

СОДЕРЖАНИЕ

Том 96, номер 12, 2022

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Атом как открытая диссипативная система в базовой среде – электромагнитной составляющей физического вакуума: феноменология

С. Ф. Тимашев

1695

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе железо–гольмий

И. А. Баженова, Ю. Д. Шакирова, А. В. Хван, В. В. Чеверикин

1717

Исследование вязкости жидких сплавов алюминий–никель

А. Л. Бельтюков, И. В. Стерхова, В. И. Ладьянов, Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин

1724

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Исследование комплексообразования в системе Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O методом оксрeдметрии

*М. Рахимова, Дж. А. Давлатшоева, Ш. С. Эмомадова,
Г. Б. Эшова, Ф. Мираминзода, М. Б. Жоробекова*

1732

Синтез и строение аддуктов метакрилата уранила с диэтилацетамидом и диметилформамидом

В. Н. Серезжин, Н. А. Шимин, М. С. Григорьев, Л. Б. Серезжина

1739

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Применение расширенного уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса для сильнополярных недиссоциированных веществ: свойства мышьяковистой и ортофосфорной кислот при бесконечном разбавлении

А. А. Новиков

1746

Термодинамические свойства растворов ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота–ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (лютеция)–*o*-ксилол

М. Д. Каплина, А. А. Поташиников, С. В. Курдакова, Н. А. Коваленко, И. А. Успенская

1759

Влияние структурной и оптической изомерии алифатических дипептидов на энтальпийные характеристики взаимодействия с ксилитом в воде

И. Н. Межевой, Н. М. Громова

1766

Водные системы этилендиамина и 1.3-диаминопропана

И. А. Солонина, В. В. Высоцкий, Т. М. Вальковская, М. Н. Родникова

1771

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое исследование кислотно-основного взаимодействия алкиламинов с различными кислотами Бренстеда

И. В. Федорова, М. Е. Яблоков, Л. П. Сафонова

1776

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Моделирование конформационных изменений однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности поляризованного сплюснутого металлического наносфероида

Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко, П. П. Неясов

1785

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние гранулометрического состава природного графита и способа синтеза на пористую структуру терморасширенного графита <i>А. В. Кравцов, О. Н. Шорникова, А. И. Булыгина, А. Б. Солопов, В. В. Авдеев</i>	1797
Адсорбция ионов металлов на модифицированных алюмосиликатах <i>А. В. Свиридов, Г. И. Мальцев, К. Л. Тимофеев</i>	1805

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Компьютерное испытание “силицен/карбид кремния”-анода для литий-ионной батареи <i>А. Е. Галашев</i>	1815
Формирование одно- и двухслойного твердого электролита методом электрофореза на металлизированных серебром или платиной анодных подложках <i>Е. Г. Калинина, Е. Ю. Пикалова</i>	1821

**ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**АТОМ КАК ОТКРЫТАЯ ДИССИПАТИВНАЯ СИСТЕМА
В БАЗОВОЙ СРЕДЕ – ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ
ФИЗИЧЕСКОГО ВАКУУМА: ФЕНОМЕНОЛОГИЯ**

© 2022 г. С. Ф. Тимашев^{а,*}

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*e-mail: serget@mail.ru

Поступила в редакцию 18.04.2022 г.

После доработки 18.04.2022 г.

Принята к публикации 05.05.2022 г.

Основываясь на ранее развитых автором представлениях о вакууме электромагнитного поля – ЕМ-вакууме как базовой системе отсчета и о казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности электронов и атомных ядер, показано, что генезис необратимости во времени реальных процессов – “стрелы времени” как одной из “великих проблем современной физики” (по В.Л. Гинзбургу) состоит в неизбежности диссипативных процессов на всех пространственно-временных уровнях иерархии природных систем. Диссипация сопровождает все процессы – от макроскопических процессов, в динамике которых неизбежно проявляются нерегулярности хаотической природы, до процессов на уровне атомов и атомных ядер, поскольку даже для поддержания функционально-активного состояния как электронной подсистемы атома, так и ядерной материи атомного ядра необходима “подпитка” энергией от ЕМ-вакуума, которая реализуется при неэквивалентном обмене энергией между виртуальными фотонами ЕМ-вакуума и области казимировской поляризации электронной подсистемы атома или атомного ядра. В рамках таких представлений сама Вселенная оказывается системой открытой, “питаемой” энергией от энеггонасыщенной мировой среды – Прото-вакуума. Феноменологические представления о динамике Вселенной, развиваемые в данной работе, позволили естественным образом разрешить наиболее острые проблемы такой динамики, а также т.н. проблему космологической постоянной – установить связь этой постоянной, характеризующей расширение Вселенной, с плотностью энергии ЕМ-вакуума. Введенные представления открывают возможность для понимания ряда других нерешенных проблем, так или иначе связанных с определяющей ролью виртуальных фотонов в ряде оптических явлений. Был понят, в частности, загадочный феномен отсутствия рассеяния света от дальних звездных источников, наиболее ярко проявляемый в фиксируемой независимости поверхностной яркости однотипных галактик от величины красного смещения галактик, что невозможно понять на основе принципа Гюйгенса–Френеля. Показано также, что недавно установленный эффект “притяжения масс световым потоком”, обуславливается накоплением энергии виртуальных фотонов, продуцируемых интенсивным световым потоком, в приповерхностных областях массивных объектов. При этом последующее переизлучение света может определять т.н. “эффект линзирования”, который проявляется в астрофизике и обычно связывается с воздействием гравитации на световые потоки.

