].

Получение, свойства и применение серосодержащих нанокмозитов и покрытий

Мы уже неоднократно говорили, что при разбавлении водой рабочего раствора полисульфида кальция выделяется наносера в виде гидрозоля, а гидроксид кальция остается в растворе. Если разбавленный водой полисульфид кальция пропустить через фильтр, то на нем останется желтый порошок элементной наносеры. РФА этого порошка представлен на рис. П6 с приведением индексов Миллера рефлексов, взятых для анализа уширения линий. Рисунок П6 указывает на самую стабильную орторомбическую α -фазу, характерную для макроскопической серы. Морфологии, размеры частиц и фазовый состав наносеры согласуются с данными большинства цитированной нами литературы.

Необходимо отметить [23], что из раствора полисульфида кальция его барботажем углекислым газом (CO_2) можно выделить нанокмозит серы с карбонатом кальция, при этом рабочий раствор мутнеет (рис. П2б, в) с образованием осадка. РФА осадка на кварцевой подложке дал (рис. П7) содержание серы $\approx 65\%$, двух кристаллических модификаций карбоната кальция (витерита $\approx 21\%$ и кальцита $\approx 12\%$) и кварца ($\approx 1.6\%$).

Сера по своей природе — гидрофобное вещество. Для анализа на водоотталкивающие свойства порошок наносеры был спрессован и капля воды на этом образце показана на рис. П8а с краевым углом смачивания $\approx 140^\circ$. Был также спрессован серосодержащий нанокмозит карбоната кальция: краевой угол смачивания капли воды на этом образце составил $\approx 120^\circ$ (рис. П8б). Как и в [23], столь высокие углы смачивания для капель воды на этих образцах указывают на сверхгидрофобные свойства наносеры. Этот факт объясняет высокие

водоотталкивающие и ряд сопутствующих свойств строительных материалов, обработанных раствором полисульфида кальция [15, 54, 55].

В этом аспекте представляет интерес гидрофобизация неорганических пористых поверхностей, каковыми являются большинство строительных материалов (бетон, газобетон, кирпичи и плитки). В качестве такого объекта был выбран газобетон, который содержит много полостей и хорошо смачивается водой. Для модификации газобетона его образец окунали в рабочий раствор полисульфида кальция на 2 ч, затем образец сушили при 70°C в течение суток. На рис. 8а изображен исходный образец газобетона, на поверхности которого капля воды тотчас впиталась внутрь материала. На рис. 8б изображена капля воды на поверхности модифицированного газобетона. Видно, что, несмотря на многочисленные пустоты и гидрофильность газобетона, капля не проникает внутрь материала и находится на поверхности, вплоть до полного испарения. Этот эффект трансформации гидрофильной поверхности в гидрофобную может применяться на практике с целью улучшения эксплуатационных свойств строительных материалов.

Динамика изменения размеров частиц серы на рис. 4–7 касалась особенностей укрупнения частиц в водной среде. Вместе с тем практический интерес представляет исследование трансформации полисульфид-ионов на поверхности различных подложек, а наиболее приемлемыми являются предметные стекла для оптической

микроскопии. Для этого рабочий раствор полисульфида кальция пульверизатором наносился на стекло, и через определенные промежутки времени наблюдались изображения микроскопа. На рис. П9 представлены снимки, полученные при 100-кратном увеличении с размером изображения по горизонтальной оси, равным 25 микрон. Из снимка (а) видно, что через ≈ 4 ч наблюдаются сферические объекты (капли размером ≈ 2 мкм), распределенные равномерно по поверхности стекла. Из этих капель со временем испаряется вода, и через ≈ 24 ч на снимке (б) начинают проявляться признаки кристаллов. Снимок (в) через ≈ 72 ч отвечает полному завершению процессов испарения воды и формирования кристаллов. Таким образом, можно констатировать, что возможна кристаллизация полисульфида кальция из его раствора без существенной трансформации полисульфид-ионов S_n^{-2} .

В дополнение к таблице в [29] нами представлена таблица 1 с указанием значений размеров наносеры и метода ее получения, с соответствующей литературной ссылкой. Из данных табл. 1 следует, что большинство методов связано с осаждением наносеры из тиосульфата натрия [20]. Пенагидрат тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) удобен для проведения лабораторных исследований, обладает постоянным составом и в реакции $Na_2S_2O_3$ с подкисляющими агентами образует наносеру в широком диапазоне размеров. Недостаток тиосульфатного метода состоит в возможности его применения только в достаточно кислых средах. Из водных же растворов полисульфидов

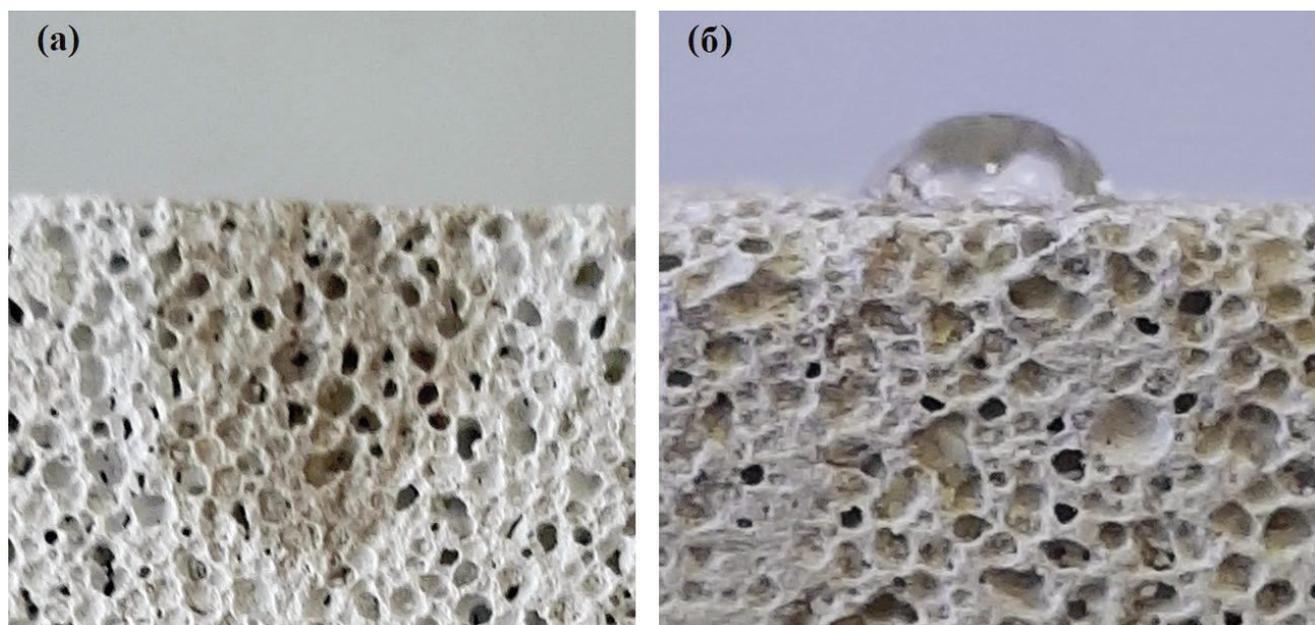


Рис. 8. Изображение капли воды на поверхности газобетона: а — на поверхности необработанного газобетона; б — на поверхности газобетона, обработанного раствором полисульфида кальция.

Таблица 1. Значения полученных в разных публикациях средних размеров наносеры

Размер частиц, нм	Метод синтеза наночастиц серы	Источник
≈70	механолизом системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_3$	[8]
35±8	улавливанием элементарной серы ПЭГ-400 подходом «снизу вверх» приготовлена катенированная наносера	[9]
10÷20	растворением $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в экстракте кожуры граната и капельным добавлением щавелевой кислоты приготовлена листовая наносера	[11]
47	наносера из US Research Nanomaterials (Хьюстон, Техас, США)	[12]
140÷170	из полисульфида натрия с 1,2,3-трихлорпропаном в качестве сшивающего агента и самоорганизующейся структуры блок-сополимера	[13]
≈485	масштабируемое и непрерывное производство наносеры с использованием замкнутого струйного смесителя	[17]
3-моды: ≈10/ ≈100/≈400	путем взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой в присутствии водорастворимого поли-N-винилпирролидона	[22]
15÷50	с использованием микрожидкостного метода преципитации антирастворителем с непрерывным синтезом в микроканалах	[24]
7÷10	низкотемпературным осаждением в системе соляная кислота — тиосульфат натрия — бромид тетрабутиламмония.	[26]
55÷70	присутствием экстракта чеснока из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ подкислением HCl	[30]
35÷65	электрохимическим методом из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	[31]
25÷30	микроволновым излучением из растворенной в ПЭГ и органическом растворителе серы	[32]
≈6	использованием ПАВ из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и HCl	[33]
10÷15	из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4	[34]
2÷9	осаждением HCl из полисульфида натрия с использованием тетраоктиламмония в качестве ПАВ	[35]
≈40	добавкой растительного ПАВ из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и щавелевой кислоты	[36]
10÷70	использованием в качестве защитного покрытия раствора хитозана из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и HCl	[37]
5÷50	добавками ПАВ из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и HCl	[38]
≈6	добавками ПАВ из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и HCl	[39]
5÷100	использованием экстракта <i>Sophora japonica</i> из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и HCl	[40]
≈50	использованием свежей коры граната из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и лимонной кислоты	[41]
20÷70	применением стабилизирующего агента PEG-400 из подкисленных муравьиной кислотой растворов полисульфидов натрия и аммония	[42]
50÷110	реакцией полисульфида натрия с HCl	[43]
65÷70	использованием в качестве стабилизатора экстракта листьев <i>Syzygium cumini</i> из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с лимонной кислотой с	[44]
70÷80	присутствием экстрактов <i>Azadirachta indica</i> (Neev), <i>Catharanthus roseus</i> (Vinca), <i>Mangifera indica</i> (Mango) и <i>Polyalthia longifolia</i> (Ashoka) из полисульфида натрия подкислением H_2SO_4	[45]
≈20	присутствием экстракта из фрукта <i>Albizia julibrissin</i> из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	[46]
5÷80	использованием экстракта листьев <i>A. altissima</i> из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и HCl	[47]
2÷15	использованием экстракта листьев <i>F. benghalensis</i> из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислоты	[48]
≈20	барботажем CO_2 полисульфидов кальция, бария и стронция	[23]
70÷80	гидролизом полисульфида калия	[45]
≈20	гидролиз полисульфида бария	[46]
≈20	гидролиз полисульфида кальция	данная статья

аммония, щелочных и щелочноземельных металлов наносера синтезируется в нейтральной среде ($\text{pH} \approx 7$), поэтому этот способ предпочтителен, например, при обработке культурных растений.

В обзорных статьях [7, 10, 14, 17, 21, 24–28, 56] рассмотрены современные вопросы получения и применения наносеры, относящиеся к хранению и преобразованию энергии, фото/электрокатализу, оптическому и электрохимическому зондированию, сенсорам, биомедицинской терапии, противогрибковым и антибактериальным препаратам, положительному влиянию на рост растений и многим другим аспектам. Из этих работ следует, что наносера требуется для решения многих важных задач и желательно иметь относительно простой метод, позволяющий масштабировать производство наносеры. Метод выделения наносеры из полисульфидных растворов, в том числе из полисульфида кальция, — как здесь видно, один из наиболее подходящих по всем названным параметрам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что применение механически активированной серы улучшает условия протекания реакции образования раствора полисульфида кальция (CaS_n) в системе $\text{S}-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$, существенно увеличивает выход целевого продукта реакции, значительно уменьшает время реакции, количество побочных продуктов и температуру синтеза.

Осаждение наночастиц серы из раствора полисульфида кальция разбавлением водой остается самым предпочтительным методом, который не только позволяет получать частицы размером 20 нм, но и дает возможности масштабирования процесса их приготовления.

Индикатором преобразования полисульфид-ионов S_n^{-2} в молекулы элементной серы служат линии поглощения при 225 нм и 385 нм на УФ-спектрах, а рентгеновский анализ показывает, что выделенные из разбавленного водой раствора полисульфида кальция наночастицы серы образуются в стабильной орторомбической фазе S_8 .

Изучены кинетические закономерности роста наночастиц серы со времени их синтеза. Установлено, что механизм укрупнения частиц серы состоит в обратимой агрегации первичных наночастиц. Так, при 25°C скорость укрупнения частиц серы равна 0.2 нм/мин при их исходном размере 20 нм, при 50°C скорость равна 0.27 нм/мин при исходном размере 40 нм, а при 75°C скорость уже равна 0.5 нм/мин при исходном размере 100 нм.

Из раствора полисульфида кальция его барботажем углекислым газом (CO_2) выделен нанокompозит серы с карбонатом кальция (содержание витерита и кальцита серы — 35%). Изучены

гидрофобные свойства наночастиц серы и серосодержащего нанокompозита. Краевые углы смачивания капли воды на поверхности этих материалов составили около 130°, что указывает на их супергидрофобные свойства, которые были экспериментально проверены на примере гидрофобизации пористого и гидрофильного газобетона.

Выявлено, что нанесенный методом пульверизации раствор полисульфида кальция распределяется на поверхности предметного стекла до 4 ч равномерно в виде сферических капель, затем по мере высыхания раствора (24 ч) начинают проявляться признаки кристаллов, а по завершении испарения воды через 72 ч формируются кристаллы полисульфида без существенной трансформации полисульфид-ионов S_n^{-2} .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке государственного задания «Разработка современных технологий, цифровых методов анализа и моделей, предназначенных для работы с большими объемами разрозненной биохимической, химической и технической информации с учетом и без учета влияния внешних условий» (FZWU-2023-0002), регистрационный № 1022033100240-2-1.7.1, и по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400031-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Теляшев Р.Г. Элементная сера. Состояние проблемы и направления развития. Сера, высокосернистые соединения и композиции на их основе. Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2010. 136 с. ISBN 978-5-902159-23-0 <http://inhp.ru/catalog/book/item/40>
2. Голубева И.А. // НефтеГазХимия. 2015. № 1. С. 22. <https://gaschemistry.ru/publications/2015/ngh%201%20golubeva.pdf> (Golubeva I.A. // Oil & Gas Chemistry. 2015. No 1. P. 22)
3. Wagenfeld J.-G., Al-Ali Kh., Almheiri S. et al. // Waste Manage. 2019. V. 95 (15 July). P. 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.002>
4. Катасонова О.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 2. С. 109–115. DOI: 10.31857/S0044450220020073 <https://sciencejournals.ru/cgi/getPDF.pl?jid=ankhim&year=2020&vol=75&iss=2&file=AnKhim-2002007Katasonova.pdf> (Katasonova O.N., Savonina E.Y., Maryutina T.A. // J. of Analytical Chemistry. 2020. T. 75. No 2. C. 148.)
5. Khan S., Amani S., Amani M. // Int J Org Chem. 2021. V. 11. No 1. P. 14. doi: 10.4236/ijoc.2021.111002
6. Shi Q., Wu J. // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 18. P. 14445. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02229>

7. *Cherumukkil S., Agrawal S., Jasra R.V.* // ChemistrySelect. 2023. V. 8. No 10. P. e202204428 (21 pp). <https://doi.org/10.1002/slct.202204428>
8. *Уракаев Ф.Х., Булавченко А.И., Уралбеков Б.М. и др.* // Коллоидн. журн. 2016. Т. 78. № 2. С. 193–202. DOI: 10.7868/S0023291216020154 (*Urakaev F.Kh., Bulavchenko A.I., Uralbekov B.M. et al.* // Colloid Journal. 2016. V. 78. No 2. P. 210. <https://doi.org/10.1134/S1061933X16020150>)
9. *Nair K.K., Kumar R., Gopal M., Siddiqui W.A.* // Mater Res Express. 2018. V. 5. No 2. P. 025007 (7 pp). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa8bf>
10. *Teng Y., Zhou Q., Gao P.* // Crit Rev Env Sci Tec. 2019. V. 49. No 2. P. 2314. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1609856>
11. *Krishnappa S., Naganna C., Rajan H.K. et al.* // ACS OMEGA. 2021. V. 6. No 48. P. 32548. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04047>
12. *Kher L., Santoro D., Kelley K. et al.* // Appl Microbiol Biot. 2022. V. 106. No 8. P. 3201. <https://doi.org/10.1007/s00253-022-11872-8>
13. *Nakabayashi K., Takahashi T., Watanabe K. et al.* // Polymer. 2017. V. 126 (Sep22). P. 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.08.033>
14. *Shi Y.-E., Zhang P., Yang D., Wang Z.* // Chem Commun. 2020. V. 56. No 75. P. 10982. <https://doi.org/10.1039/D0CC04341A>
15. *Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С. и др.* // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Т. 12. № 2. С. 77. DOI:10.15828/2075-8545-2020-12-2-77-83 (*Massalimov I.A., Massalimov B.I., Akhmetshin B.S. et al.* // Nanotechnologies in Construction. 2020. V. 12. No 2. P. 77. DOI:10.15828/2075-8545-2020-12-2-77-83)
16. *Fediuk R., Amran Y.H.M., Mosaberpanah M.A. et al.* // Materials (Basel). 2020. V. 13. No 21. P. 4712 (23 pp). <https://doi.org/10.3390/ma13214712>
17. *Tan Z.L., Shi Y.L., Wei T.T. et al.* // New J. Chem. 2020. V. 44. No 2. P. 466. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05035C>
18. *Jin H., Sun Y., Sun Z. et al.* // Coordin. Chem. Rev. 2021. V. 438. (1 July). P. 213913 (35 pp). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213913>
19. *Khan N., Baláž M., Burkitbayev M. et al.* // Appl Surf Sci. 2022. V. 601 (1 November). P. 154122 (15 pp). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154122>
20. *Urakaev F.Kh.* // IJCMSSE. 2011. V. 4. No 1. P. 69. <https://doi.org/10.1504/IJCMSSE.2011.037353>
21. *Rai M., Ingle A.P., Paralikar P.* // Expert Rev Anti-Infe. 2016. V. 14. No 10. P. 969–978. <https://doi.org/10.1080/14787210.2016.1221340>
22. *Urakaev F.K., Abuyeva B.B., Vorobyeva N.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 27. No 2. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.017>
23. *Массалимов И.А., Самсонов М.Р., Ахметшин Б.С. и др.* // Коллоидн. журн. 2018. Т. 80. № 4. С. 424. DOI:10.1134/S0023291218040080 (*Massalimov I.A., Samsonov M.R., Akhmetshin B.S. et al.* // Colloid Journal. 2018. V. 80. No 4. P. 407. <https://doi.org/10.1134/S1061933X18040087>)
24. *Xu P.-F., Liu Z.-H., Duan Y.-H. et al.* // Chem Eng J. 2020. V. 398 (15 October). P. 125293 (10 pp). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125293>
25. *Shankar S., Jaiswal L., Rhim J.-W.* // Crit Rev Env Sci Tec. 2021. V. 51. No 20. P. 2329. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1780880>
26. *Suleiman M., Al Ali A., Abu-Rayyan A. et al.* // Mor. J. Chem. 2023. V. 14. No 2. P. 434. <https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v11i2.37722>
27. *Yuan H., Liu Q., Fu J. et al.* // J. Environ Sci. 2023. V. 124 (February). P. 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.09.040>
28. *Baloch H., Siddiqua A., Nawaz A. et al.* // Gels. 2023. V. 9 (1 April). P. 284 (16 pp). <https://doi.org/10.3390/gels9040284>
29. *Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Зайнитдинова Р.М. и др.* // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 6. С. 705. (*Massalimov I.A., Khusainov A.N., Zainitdinova R.M. et al.* // Rus. J. of Applied Chemistry. 2014. V. 87. No 6. P. 700. <https://doi.org/10.1134/S1070427214060068>).
30. *Kharairan K., Zahratunriaz, Jalil Z.* // Rasayan J. Chem. 2019. V. 12. No 1. P. 50. <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2019.1214073>
31. *Shamsipur M., Pourmortazavi S.M., Roushani M. et al.* // Microchim Acta. 2011. V. 173 (15 March). P. 445–451. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0581-8>
32. *Meenatchi B., Renuga V.* // Chemical Science Transactions Chem Sci Trans. 2015. V. 4. No 2. P. 577. <https://doi.org/10.7598/cst2015.1028>
33. *Suleiman M., Anas A.A., Hussein A. et al.* // J. Mater. Environ. Sci. 2013. V. 5. No 6. P. 1029. http://www.jmaterenvirosnci.com/Document/vol4/vol4_N6/139-JMES-554-2013-Warad.pdf
34. *Choudhury S.R., Dey K.K., Bera S., Goswami A.* // J. Exp Nanosci. 2013. V. 8. No 3. P. 267. <https://doi.org/10.1080/17458080.2012.667161>
35. *Suleiman M., Al Ali A., Hussein A., Aref D.* // An - Najah UniV. J. Res. (N. Sc.). 2016. V. 30. No 2. P. 303–322. DOI:10.35552/anjur.a.30.2.1281 https://journals.najah.edu/media/journals/full_texts/5_CWIKLbu.pdf
36. *Kouzegaran V.J., Farhadi K.* // Micro Nano Lett. 2017. V. 12. No 5. P. 329. <https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0567>
37. *Shankar S., Pangeri R., Park J.W., Rhim J.-W.* // Mater Sci Eng C. 2018. V. 92 (1 November). P. 508. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.015>
38. *Faten Z., Mustafa H., Muayad A.L.D.* // J. Microb. Biochemistry Technol. 2018. V. 10. No 3. P. 56. <https://doi.org/10.4172/1948-5948.1000397>
39. *Suleiman M., Al-Masri M., Al Ali A. et al.* // J. Mater. Environ. Sci. 2015. V. 6. No 2. P. 513–518. http://www.jmaterenvirosnci.com/Document/vol6/vol6_N2/60-JMES-1108-2014-Suleiman.pdf

40. *Awwad A.M., Salem N.M., Abdeen A.O.* // JAC. 2015. V. 11. No 3. P. 3426. <https://doi.org/10.24297/jac.v11i3.869>
41. *Salem N.M., Albanna L.S., Awwad A.M.* // Environ Nanotechnol Monit Manag. 2016. V. 6 (December). P. 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.06.006>
42. *Choudhury S.R., Ghosh M., Mandal A. et al.* // Appl Microbiol Biotechnol. 2011. V. 90. No 2. P. 733–743. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3142-5>
43. *Bura-Nakić E., Marguš M., Jurašin D. et al.* // Geochem Trans. 2015. V. 15. No 1. P. 25722648 (9 pp). <https://doi.org/10.1186/s12932-015-0016-2>
44. *Ghodke V.V., Athare A.E.* // IJIRT. 2022. V. 9. No 3. P. 231–236. https://www.ijirt.org/master/published-paper/IJIRT156302_PAPER.pdf
45. *Paralikar P., Rai M.* // IET Nanobiotechnol. 2018. V. 12. No 1. P. 25. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2017.0079>
46. *Awwad A.M., Salem N.M., Abdeen A.O.* // Adv. Mat. Lett. 2015. V. 6. No 5. P. 432–435. DOI:10.5185/amlett.2015.5792
47. *Salem N.M., Luma S.A., Abdeen A.O. et al.* // J of Agricultural Science. 2016. V. 8. No 4. P. 179–185. DOI:10.5539/jas.v8n4p179
48. *Tripathi R.M., Rao R.P., Tsuzuki T.* // RSC Adv. 2018. V. 8. No 63. P. 36345. <https://doi.org/10.1039/C8RA07845A>
49. *Liu G., Niu P., Yin L.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. No 22. P. 9070. <https://doi.org/10.1021/ja302897b>
50. *Левченко Л.М., Галицкий А.А., Косенко В.В., Сагидиллин А.К.* // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88. No 9. С. 1257–1262. <https://doi.org/10.1134/S1070427215090049> (*Levchenko L.M., Galitskii A.A., Kosenko V.V., Sagidullin A.K.* // J. of Applied Chemistry. 2015. V. 88. No 9. P. 1403.) <https://doi.org/10.1134/S1070427215090049>
51. *Garcia A.A., Druschel G.K.* // Geochem Trans. 2014. V. 15 (06 August). P. 11 (11 pp). <https://doi.org/10.1186/s12932-014-0011-z>
52. *Gilbert B., Zhang H., Huang F. et al.* // Geochem Trans. 2003. V. 4 (07 November). P. 20 (8 pp). <https://doi.org/10.1039/B309073F> <https://doi.org/10.1186/1467-4866-4-20>
53. *Szabó R., Lente G.* // J. Math Chem. 2021. V. 59 (26 June). P. 1808. <https://doi.org/10.1007/s10910-021-01265-z>
54. *Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Мустафин А.Г.* // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13. No 6. С. 343. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-343-349> (*Massalimov I.A., Massalimov B.I., Mustafin A.G.* // Nanotechnologies in construction. 2021. V. 13. No 6. P. 343. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-343-349>
55. *Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Мустафин А.Г.* // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15. No 1. С. 27. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-27-36> (*Massalimov I.A., Chuikin A.E., Massalimov B.I., Mustafin A.G.* // Nanotechnologies in construction. 2023. V. 15. No 1. P. 27–36. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-27-36>
56. *Choudhury S.R., Goswami A.* // J. Appl Microbiol. 2012. V. 114. No 1. P. 1. DOI:10.1111/j.1365-2672.2012.05422.x

ПРИЛОЖЕНИЕ

К Приложению (П) относится техническое обеспечение получения целевых продуктов (наносеры, S, и серосодержащих нанокомпозитов карбоната кальция, S/CaCO₃) путем реакционного разложения водного рабочего раствора полисульфида кальция (CaS_n, n=4–6, плотность 1.26 г/см³) более чем 100-кратным разбавлением

водой и/или его барботажем углекислым газом (CO₂). Также включен иллюстративный материал изучения образцов наносеры и S/CaCO₃ методами лазерной дифракции, оптической микроскопии, рентгенофазового и термического анализа, которые не только дублируют и дополняют, но и облегчают понимание основных рисунков и текста.

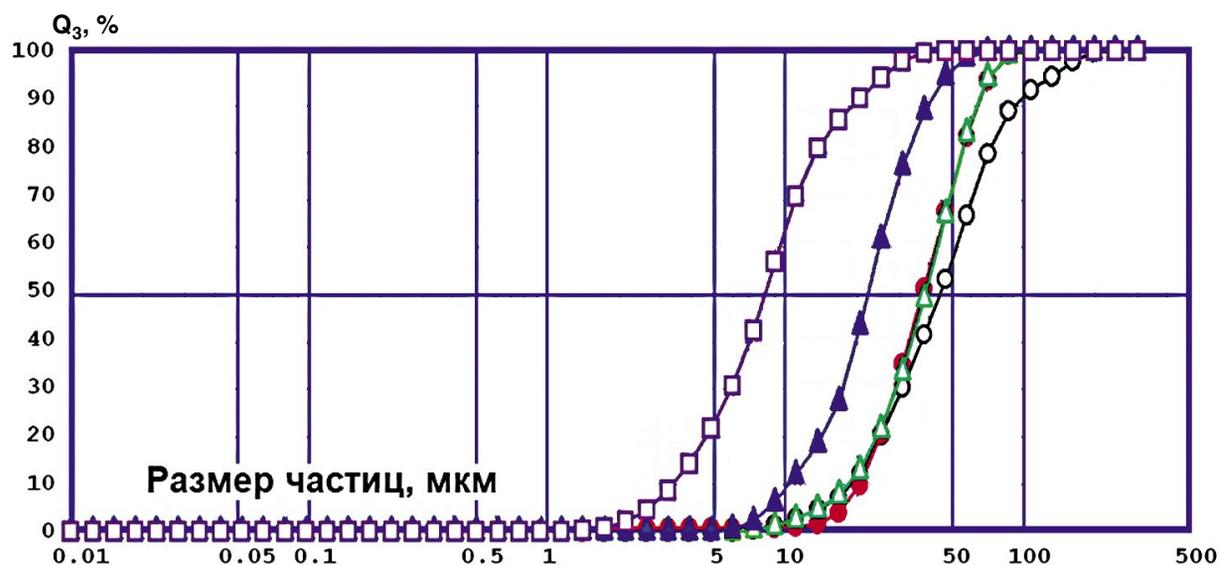


Рис. П1. Кривые интегрального распределения частиц серы по размерам после измельчения в шаровой мельнице с различными диспергаторами: ○1 — исходная сера; ●2 — с крахмалом; △3 — с каолином; ▲4 — с арабиногалактаном; □5 — с аэросилом.

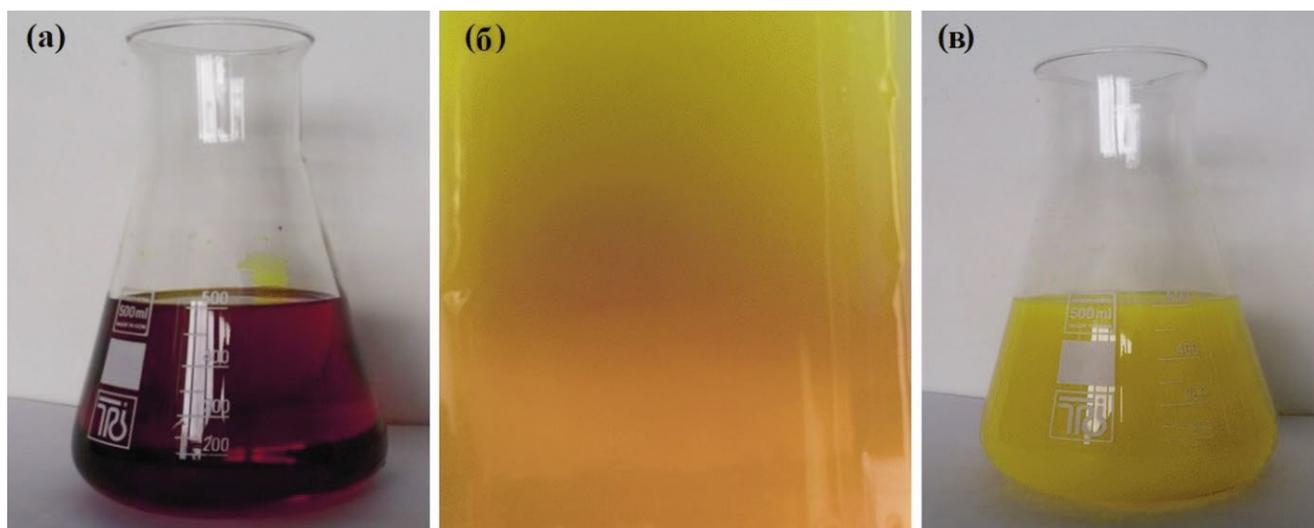


Рис. П2. Исходный (а) и разбавленный водой раствор полисульфида кальция (б, в).

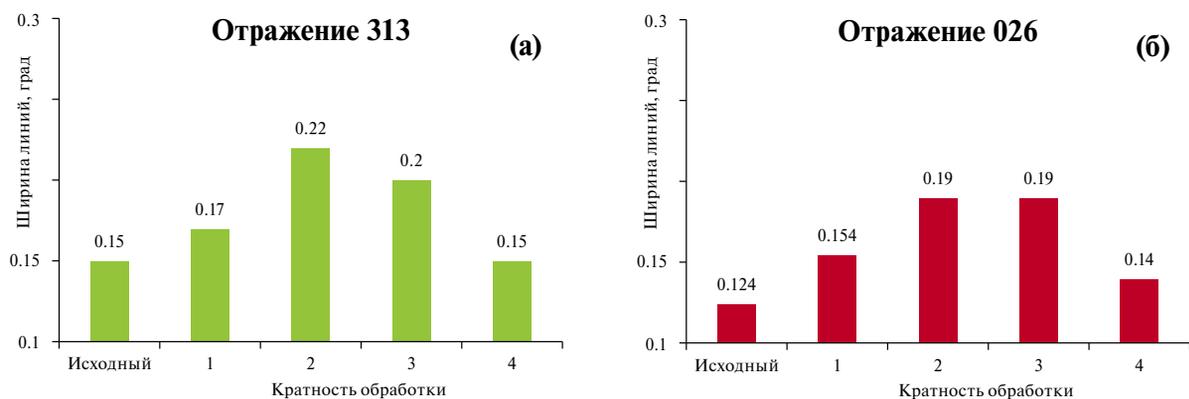


Рис. ПЗ. Зависимости интегральной ширины рентгеновских дифракционных линий серы от кратности обработки в центробежной мельнице.

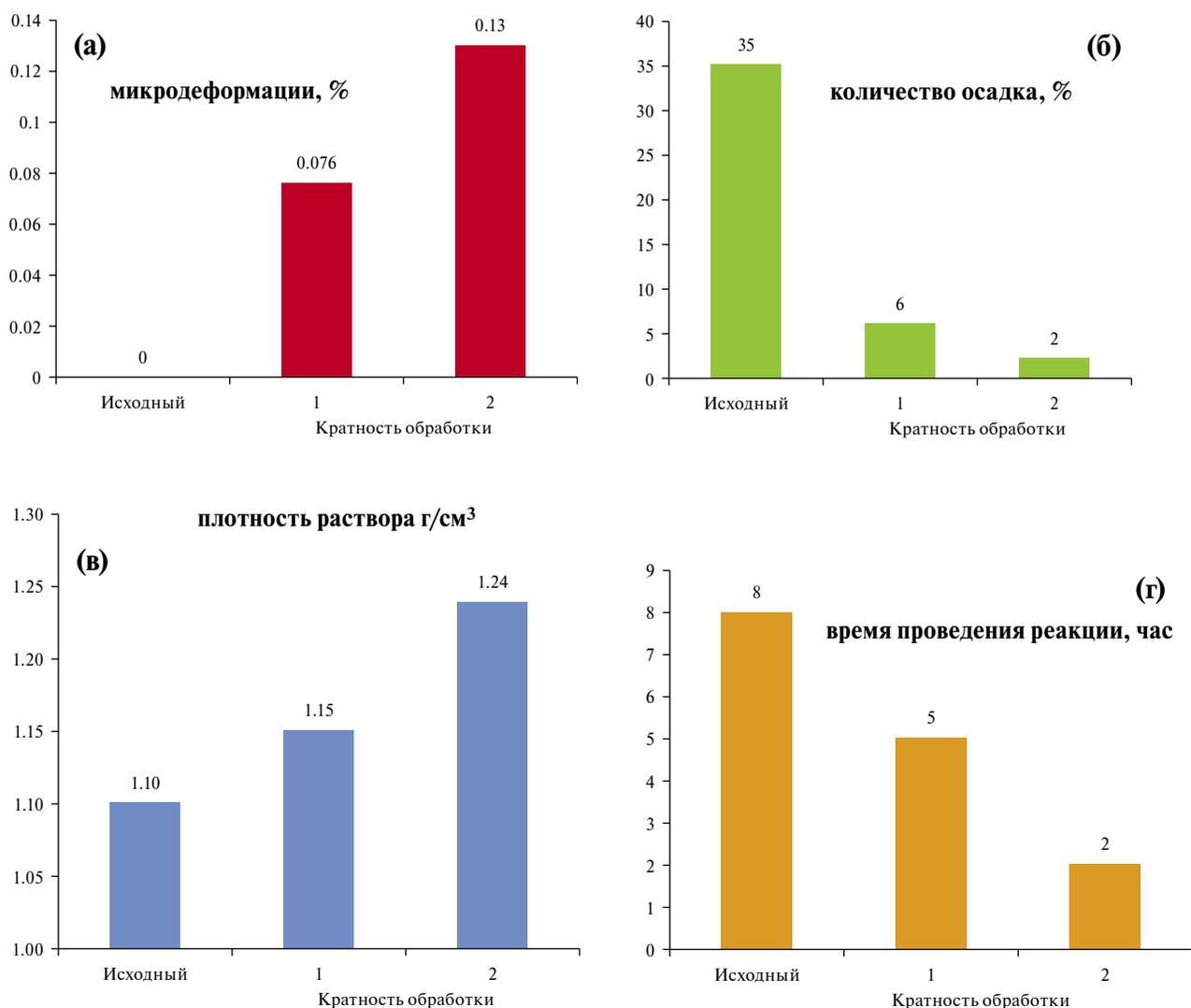


Рис. П4. Зависимости микродеформаций по уширению линии (135) – (а), количества осадка – (б), плотности раствора – (в) и времени проведения реакции образования полисульфида кальция – (г) от кратности обработки серы в центробежной мельнице.

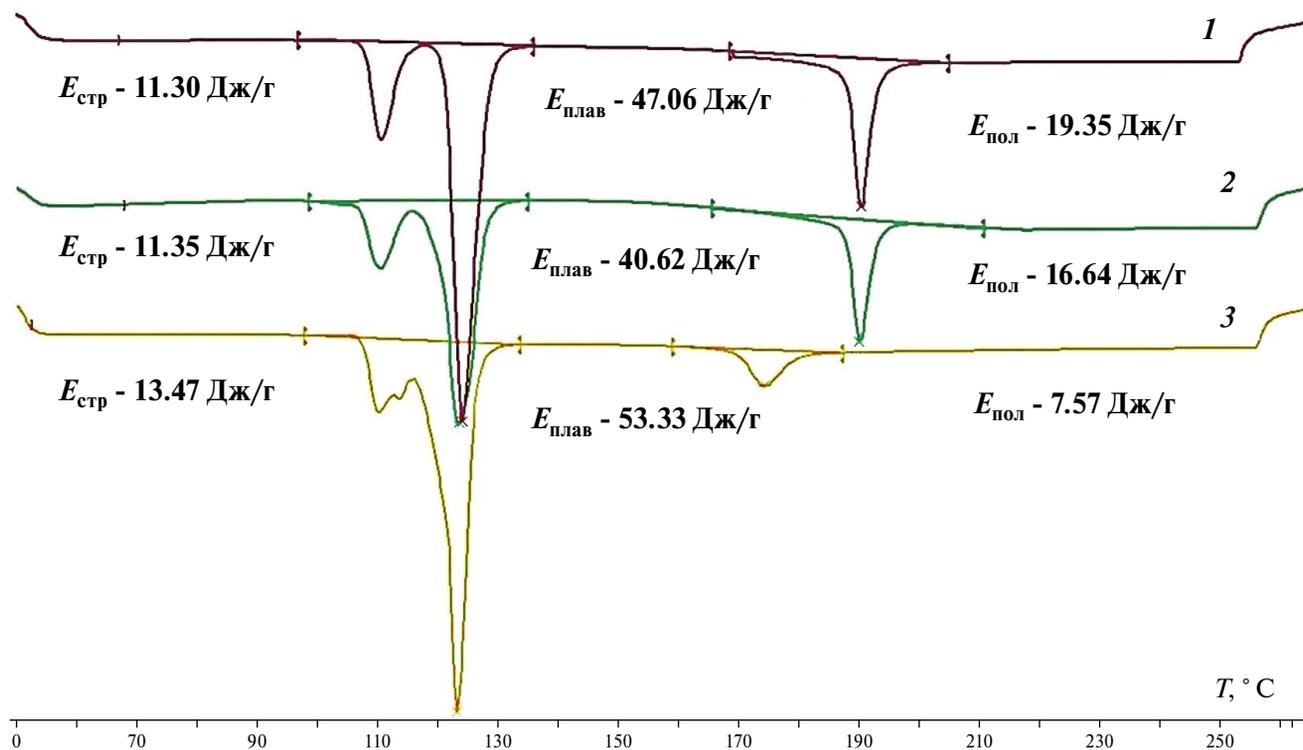


Рис. П5. Кривые ДСК разных образцов серы (тепловые эффекты в Дж/г): 1 – для исходной серы; 2 – для серы после двукратной обработки в центробежной мельнице; 3 – для наночастиц серы, осажденных из водных растворов полисульфида кальция.

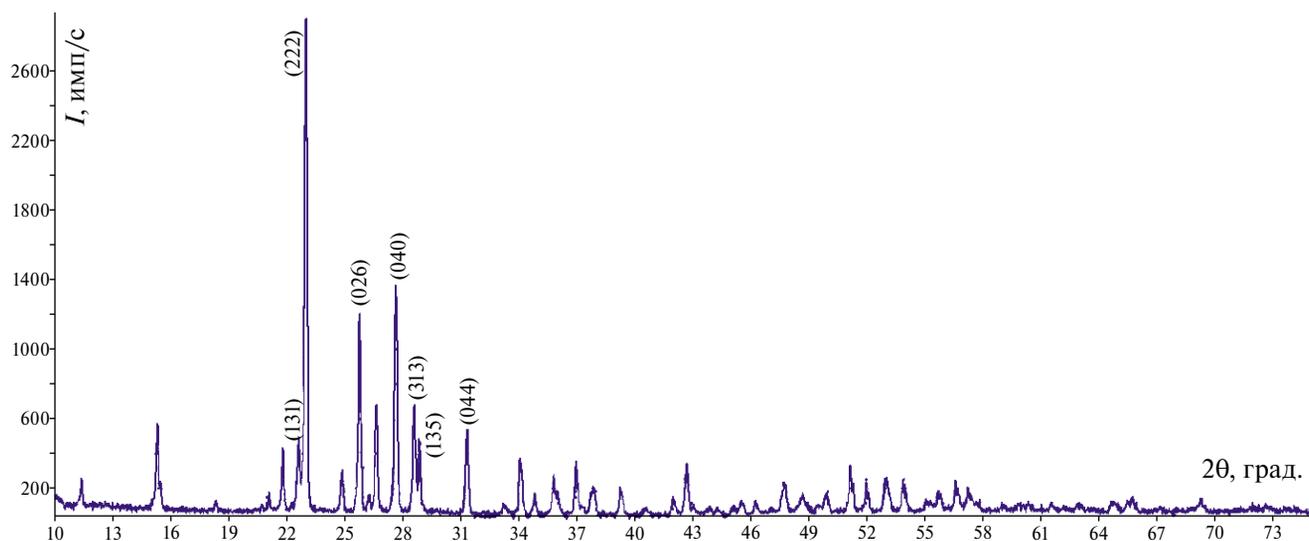


Рис. П6. Рентгенограмма наночастиц серы.

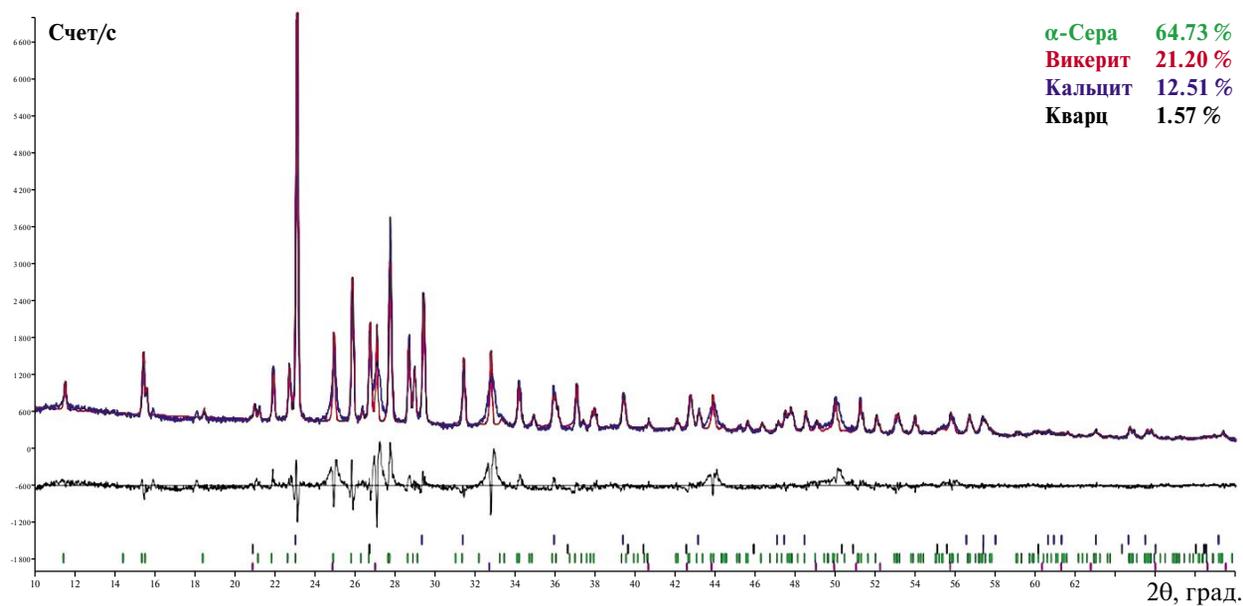


Рис. П7. Рентгенограмма смеси серы и карбоната кальция, полученная пропусканием углекислого газа через раствор полисульфида кальция.

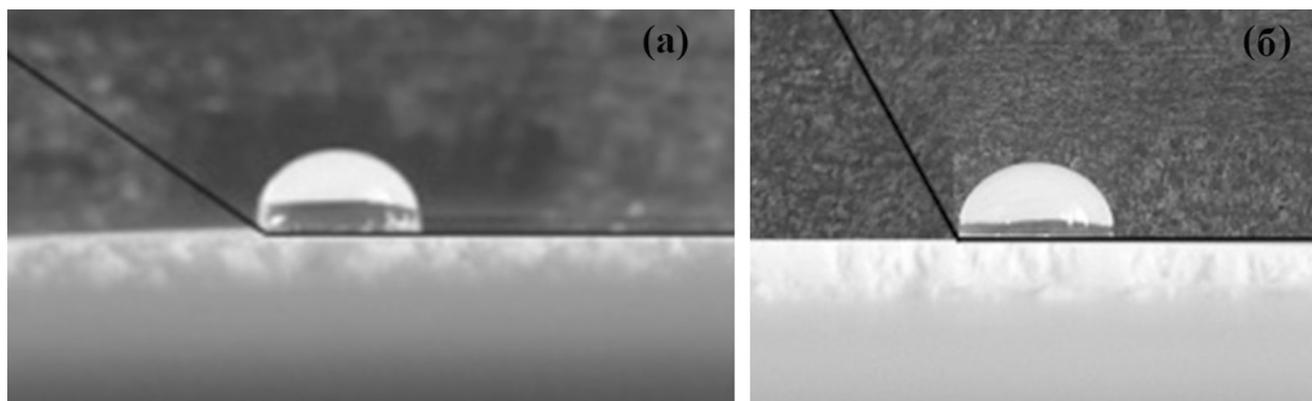


Рис. П8. Водоотталкивающие свойства поверхностей прессованных порошков наносеры (а) и нанокompозита серы с карбонатом кальция (б).