Ключевые слова: стрела времени, диссипативные процессы, ЕМ-вакуум, казимировская поляризация ЕМ-вакуума в окрестности атомных ядер и электронов, эффект линзирования, принцип Гюйгенса–Френеля, модель динамики Вселенной как открытой системы

DOI: 10.31857/S0044453722120287

I. ВВЕДЕНИЕ: “СТРЕЛА ВРЕМЕНИ” КАК “ВЕЛИКАЯ ПРОБЛЕМА” СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИКИ

В своей Нобелевской лекции В.Л. Гинзбург среди “великих проблем” современной физики, которые, с его точки зрения, надо выделять и специально обсуждать, указал, во-первых, на вопрос о необратимости реальных процессов – “стреле времени”, а во-вторых, о проблемах “интерпрета-

ции нерелятивистской квантовой механики и возможности узнать что-либо новое даже в области ее применимости” [1]. В предыдущей статье [2] было показано, что возможности понимания “нового” в квантовой механике, в том числе и релятивистской (на примере уравнения Дирака), открываются на уровне феноменологии при введении базовой абсолютной системы отсчета, связанной с вакуумом электромагнитного поля – ЕМ-вакуумом расширяющейся Вселенной, а так-

же с вводимой казимировской поляризацией ЭМ-вакуума в окрестности электронов и атомных ядер. Среди открывающегося “нового” – установление физической сущности “волны-частицы” как объекта, понимание феномена “запутанности” (“повязанности”) квантовых состояний, гравитации, процессов туннелирования.

Более того, понимание сущности квантовой механики позволяет глубже осознать механизмы формирования “стрелы времени”, то есть природу необратимости динамики реальных процессов уже на пространственно-временных масштабах атомов и ядер. Исходная идея для такого анализа восходит к “Триест-теории” [3] К.Ф. фон Вайцзеккера, согласно которой любой динамический процесс представляет собой реализующиеся дискретные последовательности необратимых во времени элементарных “шагов-событий” на всех пространственно-временных уровнях иерархии рассматриваемой системы. При этом сам факт актуализации любого такого события (если это даже происходящая во времени смена идей в нашем сознании) с неизбежностью указывает на необратимость каждого такого шага, фиксирующего переход в новое состояние системы.

Эта идея была развита автором при разработке метода фликкер-шумовой спектроскопии [4], общего феноменологического подхода к извлечению информации об особенностях динамики термодинамически открытых произвольных систем на основе оцифрованных величин динамических переменных исследуемого процесса. Каждый “шаг-событие” на фиксируемом пространственно-временном уровне иерархии динамического процесса связывается с нерегулярностями динамики (скачки, всплески, изломы производных динамических переменных), вводимыми на концах соответствующего временного интервала, и неизбежно сопровождается диссипацией на этом “элементарном” шаге рассматриваемой эволюции. Согласно [4], именно с такими интервалами следует связывать широко используемый в философской традиции термин “*now*” (“теперь”).

Введение, в соответствии с общей схемой Дж. Николиса [5], гипотезы о самоподобии эволюционной динамики реальных процессов на различных пространственно-временных масштабах позволило представлять хаотические составляющие динамики, высокоспецифические по своей сущности, как совокупность диссипативных составляющих, моделирующих “случайное блуждание” со скачкообразными изменениями величин динамической переменной, так и бездиссипативных, “всплескообразных” составляющих. При этом естественно ожидать, что в динамике каждого реального процесса наряду с хаотическими составляющими проявляются, преимущественно в

низкочастотной части спектра мощности исследуемой динамики, высокоспецифические “резонансные” составляющие. Здесь следует указать, что если иметь в виду хаотические составляющие динамики, то именно скачкообразные изменения динамических переменных, модельно представляемые при использовании дробного исчисления [6] как процесс аномальной диффузии [6, 7], определяют диссипативный характер и необратимость динамики, “стрелу времени” для реальных систем.

Поскольку абсолютно все процессы, происходящие во Вселенной, вследствие неизбежной необратимости сопряжены с диссипативными потерями энергии, то возникают вопросы компенсации энергетических потерь не только в локальных, но и в глобальных, на что впервые обратил внимание Л. Больцман, масштабах. Это тем более актуально, что обычно такие вопросы в стандартных моделях динамики Вселенной [8–10] либо не обсуждаются, либо рассматриваются на уровне гипотез, не имеющих под собой физической основы. Это относится и к проблемам поддержания общего энергосодержания Вселенной, которое возрастает в связи с ее расширением (“разбуханием”) и необходимостью соответствующего “энергетического заполнения” (“бесплатный ланч” [11]) образующегося пространства, составляющего более 10^{18} (световых лет)³/сутки (см. также [12]). При этом вся история эволюции нашей Вселенной не позволяет усомниться в реализации в ней механизмов компенсации диссипативных потерь разной сущности на всех пространственно-временных масштабах динамики Вселенной, сопровождающих любой реальный процесс. Общую долю энергосодержания Вселенной, идущего на диссипацию, оценить невозможно, но иметь информацию об основных источниках диссипативных потерь, прежде всего, обусловленных необходимостью стороннего инициирования функциональной активности каждого атома во Вселенной (раздел II), необходимо хотя бы для того, чтобы качественно осознавать масштабы как рассеиваемой энергии, так и потоков сторонней энергии, необходимой для компенсации всех необратимых потерь и расширения Вселенной.

Выяснению такой информации на уровне самых элементарных “шагов-событий”, которые для своей реализации требуют сторонней “подкачки энергии”, посвящена данная статья. При этом речь идет просто о распространении света от удаленных на космологические расстояния объектов (подразделы 2.1 и 2.2), о поддержании функциональной активности электронной подсистемы каждого атома и его атомного ядра (подразделы 2.3 и 2.5) и проявлении такой активности в ряде частных случаев, о процессах диссипации

при переизлучении света от источников, а также о пока не объясненном феномене “притяжения массы” световым потоком, на основе которого можно понять явление “гравитационного линзирования” в космологии (подраздел 2.4).