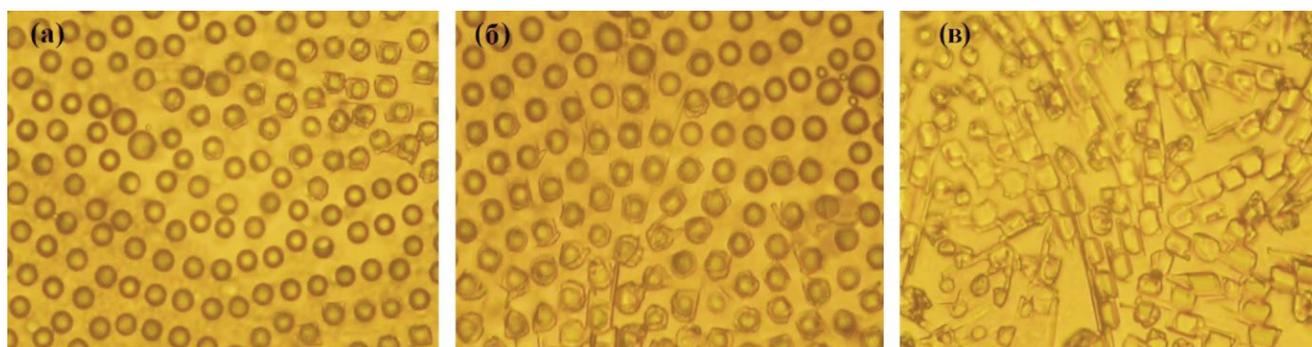


Рис. П9. Изображения частиц, осажденных на стеклянную подложку из неразбавленного рабочего раствора полисульфида кальция, через различные промежутки времени: а — через 4 ч, б — через 24 ч, в — через 72 ч после нанесения.

ИСТОЧНИК ИЗЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ В ПОЛОСАХ ЛАЙМАНА И ВЕРНЕРА ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА В СМЕСЯХ ВОДОРОДА С ГЕЛИЕМ

© 2024 г. К.С. Гочелашвили^{a,*}, А.В. Демьянов^b, О.Н. Евдокимова^a,
П.И. Капустин^a, И.В. Кочетов^{b,c}, Г.Ф. Макаренко^a, А.Ю. Цивадзе^d

^a Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

^b Государственный научный центр РФ «Троицкий институт инновационных
и термоядерных исследований», Москва, Россия

^c Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

^d Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

* e-mail: knst@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 13.12.2022

После доработки 27.01.2023

Принята к публикации 05.02.2023

Создана численная модель импульсного самостоятельного разряда в смесях H_2 и He для описания спонтанного излучения в полосах Лаймана и Вернера. Модель учитывает процессы с участием электронных и колебательных состояний H_2 , электронных состояний атома гелия и водорода, положительных и отрицательных ионов, а также спонтанное излучение в полосах Лаймана и Вернера с учетом его пленения. Уравнения электронно-колебательной кинетики решаются совместно с уравнением Больцмана для функции распределения электронов по энергиям, уравнениями внешней электрической цепи и уравнениями, описывающими предионизацию пучком быстрых электронов. Для колебательной кинетики молекул водорода использована упрощенная модель с эффективными константами VV-обмена, позволяющая уменьшить число необходимых вычислений. Учитываются процессы прилипания и отлипания электрона при столкновениях с колебательно возбужденными молекулами H_2 . Проведена верификация модели путем детального сравнения с имеющимися в литературе экспериментальными данными по характеристикам разряда и энергии излучения. Показано, что в импульсном разряде с предионизацией эффективность излучения в полосах Лаймана и Вернера может достигать 16% от вложенной в разряд энергии.

Ключевые слова: ВУФ-излучение, полосы Лаймана и Вернера, импульсный разряд, водород, пленение излучения, электронно-колебательная кинетика, моделирование.

DOI: 10.31857/S0044453724010184, **EDN:** SEPLVC

ВВЕДЕНИЕ

Нахождение эффективных способов возбуждения активных сред для создания мощных широкоапертурных источников ВУФ-излучения в области длин волн 110–180 нм в настоящее время является актуальной задачей для целого ряда фундаментальных и прикладных проблем [1].

Известно, что в этом диапазоне длин волн молекулярный водород имеет полосы люминесценции Лаймана $B^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ (140–165 нм) и Вернера $C^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ (116–130 нм). Квантовый к.п.д. полос Лаймана и Вернера достигает 70–80% из-за того, что минимумы верхних термов $B^1\Sigma_u^+$ и $C^1\Pi_u$ смещены относительно минимума нижнего терма $X^1\Sigma_g^+$ так, что переходы происходят с меньшего

колебательно-возбужденного состояния верхнего терма молекулы водорода на большее [2, 3]. Так, например, для полосы Лаймана вынужденное излучение наблюдается для перехода $B^1\Sigma_u^+ (v=3) \rightarrow X^1\Sigma_g^+ (v=10)$, а для полосы Вернера — $C^1\Pi_u (v=1) \rightarrow X^1\Sigma_g^+ (v=4)$ [4]. Такой квантовый к.п.д. позволяет надеяться на получение высокой эффективности люминесценции.

В нашей работе [5] указано на необходимость учета пленения излучения в полосах Лаймана и Вернера. При этом эффективность ВУФ-излучения по вложенной в газ энергии не превышала 15%. В то же время в экспериментальной работе [6] получена эффективность ~45%.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию люминесценции молекулярного водорода в ВУФ-области спектра при возбуждении в самостоятельном сильноточном импульсном разряде. Проводится детальное сравнение с экспериментальными результатами [6] по характеристикам разряда и энергии излучения.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Численная модель для самостоятельного сильноточного импульсного разряда [5] строится на основе решения уравнений для населенностей электронных и колебательных состояний H_2 , электронных состояний He и H, учитывает процессы электронной, ионно-молекулярной и колебательной кинетики, процессы прилипания и отлипания электронов к молекуле H_2 , радиационные процессы, включая излучение полос Лаймана и Вернера и пленение их излучения. Уравнения электронно-колебательной кинетики решаются совместно с уравнением Больцмана для функции распределения электронов по энергиям и уравнениями внешней электрической цепи. Уравнение Больцмана для ФРЭЭ решается в двухчленном приближении и учитывает упругие столкновения электронов с атомами и молекулами, возбуждение колебательных уровней, возбуждение электронных состояний, диссоциацию молекул электронным ударом, ионизацию атомов и молекул и диссоциативное прилипание электронов к молекулам H_2 в колебательно-возбужденных состояниях, а также электрон-электронные столкновения.

Однородная модель самостоятельного разряда в смесях H_2 -He позволяет предсказать эволюцию тока разряда в этих смесях. В численной модели разряда для смеси H_2 -He учитываются процессы электронной, ионно-молекулярной и колебательной кинетики, приведенные в таблице 1.

Процессы колебательной и электронной кинетики с участием молекул водорода рассматривались в работах [18–20], где экспериментально и теоретически исследуются характеристики несамостоятельного разряда в смесях H_2 -Ag и H_2 -He. Предложенные в работах [18–20] численные модели, предсказывают поведение тока разряда вплоть до развития контракции. В настоящей работе использован набор констант V - T -релаксации молекул H_2 на H_2 , He и атомах H, предложенный в этих работах. Анализ результатов моделирования показал, что влияние V - T -релаксации колебательно-возбужденных молекул H_2 в рассматриваемых условиях импульсного возбуждения незначительно.

Для описания колебательного обмена с участием сильноангармонических молекул H_2 , как показано в работе [22], можно использовать модель,

учитывающую колебательный обмен молекул только в одинаковом колебательном состоянии (процессы (57) – (66) в таблице 1), но с эффективной константой, полученной из полного набора констант V - V -обмена. В настоящей работе используются эффективные константы, вычисленные в [20] с использованием подхода, предложенного в [22].

Набор сечений взаимодействия электронов с молекулами H_2 [18–20] взят из работы [7]. Расчеты скорости дрейфа электронов, поперечного коэффициента диффузии электронов и скорости ионизации электронами для молекул водорода хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными измерениями этих величин [7]. Заметим, что возбуждение наиболее низколежащего электронного состояния молекулы H_2 $b^3\Sigma_u^+$ приводит к ее диссоциации. Для описания самостоятельного разряда модель учитывает процессы ступенчатой ионизации H_2 . Сечения этих процессов пересчитаны из сечения ионизации H_2 с использованием эмпирической формулы [15].

Измеренное сечение диссоциативного прилипания к основному состоянию молекулы H_2 приведено в работе [8]. В теоретической работе [9] показано, что максимум сечения прилипания к колебательно-возбужденной молекуле водорода заметно возрастает с номером колебательного уровня. В нашей модели прилипанием к молекулам водорода в основном колебательном состоянии пренебрегалось, так как прилипание в основном происходит к колебательно-возбужденным молекулам водорода [20]. Для уровней $v = 1 - 9$ сечения выбраны такие же по форме, как и для основного состояния [8], но с соответствующим образом измененными порогами и величиной сечения в максимуме, отнормированной согласно расчету [9].

Известно [23], что отрыв слабосвязанного электрона от отрицательного иона (для H^- , энергия сродства к электрону 0.75 эВ) возможен при столкновениях с колебательно-возбужденными молекулами. В случае молекулярного водорода, как показано в [20], энергетически допустимы и наиболее быстры процессы, в которых колебательное состояние уменьшается на 2 кванта (процессы 37–41, таблица 1). В [20] найдены константы скорости этих процессов в импульсном приближении [23], когда энергия сродства к электрону в атоме мала по сравнению с характерной энергией электрона в атоме. В рамках импульсного приближения константа процесса отлипания находится усреднением сечения де-возбуждения колебательных уровней молекулы H_2 с волновой функцией в импульсном представлении слабосвязанного электрона в отрицательном ионе H^- [15]. Сечение колебательного де-возбуждения $v = 2 \rightarrow 0$ рассчитывалось по принципу

Таблица 1. Процессы, включенные в модель

Процесс	Константа	Ссылка или скорости	комментарий (c ⁻¹ , см ³ с ⁻¹ , см ⁶ с ⁻¹)
Процессы с участием электронов плазмы			
(1)	$H_2 + e \Leftrightarrow H_2(v=1) + e$	ФРЭЭ	[7]
(2)	$H_2 + e \Leftrightarrow H_2(v=2) + e$	-“-	-“-
(3)	$H_2 + e \Leftrightarrow H_2(b^3\Sigma_u^+) + e \Rightarrow H + H + e$	-“-	-“-
(4)	$H_2 + e \Leftrightarrow H_2(a^3\Sigma_g^+) + e$	-“-	-“-
(5)	$H_2 + e \Leftrightarrow H_2(c^3\Pi_u) + e$	-“-	-“-
(6)	$H_2 + e \Leftrightarrow H_2(B^1\Sigma_u^+) + e$	-“-	-“-
(7)	$H_2 + e \Leftrightarrow H_2(E^1\Sigma_g^+) + e$	-“-	-“-
(8)	$H_2 + e \Leftrightarrow H_2(C^1\Pi_g) + e$	-“-	-“-
(9)	$H_2 + e \Leftrightarrow H_2(e^3\Sigma_u^+) + e$	-“-	-“-
(10)	$H_2 + e \Leftrightarrow H_2(B^1\Sigma_u^+) + e$	-“-	-“-
(11)	$H_2 + e \Leftrightarrow H_2(d^3\Pi_u) + e$	-“-	-“-
(12)	$H_2 + e \Rightarrow H_2^+ + e + e$	-“-	-“-
(13)	$H_2(v) + e \Rightarrow H^- + H, v=1-9$	-“-	[8, 9]
(14)	$H_2^+ + e \Rightarrow H^* + H$	-“-	[10]
(15)	$H_3^+ + e \Rightarrow H + H + H$	-“-	[10]
(16)	$H + e \Rightarrow H^+ + e + e$	-“-	[11]
(17)	$H + e \Leftrightarrow H^* + e$	-“-	[12]
(18)	$H^* + e \Rightarrow H^+ + e + e$	-“-	[13]
(19)	$H_2(a^3\Sigma_g^+) + e \Leftrightarrow H_2(C^1\Pi_g) + e$	-“-	[14, см. текст]
(20)	$H_2(B^1\Sigma_u^+) + e \Leftrightarrow H_2(c^3\Pi_u) + e$	-“-	[14, см. текст]
(21)	$H_2(a^3\Sigma_g^+) + e \Leftrightarrow H_2(c^3\Pi_u) + e$	10 ⁻⁷	оценка
(22)	$H_2(E^1\Sigma_g^+) + e \Leftrightarrow H_2(C^1\Pi_g) + e$	10 ⁻⁷	оценка
(23)	$H_2^* + e \Rightarrow H_2^+ + e + e$	ФРЭЭ	[15, см. текст]
(24)	$He + e \Leftrightarrow He^* + e$	-“-	[16]
(25)	$He + e \Leftrightarrow He^{**} + e$	-“-	-“-
(26)	$He^* + e \Leftrightarrow He^{**} + e$	-“-	-“-
(27)	$He + e \Rightarrow He^+ + e + e$	-“-	-“-
(28)	$He^* + e \Rightarrow He^+ + e + e$	-“-	[17]
(29)	$He^{**} + e \Rightarrow He^+ + e + e$	-“-	-“-
(30)	$He_2^+ + e \Rightarrow He^{**} + He$	-“-	[15]
Пеннинговская ионизация			
(31)	$He^* + H_2 \Rightarrow H^+ + H + He + e$	10 ⁻¹⁰	[18]
(32)	$He^* + H_2 \Rightarrow HeH^+ + H + e$	5×10 ⁻¹¹	-“-
(33)	$He^* + H_2 \Rightarrow H_2^+ + He + e$	2×10 ⁻¹¹	-“-
(34)	$H_2(c^3\Pi_u) + H \Rightarrow H_3^+ + e$	10 ⁻¹⁰	[19]
(35)	$H^* + H_2 \Rightarrow H_3^+ + e$	10 ⁻¹⁰	-“-
Отлипание электронов			
(36)	$H^- + H \Rightarrow H_2 + e$	1.8×10 ⁻⁹	[15]
(37)	$H^- + H_2(v=2) \Rightarrow H_2 + H + e$	3.4×10 ⁻¹⁰	[20]
(38)	$H^- + H_2(v=3) \Rightarrow H_2(v=1) + H + e$	8.6×10 ⁻¹⁰	-“-
(39)	$H^- + H_2(v=4) \Rightarrow H_2(v=2) + H + e$	1.6×10 ⁻⁹	-“-
(40)	$H^- + H_2(v=5) \Rightarrow H_2(v=3) + H + e$	2.2×10 ⁻⁹	-“-
(41)	$H^- + H_2(v=6) \Rightarrow H_2(v=4) + H + e$	2.7×10 ⁻⁹	-“-
Конверсия ионов и перезарядка			
(42)	$He^+ + He + He \Rightarrow He_2^+ + He$	10 ⁻³¹	[18]
(43)	$HeH^+ + H_2 \Rightarrow H_3^+ + He$	10 ⁻⁹	-“-
(44)	$H_2^+ + H_2 \Rightarrow H_3^+ + H$	210 ⁻⁹	[20]
Ион-ионная рекомбинация			
(45)	$H^+ + H^- \Rightarrow H + H^*$	3.9×10 ⁻⁷	[15]
(46)	$H_2^+ + H^- \Rightarrow H_2(B^1\Sigma_u^+) + H$	3.4×10 ⁻⁷	[15, см. текст]
(47)	$H_3^+ + H^- \Rightarrow H_2(e^3\Sigma_u^+) + H_2$	3.2×10 ⁻⁷	[15, см. текст]

Таблица 1. Окончание

Процесс	Константа	Ссылка или скорости	комментарий ($c^{-1}, cm^3c^{-1}, cm^6c^{-1}$)
Столкновительное перемешивание электронных уровней			
(48)	$H_2(a^3\Sigma_g^+) + He \Leftrightarrow H_2(c^3\Pi_u) + He$	10^{-10}	оценка
(49)	$H_2(E^1\Sigma_g^+) + He \Leftrightarrow H_2(C^1\Pi_u) + He$	10^{-10}	оценка
Спонтанное излучение возбужденных частиц			
(50)	$H_2(B^1\Sigma_u^+) \Rightarrow H_2(v=10)$	1.25×10^9	[2]
(51)	$H_2(C^1\Pi_u) \Rightarrow H_2(v=4)$	1.67×10^9	“-“
(52)	$H_2(a^3\Sigma_g^+) \Rightarrow H + H$	9.1×10^7	“-“
(53)	$H_2(d^3\Pi_u) \Rightarrow H_2(a^3\Sigma_g^+)$	3.2×10^7	[3]
(54)	$H_2(e^3\Sigma_u^+) \Rightarrow H_2(a^3\Sigma_g^+)$	3.2×10^7	как (53)
(55)	$H_2(B^1\Sigma_u^+) \Rightarrow H_2$	1.25×10^9	[2]
(56)	$H^* \Rightarrow H$	6.26×10^8	[21]
Колебательная кинетика H_2			
(57)	$H_2(v=1) + H_2(v=1) \Leftrightarrow H_2 + H_2(v=2)$	3×10^{-12}	[20]
(58)	$H_2(v=2) + H_2(v=2) \Leftrightarrow H_2(v=1) + H_2(v=3)$	1.2×10^{-11}	“-“
(59)	$H_2(v=3) + H_2(v=3) \Leftrightarrow H_2(v=2) + H_2(v=4)$	2.7×10^{-11}	“-“
(60)	$H_2(v=4) + H_2(v=4) \Leftrightarrow H_2(v=3) + H_2(v=5)$	4.8×10^{-11}	“-“
(61)	$H_2(v=5) + H_2(v=5) \Leftrightarrow H_2(v=4) + H_2(v=6)$	7.5×10^{-11}	“-“
(62)	$H_2(v=6) + H_2(v=6) \Leftrightarrow H_2(v=5) + H_2(v=7)$	1.08×10^{-10}	“-“
(63)	$H_2(v=7) + H_2(v=7) \Leftrightarrow H_2(v=6) + H_2(v=8)$	1.47×10^{-10}	“-“
(64)	$H_2(v=8) + H_2(v=8) \Leftrightarrow H_2(v=7) + H_2(v=9)$	1.92×10^{-10}	“-“
(65)	$H_2(v=9) + H_2(v=9) \Leftrightarrow H_2(v=8) + H_2(v=10)$	2.43×10^{-10}	“-“
(66)	$H_2(v=10) + H_2(v=10) \Leftrightarrow H_2(v=9) + H + H$	3×10^{-10}	“-“
(67)	$H_2(v+1) + H_2 \Leftrightarrow H_2(v) + H_2$	$v=0-9$	“-“
(68)	$H_2(v+1) + He \Leftrightarrow H_2(v) + He$	$v=0-9$	“-“
(69)	$H_2(v) + H \Leftrightarrow H_2(v') + H$	$v=1-10, v'=0-9, v' < v$	“-“
Возбуждение и ионизация пучком быстрых электронов			
(70)	$He + e_{BEAM} \Rightarrow He^+ + e_{BEAM} + e$		[18]
(71)	$He + e_{BEAM} \Rightarrow He^* + e_{BEAM}$		“-“
(72)	$H_2 + e_{BEAM} \Rightarrow H_2^+ + e_{BEAM} + e$		“-“
(73)	$H_2 + e_{BEAM} \Rightarrow H_2(B^1\Sigma_u^+) + e_{BEAM}$		[20]
(74)	$H_2 + e_{BEAM} \Rightarrow H_2(c^3\Pi_u) + e_{BEAM}$		“-“
(75)	$H_2 + e_{BEAM} \Rightarrow H_2(a^3\Sigma_g^+) + e_{BEAM}$		“-“

Примечание. H_2^* означает все электронно-возбужденные состояния H_2 . ФРЭЭ — константа скорости, получена усреднением сечения процесса с функцией распределения электронов по энергии, полученной из решения уравнения Больцмана.

детального равновесия из сечения возбуждения второго колебательного уровня $v = 0 \rightarrow 2$ [7] и было использовано для вычисления константы отлипания процесса 37. Для колебательного де-возбуждения $v = 3 \rightarrow 1$ и выше зависимости сечений от энергии нам найти не удалось. Но есть работа [24], в которой сечения де-возбуждения на два кванта с уровней $v = 2 - 5$ вычисляются для энергий 6 и 8 эВ. Поэтому для процессов отлипания с участием колебательных состояний $v = 3 - 5$ константа отлипания вычислялась по константе отлипания $2 \rightarrow 0$ с нормировкой по сечениям де-возбуждения колебательных уровней, приведенных в [24]. Отметим, что нормировка по значениям сечений в двух точках по энергиям электрона

дает близкие значения констант отлипания. Для $6 \rightarrow 4$ константа отлипания была экстраполирована по константам отлипания для $v = 2 - 5$. Энергии колебательных переходов $v = 7 \rightarrow 5$ и выше уже недостаточно для отрыва электрона от H , поэтому эти процессы не рассматриваются. Вычисленные таким образом константы отлипания [20] не зависят от температуры газа и приведены в таблице 1 (процессы 37–41).

В модели учитываются два электронно-возбужденных состояния гелия. Нижнее метастабильное состояние с энергией 19.8 эВ, обозначенное как He^* , и эффективный электронный уровень He^{**} с энергией 20.6 эВ. Этот уровень

заменяет собой остальные, более высоко лежащие электронные уровни, а его сечение возбуждения равно сумме сечений этих уровней. Сечения возбуждения, а также сечение ионизации электронным ударом и транспортное сечение рассеяния электронов на атоме гелия взяты из работы [16]. Расчеты скорости дрейфа электронов, поперечного коэффициента диффузии электронов и скорости ионизации электронами для атомов гелия хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными измерениями этих величин [16]. Сечение ионизации из нижнего метастабильного гелия взято из работы [17], а сечение ионизации из эффективного состояния He^{**} — таким же, как и для He^* , но сдвинутым на разность энергий этих электронных состояний. Константы ион-ионной рекомбинации процессов (46), (47) оценены с учетом изменения приведенной массы сталкивающихся ионов этих процессов по сравнению с процессом (45), константа для которого известна [15].

В модели под H^* подразумевается эффективный уровень с энергией 10.2 эВ, поэтому энергии этого уровня недостаточно для возбуждения $\text{H}_2(\text{V}^1\Sigma_u^+)$ (11.2 эВ) и $\text{H}_2(\text{C}^1\Pi_u^+)$ (12.3 эВ) состояний при столкновениях H^* с H_2 . Анализ результатов моделирования показал, что максимальная концентрация электронно-возбужденных атомов H^* меньше чем 10^{13} см^{-3} , и вклад в ионизацию плазмы процессом $\text{H}^* + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_3^+ + e$ мал по сравнению с прямой и ступенчатой ионизацией молекул водорода.

Основным каналом гибели электронов в рассматриваемых условиях является диссоциативная рекомбинация $\text{H}_3^+ + e \Rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}$. Концентрация HeH^+ на 5 порядков меньше концентрации H_3^+ , поэтому процесс $\text{HeH}^+ + e$ мы не учитывали.

В модель включены, помимо переходов в полосах Лаймана $\text{V}^1\Sigma_u^+ - \text{X}^1\Sigma_g^+$ (140–165 нм) и Вернера $\text{C}^1\Pi_u - \text{X}^1\Sigma_g^+$ (116–130 нм) (процессы (50), (51), табл. 1), радиационные процессы (52)–(55), рассеивающие электронные состояния $\text{H}_2(\text{a}^3\Sigma_g^+, \text{d}^3\Pi_u, \text{e}^3\Sigma_u^+, \text{V}^1\Sigma_u^+)$. Для $\text{H}_2(\text{a}^3\Sigma_g^+)$ происходит переход на разлетный терм $\text{H}_2(\text{b}^3\Sigma_u^+)$, поэтому образуются два атома H (процесс (52)). Состояния $\text{H}_2(\text{d}^3\Pi_u, \text{e}^3\Sigma_u^+)$ радиационно связаны с $\text{H}_2(\text{a}^3\Sigma_g^+)$. Времена жизни этих переходов малы, поэтому заселяется состояние $\text{a}^3\Sigma_g^+$ молекулы H_2 . Состояния $\text{c}^3\Pi_u$ и $\text{a}^3\Sigma_g^+$ перемешиваются как электронами, так и нейтральными компонентами. При достаточной концентрации электронов может происходить возбуждение с этих состояний более высокого состояния $\text{C}^1\Pi_u$ и девозбуждение на более низкое $\text{V}^1\Sigma_u^+$, что увеличивает эффективность излучения в полосах Лаймана и Вернера. Сечения для этих процессов нам неизвестны и были оценены так же, как в работе [14] для сечений переходов между эксимерами ксенона.