Основываясь на полученных результатах о всеобщем характере диссипативных процессов, что обуславливает необходимость стороннего инициирования функциональной активности каждого атома во Вселенной, в разделе III обсуждается гипотетический вариант формирования Вселенной как открытой системы, эволюционная динамика которой поддерживается сторонними источниками энергии. В рамках предложенной феноменологической модели динамики Вселенной естественным образом разрешается не только проблема генезиса “стрелы времени”, но и другие дискуссионные проблемы, относящиеся к динамике расширения Вселенной и к ключевой для астрофизики проблеме космологической постоянной (“проблема 120 порядков”).

II. АТОМ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ И ИСПУСКАНИИ СВЕТА

2.1. Базовые соотношения

Полагаем, следуя [2], что электромагнитная составляющая физического вакуума – ЕМ-вакуум, “привязанный” к расширяющейся (“разбухающей”) евклидовой Вселенной, материальные объекты которой оказываются открытыми системами для ЕМ-вакуума, является базовой, абсолютной системой отсчета. При этом принимается шкала глобального времени t , единого для всех точек Вселенной и отсчитываемого с момента $t = 0$, соответствующего Большому Взрыву. Электромагнитное поле рассматривается (полагаем, что электростатический потенциал $\phi = 0$) как совокупность независимых гармонических осцилляторов со всеми возможными значениями волнового вектора \vec{k} , и энергия электромагнитного поля равна

$$\varepsilon = \frac{1}{8\pi} \int (E^2 + H^2) d\vec{r} = \sum_{\vec{k}} \left(n_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}},$$

где $\vec{E}(\vec{r}, t)$ и $\vec{H}(\vec{r}, t)$ – вектора напряженности электрического и магнитного полей в точке с радиус-вектором \vec{r} в момент времени t , соответственно; $\omega_{\vec{k}}$ – частота, $n_{\vec{k}}$ – номер возбужденного состояния осциллятора с волновым вектором \vec{k} . В основном состоянии все $n_{\vec{k}} = 0$ (нет квантов) и

$$\varepsilon_V^e = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}}.$$

При этом, следуя [2], будем также полагать, что связь ЕМ-вакуума с материальными объектами осуществляется при формировании областей “казимировской” поляризации ЕМ-вакуума в

окрестности электронных подсистем атомов и в окрестности атомных ядер, так что между областями казимировской поляризации и виртуальными фотонами ЕМ-вакуума происходит постоянный обмен виртуальными фотонами. Согласно [2], радиус области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности электрона как “казимировского полярона равен $a_{Ve} = 2^{1/2} \hbar / m_e c = 5.2 \times 10^{-11}$ см, а величина области казимировской поляризации в окрестности протона как “казимировского полярона оказывается равной $a_{Vp} = 2.8 \times 10^{-14}$ см, т.е. соответствует масштабу действия ядерных сил.

Мы полагаем, что проблему “привязки” возбуждения атома к электрону при поглощении энергии фотона атомом естественно связывать с локализацией возбуждения в форме виртуального фотона в области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности рассматриваемого электрона. Для виртуальных фотонов волновой вектор \vec{k} и частота ω являются независимыми переменными, не связанными дисперсионным соотношением $\omega = kc = 2\pi c / \lambda$, справедливым для реального фотона. При заданной длине λ волны локализованного виртуального фотона его частота $\omega_{\text{eff}} = 2\pi u_{\text{eff}} / \lambda$ определяется эффективной скоростью света u_{eff} в области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности электрона, так что виртуальному фотону с волновым числом $k = 2\pi / \lambda$ и частотой ω_{eff} , характеризующемуся энергией $\hbar \omega / 2$, следует ставить в соответствии масштабу $\Delta m_{\lambda} = \hbar (2\pi c \lambda^{-1} - \omega_{\text{eff}}) / 2c^2$. В этом случае при полной локализации виртуального фотона, когда $u_{\text{eff}} \rightarrow 0$, так что $\omega_{\text{eff}} \rightarrow 0$, имеем: $\Delta m_{\lambda} = \hbar \omega / 2c^2$. Поскольку виртуальные фотоны недоступны для непосредственного наблюдения, заключение о переходе части реальных фотонов в виртуальные (это своего рода эффект, обратный “динамическому эффекту Казимира” [13–15]) обычно связывается с уменьшением традиционного сечения рассеяния [16].

Согласно [2], при перемещениях частицы (электрона, атомного ядра) относительно базовой системы отсчета со скоростью u реализуется обмен между виртуальными фотонами ЕМ-вакуума как базовой среды и виртуальными фотонами, локализованными в области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности частицы. При возрастании скорости перемещения до релятивистских значений локализованные виртуальные фотоны, играющие роль “смазки” при перемещениях частиц в ЕМ-вакууме, будут “выдуваться” из области казимировской поляризации, понижая уровень “смазки”. Фактически, ЕМ-вакуум начинает воздействовать как “вож-

жи” на частицу, стремящуюся вырваться из поляризующей ее оболочки, что и проявляется в релятивистском возрастании массы частицы.

При этом необходимо иметь в виду, что фотоны, как и массовые частицы – электроны и атомные ядра тоже поляризуют EM-вакуум, образуя “казимировские поляроны”, и их перемещение в EM-вакууме сопровождается обменом виртуальными фотонами между областью казимировской поляризации и EM-вакуумом. Это следует из работы Аспекта с коллегами [17], на основе которой была окончательно отклонена идея о “локальном реализме” в квантовой механике [18] и введены представления о существовании “повязанных” (“запутанных”) [2] состояний с достаточно жесткой внутренней корреляцией: измерение над одной частицей приводит к изменению волновой функции второй частицы, даже если вторая частица находится очень далеко от первой частицы [19, 20]. Согласно [2], такая внутренняя корреляция обусловлена общей казимировской поляризацией EM-вакуума частиц в “повязанном” состоянии. А в работе [17] фиксировалась именно корреляция поляризации пар фотонов при использовании анализаторов, которые переключались с темпом быстрее c/L , где c – скорость света, L – расстояние между детекторами (в условиях экспериментом величина L изменялась до 6.5 м). И было показано, что корреляции существуют в любой момент времени, и информация о проводимых измерениях не переносится никаким сигналом (см. [20], с. 123). При этом возникает вопрос: как конкретно, посредством каких полевых характеристик может осуществляться взаимодействие EM-вакуума с фотонами и перемещающимися частицами, определяя, в частности, обмен виртуальными фотонами областей казимировской поляризации частиц и фотонов с EM-вакуумом.

Полагаем, что в качестве такой характеристики выступает векторный потенциал $\vec{A}(\vec{r}; t)$, поскольку при движении именно в поле векторного потенциала изменяется на величину $\Delta\vec{p} = (q/c)\vec{A}$ импульс заряженной частицы (q – заряд движущейся частицы), а следовательно, динамика обмена виртуальными фотонами, между областью казимировской поляризации этой частицы и EM-вакуумом.

При этом следует иметь в виду, что в EM-вакууме наряду с флуктуирующими векторами $\vec{E}(\vec{r}, t)$ и $\vec{H}(\vec{r}, t)$ при равных нулю их средних значениях существуют флуктуации векторного потенциала $\vec{A}(\vec{r}; t)$ при естественном требовании равенства нулю соответствующих средних значений, $\langle \vec{A} \rangle = 0$. Это заключение следует из уравнений Максвелла в воздушной среде [21], согласно которым

векторному потенциалу $\vec{A}(\vec{r}; t)$ ставится в соответствие уравнение:

$$\text{rot rot } \vec{A} = -\Delta\vec{A} + \text{grad div } \vec{A} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2}, \quad (1)$$

где c – скорость света в вакууме и Δ – оператор Лапласа, точно такое же, как и уравнение для векторов $\vec{E}(\vec{r}, t)$ и $\vec{H}(\vec{r}, t)$. Правда, система уравнений Максвелла включает в себя еще два уравнения, которые в воздушной среде (при отсутствии зарядов и токов) имеют вид:

$$\text{div } \vec{H}(\vec{r}, t) = 0, \quad \text{div } \vec{E}(\vec{r}, t) = 0, \quad (2)$$

так что напряженности полей $\vec{E}(\vec{r}, t)$ и $\vec{H}(\vec{r}, t)$ следует рассматривать как характеристики распространяющейся в пространстве плоской световой волны, описываемой волновыми уравнениями:

$$\Delta \vec{H} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2}, \quad \Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (3)$$

Векторный потенциал $\vec{A}(\vec{r}; t)$ можно также рассматривать в качестве характеристики такой световой волны в воздушной среде, если для векторного потенциала оправдано использование калибровки Кулона (при относительно медленных изменениях состояния рассматриваемых систем):

$$\text{div } \vec{A}(\vec{r}, t) = 0. \quad (2a)$$

Ниже нас будут интересовать именно такие случаи. Рассмотрим, прежде всего, одну из острых проблем современной астрофизики – загадочный феномен отсутствия рассеяния света от дальних звездных источников ([22], с. 123).

2.2. Феномен идентичности поверхностной яркости ближних и далеких однотипных галактик

Загадочный феномен отсутствия рассеяния света от дальних звездных источников наиболее ярко проявляется в выявляемой идентичности поверхностной яркости ближних и далеких однотипных галактик. Как показал сравнительный анализ размера и яркости около тысячи близких и очень далеких дисковых и эллиптических галактик, результаты которого представлены в работах Э.Дж. Лернера с сотр. [23, 24], поверхностная яркость ближних и далеких галактик, определяемая как отношение видимой яркости к видимой площади галактики, оказалась постоянной.

Этот феномен трудно понять на основе принципа Гюйгенса–Френеля, который обычно привлекается для объяснения прямолинейного распространения света “из точечного источника в точку” в неограниченном однородном и изотропном пространстве. Согласно указанному принципу, каждый элемент волнового фронта распространяющейся волны можно рассматривать как

центр вторичного возмущения, порождающего вторичные сферические волны, а результирующее световое поле в каждой точке пространства будет определяться интерференцией этих волн. Вследствие такой интерференции амплитуда принимаемого детектором светового сигнала с длиной волны λ , проходящего от локализованного на произвольном, в том числе, и космологическом расстоянии L -источника, фактически формируется “первой зоной” Френеля, радиус которой $R \sim \sqrt{L\lambda}$. Поэтому степень размытия сигнала из-за неизбежных эффектов рассеяния света в межзвездной среде должна зависеть от расстояния, учитывая, что пространство не пустое: оно содержит относительно много пыли (около четверти всей массы барионной составляющей), а величина радиуса Френеля достаточно велика для звездных объектов и галактик на космологических расстояниях.