В модели считается, что излучение линий Лаймана заселяют десятый, а Вернера — четвертый колебательные уровни основного электронного состояния. Очевидно, что по мере заселения колебательных уровней состояния $\text{X}^1\Sigma_g^+$ эффективное время жизни состояний $\text{C}^1\Pi_u$ и $\text{V}^1\Sigma_u^+$ возрастает из-за пленения излучением, а интенсивность полос уменьшается [5]. Эффекты пленения излучения включены в модель. Учитывается доплеровское и столкновительное уширение спектральных линий на молекулах водорода и на атомах He [25]. В случае доплеровского уширения для оптически тонкой среды для фактора пленения используется аппроксимация из работы [26], обеспечивающая переход от отсутствия пленения при малых плотностях $\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, v=4, 10)$ до выхода на асимптотическую зависимость для доплеровского уширения. Необходимые для расчетов значения коэффициентов поглощения и столкновительного уширения на молекулах водорода оценивались из аналитических выражений работы [27]. Значение коэффициентов столкновительного уширения излучения линий Лаймана и Вернера на атомах He (за неимением других данных) взято из работы [27], где измерен коэффициент столкновительного уширения резонансного излучения атома Xe (147 нм) в смесях с He . В соответствии с геометрией разряда (в эксперименте [6]) расчеты фактора пленения выполнялись для цилиндрической геометрии с радиусом 0.7 см.

На рис. 1 приведены зависимости фактора пленения от населенности колебательных состояний $\text{X}^1\Sigma_g^+$ молекулы H_2 для случаев, когда вращательная структура спектров учитывается и не учитывается [5]. Отметим, что предполагается бальмановское распределение по вращательным состояниям с поступательной температурой газа. В полной модели учета влияния вращательной структуры вероятности выхода фотона из области разряда усредняются по всем вращательным состояниям, а в упрощенной модели используется вероятность выхода фотона для одного вращательного состояния, соответствующего максимуму населенности вращательного распределения. Учет вращательной структуры уменьшает влияние пленения, причем упрощение модели учета вращательного распределения на пленение влияет незначительно. В дальнейших расчетах используется полная модель, учитывающая вращательное распределение. Заметим, что излом на кривых (рис. 1) соответствует переходу от доплеровского к столкновительному механизму уширения.

Ясно, что за время импульса излучения (< 1 мкс) колебательные состояния $\text{X}^1\Sigma_g^+$ не успевают расселяться в процессах колебательного обмена и колебательной релаксации. Однако в импульсно-периодическом режиме эти процессы будут ограничивать возможную частоту повторения импульсов. Поэтому колебательный обмен

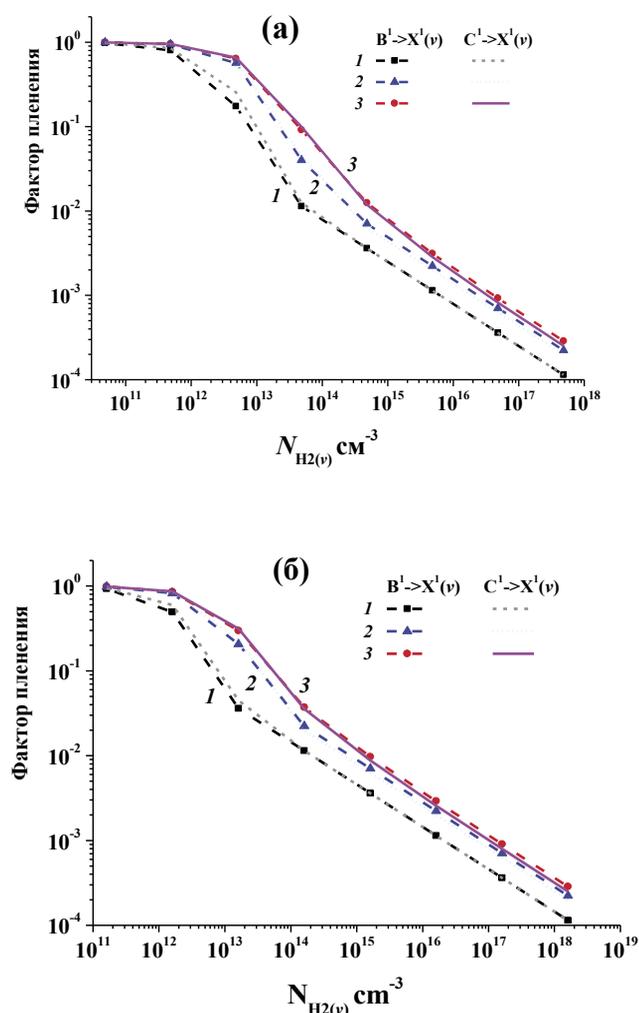


Рис. 1. Зависимости вероятности того, что фотон пройдет расстояние 0.7 см, не поглотившись от населенности колебательного уровня v $X^1\Sigma$ состояния H_2 ($v=4$ для $C^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma(v)$ и $v=10$ для $V^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma(v)$) перехода) [5]. Смесь $H_2:He=1:3$, давление: 15(а) и 50 Торр (б). Кривые 1 найдены без учета, а 2 и 3 – с учетом вращательной структуры спектра. Кривые 3 получены в предположении максвелловского распределения населенностей по вращательным уровням, а 2 – оценка влияния вращательного распределения по упрощенной модели (см. текст).

и колебательно-поступательная релаксация также учитываются в модели. В [20] отмечается, что процессы прилипания и отлипания электрона к молекулам H_2 приводят к быстрой диссоциации молекул водорода и соответственно деградации газовой смеси.

В эксперименте [6] для предварительной предионизации используется пучок быстрых электронов длительностью 50 нс с плотностью тока 0.1–1.5 А/см². Быстрые электроны ионизуют и возбуждают компоненты смеси. Соответственно, в модель [5] включены процессы (70)–(75),

а в уравнение Больцмана добавлен источник вторичных электронов с интенсивностью, определяемой суммой скоростей процессов (70) и (72). Электрическая цепь моделируется LC-контуром, параметры которого были выбраны в соответствии с данными работы [6] ($L=300$ нГ, $C=60$, 120 и 500 нФ). Сопrotивление цепи в работе не приводится, и оно было взято равным нулю. Температура газа в экспериментах [6] неизвестна и предполагается равной 300 К.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ

Теоретическая модель использована для моделирования ВУФ-излучения в полосах Лаймана и Вернера импульсного сильноточного разряда в смесях водорода с гелием [6]. В расчетах длина электродов составляла 12 см, а расстояние между электродами и ширина разряда равнялись 1.3 и 1.28 см [6]. Как и в эксперименте, предионизация осуществлялась пучком электронов с энергией 150 кэВ, длительностью 50 нс и током пучка 0.1 до 1.5 А/см². При изменении тока пучка от 0.1 до 1.5 А/см² расчетные зависимости не менялись. С одной стороны, такой ток пучка обеспечивает достаточную предионизацию для пробоя разряда, с другой, энерговклад от пучка остается малым по сравнению с энерговкладом от разряда.

Сравнение расчетных и экспериментальных временных зависимостей напряжения на разрядном промежутке, тока разряда и импульса излучения в ВУФ области спектра представлено на рис. 2. В расчетах ВУФ-излучение возникает без задержки по отношению к началу разряда, поэтому для сравнения экспериментальные кривые из работы [6] были сдвинуты по времени на 110 нс, так, чтобы ВУФ-излучение начиналось в нулевой момент времени (рис. 2, в). На рис. 3 сравниваются расчетные и экспериментальные зависимости напряжения на разрядном промежутке U_d^0 (а) и $(E/N)_d$ разряда (б) в максимум тока от полного давления и состава смеси. Отметим, что в расчетах не учитывается катодное падение напряжения, которое в чистом водороде может составлять с железным электродом 250 В и медным — 214 В, а в гелии — 131–150 В и 177–204 В соответственно [28]. Разница в расчетных и экспериментальных значениях напряжения на разряде (рис. 2, а) составляет примерно 200 В в максимуме тока. Поэтому на рис. 3, а, приведены также теоретические зависимости с учетом катодного падения $U_c=200$ В. Однако количественное согласие с учетом катодного падения хуже, чем без учета. Возможно, это связано с тем, что напряжение во время квазистационарной стадии разряда меняется значительно, особенно при увеличении давления газа при фиксированном разрядном напряжении (см. рис. 2, г). Для сравнения

берутся значения напряжения в максимуме тока. Поэтому при плохой временной синхронизации осциллограмм тока и напряжения возможны отклонения в значениях измеренного напряжения. Также при построении экспериментальных зависимостей «истинного» напряжения разряда в [6] из измеренной величины вычиталось падение напряжения на индуктивности разрядной камеры $L_d \cdot dI_d / dt$, где $L_d = 70$ нГ — индуктивность разрядной камеры. Дифференцирование тока выполнялось графически, что также может привести к ошибкам при плохой временной синхронизации.

На рис. 3, б, сравниваются расчетные и экспериментальные зависимости приведенной напряженности поля $(E/N)_d$ в максимуме тока разряда:

$$(E/N)_d = \frac{U_d^0 / d}{N}, \quad (1)$$

где U_d^0 — напряжение разряда в максимуме тока, $d = 1.3$ см — межэлектродное расстояние и N — полная концентрация газа. Мы предполагаем, что в [6] приведены экспериментальные значения напряжения разряда U_d^0 в максимуме тока, хотя в [6] об этом не пишется. В расчетах и эксперименте значения $(E/N)_d$ разряда слабо зависят от давления газа и совпадают с учетом погрешности эксперимента. Для смеси $H_2:He=1:40$ и $1:3$ и чистого H_2 $(E/N)_d$ равны 8, 22 и 52 Тд ($1 \text{ Тд} = 10^{-17} \text{ В см}^2$) соответственно. Заметим, что для чистого водорода имеется всего 3 экспериментальные точки, а разброс экспериментальных значений велик, причем средняя по давлению точка «выбивается» из ряда данных. Поэтому для чистого H_2 оценка $(E/N)_d$ сделана по двум крайним точкам. На рис. 3, б, также приведена расчетная зависимость для смеси $H_2 : He=1:20$, слабо отличающаяся от зависимости для смеси $H_2 : He=1:40$.

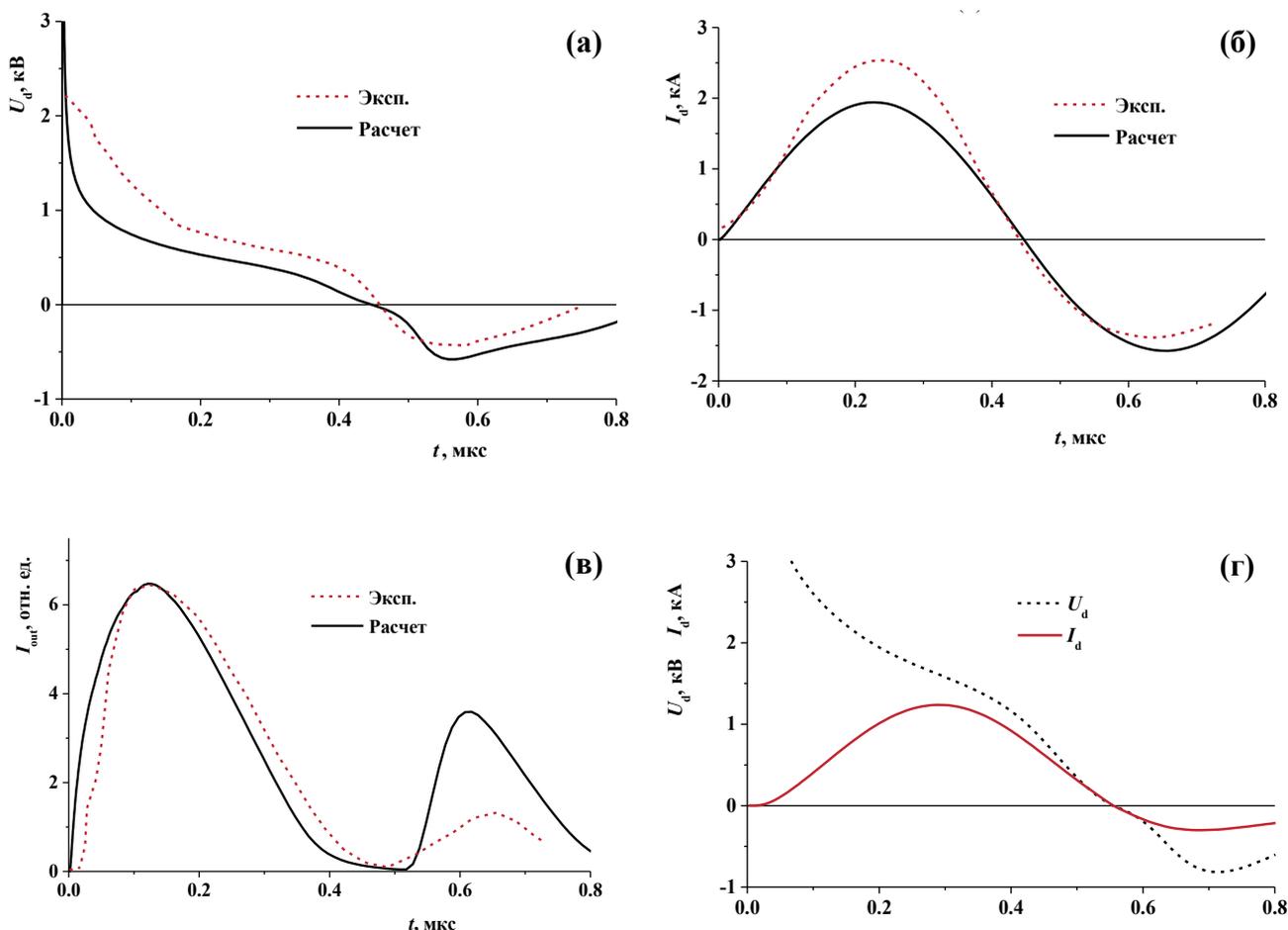


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных [6] временных зависимостей для 50 Торр (а–в), а также расчетные ток и напряжение для 200 Торр (г). Напряжение на разрядном промежутке (а), ток разряда (б), импульс излучения в ВУФ-области спектра (в). Зарядное напряжение емкости $C = 60$ нФ, $U_0 = 5$ кВ. Смесь $H_2:He=1:3$.

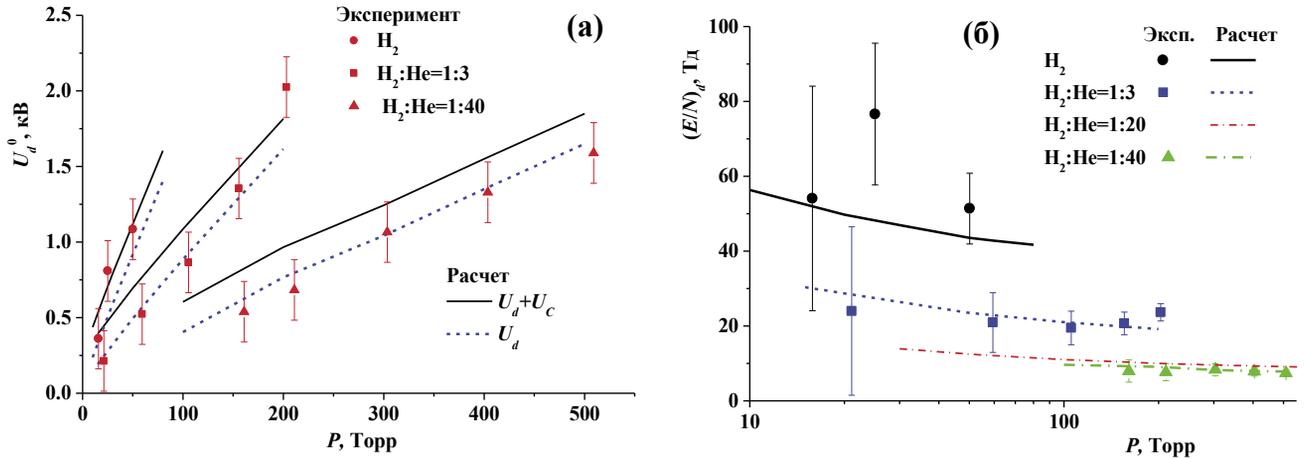


Рис. 3. Сравнение расчетных и экспериментальных [6] зависимостей напряжения на разрядном промежутке U_d^0 (а) и $(E/N)_d$ разряда (б) в максимуме тока от полного давления и состава смеси. Черные кривые на (а) – расчетные зависимости с учетом катодного падения $U_c = 200$ В. $1 \text{ Тд} = 10^{-17} \text{ В см}^2$.

Амплитуда тока разряда I_d^0 в первом полупериоде практически линейно растет с ростом разрядного напряжения U_d^0 , как в эксперименте, так и в расчетах (рис. 4, а), а наклон этих кривых практически не зависит от состава и давления смеси, т.к. определяется, в основном, параметрами электрической цепи [6]:

$$I_d^0 = \frac{U_0 - U_c - (E/N)_d \cdot N \cdot d}{\rho}, \quad (2)$$

где $\rho = \sqrt{\frac{L}{C}}$ – волновое сопротивление разрядного контура и U_c – катодное падение напряжения.

Наклон этих зависимостей дает оценку волнового сопротивления LC-контура 2.24 и 1.57 Ом, близкую значениям, рассчитанным по параметрам цепи 2.2 и 1.58 Ом соответственно. Экспериментальные зависимости интенсивности ВУФ-излучения качественно согласуются с расчетными (см. рис. 4, б). Хуже согласие (рис. 5) зависимостей от давления газа амплитуды тока разряда, и особенно интенсивности люминесценции. Для смеси $H_2 : He = 1 : 40$ расчетные и экспериментальные зависимости амплитуды тока разряда (кривая и символы 4 на рис. 5, а) близки. А для смеси $H_2:He=1:3$ в эксперименте наблюдается более крутой спад амплитуды тока с ростом давления, чем в теории. Еще более резкий спад –

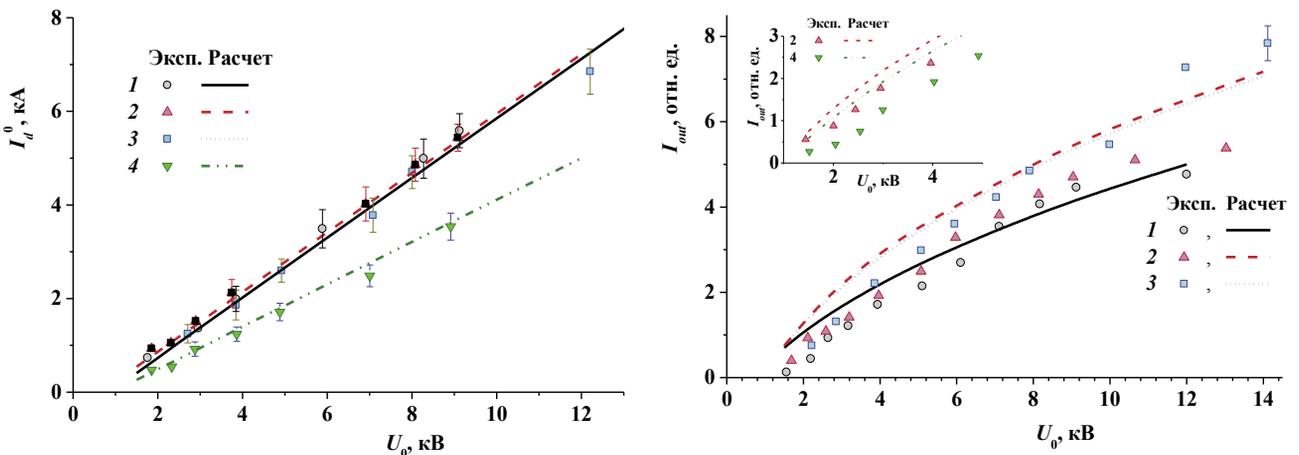


Рис. 4. Сравнение расчетных и экспериментальных [6] зависимостей амплитуды тока разряда (а) и интенсивности ВУФ-излучения (б) от зарядного напряжения для разных смесей и давлений газа: 1 – 15 Торр H_2 ; 2 – $H_2:He=1:3$, 50 Торр; 3 – $H_2:He=1:20$, 100 Торр; 4 – $H_2:He=1:3$, 50 Торр. Кривые 1–3 – $C = 120$ нФ; 4 – 60 нФ.

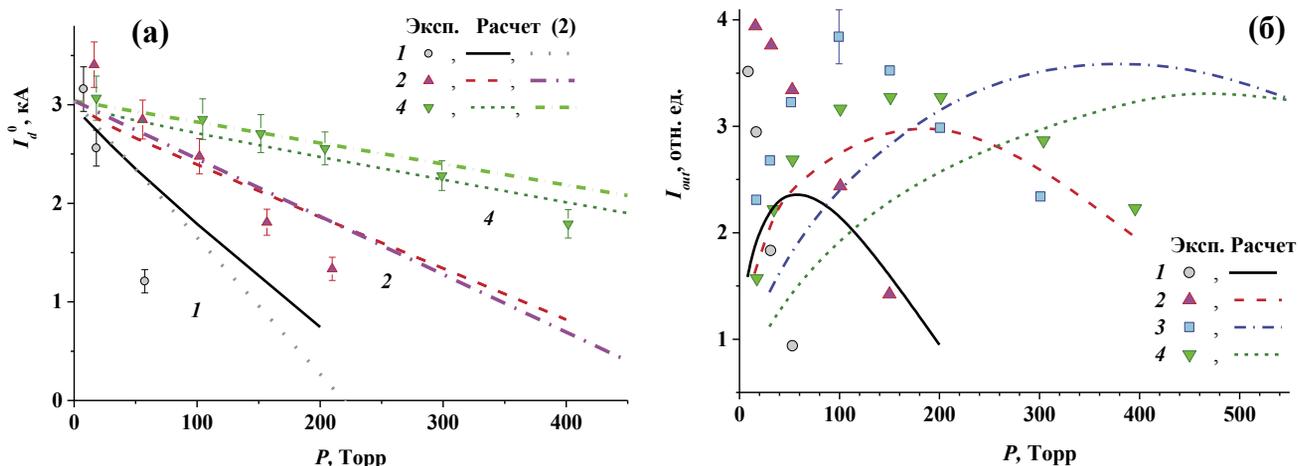


Рис. 5. Сравнение расчетных и экспериментальных [6] зависимостей от давления газа: а — амплитуды тока разряда; б — интенсивности люминесценции для разных смесей: 1— H_2 ; 2 — $H_2:He=1:3$, 3 — $H_2:He=1:20$; 4 — $H_2:He=1:40$. $U_0=5$ кВ, $C=120$ нФ. На (а) приведены также зависимости, рассчитанные по формуле (2) с использованием значений $(E/N)_d$, найденных из рис. 2, б.

в случае чистого водорода. Так же как в эксперименте, в теории в смесях $H_2 : He = 1 : 20$ и $1:40$ имеются максимумы в зависимостях интенсивности ВУФ-излучения от давления газа. Но в расчетах максимумы наблюдаются при заметно больших давлениях, чем в эксперименте. А в чистом водороде и смеси $H_2 : He = 1 : 3$ в эксперименте если и есть максимум, то при малых давлениях, для которых экспериментальные данные не приводятся.