Фактически это означает, что рассматриваемый механизм отсутствия “размывания изображения” звездных объектов в расширяющейся Вселенной может реализоваться лишь для световых изображений относительно недалеких звезд, для которых характерны предельно малые красные смещения, $z \ll 1$. Здесь следует напомнить, что космологическое красное смещение z определяется через понижение частоты излучения от далеких звездных источников, связанное с удалением этих источников от нашей Галактики вследствие расширения или “разбухания” нашей Вселенной:

$$z + 1 = \frac{R(t_0)}{R(t)} = \frac{\lambda_0}{\lambda(t)} = \frac{c_0 \omega(t)}{c(t) \omega_0} \approx \frac{\omega(t)}{\omega_0}, \quad (4)$$

где $\lambda(t)$ и λ_0 , $\omega(t)$ и ω_0 — длина волны и циклическая частота света, испущенного звездным источником в момент t и полученного наблюдателем, соответственно; $R(t)$ и $R(t_0)$ — “размеры” Вселенной в моменты t и t_0 соответственно. Обычно полагается $t_0 = 13.8$ млрд лет — возраст Вселенной, а также постулируется постоянство скорости света в ЭМ-вакууме во все эпохи, то есть $c(t) \approx c_0$.

Более того, болометрическая звездная величина, показывающая полную, на всех длинах волн мощность излучения звезды, при величинах z , сопоставимых или больших единицы, должна заметно уменьшаться пропорционально множителю $1/(1+z)$ вследствие уменьшения количества фотонов, поступающих на приемник в единицу времени, из-за увеличения их длины волны. Во столько же раз должна падать и переносимая каждым фотоном энергия. Оба этих фактора должны были бы повлиять на зависимость поверхностной яркости звездных объектов, определяемой как отношение видимой яркости к видимой площади похожих объектов, от красного смещения, обу-

словливая значительное понижение поверхностной яркости однотипных объектов, для которых величина z больше [23, 24].

В рамках представлений о расширяющейся Вселенной, когда помимо указанных выше причин уменьшения болометрической яркости дальних галактик с ростом красного смещения необходимо учитывать еще дополнительный фактор $(1+z)^{-2}$, связанный с тем, что в момент испускания света звездный источник был ближе к нам в $(1+z)$ раз и имел поэтому больший видимый угловой размер, самые далекие галактики должны иметь в сотни раз меньшую поверхностную яркость, чем аналогичные близлежащие галактики. Фактически, общий фактор $(1+z)^{-4}$ должен был бы исключать возможность обнаружения самых дальних галактик с помощью современных телескопов.

Казалось бы, что этот результат следует рассматривать как неопровержимый аргумент против представлений и Большом Взрыве и последующем расширении (“разбухании”) Вселенной. И действительно, именно этот результат стал базовым для части исследователей, которые отрицают феномен Большого Взрыва как начального этапа возникновения и развития нашей Вселенной [25], полагая, что наша Вселенная — статическая и евклидова, а расстояния до звездных источников пропорциональны красному смещению z .

Мы не будем здесь приводить аргументы для обоснования процесса расширения Вселенной, возникшей в результате Большого Взрыва (частично они представлены в разделе III), рассматривая свою задачу в представлении аргументов, которые позволяют понять возможную природу феномена отсутствия рассеяния света от дальних звездных источников при базовой гипотезе расширения Вселенной. Будем исходить из того, что световой поток, исходящий от некоторого звездного источника и распространяющийся по направлению к Солнечной системе, создается в атмосфере рассматриваемого звездного источника возбужденными атомами, исходящий от которых свет более в атмосфере звезды не переизлучается другими атомами. Мысленно представим проекцию всех независимых “последних излучателей” на условную “поверхность последнего излучения”, представляемую как плоскость, расположенную в верхних слоях атмосферы звездного источника со стороны, обращенной к Солнечной системе так, чтобы все “последние излучатели” формировали набор плоских ЭМИ-волн в некотором диапазоне, испускаемых в определенном телесном угле $\delta\Omega_{\vec{n}}$ в окрестности вектора \vec{n} , нормального к “поверхности последнего излучения” и направленного на Солнечную систему.

Если полагать, что плотность фотонов, испускаемых в направлении вектора \vec{n} рассматриваемым звездным источником, настолько высока, что области поляризации ЕМ-вакуума в окрестности испускаемых фотонов могут перекрываться, то формируются “повязанные” ассоциаты фотонов. Следует указать, что в качестве фактора, объединяющего отдельные плоские волны в “повязанные” пучки волн с едиными областями казимировской поляризации ЕМ-вакуума (подобно тому, как это реализуется для электронных подсистем атома [2]), могут выступать векторные потенциалы продуцируемых “последними излучателями” излучений, осциллирующие в плоской “поверхности последнего излучения”. Естественно ожидать, что такие ассоциаты являются более устойчивыми образованиями, чем одиночные фотоны, относительно процессов поглощения и рассеяния в космической среде, рассматриваемой в [22] (с. 123). Автор полагает, что именно световые пучки волн такого генезиса, а не волны Гюйгенса–Френеля доходят до нас от удаленных галактических источников. При этом до земного наблюдателя доходит лишь малая часть излученного звездным источником света, определяемая видимым угловым размером, которому соответствует телесный угол $d\Omega_{\vec{n}}(L) \sim 1/L^2$, где L – расстояние от Земли (наблюдателя) до рассматриваемой звездной системы, так что большая часть испускаемого этой звездной системой светового потока проходит мимо Солнечной системы.

Естественно, что каждая звездная система имеет множество межзвездных связей. При этом важно подчеркнуть, что такое множество конечно, как и конечно количество “последних излучателей” на вводимой плоскости “поверхности последнего излучения” для любой из существующих звездных систем, хотя количество таких излучателей и может выражаться очень большим числом. А это означает, что общее число рассматриваемых звездных связей во всех диапазонах электромагнитного спектра для произвольного звездного источника составляет множество меры нуль. В силу конечного числа звездных объектов во Вселенной все межзвездные связи, через которые постоянно происходит передача энергии во Вселенной, рассматриваемой как единая открытая динамическая система, “питаемая сторонними источниками энергии (см. [12] и раздел III), естественным образом оказываются включенными в общий энергобаланс Вселенной.