Наконец, на рис. 6 сравниваются расчетные и экспериментальные зависимости эффективности ВУФ-излучения от зарядного напряжения по запасенной энергии и по вложенной в разряд энергии для разных смесей и давлений газа. Наблюдается качественное и количественное согласие, если экспериментальные значения уменьшить в 3 раза.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализируя рис. 2–4, можно сделать вывод, что предложенная модель количественно согласуется с экспериментальными зависимостями напряжения разряда и амплитуды тока разряда от зарядного напряжения и давления газа, а также осциллограммами напряжения и тока разряда. Причем амплитуду тока разряда можно оценить, используя выражение (2) и эмпирическую зависимость (рис. 7) приведенной напряженности поля $(E/N)_d$ от y_{H_2} содержания H_2 в смеси:

$$(E/N)_d = 3 + 46 \cdot y_{H_2}^{0.55} \cdot [\text{Тд}] \quad (3)$$

Используя выражение (3), можно оценить оптимальное значение зарядного напряжения емкости C , при котором вся запасенная в конденсаторе энергия вкладывается в разряд в первый полупериод:

$$U_0^{opt} = 2 \left(U_c + \left(\frac{E}{N} \right)_d Nd \right). \quad (4)$$

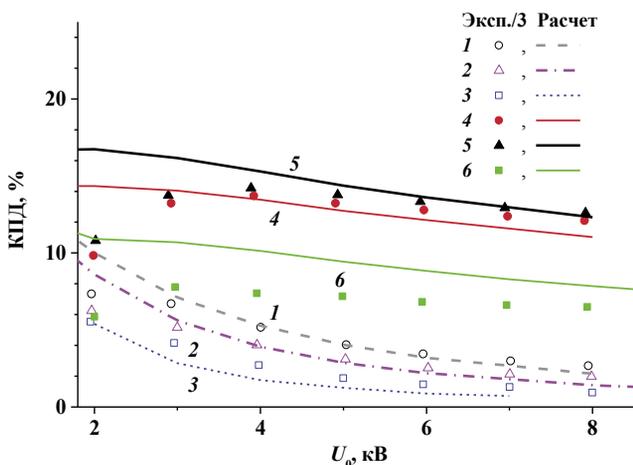


Рис. 6. Сравнение расчетных (линии) и экспериментальных (символы) [6] зависимостей отношения энергии излучения к запасенной в конденсаторе (линии и символы 1–3) и отношению энергии излучения ко вложенной в разряд (4–6) в зависимости от зарядного напряжения конденсатора U_0 . Смесь $H_2:He=1:3$, 15 Торр: 1— $C=60$; 2 — 120; 3 — 500 нФ. Для $C=60$ нФ: 4 — 8 Торр H_2 ; 5— $H_2:He=1:3$, 15 Торр; 6 — $H_2:He=1:20$, 100 Торр.

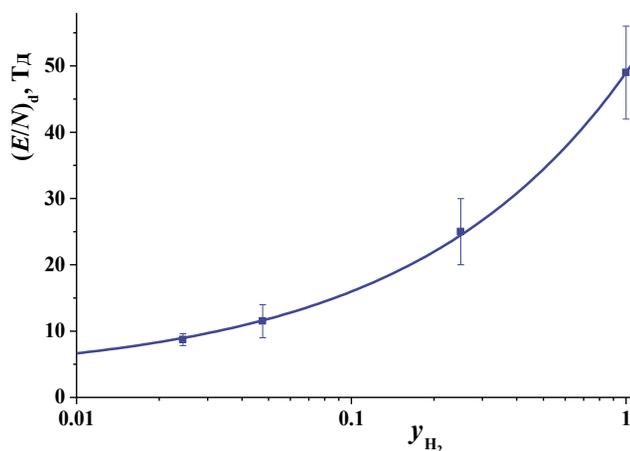


Рис. 7. Зависимость приведенной напряженности поля $(E/N)_d$ (в Td) в максимуме тока разряда от содержания y_{H_2} H_2 в смеси H_2 :He. Символы с вертикальными линиями показывают диапазон изменения $(E/N)_d$ от давления газа в расчетах (см. расчетные данные на рис. 3, б).

Так, для состава и давления газа (рис. 6) оптимальные зарядные напряжения для катодного падения $U_c = 200$ В равны 0.73, 0.72 и 1.37 кВ для 8 Торр H_2 , 15 Торр $H_2 : He = 1 : 3$ и 100 Торр $H_2 : He = 1 : 20$ соответственно. При таких малых зарядных напряжениях в чистом водороде и смеси 1:3 преобладают потери энергии в катодном слое, а пробой возможен лишь при использовании более мощного источника предиионизации, чем в работе [6], или двухимпульсной схемы возбуждения [29]. В эксперименте [6] зарядные напряжения больше оптимальных, поэтому ток разряда носит колебательный характер, а эффективность ВУФ-излучения от запасенной в конденсаторе энергии в 2–3 раза меньше эффективности от вложенной в разряд энергии. Анализ результатов расчетов показал, что в рассматриваемых условиях степень ионизации не превышает 10^{-4} и e–e-столкновения слабо влияют на функцию распределения электронов по энергии и связанные с ней величины. Спад в эффективности, наблюдаемый в эксперименте [6] в чистом водороде и смеси $H_2 : He = 1 : 3$ при зарядных напряжениях меньше 3 кВ, по-видимому, связан с ростом потерь в катодном слое и затруднениями в пробое при таких малых напряжениях. Заметим, что в используемой нами модели не учитывается катодный слой и именно это приводит к расхождению теории и эксперимента на рис. 6 при малых зарядных напряжениях. Очевидно, для уменьшения потерь в катодном слое по сравнению со вкладом в разряд необходимо увеличивать давление смеси. Но при этом возможно развитие неоднородностей.

Экспериментальные данные (рис. 5, а) по зависимости амплитуды тока разряда от давления хорошо согласуются с расчетом лишь для смеси $H_2 : He = 1 : 40$, а для $H_2 : He = 1 : 3$ и особенно для чистого H_2 согласие хуже. Возможно, это вызвано развитием неоднородностей в разряде при высоких давлениях, проявляющихся в большей мере в смесях с большим содержанием водорода. Расчеты с уменьшенной на порядок площадью разряда дают увеличение значений амплитуды тока разряда, в то время как экспериментальные результаты (см. рис. 5, а) дают меньшие значения амплитуды тока по сравнению с расчетом. Таким образом, в рамках однородной модели уменьшение площади разряда не может объяснить расхождение теории и эксперимента на рис. 5, а. На рис. 5, а приведены также зависимости амплитуды тока разряда от давления газа, оцененные по формуле (2) с использованием значений $(E/N)_d$, найденных из экспериментальных данных рис. 3, б (см. также рис. 7). Эти зависимости хорошо согласуются с расчетом по полной модели. Получается, что экспериментальные данные рис. 5, а, по амплитуде тока разряда для смеси $H_2 : He = 1 : 3$ и чистого водорода противоречат экспериментальным данным рис. 3, б, и рис. 4, а (последние были использованы выше для проверки справедливости выражения (2)).

Отметим, что расхождения в расчетных и экспериментальных интенсивностях излучения на рис. 5, б, уменьшаются, если в расчетах для каждого давления газа подбирать зарядное напряжение так, чтобы получить экспериментальное значение амплитуды тока разряда из рис. 5, а.

Эффективность ВУФ-излучения от вложенной в разряд энергии в расчетах достигает 16%, что меньше экспериментальных данных в ~3 раза (рис. 6). Следует отметить, что пленение излучения уменьшает эффективность на 20–40%, а его влияние возрастает с увеличением зарядного напряжения из-за роста населенности $H_2(X^1\Sigma^+, v=4, 10)$ состояний. Для оценки возможной эффективности ВУФ-излучения были рассчитаны балансы энергии электронов в чистом водороде и смесях $H_2 : He = 1 : 3$, $H_2 : He = 1 : 20$ и $H_2 : He = 1 : 40$ (рис. 8). Штрихпунктирные вертикальные линии показывают границы диапазона изменения расчетных значений E/N в максимуме тока в зависимости от давления газа. Суммарная доля энергии электронов, идущая на возбуждение $V^1\Sigma$ и $C^1\Pi$ состояний H_2 , приведена на рис. 9, где заштрихованные прямоугольники показывают диапазон изменения расчетного $(E/N)_d$ в максимуме тока в зависимости от давления газа. Максимальные значения эффективности ВУФ-излучения реализуемом в импульсном разряде диапазоне E/N не превышают 13%, что согласуется с численными расчетами. В эксперименте [6] для определения абсолютной величины энергии, высвечиваемой

водородом в ВУФ-области спектра, излучение водорода сравнивалось с ВУФ-излучением эксимеров Xe_2^* при давлении ксенона 2 атм, возбу-

ждаемого пучком быстрых электронов с энергией ~ 150 кэВ, с плотностью тока пучка $\sim 1 \text{ А/см}^2$ и длительностью 50 нс. Детали этой процедуры в статье не приводятся, но можно предположить, что в оценках эффективности ВУФ-излучения водорода была завышена энергия пучка электронов, вкладываемая в излучающий объем ксенона. Возможно, не были учтены потери энергии быстрых электронов в фольге или (и) прозрачность поддерживающей фольгу решетки. При 2 атм ксенона глубина проникновения быстрых электронов с энергией 135 кэВ (считаем, что 15 кэВ теряется в фольге) в газ составляет 2.5 см [30]. Расстояние между электродами — 1.3, а ширина электродов — 1.28 см. Поэтому только часть энергии электронов пучка возбуждает активный объем.

Анализ результатов расчетов для условий [6] показывает, что населенности колебательных уровней $\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_u^+, v=1)$ на порядок, а населенности более высоких колебательных уровней как минимум на два порядка меньше населенности $\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_u^+, v=0)$. Поэтому возбуждение электронных уровней $\text{H}_2(\text{B}^1\Sigma_u^+)$ и $\text{H}_2(\text{C}^1\Pi_u)$ из колебательно-возбужденных состояний $\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_u^+, v)$ электронами [31] в данном случае неважно.

Из баланса энергии электронов (рис. 8 и 9) видно, что эффективность ВУФ-излучения водорода может достигать 35% в чистом водороде при $E/N \sim 500 \text{ Тд}$, когда примерно столько же энергии идет на ионизацию. Такие условия нетипичны для самостоятельного разряда, где преобладает ступенчатая ионизация, а доля энергии на прямую ионизацию мала. Возможность реализации таких E/N в самостоятельном разряде, на наш взгляд, маловероятна. Вопрос об эффективности ВУФ-излучения при других способах возбуждения остается открытым.

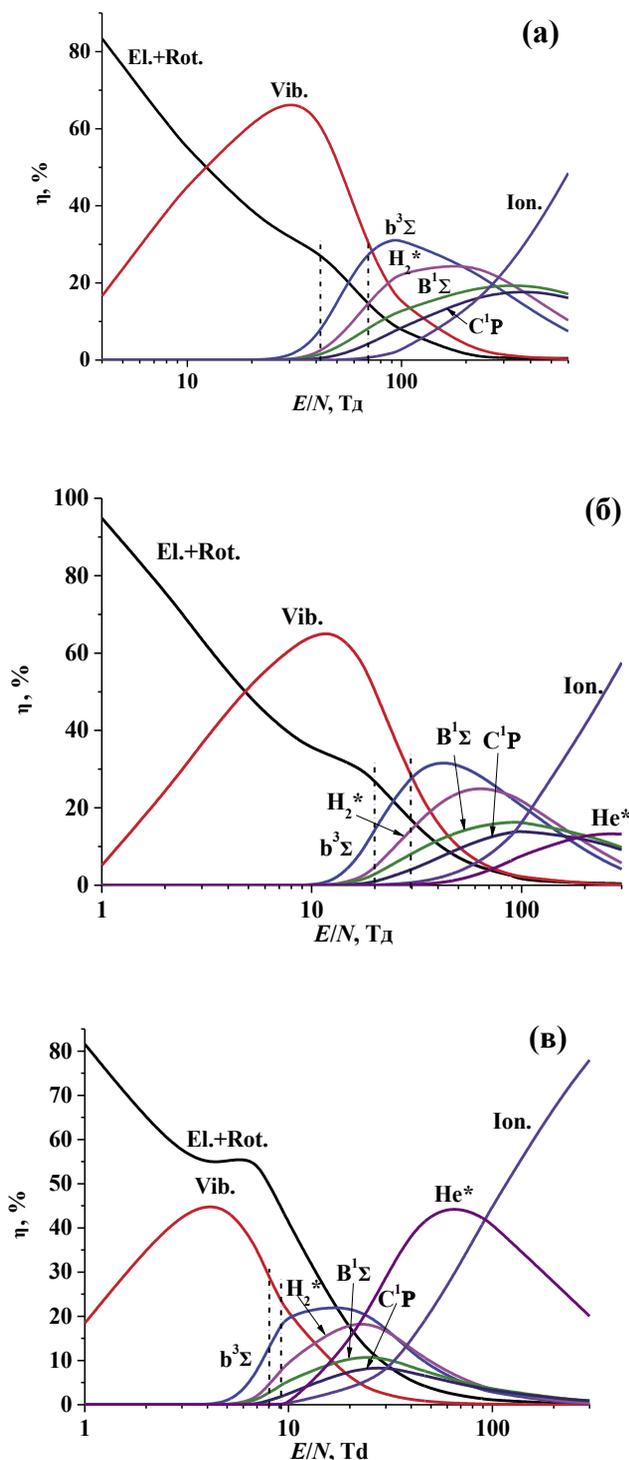


Рис. 8. Баланс энергии электронов в H_2 (а), $\text{H}_2:\text{He}=1:3$ (б), $\text{H}_2:\text{He}=1:40$ (в). Штрихпунктирные вертикальные линии показывают диапазон изменения расчетных значений $(E/N)_d$ в максимуме тока в зависимости от давления газа.

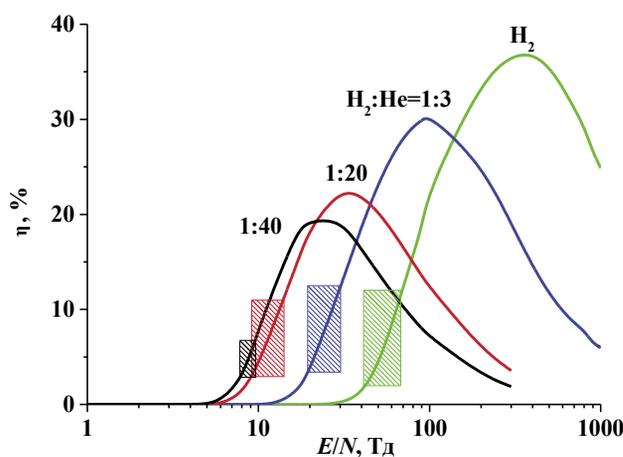


Рис. 9. Доля энергии электронов, идущая на возбуждение $\text{B}^1\Sigma$ и $\text{C}^1\Pi$ состояний H_2 . Заштрихованные прямоугольники показывают диапазон изменения расчетных значений $(E/N)_d$ в максимуме тока в зависимости от давления газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана численная модель импульсного самостоятельного разряда в смесях H_2 и He для описания излучения в полосах Лаймана и Вернера. Проведена верификация модели путем детального сравнения с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Модель количественно согласуется с экспериментальными зависимостями напряжения разряда и амплитуды тока разряда от зарядного напряжения и давления газа, а также осциллограммами напряжения и тока разряда. Предложены аналитические выражения для оценки приведенной напряженности поля и амплитуды тока разряда в зависимости от зарядного напряжения, состава и давления смеси. Зависимости интенсивности ВУФ-излучения и его эффективности от зарядного напряжения, состава и давления газа описываются моделью качественно. Показано, что в импульсном разряде с предионизацией пучком быстрых электронов эффективность излучения в полосах Лаймана и Вернера может достигать 16% от вложенной в разряд энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красников Г.Я., Горнев Е.С., Матюшкин И.В. Общая теория технологий и микроэлектроника. М.: «Техносфера», 2020. 434 с.
2. Радциг А.А., Смирнов Б.М., Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: «Атомиздат», 1980. 240 с.
3. Хьюберт К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Часть 1. М.: «Мир», 1984. 408 с.
4. Dreyfus R.W., Hodgson R.T. // Phys. Rev. A. 1974. V. 9. P. 2635. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.9.2635>
5. Gochelashvili K.S., Dem'yanov A.V., Evdokimova O.N. et al // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2013. V. 40. No 6. P. 137. <https://doi.org/10.3103/S1068335613060018>
6. Долгих В.А., Капустин В.В., Керимов В.М. и др. // Физика плазмы. 1989. Т. 15. № 2. С. 210.
7. Гальцев В.Е., Демьянов А.В., Певгов В.Г. и др. Расчет характеристик электрического разряда в смесях газов, содержащих HCl и H_2 . Препринт ИАЭ-3156, 1979.
8. Allan M., Wong S.F. // Rev. Lett. 1978. V. 41. P. 1791. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.41.1791>
9. Wadehra J.M., Bardsley J.N. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. P. 1795. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.41.1795>
10. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1982. Т. 136. С. 25. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0136.198201b.0025>
11. Fite W.L., Brackmann R.T. // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 1141. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.1141>
12. Дрюкарев Г.Ф. Столкновения электронов с атомами и молекулами. М.: «Наука», 1978. 256 с.
13. Dixon A.J., Von Engel A., Harrison M.F.A. // Proc. R. Soc. Lond. 1975. V. 343. P. 333. <https://doi.org/10.1098/rspa.1975.0069>
14. Eckstrom D.J., Nakano H.H., Lorents D.C. et al // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. No. 4. P. 1679. <https://doi.org/10.1063/1.342474>
15. Смирнов Б.М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: «Атомиздат», 1974. 456 с.
16. Дятко Н.А., Кочетов И.В., Нанартович А.П., Таран М.Д. // ТВТ. 1984. Т. 22. № 6. С. 1048.
17. Dixon A.J., Harrison M.F.A., Smith A.C.H. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1976. V. 9. No 15. P. 2617. <https://doi.org/10.1088/0022-3700/9/15/013>
18. Демьянов А.В., Дятко Н.А., Кочетов И.В. и др. // ЖТФ. 1988. Т. 58. № 1. С. 75.
19. Демьянов А.В., Дятко Н.А., Кочетов И.В. и др. // Физика плазмы. 1986. Т. 12. С. 623.
20. Демьянов А.В., Дятко Н.А., Кочетов И.В. и др. // Физика плазмы. 1985. Т. 11. С. 361.
21. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. М.: Атомиздат, 1986. 344 с.
22. Демьянов А. В., Кочетов И. В., Нанартович А. П., Старостин А. Н. // ТВТ. 1984. Т. 22. С. 216.
23. Александров Н.Л. // ЖТФ. 1978. Т. 48. С. 1428.
24. Bardsley J.N., Wadehra J.M. // Phys. Rev. 1979. A 20. No 4. P. 1398. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.1979.A.20.No.4.P.1398>
25. Holstein T. // Phys. Rev. 1951. V. 83. No 6. P. 1159. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.1159>
26. Mewe R. // Brit. J. Appl. Phys. 1967. V. 18. No 1. P. 107. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/18/1/315>
27. Igarachi K., Mikoshiba S., Watanabe Y. et al // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1995. V. 28. No 7. P. 1377. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/28/7/015>
28. Грановский В.Л. Электрический ток в газе. М.: «Наука», 1971. 543 с.
29. Демьянов А.В., Кочетов И.В. // Квантовая электроника. 1995. Т. 22. № 5. С. 467.
30. Cason Charles, Perkins J.F., Werkheiser A.H., Duderstadt J. // AIAA Journal. 1977. V. 15. No 8. P. 1079. <https://doi.org/10.2514/3.60757>
31. Celiberto R., Janev R.K., Laricchiuta A. et al // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 2001. V. 77. No 2. P. 161. <https://doi.org/10.1006/adnd.2000.0850>

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ АЗОЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

© 2024 г. О.И. Гриневич^{а,*}, А.К. Буряк^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: oksigrinevich@gmail.com

Поступила в редакцию 01.06.2023

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 15.06.2023

Изучена адсорбция 1Н-пиразола, 1Н-имидазола и 1Н-1,2,4-триазола на поверхности однородного графена с помощью теории функционала плотности. Рассчитаны атомные заряды по методу Малликена для индивидуальных азолов, согласно которым электронная структура 1Н-имидазола с выраженным диполем является наиболее благоприятной для адсорбции на поляризуемом графене. Построены кривые потенциалов Леннард-Джонса, из которых найдены значения энтальпий адсорбции азолов. Оценены электронные возмущения, возникающие как изменения электронной плотности в ходе связывания с графеном. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными о характере адсорбции азолов на неполярных сорбентах. Отмечена необходимость учета распределения электронной плотности при объяснении механизма адсорбции на поверхности графена.

Ключевые слова: адсорбция, азолы, теория функционала плотности.

DOI: 10.31857/S0044453724010193, EDN: SEGCMW

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия природных и синтетических азотсодержащих гетероциклических соединений наибольший теоретический и практический интерес в настоящее время представляют собой молекулы, содержащие в своей структуре пяти- и шестичленное ароматическое ядро [1], имеющие один или несколько атомов азота в составе, а также конденсированные полициклические структуры [2]. Многие азолы — структуры, содержащие пятичленное гетероциклическое кольцо, — известны своей выраженной биологической активностью, которая используется в сфере фармацевтической промышленности, а также в ходе поиска количественных соотношений «структура—свойство» [3]. Помимо этого, азолы могут образовываться в ходе окислительных превращений при попадании в окружающую среду экотоксикантов, в частности при разливах ракетного топлива [4].

На протяжении многих лет интерес вызывает поведение пятичленных гетероциклов при адсорбции из газа или жидкости. Исследования по адсорбции на графитированной термической саже, проведенные группой ученых под руководством А.В. Киселева, стали одними из первых в этой области [5–7]. Закономерности адсорбции ге-

тероциклических соединений из газов и жидкостей в зависимости от количества гетероатомов и их положения в ядре изучались в последующие годы с применением индексов удерживания и корреляционных уравнений [8–11]. Для объяснения обнаруженных эффектов сорбции, как правило, использовались физико-химические свойства индивидуальных сорбатов, в то время как особенности межмолекулярных взаимодействий между сорбатом и сорбентом освещались не полностью.

Квантовохимические подходы, среди которых наибольшую популярность имеют методы теории функционала плотности (ТФП), позволяют моделировать различные физико-химические системы, а также изучать механизмы протекания реакций в ходе расчета термодинамических величин и электронных эффектов [12,13]. В рамках поверхностных явлений особую популярность имеет изучение сорбционных и каталитических свойств такого углеродного материала, как графен. В литературе обширно представлены исследования, посвященные изучению сорбции на графене моноатомов и сложных молекулярных структур, выполненных с помощью ТФП [14–18]. Адсорбция азотсодержащих гетероциклов на графене исследована довольно слабо [19,20], хотя известно, что исследование особенностей их взаимодействия

с графеном может носить не только теоретический, но и практический интерес. Особенно это касается изомерных структур, где механизмы сорбции во многом определяются электронными эффектами, возникающими на поверхности графена [21].

В связи с этим целью настоящей работы стало изучение сорбционного поведения трех азолов на графеновом монослое с помощью ТФП. Структурные формулы выбранных соединений приведены на рис. 1.