Последний фактор может стать основой для понимания удивительного феномена Лернера [23, 24] – постоянства поверхностной яркости ближних и далеких однотипных галактик. Действительно, во Вселенной как системе открытой, в которой с неизбежностью проявляются в полной мере процессы диссипации и инерции (см.

[2, 12]), в стационарных подсистемах могут инициироваться процессы самоорганизации [26, 27], а в нестационарных процессах электромагнитной природы – процессы электромагнитной индукции и самоиндукции. Для соответствия эффекту Лернера необходимо полагать, что на межгалактических расстояниях для перемещающихся фотонов и ассоциатов фотонов, когда начинают проявляться эффекты “разбухания” Вселенной, а также эффекты Доплера из-за относительных релятивистских смещений звездных объектов, для поддержания общей квазистационарности Вселенной происходит перекачка, “подсос” имеющейся в окружающем пространстве энергии ЕМ-вакуума к перемещающимся на межгалактические расстояния каналам “межзвездной связи” – “повязанным” пучкам волн с едиными областями казимировской поляризации ЕМ-вакуума. Фактически, ЕМ-вакуум в окрестности такого оптического канала при казимировской поляризации “декорирует” этот канал, и реализуется своего рода обобщенный закон Фарадея электромагнитной индукционной связи двух систем во Вселенной – ЕМ-вакуума и системы “повязанных” [2] фотонов в канале оптической связи. Другими словами, речь идет о реализации динамического эффекта Казимира [13–15] – стабилизации величины плотности энергии, переносимой “повязанными” фотонами по каналу оптической связи за счет “подкачки” энергии ЕМ-вакуума виртуальными фотонами. Если принять такие предположения, то общая, балометрическая светимость сверхдалних звездных объектов одного типа для наблюдателя на Земле, действительно, будет зависеть только от величины телесного угла $d\Omega_{\vec{n}}(L) \sim 1/L^2$ и соответствовать наблюдениям Лернера.

При этом возникает вопрос, насколько виртуальные фотоны могут проявлять себя не только в переносе оптического сигнала, но и в других оптических явлениях. Этот вопрос рассматривается в следующем разделе.

2.3. Электронная подсистема атома в поглощении и испускании света

Обычно полагается, что в атоме при поглощении фотона с энергией $\hbar\omega$ происходит перевод электрона с основного на более высокий энергетический уровень, на котором энергия возбуждения атома может оставаться локализованной в течение некоторого короткого времени (для атома водорода это время составляет 10^{-8} – 10^{-10} с). Затем атом спонтанно (самопроизвольно) переходит в исходное состояние, испуская фотон с той же энергией $\hbar\omega$. Понимание физической сущности этих процессов поглощения фотона атомом и последующего релаксационного спонтанного излу-

чения фотона стало возможным лишь после проведения соответствующих расчетов Дираком [28, 29], который при рассмотрении уравнения Шредингера для атома осуществил еще процедуру квантования поля электромагнитного излучения с введением энергии взаимодействия между электронной подсистемой атома и электромагнитным полем. Здесь важно подчеркнуть, что вводимое при такой процедуре взаимодействие отлично от нуля даже в отсутствие реальных фотонов, когда проявлялось лишь электромагнитное поле ЭМ-вакуума. При таком подходе возбужденное состояние атома уже не являлось стационарным, как это обычно рассматривается в ортодоксальной квантовой механике, из-за возникшего взаимодействия атома с бесконечным числом мод вакуумного состояния. Вероятность такого перехода атома в единицу времени с уровня a на более низкий энергетический уровень b , сопровождаемого испусканием фотона (спонтанное излучение!) с циклической частотой $\omega = (\epsilon_a - \epsilon_b)/\hbar$, была рассчитана в 1-м порядке теории возмущения [29, 30]. Однако при этом возникает новый вопрос: как конкретно реализуется механизм “связывания” введенного в атом возбуждения с электроном на значительное (с точки зрения микроскопической науки) указанное время, тем более, что пространственные размеры атома при процессах возбуждения и спонтанного испускания света практически не изменяются. Обычно просто постулируется, что различия квантовых чисел возбужденного и основного электронных уровней являются достаточным основанием для указанной локализации возбуждения.

В рамках развиваемых представлений “привязка” возбуждения атома к электрону при поглощении атомом энергии фотона связывается с локализацией возбуждения в форме виртуального фотона в области казимировской поляризации ЭМ-вакуума в окрестности рассматриваемого электрона. При этом энергия возбуждения атома может оставаться локализованной в области казимировской поляризации ЭМ-вакуума в окрестности возбужденного электрона в течение некоторого времени, и именно воздействие нулевых колебаний ЭМ-вакуума инициирует спонтанный переход возбужденного атома в исходное, основное состояние. Механизм такого инициирования будем связывать с наличием взаимных потоков виртуальных фотонов ЭМ-вакуума в область казимировской поляризации ЭМ-вакуума в окрестности электрона и обратным потоком – из области казимировской поляризации вакуума в окрестности возбужденного электрона в ЭМ-вакуум. Фактически речь идет о формулировке граничных условий для области казимировской поляризации, связывающих эти потоки. При записи соответствующих уравнений баланса в общем случае надо учесть, помимо рассмотренных в ра-

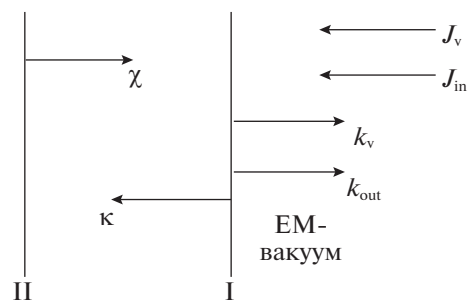


Рис. 1. Схема переходов виртуальных и реальных фотонов между состояниями ЭМ-вакуума и областью казимировской поляризации ЭМ-вакуума в окрестности электронной подсистемы атома (обозначения см. в тексте).

боте [2] (см. рис. 1 и формулы (10) и (11) этой работы) потоков J_v виртуальных фотонов, наличие потоков реальных фотонов вне области казимировской поляризации ЭМ-вакуума в окрестности электрона.

В частности, необходимо ввести потоки J_{in} фотонов, возбуждающих атомы, а также потоки J_{out} испускаемых (после возбуждения атома) свободных фотонов. Следует также учесть два состояния, характеризующих границу ЭМ-вакуума с областью казимировской поляризации ЭМ-вакуума в окрестности электронной подсистемы атома [31]. Первое из этих состояний, так называемое ад-состояние I, учитывает потоки виртуальных и реальных фотонов, падающих на границу казимировской поляризации электрона из области вне рассматриваемого атома, и соответствующие обратные потоки из ад-состояния I, а также потоки виртуальных фотонов в так называемое базовое состояние II (рис. 1).

Состояние II, как и всю область казимировской поляризации в окрестности возбужденного электрона, будем характеризовать “объемной” концентрацией C виртуальных фотонов, тогда как состояние I будем характеризовать относительной “поверхностной” концентрацией (степенью “заселенности” ξ) виртуальных фотонов. При этом остаются открытыми вопросы, относящиеся к причинам проявления специфичности возбуждаемых при поглощении фотонов различных состояний атома, характеризуемых в квантовой механике набором квантовых чисел. Будем полагать, что при поглощении фотона формируется определенное возбуждение всей электронной подсистемы атома (не одного электрона!) как единого целого с перекрывающимися областями казимировской поляризации “повязанных” электронов. При таком превращении реального фотона в виртуальный в состоянии I, т.е. при реализации своего рода “обратного динамического эффекта Казимира”, происходит возрастание

концентрации C в состоянии II. Полагаем, что обратный процесс – испускание поглощенного фотона инициируется низкоэнергетическими виртуальными фотонами и состоит в переносе образовавшегося электронного возбуждения в виде виртуального локализованного фотона из состояния II к граничному состоянию I с превращением в реальный фотон. Фактически, речь идет о реализации в этом случае динамического эффекта Казимира, при котором часть энергии поглощаемого фотона с неизбежностью расходуется на диссипацию в соответствии с законами сохранения энергии и импульса. Часть энергии связывается с ядрами отдачи, а часть энергии может быть сопряжена с некоторым возрастанием в атоме содержания виртуальных фотонов. Следует заметить, что в рамках рассматриваемой схемы возбуждения атома и испускания им излучения не исключается и возможность многофотонного возбуждения атома [32, 33].

При достижении стационарного состояния, характеризующегося концентрациями C и ξ в условиях воздействия потока возбуждающих фотонов, уравнения баланса (граничные условия 3-го рода) для рассматриваемых потоков имеют вид:

$$\frac{d\xi}{dt} = -(k_V + \kappa + k_{out})\xi + \chi C(1 - \xi) + (\alpha_V J_V + \alpha_{in} J_{in})(1 - \xi) = 0, \quad (5)$$

$$\frac{dC}{dt} = -\chi C(1 - \xi) + \kappa \xi \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) = 0. \quad (6)$$

Здесь k_V и κ – константы скорости переноса виртуальных фотонов из ад-состояния I во внешнюю среду и в состояние II, соответственно; χ – константы скорости переноса виртуальных фотонов из состояния II в ад-состояние I; J_V и α_V , J_{in} и α_{in} – потоки и нормировочные множители для характеристики воздействия на атом потоков виртуальных и реальных возбуждающих фотонов, соответственно; k_{out} – константа скорости превращения виртуального фотона в испускаемый реальный фотон (динамический эффект Казимира).

Решения системы (5), (6) имеют вид (полагаем $C \ll C_0$):

$$C = \frac{\kappa \alpha_V J_V + \alpha_{in} J_{in}}{\chi (k_V + k_{out})}, \quad (7)$$

$$\xi = \frac{\alpha_V J_V + \alpha_{in} J_{in}}{k_V + k_{out} + \alpha_V J_V + \alpha_{in} J_{in}}.$$

Уровень возбуждения атома в этом случае может быть охарактеризован изменениями ΔC и $\Delta \xi$ “темновых” (при отсутствии возбуждающего потока фотонов, $J_{in} = 0$) концентраций C_d и засе-

ленности ξ_d соответственно в состояниях II и I казимировской области возбужденного атома:

$$\Delta C = C - C_d = \frac{\kappa \alpha_{in} J_{in}}{\chi (k_V + k_{out})}, \quad \Delta \xi = \xi - \xi_d = \frac{\alpha_{in} J_{in} (k_V + k_{out})}{(\alpha_V J_V + k_V + k_{out})(\alpha_V J_V + \alpha_{in} J_{in} + k_V + k_{out})}. \quad (8)$$

Здесь

$$C_d = \frac{\kappa \alpha_{in} J_V}{\chi (k_V + k_{out})}, \quad \xi_d = \frac{\alpha_V J_V}{\alpha_V J_V + k_V + k_{out}}. \quad (8a)$$

Ниже нас будет интересовать возможность локализации в электронной подсистеме атома виртуальных фотонов, количество которых зависит как от интенсивности воздействующего на атом света, так и от индивидуальных характеристик конкретного атома – констант скоростей перехода фотонов (виртуальных и реальных) между казимировской областью поляризации электрона и ЭМ-вакуумом. Представленные зависимости (7) и (8) дают возможность проведения такого анализа при получении предварительных данных о величинах констант скоростей вводимых “элементарных” процессов. Несомненный интерес может представлять выяснение возможностей инициирования процессов переизлучения энергии, запасаемой в виде виртуальных фотонов (см. подраздел 2.4).