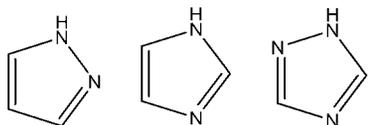


Рис. 1. Структурные формулы 1H-пиразола, 1H-имидазола и 1H-1,2,4-триазола.

По результатам серии статических вычислений получены энергетические и электронные характеристики структур, которые далее сравнивались с ранее представленными данными о характере адсорбции азолов на неполярных фазах [6, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Статические вычисления энергетических и электронных эффектов адсорбции азолов на графене проводились по методике, разработанной авторами ранее [21]. Программное обеспечение SP2K использовалось для вычислений по методу самосогласованного поля теории функционала плотности Кона – Шэма [22]. Адсорбция моделировалась на однородной поверхности графена с размерами гексагональной суперячейки $14.7672 \times 14.7672 \text{ \AA}$. С учетом рассмотрения физической адсорбции азолов вид обменно-корреляционной функции задавался с использованием функционала Пердю – Берка – Эйзенхофа (PBE) [22, 23] с применением поправки на дисперсионные взаимодействия [24]. Все моделируемые структуры были оптимизированы с использованием двойных валентно-расщепленных базисных наборов с поляризационными функциями [25] для псевдопотенциалов Годекера – Тетера – Хаттера [26]. Погрешность при расчете величин энергии составила 10^{-10} Хартри. Величина конвергенции в рамках метода самосогласованного поля составила 10^{-6} Хартри.

Расчет потенциалов Леннард – Джонса проводился с первоначальной оптимизацией всех структур и последующим вычислением значений энергии в ходе варьирования расстояния по оси аппликата фиксированных атомов азолов и графена. Для оптимизированных азолов, не взаимодействующих с графеном, были также рассчитаны

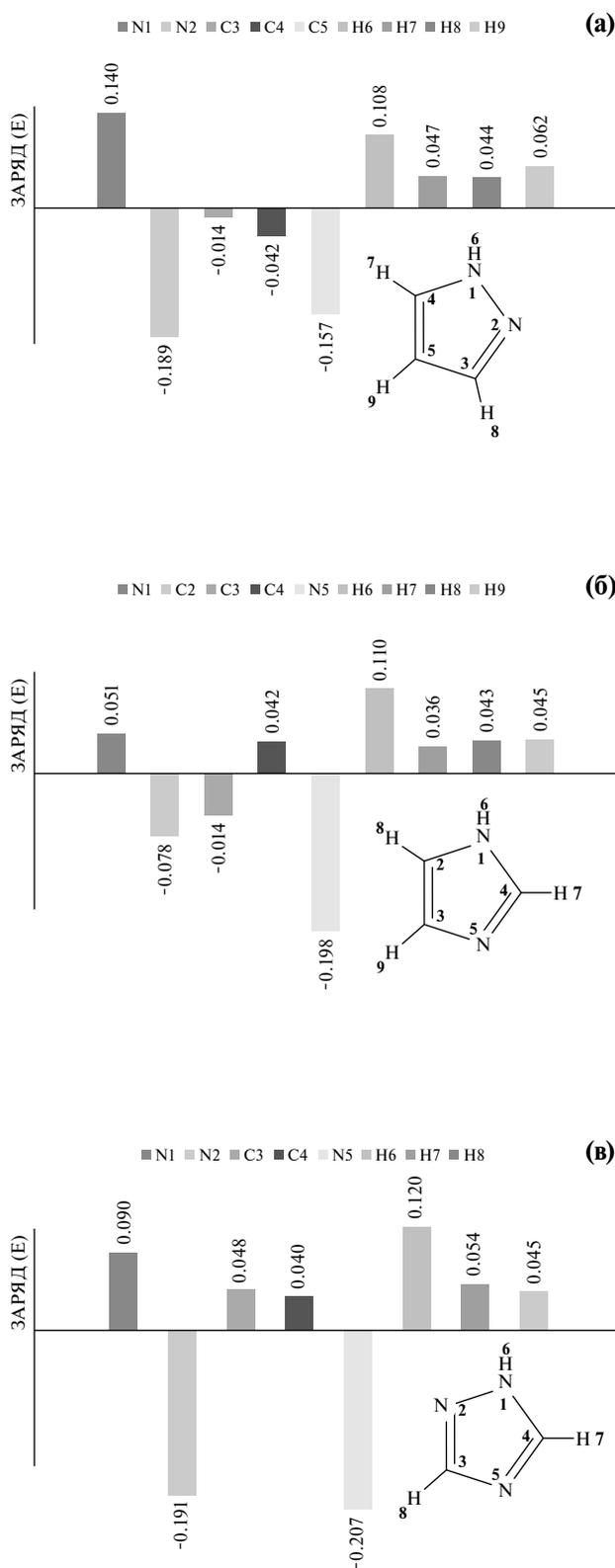


Рис. 2. Суммарные атомные заряды по Малликену для 1H-пиразола (а), 1H-имидазола (б), 1H-1,2,4-триазола (в).

атомные заряды по методу Малликена. Электронные возмущения на поверхности графена, индуцированные адсорбцией, вычислялись как разность между электронной плотностью связанной системы «азол-графен» и плотностями, рассчитанными отдельно для невзаимодействующих азолов и графена.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе данной работы изучалась адсорбция на графене изомерных диазольных молекул (1H-пиразол и 1H-имидазол) и 1H-1,2,4-триазола. Выбор данных соединений был обусловлен в первую очередь литературными данными о различии в удерживании этих соединений, что во многом должно определяться разностью в электронной структуре. Предполагалось выявление эффектов, взаимосвязанных как с количеством атомов азота, так и их положением в гетероциклическом ядре, что обуславливает неодинаковое взаимодействие с поверхностью графена. В связи с этим на первом этапе для всех индивидуальных молекул были рассчитаны суммарные атомные заряды по методу Малликена. Гистограммы распределения зарядов приведены на рис. 2.

Сравним распределение зарядов для изомерных диазолов. 1H-пиразол демонстрирует наличие частичных отрицательных зарядов для всех трех атомов углерода в кольце, в то время как в структуре 1H-имидазола у атома C4 присутствует частичный положительный заряд. Соответственно, в 1H-имидазоле наблюдается выраженный дипольный момент по направлениям C4 – N1 и C4 – N5 с выраженным смещением в сторону атома азота, а для пиразола он проходит по связи N1 – N2 и в этом случае абсолютные заряды близки по величине. В целом отрицательный заряд несколько более делокализован в структуре 1H-пиразола, в то время как для 1H-имидазола он сосредоточен на атомах C2, C3 и N5. Эти результаты соотносятся с представленными в литературе [9]. При переходе к 1H-1,2,4-триазолу наличие как орто- (связь N1 – N2), так и мета-положений (связи N1 – N5 и N2 – N5) приводит к существенному изменению распределения зарядов. Отсутствие углерод-углеродной связи приводит к наличию частичных положительных зарядов у атомов C3 и C4, поскольку каждый из этих атомов связан сразу с двумя атомами азота, что вызывает выраженное смещение электронной плотности по связям N2 – C3 – N5 и C4 – N5. Однако можно видеть, что на связи N1 – C4 отсутствует видимый диполь ввиду аналогично отмеченного для 1H-пиразола смещения электронной плотности по направлению N1 – N2. Таким образом, только в структуре 1H-имидазола атом N1 является акцептором электронов, и за счет этого

могут ожидать различия в энергиях связывания с поляризуемой поверхностью графена.

В рамках моделирования адсорбции азолов на однородной поверхности графена потенциалы Леннарда-Джонса были выбраны для оценки энергии связывания — изменения энтальпии адсорбции при связывании молекулы сорбата с поверхностью сорбента в зависимости от межъядерного расстояния атомов сорбата и сорбента соответственно. Полученные графические зависимости приведены на рис. 3.

Минимумы на изображенных кривых соответствуют наиболее энергетически выгодным геометриям азолов в ходе адсорбции на графене. Согласно результатам, энтальпии адсорбции составили -36.35 кДж/моль для 1H-пиразола, -37.53 кДж/моль для 1H-имидазола и -33.09 кДж/моль для 1H-1,2,4-триазола. Полученные значения позволяют сделать вывод, что адсорбция азолов является физической и ван-дер-ваальсовы неспецифические взаимодействия играют основную роль в установлении адсорбционного равновесия. 1H-1,2,4-триазол демонстрирует наиболее слабое сродство с графеном, в то время как 1H-имидазол имеет наибольшее удерживание в данных условиях. Поскольку в работе рассматривался однородный химически чистый графен без дефектов и заряженных центров, его поверхность можно считать малополярной и имеющей довольно выраженную поляризуемость. Все сорбаты являются полярными молекулами и индуцируют заряд на поверхности графена, а значения энергий адсорбции показывают различие в характере индукционных взаимодействий.

Полученные результаты сравнивались с представленными в литературе относительно удерживания азолов на неполярных фазах, таких как обработанная водородом графитированная термическая сажа (ГТС) [6] и полидиметилсилоксан (ПДМС) [9]. 1H-1,2,4-триазол демонстрировал наибольшее удерживание на обеих фазах по сравнению с диазолами. Для ГТС подобное явление связывалось непосредственно с увеличением количества атомов азота в ядре, а удерживание 1H-имидазола не рассматривалось. В случае ПДМС авторы отмечали, что усиленное удерживание 1H-1,2,4-триазола не соответствовало сниженным значениям его дипольного момента и поляризуемости. В случае графена мы можем сделать вывод, что наличие в структуре 1H-имидазола более выраженного дипольного момента и двух атомов азота в качестве акцепторов электронной плотности будет приводить к усиленной индукции заряда на поверхности графена и лучшему связыванию. Молекула 1H-1,2,4-триазола, имеющая более точечное распределение электронной плотности, по-видимому, имеет менее выгодную конфигурацию

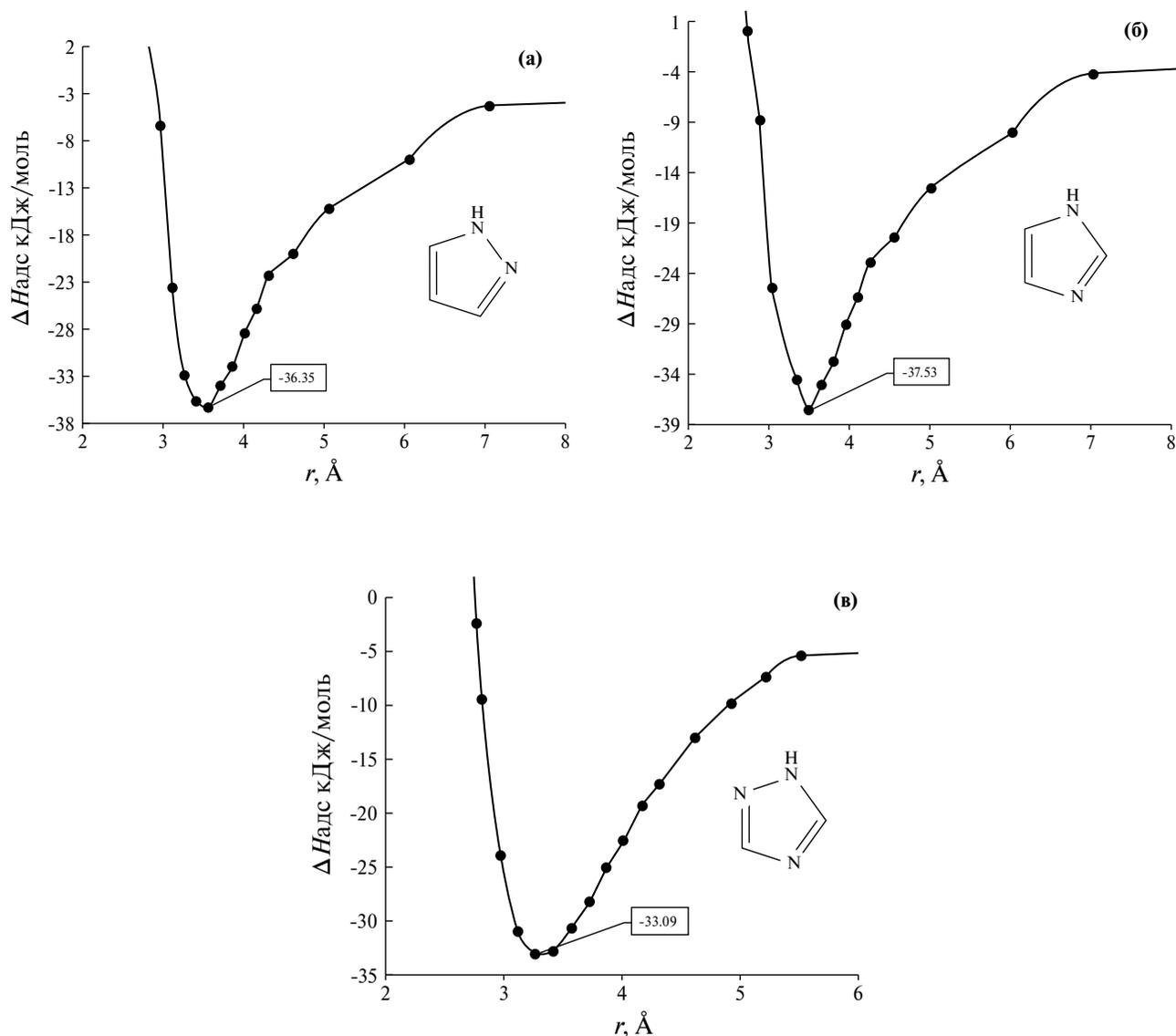


Рис. 3. Потенциалы Леннард-Джонса, рассчитанные для случая адсорбции 1H-пиразола (а), 1H-имидазола (б), 1H-1,2,4-триазола (в) на поверхности графена.

для связывания с графеном за счет появления третьего атома азота. Можно видеть, что для диазолов энергии адсорбции близки к граничным значениям, что говорит о влиянии также и специфических π - π -взаимодействий между ароматическим ядром азота и графеном.

В связи с обнаруженными эффектами адсорбции на графене нами были оценены электронные возмущения путем вычисления разности электронной плотности в точках минимума потенциалов Леннард-Джонса. Результаты, приведенные на рис. 4, демонстрируют различное влияние электронной структуры каждого азота при связывании с графеном.

Для 1H-1,2,4-триазола после связывания с графеном характерны наиболее выраженные положительные возмущения, в то время как распределение отрицательного заряда после связывания практически не меняется и дает наименьший отклик в системе. Для 1H-пиразола также наблюдается асимметричная картина возмущений, однако изменения в распределении отрицательного заряда более существенны, что приводит к усилению удерживания. 1H-имидазол имеет симметричное распределение плотности и наиболее выраженные изменения, связанные с участием двух атомов азота в индуцировании дипольного момента на поверхности графена. Подобный эффект ранее наблюдался нами для случая адсорбции

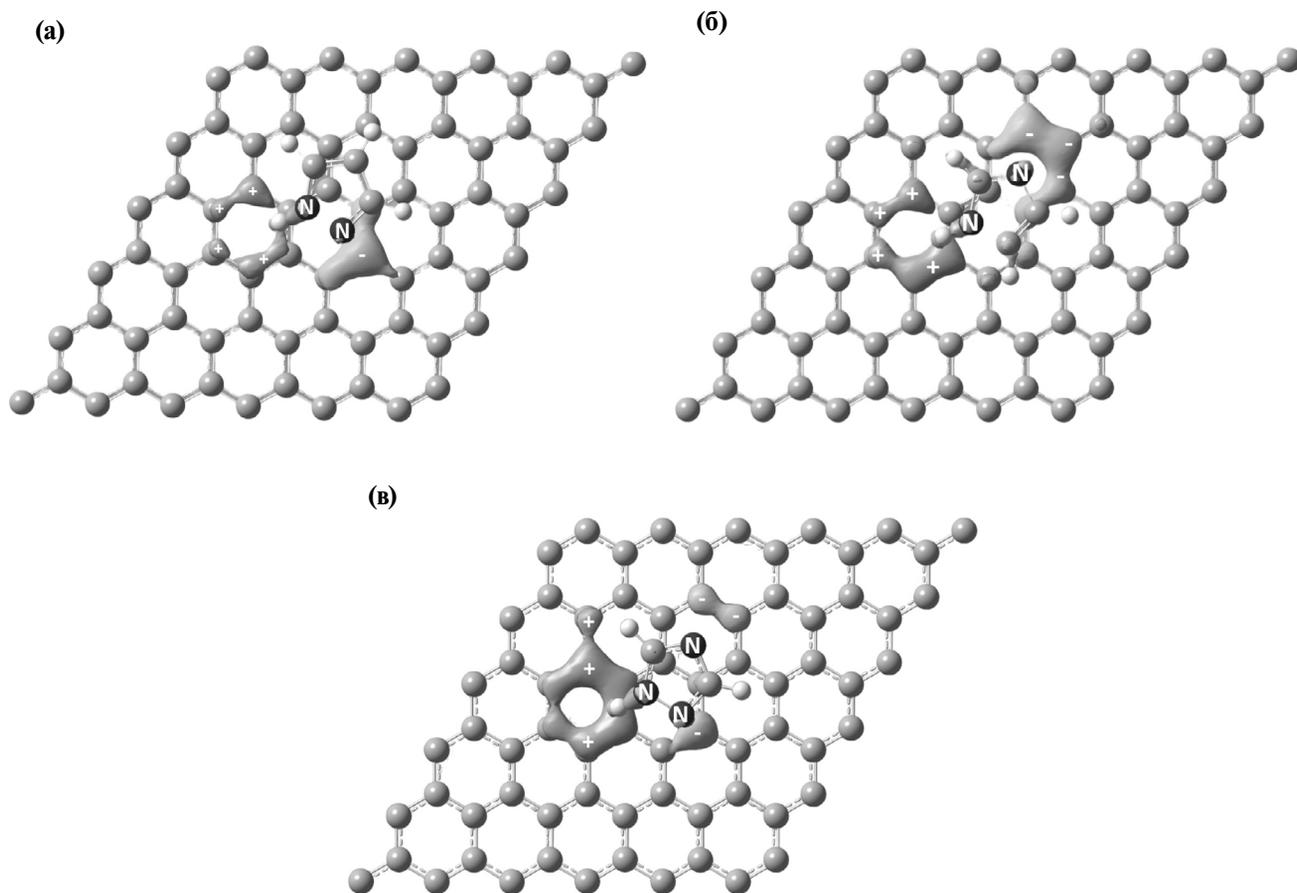


Рис. 4. Трехмерные графические изображения электронных возмущений в системе «X — графен», где X: (а) 1Н-пиразол, (б) 1Н-имидазол, (в) 1Н-1,2,4-триазол. Знаком «+» обозначены положительные возмущения, знаком «-» — отрицательные.

пиридазина [21]. Таким образом, обнаруженные эффекты электронных возмущений качественно подтверждают гипотезу о преобладании неспецифических взаимодействий в ходе адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена адсорбция на графене 1Н-пиразола, 1Н-имидазола и 1Н-1,2,4-триазола с применением ТФП. Распределение атомных зарядов по методу Малликена показало наличие наибольшего дипольного момента в структуре 1Н-имидазола за счет индукционного эффекта смещения электронной плотности, реализуемого азотами в метаположении, и распределение электронной плотности является наиболее выгодным для связывания среди трех азолов. Различия в распределении электронной плотности наблюдаются и после связывания с графеном, что находит выражение в характере возмущений. После построения потенциалов Леннарда-Джонса для всех изученных систем получены энтальпии сорбции

на графене, согласно которым наиболее слабое удерживание демонстрирует 1Н-1,2,4-триазол, а среди изомерных диазолов 1Н-имидазол сильнее сорбируется на поверхности графена. Полученные результаты удовлетворительно соотносятся с литературными данными при учете различий в характере взаимодействия сорбатов с различными неполярными сорбентами. В случае графена необходимо учитывать не только полярность сорбатов, но и электронные эффекты, возникающие в процессе адсорбции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 22-13-00266).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arora P., Arora V., Lamba H.S. et al.* // *IJPSR*. 2012. V. 3. No 9. P. 2947.
2. *Östman C.E., Colmsjö A.L.* // *Fuel*. 1988. V. 67. March. P. 396.
3. *Kurbatova S.V., Kharitonova O.V., Finkel'shtein E.E.* // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2008. V. 82. No 11. P. 1932–1937. <https://doi.org/10.1134/S003602440811023X>.
4. *Попов М.С., Ульяновский Н.В.* // *Масс-спектрометрия*. 2019. Т. 16. № 3. С. 205. <https://doi.org/10.25703/MS.2019.16.36>.
5. *Киселев А.В., Полотнюк Е.Б., Щербакова К.Д.* // *Докл. АН СССР*. 1982. Т. 266. С. 892.
6. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Щербакова К.Д.* // *Журн. физ. химии*. 1986. Т. 60. № 6. С. 1329–1343.
7. *Bobyleva M.S., Kiselev A.V., Kulikov N.S. et al.* // *Adsorption Science & Technology*. 1985. V. 2. No 3. P. 165. <https://doi.org/10.1177/026361748500200303>.
8. *Zhuravleva I.L., Krikunova N.I., Golovnya R.V.* // *Rus. Chem. Bulletin*. 1995. V. 44. No 2. P. 300.
9. *Golovnya R.V., Kuz'menko T.E., Zhuravleva I.L.* // *Ibid.* 1999. V. 48. No 4. P. 726.
10. *Zhuravleva I.L., Kuz'menko T.E.* // *Ibid.* 1999. V. 48. No 10. P. 1931.
11. *Golubović J., Protić A., Zečević M. et al.* // *Talanta*. 2012. V. 100. P. 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.071>.
12. *Motta M., Rice J.E.* // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2022. V. 12. No 3. <https://doi.org/10.1002/wcms.1580>.
13. *Tsuneda T.* *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. 1st ed. Tokyo: Springer Tokyo, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-54825-6>.
14. *Nakada K., Ishii A.* // *Solid State Communications*. 2011. V. 151. No 1. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.036>.
15. *Peng B., Chen L., Que C. et al.* // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. No 1. P. 31920. <https://doi.org/10.1038/srep31920>.
16. *Tavassoli Larijani H., Darvish Ganji M., Jahanshahi M.* // *RSC Advances*. 2015. V. 5. No 113. P. 92843–92857. <https://doi.org/10.1039/C5RA16683G>.
17. *Li B., Ou P., Wei Y. et al.* // *Materials*. 2018. V. 11. No 5. P. 726. <https://doi.org/10.3390/ma11050726>.
18. *Qin W., Li X., Bian W.-W. et al.* // *Biomaterials*. 2010. V. 31. No 5. P. 1007–1016. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.10.013>.
19. *Wuest J.D., Rochefort A.* // *Chemical Communications*. 2010. V. 46. No 17. P. 2923. <https://doi.org/10.1039/b926286e>.
20. *Voloshina E.N., Mollenhauer D., Chiappisi L. et al.* // *Chemical Physics Letters*. 2011. V. 510. No 4–6. P. 220–223. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.05.025>.
21. *Grinevich O.I., Volkov V.V., Buryak A.K.* // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry. 2022. V. 24. No 48. P. 29712. <https://doi.org/10.1039/d2cp05096j>.
22. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77. No 18. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
23. *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al.* // *Ibid.* 2008. V. 100. No 13. P. 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
24. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // *J. of Chemical Physics*. 2010. V. 132. No 15. P. 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
25. *VandeVondele J., Hutter J.* // *Ibid.* 2007. V. 127. No 11. P. 114105. <https://doi.org/10.1063/1.2770708>.
26. *Goedecker S., Teter M.* // *Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics*. 1996. V. 54. No 3. P. 1703–1710. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703>.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ В МИТОХОНДРИАЛЬНОМ ЖИЗНЕННОМ ЦИКЛЕ (БИОГЕНЕЗЕ) – ПРЕДИКТОРЫ ТКАНЕВОГО КАЛЬЦИГЕНЕЗА

© 2024 г. А.С. Татевосян^{a*}, С.Н. Алексеенко^a, А.В. Бунякин^b

^a Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Кубанский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения РФ, Краснодар, Россия

^b Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

*e-mail: artur-krasnodar@bk.ru

Поступила в редакцию 21.02.2023

После доработки 21.07.2023

Принята к публикации 24.07.2023

Митохондриальный (М) биогенез (жизненный цикл) состоит из повторяющихся изменений собственной архитектоники, которые условно принято рассматривать в двух тектонических формах: 1 – fusion – интеграция, слияние в сетевую трубчатую композицию, при которой площадь наружной мембраны М минимизирована, что снижает теплоотдачу; 2 – fission – дезинтеграция, разделение на множество мелких обособленных фрагментов, при котором максимально увеличивается площадь наружной мембраны М (в 10–15 раз), что увеличивает теплоотдачу. В строгом соответствии (когерентно) с М-биогенезом циклически изменяются их функциональные состояния, сопровождающиеся осцилляциями термодинамических (ТД) и электрохимических (ЭХ) потенциалов. С позиции неравновесной термодинамики, в ее применении к биофизическим и биохимическим процессам, рассмотрены четыре функциональных состояния М (F states), когда когерентно с изменением *теплогового потенциала* (ΔQ) в толще внутренней мембраны М закономерно изменяется *скорость* движения электронов по дыхательной цепи. Особенность указанных четырех функциональных состояний М заключается в том, что показана возможность двух обратных переходов: в первом (F-I \rightleftharpoons F-IV) преобладают *экзотермические* процессы (теплопродукция), а во втором (F-II \rightleftharpoons F-III) – *эндотермические* (телопотребление). При этом длительное преобладание *направленности* ТД и ЭХ процесса в сторону первого обратного перехода (F-I \rightleftharpoons F-IV) сопровождается хронизацией экзотермических процессов, вызванных разобщением электрохимического потенциала на внутренней мембране М ($\Delta\Psi_m$), каковое в физиологических условиях осуществляется либо жирными кислотами, либо термохимической аккумуляцией в матриксе катионов Ca^{2+} и P_i в форме фосфата кальция (CaP) с выделением тепловой энергии (+4121 кДж/моль). Это объясняет причинную возможность экспоненциального (тысячекратного) нарастания кальциевой емкости М (calcium retention capacity). Разбалансировка М-биогенеза, с хронизацией функционального состояния М, в котором доминирует первый обратный цикл, может явиться первозданным патофизиологическим механизмом кальцигенеза, при котором в процессе биогенеза М малоподвижные дезэнергизированные фрагменты, переполненные солями CaP, подвергаются митофагии, при этом полному аутолизу подвергается только органический субстрат, а оставшийся неорганический пул в форме CaP апатита выводится за пределы клетки в макрофагальное пользование. Однако при нарушении местного (локального) иммунного ответа, сопровождающегося «незавершенной митофагией», и/или при нарушении лимфатического дренирования межклеточного пространства CaP пул накапливается в интерстициальных тканях различных органов, способствуя развитию распространенных кальцифицирующих болезней (атеросклероз, остеохондроз, нефролитиаз и др.).

Ключевые слова: митохондриальный биогенез, термодинамические осцилляции, дыхательная цепь, кальцигенез.

DOI: 10.31857/S0044453724010203, EDN: SEFULY

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы широкое внимание к себе привлекает биогенез митохондрий (М), состоящий из повторяющихся изменений собственной архитектоники, которые условно принято рассматривать в двух тектонических формах: 1 – fusion – интеграция, слияние в сетевую трубчатую композицию, при которой площадь наружной мембраны М минимизирована, что снижает теплоотдачу; 2 – fission – дезинтеграция, разделение на множество мелких обособленных фрагментов, при котором максимально увеличивается площадь наружной мембраны М (в 10–15 раз), что увеличивает теплоотдачу.

Известно, что при буферизации Ca^{2+} в матриксе М в одних случаях происходит активизация катаболизма с увеличением продукции АТФ, а в других – снижение скорости катаболизма на фоне образования в матриксе фосфата кальция (СаР), у которого наблюдается экзотермическая реакция, сопровождающаяся значительным выделением тепловой энергии (+4121 кДж/моль). Для хронизации второго варианта характерно открытие проницаемых пор на внутренней мембране М, при этом постепенно возникает СаР перегрузка М, индуцирующая фрагментацию самой органеллы [1, 2]. Процесс фрагментации М зачастую проявляется подавлением ее кинематики с последующим селективным удалением дисфункциональных сегментов М с помощью митофагии [3]. Оставшиеся фрагменты М, отличающиеся высокой динамичностью и функциональной активностью, вскоре вновь собираются в сетевую структуру. Очевидно, что динамика М регулируется клеточными биоэнергетическими потребностями, притом что некоторые исследования подтверждают дисфункцию М, даже фиксируя морфологические изменения [4,5]. Однако роль М-динамики (fusion/fission) в клеточном метаболизме досконально не изучена.

Существует много свидетельств того, что Ca^{2+} обратимо секвестрируется в виде гранул СаР для поддержания энергетического гомеостаза. В М матриксе Ca^{2+} стимулирует цикл Кребса, тем самым усиливая синтез NADH и FADH_2 , что, в свою очередь, подпитывает электронную транспортную цепь (ЭТЦ) и, в конечном счете, прокручивает АТФ-синтазу [6, 7]. Более того, в М межмембранном пространстве Ca^{2+} стимулирует активность различных переносчиков метаболитов, дополнительно усиливая энергетический метаболизм [8]. Поглощение Ca^{2+} в энергизованных М препятствует подъему уровня Ca^{2+} в цитоплазме, что приводит к быстрому затуханию кальциевого сигнала [9]. Способность М регулировать клеточную сигнализацию Ca^{2+} проявляется ускоренной аккумуляцией матриксом Ca^{2+} , наряду с возможным замедлением выведения Ca^{2+} обрат-

но в цитоплазму через $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ и $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ антипортеры. Не вызывает сомнений, что указанные механизмы сбалансированного регулирования и управления внутриклеточного метаболизма Ca^{2+} являются определяющими в функциональной способности самой клетки.

ЦЕЛЬ

Выявить протекающие в матриксе М физиологические и патофизиологические процессы, отраженные в математической модели термодинамического и электрохимического цикла функционального состояния М, в которых возникают условия для образования нерастворимых солей фосфата кальция.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Минерализация тканевых структур фосфатом кальция (СаР) – важнейший биологический процесс, который в нормальных физиологических условиях способствует образованию соединительной ткани, хрящей, костей, а также их заживлению. Вместе с этим существует дисфункциональная патологическая (аберрантная) минерализация, которая приводит к различным медицинским проблемам, включающим в себя распространенные, социально значимые болезни (атеросклероз, остеохондроз, нефролитиаз и др.).

Сложнейшей проблемой физической химии остается оценка фазовых состояний. Для этого наиболее целесообразно и удобно использовать термодинамические методы исследования, которые предоставляют более упрощенную оценку фазовых трансформаций, поскольку, как известно, *не каждый фазовый переход сопровождается сменой агрегатного состояния*, наряду с тем, что любое изменение агрегатного состояния представляет собой фазовый переход.

Нами проявлен интерес к соотношению между осцилляциями (сбалансированными периодическими колебаниями) энтальпии и энтропии, возникающими в результате возмущений термодинамической системы, каковую представляют М. Как положительные корреляции (компенсация), так и отрицательные корреляции (антикомпенсация) между ΔH и ΔS наблюдались в различных экспериментальных контекстах, включая химическую реакцию, физическую ассоциацию, сольватацию и свертывание белка. Компенсация является общей чертой бимолекулярных ассоциаций, возникающих в результате слабых межмолекулярных взаимодействий. Известно, что стабильность кластеров до зародышеобразования определяется балансом между ионной координацией и гидратацией ионов, потому что это может уменьшить межфазную свободную энергию Гиббса (ΔG), которая

контролирует высоту *термодинамического барьера* для зарождения твердой фазы.

Иерархия гомеостатической системы М выстраивается в зависимости от *направленности* и *скорости* энергетических потоков, поскольку известно, что живые организмы, наряду с устойчивым гомеостазом, характеризуются одновременным неравновесным состоянием, определяющим люфт функциональности (ЛФ) органа (системы). Наличие свободной энергии Гиббса (G) позволяет особым молекулам выполнять при необходимости работу против равновесия, что соответствует законам квантовой физики и органической химии (атомно-молекулярное взаимодействие).

Вырабатываемая М энергия сбалансированно распределяется между конкурирующими, разнонаправленными процессами: 1 – самопроизвольным (потенциал Гиббса $G < 0$) *экзергоничным* процессом, осуществляющим обогрев внешней среды (цитоплазмы), при котором скорость продукции АТФ минимальна; и 2 – непроизвольным (потенциал Гиббса $G > 0$) *эндергоническим* процессом фосфорилирования, при котором происходит охлаждение внешней среды (цитоплазмы...), сопровождающееся максимальной скоростью работы АТФ-синтазы. Наряду с этим указанные физиологические процессы сопровождаются изменением внутриматричной среды, которое характеризуется последовательной сменой водорастворимого дигидрата фосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и малорастворимого гидрофосфата кальция — CaHPO_4 . Изменение термодинамического состояния цитоплазмы, способно оказать влияние на активизацию дыхания М и увеличение количества Ca^{2+} , поступающего в матрикс, при этом последующее преодоление гидрофосфатом кальция (CaHPO_4) барьера свободной энергии создает условия для его трансформации в *термодинамически более стабильную форму* дифосфата кальция — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, растворимость которого — крайне низкая [10].

Функциональные циклические процессы, протекающие в биогенезе М, позволяют понять механизм внутриклеточной трансформации солей СаР. Опираясь на характерные изменения электрохимических (ЭХ) параметров в матриксе и межмембранном пространстве М, а также исходя из термодинамических (ТД) преобразований, можно выделить четыре функциональных состояния М (F-I, F-II, F-III, F-IV) и четыре переходных (S_1, S_2, S_3, S_4), которые представляют циклический процесс (рис. 1) [11]. Адекватное клеточное энергообеспечение молекулами АТФ предполагает прохождение М полного ТД-ЭХ-цикла, в котором чередуются физиологически допустимые переходы экзергонических и эндергонических процессов, сопровождающихся соот-

ветствующими изменениями свободной энергии Гиббса, энтропии, энтальпии, эксергии и плотности веществ (рис. 1).

Вместе с тем в ТД-ЭХ-цикле М возможны два обратных перехода: первый замкнут функциональными состояниями $F-I \rightleftharpoons F-IV$, а второй — $F-II \rightleftharpoons F-III$ [11]. Отличительной особенностью первого перехода по циклу является минимальное содержание энергии Гиббса и достижение максимального уровня энтропии, что отражает большую термодинамическую устойчивость, нежели при втором переходе, для которого характерна минимальная энтропия и максимальный уровень энергии Гиббса, что вкуче соответствует неустойчивому термодинамическому состоянию. При этом в первом переходе по обратному циклу преобладает транспорт ионов, преимущественно представленных Ca^{2+} , H_2PO_4^- и H^+ , которые вступают в самопроизвольную экзергоническую реакцию, сопровождающуюся значительным выделением тепла (+4121 кДж/моль), на фоне минимальной скорости утилизации кислорода и минимальной скорости продукции АТФ. Во втором переходе по обратному циклу преобладают эндергонические процессы, сопровождающиеся поглощением тепла из внешней среды (цитоплазмы) при максимальной скорости утилизации кислорода и максимальной скорости продукции АТФ. Возможно, 3 миллиарда лет назад, когда М была свободна от эукариотического «союза» («плена»?) и находилась в свободном плавании, эти механизмы позволяли ей адаптироваться к меняющейся в течение суток температурной среде (днем — плюс 80°C, ночью — минус 80°C).

Сами М хорошо известны своим кальциевым «обжорством» («ненасытностью», «влюбленностью»), т.е. кальциевая емкость (calcium retention capacity) М настолько значительна, что за 10–15-дневный срок жизни аккумулируемый в матриксе фосфат кальция (СаР) увеличивает массу М в тысячи раз, формируя на внутренней поверхности внутренней мембраны М мельчайшие кристаллы СаР, что закономерно увеличивает осмотическое давление в матриксе, преобразуя «мегамитохондрии». Увеличение объема матрикса М и уменьшение количества крист, вызванные повышенным поглощением Ca^{2+} (с последующим образованием СаР-агломераций), влияют на активность электронтранспортной цепи (ЭТЦ), подавляя, в конечном итоге, передвижение (кинетику) М в клетке [12] (рис. 2).

М играют важную роль в гомеостазе Ca^{2+} , временно удаляя из цитоплазмы Ca^{2+} , высвобождаемый внутриклеточными запасами или поступающий из внеклеточного пространства, и выводя его из матрикса обратно в цитозоль. При значительном повышении Ca^{2+} в матриксе М регуляция кальцийзависимой передачи сигналов

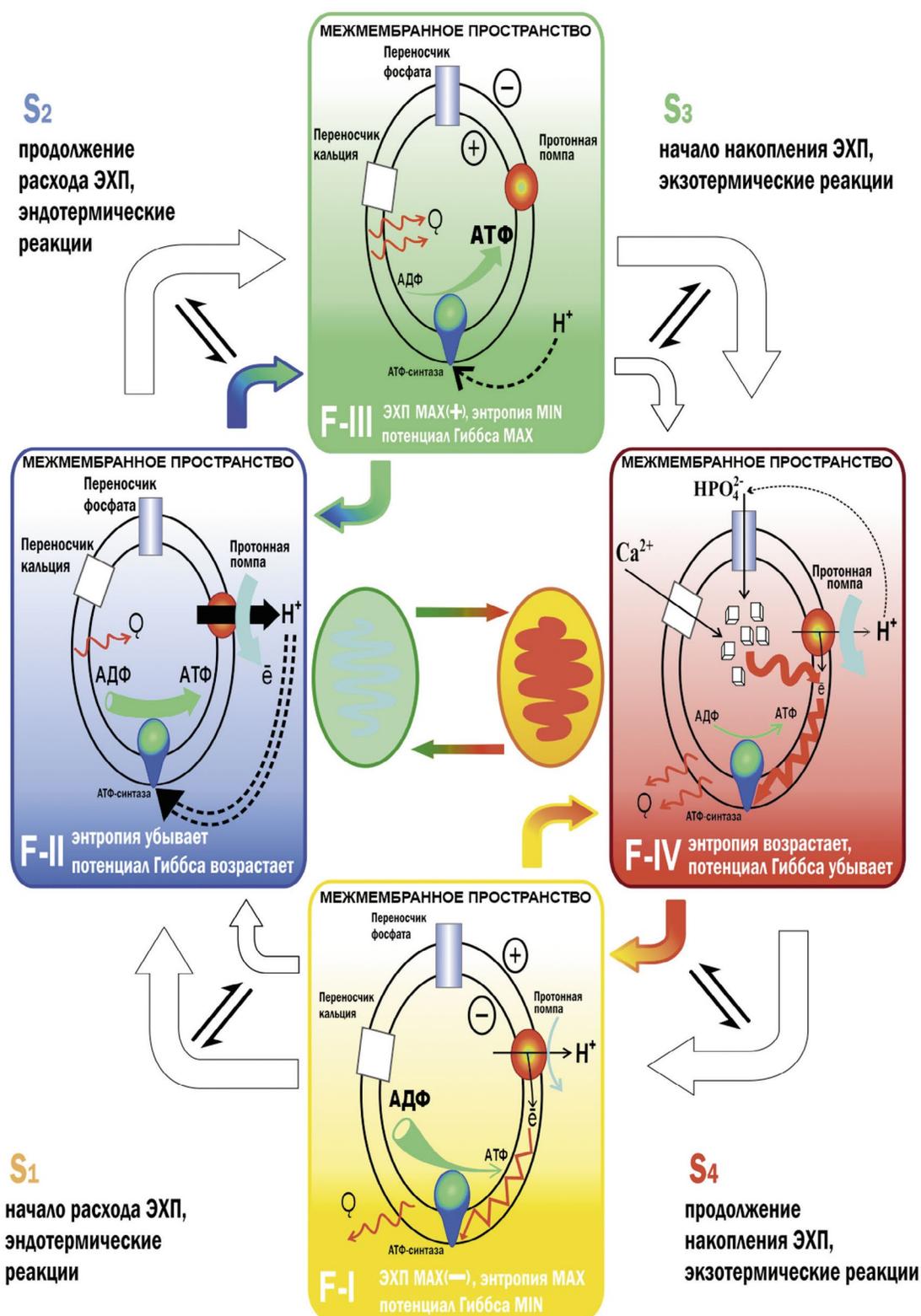


Рис. 1. Функциональные (F) состояния и фазовые (S) переходы в термодинамическом (ТД) и электрохимическом (ЭХ) цикле М. Толщина стрелок внутри М отражает скорость электрохимической реакции (толстая – высокая скорость, тонкая – низкая скорость): голубая стрелка – кислородная утилизация, зеленая стрелка – соотношение АДФ/АТФ, красная стрелка – направление движения тепла. Толщина стрелок снаружи М указывает на меняющуюся скорость процесса и переход на обратный цикл (первый F-I⇌F-IV или второй F-II⇌F-III).

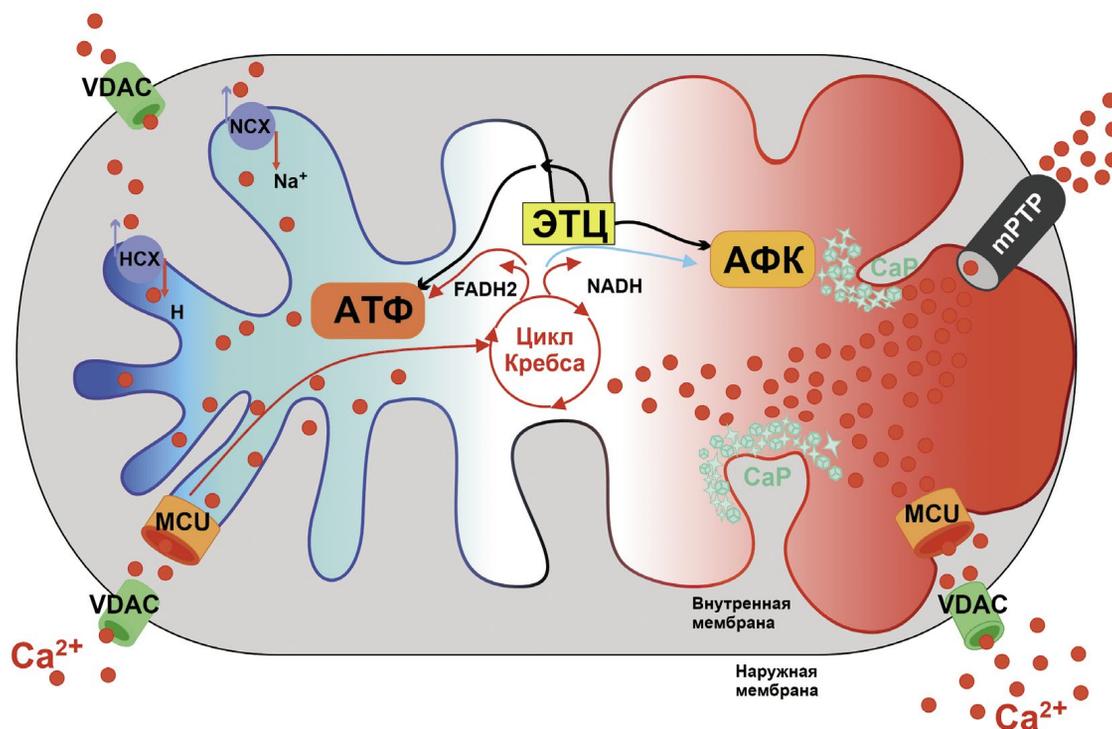


Рис. 2. Особенности энергетического метаболизма в процессе биогенеза М. При физиологической аэробной, не стрессовой, выработке АТФ (левая сторона) преобладает второй обратный цикл F-II \rightleftharpoons F-III, когда относительно медленное поглощение Ca²⁺ протекает равномерно (сбалансированно) с его оттоком, при этом стимулируется цикл трикарбоновых кислот (ТКК). Патологическое состояние М с нарушенным энергетическим метаболизмом (правая сторона) вызвано снижением скорости окисления кислорода (АФК), и характеризуется хронизацией (преобладанием) первого обратного цикла F- \rightleftharpoons F-IV). При этом отмечаются перегрузка Ca²⁺ и когерентное разбухание матрикса, что закономерно вызывает открытие поры mPTP, дополнительно увеличивающей поступление Ca²⁺ в матрикс, где на медиальных вершинах крист внутренней мембраны начинают формироваться аморфные CaP субстраты; VDAC — анионоселективный канал, MCU — митохондриальный кальциевый унипортер, mPTP — неселективный кальциевый канал.

осуществляется выведением Ca²⁺ через систему антипорта [13]. Важнейшей особенностью М в механизме кальциевой сигнализации является ее способность к непрерывно нарастающему (экспоненциальному) поглощению Ca²⁺ [14], поскольку этот механизм препятствует запредельному увеличению Ca²⁺ в цитоплазме, что влияет на снижение кальциевого сигналинга [9]. Следует добавить, что это похоже на «игру с огнем», поскольку, с одной стороны, физиологическое увеличение Ca²⁺ в матриксе способствует *активации* метаболизма и увеличению продукции АТФ, а с другой стороны, возможно постепенное *угнетение* энергетического метаболизма М настолько, что не только снижается продукция АТФ, но даже запускается механизм гибели клетки (апоптоз) [1].

Особенность жизненного цикла М в свете ТД и ЭХ преобразований заключается в гармоничном (сбалансированном) чередовании всех функциональных состояний, при котором поглощение ионизированного Ca²⁺ уравновешено выведением его из М. Однако длительное (хроническое) пре-

обладание первого обратного ТД-ЭХ-цикла М (F-I \rightleftharpoons F-IV) способствует повышенному накоплению в матриксе Ca²⁺, образуя соответствующий гидрид, вплоть до формирования Ca₁₀(PO₄³⁻)₆(OH)₂, представляющего собой основной минеральный компонент костной ткани (гидроксиапатит). Постепенное накопление матриксом CaP пула запускает механизм расщепления М на мелкие фрагменты, поскольку деление М является важным процессом, изолирующим потенциально поврежденные фрагменты органеллы, а последующее слияние активных функционирующих фрагментов М в «трубчатую сеть» определяет судьбу остальных малоподвижных (деструктивных) фрагментов М, которые будут селективно подвергаться митофагии [15]. Процесс митофагии можно рассматривать как поддерживающий гомеостаз М для регулирования процесса кальцификации [16]. Несомненно то, что деление (fusion) и слияние (fission) М играет решающую роль в контроле качества и восстановлении поврежденных М (рис. 3).

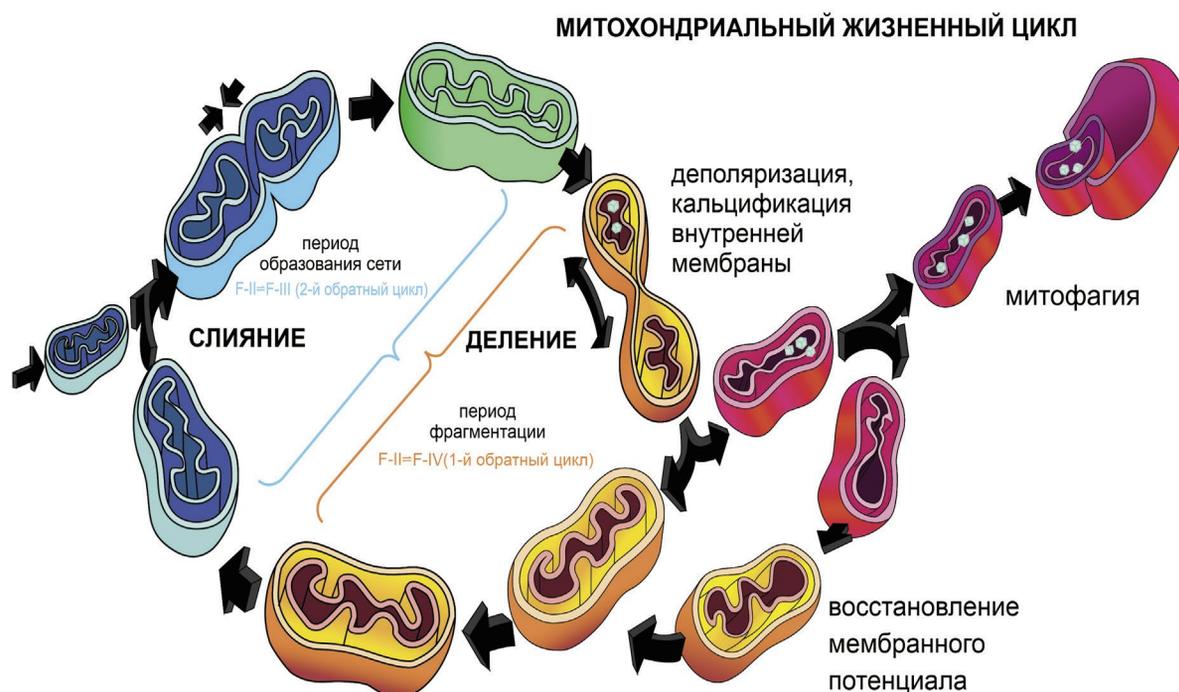
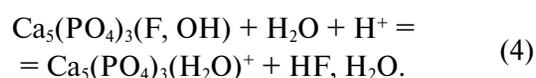
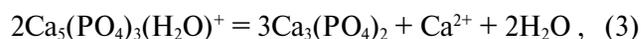
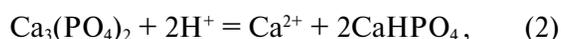
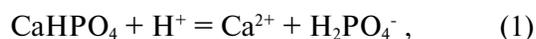


Рис. 3. Митохондриальный жизненный цикл (биогенез). Период слияния М с образованием «трубчатой сети» соответствует преобладанию второго обратного ТД-ЭХ-цикла (F-II \rightleftharpoons F-III). Период деления соответствует преобладанию первого обратного ТД-ЭХ-цикла (F-I \rightleftharpoons F-IV). Митофагии подвергаются фрагментированные, малоподвижные, деполаризованные, кальцинированные М.

С точки зрения термохимии, в первом переходе обратного ТД-ЭХ-цикла (F-I \rightleftharpoons F-IV) образование СаР апатита сопровождается бурным выделением тепловой энергии, т.е. является экзотермическим процессом. Теплота кристаллизации апатита (СаР) относительно высока (+4121 кДж/моль) и наиболее выгодна с точки зрения ТД и ЭХ процесса. Однако второй переход обратного ТД-ЭХ-цикла, наоборот, сопровождается поглощением тепловой энергии из окружающей среды (цитоплазмы), т.е. является эндотермическим процессом. Нарушение метаболической гибкости во фрагментированных М характеризуется преобладанием первого обратного ТД-ЭХ-цикла (F-I \rightleftharpoons F-IV), которое способствует переполнению матрикса аморфным СаР. При этом повышается онкотическое давление и происходит разбухание матрикса с потерей секционного разделения крист (преобразуются «мегамитохондрии»), сопровождающееся полной потерей кинематического перемещения М в цитоплазме. При замедлении (угнетении) митофагии происходит критическое повышение осмотического давления в матриксе, который увеличивается в объеме (разбухание, отек), при этом возможно повреждение (разрыв) мембраны, при котором содержимое М вываливается в цитоплазму, окончательно повреждая клетку (рис. 4).

Идея *двухвалентных противополоионов, связанных с полиионом*, стала интуитивной в биоминерализации, где обычно принято считать, что *кислотные остатки играют ведущую роль в минерализации*, — вероятно, из-за взаимодействия этих остатков с ионами кальция. Хорошо известно значение фосфатного буферного механизма, играющего особую роль во внутриклеточных окислительно-восстановительных процессах (ОВП) и кислотно-основном состоянии (КОС) цитоплазмы. В матриксе М, когерентно с трансформацией молекулярной структуры фосфатных ионов, протекает регуляция кальциевого метаболизма (рис. 5).

Основную роль в качестве внутриклеточного буферного механизма играют две верхние реакции. Кроме того, можно построить термодинамически допустимый ряд четырех последовательных химических реакций между кальциевым противополоионом с фосфатным полиионом:



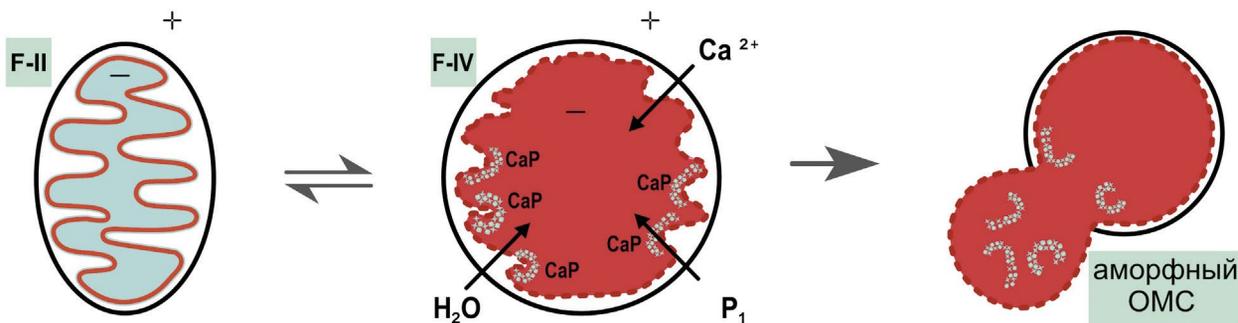
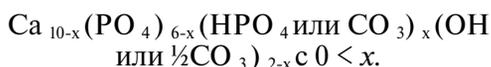


Рис. 4. Матрикс М представляет собой ионизированную жидкость (ИЖ — голубой/красный цвет), которая обладает ТД-ЭХ-свойствами, аналогичными плазмоподобной субстанции, и в то же время (одновременно с этим) содержит соль фосфорной кислоты в жидком («полужидком») состоянии в виде короткоживущих пар ионов $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ (HCO_3^- / CO_3^{2-}) и/или даже из «функционализированных» наночастиц апатита (CaP), который в перегретом ($\approx 50^\circ C$) матриксе деэнергизированной М представлен в виде *аморфного* органо-минерального субстрата (ОМС). Патологическое разбухание перегретого матрикса, переполненного ОМС, завершается разрывом мембраны и вываливанием содержимого в цитоплазму, что запускает апоптоз клетки, а дальнейшее постепенное охлаждение ОМС до $37^\circ C$ способствует его кристаллизации [17–19].

Вместе с тем возможно построение общей формулы для биологических апатитов:



Когда апатит образуется из аморфного предшественника CaP, эти комплексы агрегируются и поглощают дополнительный ион кальция с образованием аморфного же CaP, который является фракталом $Ca_2(HPO_4)_3^{2-}$ кассет. Комплекс трифосфата кальция также лежит в основе кристаллической структуры октакальцийфосфата и апатита. Показано, как существование этих комплексов снижает энергетический барьер для

нуклеации и объединяет классические и неклассические теории нуклеации [20]. При осуществлении экзотермической реакции кристаллизации CaP система самопроизвольно достигает более низкого состояния свободной энергии. Уплотнение (затвердевание) следует траектории свободной энергии в водных растворах, в которых ионы и пренуклеационные кластеры агрегируются и проходят через нетвердую аморфную фазу DL.

Известно, что первый шаг в образовании кристаллических минеральных фаз включает в себя стохастическую и динамическую ассоциацию ионов в растворе, преодоление барьера свободной энергии для образования ядер, которые выше критического размера могут вырасти до зрелого кристалла. Кроме того, уравнения *скорости*, вытекающие из этой теории, показывают, что первый материал, который осаждается, необязательно является термодинамически наиболее стабильным состоянием, но кинетически — наиболее доступным, которое в дальнейшем может трансформироваться в термодинамически более стабильную форму. Появление аморфных предшественников, которые наблюдаются для многих минералов [21], соответствует этой концепции многостадийной кристаллизации, которая была впервые выдвинута Оствальдом и позже пересмотрена, чтобы включить эволюцию в понимание как термодинамических, так и кинетических факторов [22]. Одним из примеров такого минерала является CaP, который образуется через аморфную фазу предшественника [23].

Концепции физической химии, восходящие ко временам Гиббса и Оствальда, все еще продолжают хорошо служить нам для понимания зарождения и роста органических матриц и минеральных фаз [24]. *Поверхностная энергия*

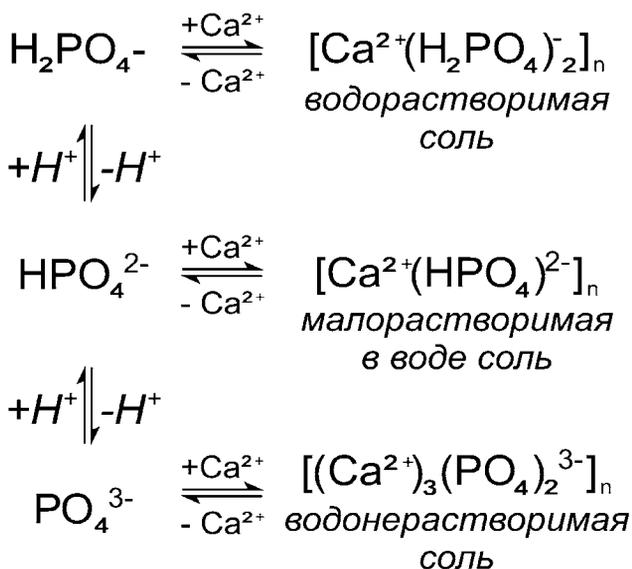


Рис. 5. Преобразование кальций-фосфатных солей в матриксе М.

становится *меньше по мере того, как фаза становится более метастабильной*. Таким образом, предлагается немедленная рационализация правила шага Оствальда: меньший член поверхностной энергии приводит к более низкому барьеру. Действительно, поскольку высота барьера нуклеации пропорциональна квадрату поверхностной энергии, небольшое изменение поверхностной энергии может привести к большим различиям в высоте барьера.

Утверждения, рассмотренные выше, дают представление о правиле шага Оствальда — гипотезе, часто подтверждаемой наблюдениями, о том, что кристаллизующаяся система сначала формирует последовательность доступных метастабильных фаз, прежде чем окончательно сформировать стабильную фазу. Правило шага Оствальда и его интерпретация включают в себя переплетенный набор термодинамических и кинетических аргументов. Термодинамический аргумент состоит в том, что система посещает ряд метастабильных фаз на своем пути вниз к наиболее стабильной фазе, *уменьшая свою свободную энергию сериями небольших шагов*, а не одним большим скачком. То, что эта пошаговая прогрессия кинетически благоприятна, основано на предположении, что структурные перестройки, включающие меньшие изменения свободной энергии, происходят быстрее, возможно, имея меньшие энергии активации, и что эти перестройки являются определяющими *скорость*. Обсуждаемый выше аргумент, по существу, является термодинамическим, а не кинетическим по своей природе. То есть прослеживаются состояния *наименьшей свободной энергии растущей частицы*, и предполагается, что они определяют кинетически благоприятный путь. Растущая наночастица — это не просто сфера с острой и однородной ограничивающей поверхностью. Скорее всего, растущая частица имеет множество мест прикрепления и локальных поверхностных сред, а раствор или матрица вблизи нее сами могут отличаться от основной массы.

Термодинамические аргументы, приводящие как к классической теории зарождения и роста, так и к правилу шага Оствальда, могут быть адекватными и полезными. Для ориентированного присоединения более крупных кластеров или наночастиц размером от 2 до 5 нм, как при образовании цеолитов [25] и в случае биоминерализации, ситуация может быть гораздо сложнее, а процессы присоединения/отсоединения могут определять *скорость*. Чем больше присоединяющиеся/отсоединяющиеся кластеры и чем сложнее структура растущей частицы, тем менее удовлетворительными являются классические, основанные на континууме концепции зарождения и роста [21].

В 1998 г. Онума и Ито описали кластеры размером 0.7–1.0 нм в растворах кальция и фосфата как аналогичные кластерам, первоначально обнаруженным Познером, и ввели термин «кластеры Познера». Ларсон и Гарсайд математически показали, что для малых размеров кластеров наблюдается «существенное снижение поверхностного натяжения» и что это приводит к снижению свободной энергии Гиббса (F-I) в очень малом *диапазоне* размеров, который примерно на порядок меньше размера кристаллического ядра [26].

Используя систему постоянного состава, удалось установить существование пренуклеационных кластеров в растворах карбоната кальция, даже в недонасыщенных растворах [27]. Они сообщают, что образование кластеров основано на идее, что эти кластеры термодинамически стабильны (не метастабильны), в согласии с предсказаниями Гарсайда и Ларсона. Эти кластеры являются результатом их существования в локальном минимуме свободной энергии Гиббса (F-I) [27] аналогично предложенному Векиловым, включающему двухступенчатый процесс зарождения, при котором *кластеры сначала формируются на локальном энергетическом минимуме* (например, фаза DL Векилова), а затем *переходят через небольшой энергетический барьер в кристаллическое состояние* [28]. Происхождение барьера в классическом уравнении нуклеации — это введение избыточной свободной энергии над энергией объемного твердого тела, которая связана с созданием новой поверхности. Однако сами предъядерные комплексы, хотя они и являются раствором и обладают некоторым избытком свободной энергии по сравнению с энергией свободных ионов, связанной с их поверхностью, в этом отношении отличаются от преднуклеационных кластеров, постулируемых в системе карбоната кальция, которые, как говорят, имеют меньшую свободную энергию, чем свободные ионы. Высокий заряд, рассчитанный для преднуклеационных комплексов, кажется несовместимым с их быстрой агрегацией в полимерные сборки. Однако было показано, что агрегация высокозаряженных растворенных веществ обусловлена увеличением энтропии (F-I), связанным с выделением гидратационной воды, а также образованием линейных супрамолекулярных полимеров заряженных мономерных единиц [29].

Минералы, эталон твердых материалов, на ранних стадиях осаждения ведут себя как мягкая материя [30], что предполагает обсуждение жидких предшественников до мезокристаллических промежуточных продуктов и монокристаллов, включая «промежуточные» [31] молекулярной и твердотельной химии. Эти аспекты особенно привлекательны для дальнейшего понимания биоминерализации, где взаимодействие

мягких веществ может быть основой сложного и согласованного контроля минерализации в организмах [32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллизация лежит в основе различных научных дисциплин, но все же понимание молекулярных механизмов, лежащих в основе разделения фаз и образования первых твердых частиц в водном растворе, довольно ограничено [33]. Примеры из небиологических систем, подчеркивающие взаимодействие термодинамических и кинетических факторов, иллюстрируют особенности, потенциально важные для биоминерализации [21]. В ТД-ЭХ жизненном цикле М происходят осцилляции экзо- и эндотермических реакций. Последовательное, сбалансированное чередование направленности тепловых потоков из цитоплазмы в матрикс и обратно способствует изменению соотношения между кристаллическими фазами и расплавом в эвтектической точке. При кристаллизации эвтектика становится смесью кристаллитов фаз, а одновременное образование нескольких кристаллических фаз в ходе эвтектической кристаллизации обуславливает возможность их оперативного роста. В дальнейшем образуются эвтектические биокристаллы, которые представляют собой разветвленные взаимно вложенные дендриты эвтектических фаз, лишь выглядящие в сечении как мелкодисперсная смесь. Эвтектика является пересечением поверхностей насыщения расплава с фазами, с которыми он находится в равновесии. Если отводится соответствующее количество тепла ($F-I \rightleftharpoons F-IV$), то расплав эвтектического состава при кристаллизации в условиях, близких к равновесным, даст все кристаллические фазы, участвующие в равновесии. Если же при сохранении эвтектической температуры подводится тепло в адекватном количестве ($F-II \rightleftharpoons F-III$), то смесь фаз, отвечающая эвтектическому составу, в равновесных условиях закономерно направлена на расплавление (растворение).

Осажденные кристаллы апатита обычно имеют структурированный гидратированный поверхностный слой, содержащий в основном двухвалентные катионы и анионы [34]. Матричный апатит является аморфным и может непрерывно оставаться таковым. Очевидно, что существующий в М какой-то компонент действует как ингибитор его перехода в кристаллическую форму. Оказалось, что накопление аморфного апатита позволяет увеличить *максимальное время гипоксии*, которое может пережить клетка! Это объясняет давно известное увеличение продолжительности жизни, наблюдаемое в клетках сердца, preconditionированных коротким повышением концентрации кальция.

Обычным процессом в биоминерализации является контролирующее взаимодействие между макромолекулами и кристаллическими поверхностями, которому способствуют многовалентные ионы, *соединяющие противоположные зарядовые группы между белками и ионами в кристаллической решетке* в обычно формируемых кристаллах на основе кальция [35]. Примечательно, что белки значительно влияют на кальцификацию в живых системах, например на образование раковин моллюсков, костей человека и сосудистых бляшек (атеросклероз) [36].

В процессе биогенеза М происходит их фрагментация, при этом активные фрагменты органеллы в последующем сливаются в сетевую структуру, а неподвижные фрагменты М с разобщенным электрохимическим потенциалом на внутренней мембране и переполненные СаР либо разбухают (отек) и лопаются, вызывая гибель клетки, либо подвергаются митофагии. При этом возможна *неполная митофагия*, когда аутолизу подвергается только органический субстрат М, а оставшиеся неорганические частицы апатита выводятся за пределы клетки в пользование макрофагам. При нарушении местного (локального) иммунного ответа и (или) лимфатического дренирования межклеточного пространства СаР пул накапливается в интерстиции тканей различных органов, способствуя развитию распространенных кальцифицирующих болезней (атеросклероз, остеохондроз, нефролитиаз и др.).

Вклад авторов: А.С. Татевосян — концепция и дизайн исследования; А.С. Татевосян, С.Н. Алексеенко, А.В. Бунякин — обсуждение результатов исследования; С.Н. Алексеенко, А.В. Бунякин — статистическая обработка материала; А.С. Татевосян, С.Н. Алексеенко, А.В. Бунякин — написание текста; А.С. Татевосян — редактирование текста статьи.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Настоящая статья не содержит описания каких-либо исследований с участием людей или животных в качестве объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pizzo P., Drago I., Filad R. et al. // Eur. J. Physiol. 2012. V. 464. P. 3.
2. Orrenius S., Zhivotovsky B., Nicotera, P. // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2015. V. 7. P. 552.
3. Twig G., Elorza A., Molina A.J. et al. // EMBO J. 2008. V. 27. P. 433.

4. *Liu X., Hainocki G.* // Cell Death Differ. 2011. V. 18. P. 1561.
5. *Picard M., Shirikhai O.S., Gentil B.J. et al.* // Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol. 2013. V. 304. P. 393.
6. *Mammucari C., Raffaello A., Vecellio and Reane D.* // Arch. of the Fugers. 2018. V. 470. P. 1165. doi: 10.1007/s00424-018-2123-2
7. *Rossi A., Pizzo P., Filadi R.* // Biochem. Biophys. Act. Mole. Cell Res. 2019. V. 1866. P. 1068. doi: 10.1016/j.bbamcr.2018.10.016
8. *Kohlhaas M., Nickel A.G., Maack C.* // Fiziol. 2017. V. 595. P. 3753. doi: 10.1113/JP273609
9. *Dupont G.* // Wiley Periodicals. 2016. V. 6. P. 227.
10. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: УРСС, 2002. 295 с.
11. *Татевосян А.С., Бунякин А.В.* // Биофизика. 2019. Т. 64. С. 1151. doi: 10.1134/S0006302919060152
12. *Саотоме М., Сафиулина Д., Сабадкай Г. и др.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2008. V. 105. P. 20728–20733. doi:10.1073/pnas.0808953105
13. *De Stefani D., Rizzuto R., Pozzan T.* // Annu. Rev. Biochem. J. 2016. V. 2. P. 161. doi: 10.1146/annurev-biochem-060614-034216
14. *Liu X., Berry C., Ruthel G.* // JBC. 2016. V. 1. P. 1–23.
15. *Скулачев В.П., Бакеева Л.Е., Черняк Б.В. и др.* // Mol. Cell Biochem. 2004. V. 256. P. 341. doi: 10.1023/b:mcbi.0000009880.94044.49
16. *Phadwal K., Feng D., Zhu D. et al.* // Pharmacol. Ter. 2020. V. 206. P. 107430.
17. *Fernandez N., Dallas P., Rodriguez R. et al.* // Nanoscale. 2010. V. 2. P. 1653–1656.
18. *Sun L.F., Feng J., C. Reed J. et al.* // Small. 2010. V. 6. P. 638–641.
19. *Warren S.C., Banholzer M.J., Slaughter L.S. et al.* // J. of the American Chemical Society. 2006. V. 128. P. 12074.
20. *Habraken U., Tao J., Brelka L.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 1507. doi.org/10.1038/ncomms2490
21. *Navrotsky A.* // Proc. National Akad. Sci. USA. 2004. V. 101. P. 12096–12101.
22. *Вольде П.Р., Френкель Д.* // Физ. Хим. Хим. Физика. 1999. Т. 1. С. 2191.
23. *Mohammed J.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2010. V. 107. P. 6316.
24. *De Yoreo J.J., Chung S., Nielsen M.H.* // Calcifate Int. 2013. V. 93. P. 316. doi: 10.1007/s00223-013-9707-9
25. *Banfield J.F., Welch S.A., Zhang H. et al.* // Science. 2000. V. 4. P. 751. doi: 10.1126/science.289.5480.751
26. *Sohnel O., Garside J.* // Crystal Growth J. 1988. V. 89. P. 202.
27. *Gebauer D., Volkel A., Kolfen H.* // The Science. 2008. V. 322. P. 1819.
28. *Веклов П.Г.* Нуклеация // Рост и дизайн кристаллов. 2010. Т. 10. С. 5007. doi: 10.1021/cg1011633
29. *Besenius P.* // Proc. Natl Akad. Sci. USA. 2010. V. 107. P. 17888.
30. *Шоу С., Кадемартури Л.* // ADV. Mater. 2013. V. 25. P. 4829.
31. *Antonietti M., Kozin G.A.* // Chem. Euro. J. 2004. V. 10. P. 28.
32. *Evans J.S.* // Cryst. Eng. Comm. 2013. V. 15. P. 8388.
33. *Gebauer D., Kellermeyer M., Gale J.D. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 2348. doi:10.1039/c3cs60451a
34. *Combez S., Casalbu S., Rey S.* // Minerals. 2016. V. 6. P. 34. doi: 10.3390/min6020034
35. *Solis F.J.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 9009.
36. *Paloian N.J., Giachelli C.M.* // Am. J. Physiol. Renal. 2014. V. 307. P. F891.