Здесь возникает вопрос, можно ли с воздействием нулевых колебаний ЭМ-вакуума на электронную подсистему атома связывать передачу энергии для компенсации потерь энергии на диссипацию. Естественно полагать, что такое возможно, и передача энергии может достигаться неэквивалентным по энергии обменом: виртуальные фотоны нулевых колебаний ЭМ-вакуума могут вносить в область казимировской поляризации электронной подсистемы атома большую энергию, нежели уносят выходящие в ЭМ-вакуум виртуальные фотоны. При этом имеется в виду, что при осуществлении всего многообразия такого рода диссипативных процессов ЭМ-вакуум как базовая среда Вселенной (см. раздел III) постоянно “подпитывается” сторонней энергией.

2.4. Виртуальные фотоны в процессах взаимодействия интенсивных световых потоков с поверхностью твердого тела: феномен “притяжения массы световым потоком”

Обычно процессы превращения свободных фотонов в виртуальные (обратный динамический эффект Казимира) с их локализацией и приобретением ими массы $\Delta m_\lambda = 2\pi\hbar/\lambda c$ изучаются при многократном рассеянии и перерассеянии фотонов на слабо поглощающих хаотических шероховатостях поверхности субмикрометровых мас-

штабов [34, 35]. Как указывалось выше, обычно эксперименты такого типа связывают с фиксируемым уменьшением сечения рассеяния [16]. Однако наиболее прямым доказательством самого феномена образования виртуальных фотонов, локализованных в областях казимировской поляризации ЕМ-вакуума электронных подсистем атомов, могут служить результаты экспериментальной работы [36] по обнаружению феномена “притяжения массы световым потоком”.

В этих экспериментах внутри алюминиевого ящика с размерами $1.2 \times 1.2 \times 0.2 \text{ м}^3$ были размещены люминесцентные лампы и система зеркал, которые создавали горизонтально ориентированные интенсивные световые потоки (35000 или 63000 люмен), а контейнер с тестовой массой 200 г, способной практически к свободным смещениям и связанной с чувствительным прибором, измеряющим вес этой массы, размещался либо выше, либо ниже алюминиевого ящика. Этот ящик, полностью блокирующий оптические и ИК-воздействия на исследуемую массу, отделялся от контейнера с массой еще фиброцементными листами для блокировки любых тепловых эффектов. Во время измерений температура не менялась более чем на десятую долю градуса Цельсия в контейнере, в котором находится тестовая масса. Весь аппарат размещался на бетонном полу, опираясь на 70 кубометров камней, для повышенной устойчивости.

В ходе проведенных экспериментов измерительная система однозначно фиксировала повышение “веса” исходной массы 200 г, если световой поток направлялся ниже массы, и понижение веса массы в случаях, когда световой поток направлялся выше массы. При этом наблюдаемые изменения увеличения или уменьшения весовых показателей (до тысячных долей Ньютона) происходили с характерными временами от десятков до сотни минут. В течение таких же характерных времен происходили релаксационные изменения “веса” после выключения световых потоков. Вопрос о механизме такого эффекта в работе [36] остался открытым.

Поскольку результаты работы [36] могут оказаться ключевыми для понимания как механизма взаимодействия электромагнитных (ЭМИ) излучений с веществом, так и феномена гравитации, рассмотрим экспериментальные данные этой работы подробнее. Как представляется автору, в условиях экспериментов [36] на исследуемую массу, при указанной блокировке оптических и ИК-излучений, воздействовали интенсивные потоки микроволнового и частично терагерцевого ЭМИ. Фиксируемые в экспериментах изменения ΔP веса образца однозначно указывали, что воздействующие ЭМИ эффективно поглощались массой. Более того, достаточно длительные време-

на релаксационных изменений показателей веса однозначно указывали, что процессы установления веса и его релаксационных уменьшений были связаны с процессами диффузионного переноса “локальных возбуждений” образца, которые в процессе воздействий могли формировать в образце соответствующие концентрационные профили. Полагаем, что такие локальные возбуждения наиболее естественно связывать с виртуальными фотонами, локализованными в областях казимировской поляризации электронов.

Фиксация повышенного “веса” исходного образца, если световой поток направлялся ниже его, и понижения веса образца в случаях, когда световой поток направлялся выше его, в рамках предлагаемого механизма может означать, что локализация виртуальных фотонов в приповерхностных областях образца повышает массу этих областей. В таких случаях центр масс всего образца несколько смещается в сторону светового потока в обоих рассматриваемых случаях, что в условиях эксперимента [36] с установлением специального баланса как чувствительного прибора, измеряющего вес этой массы, воспринимается как “притяжение массы к световому потоку”. Фиксируемые в условиях экспериментов [36] изменения ΔP веса образца при реализуемых ЭМИ воздействиях составляли $\Delta P \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ Н}$, так что соответствующие изменения массы составляли $\Delta m = \Delta P/g \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ г}$, где g – ускорение свободного падения.

Поскольку эффект возрастания массы во времени, равно как и релаксационные изменения “веса” после выключения световых потоков, достаточно продолжительны, то естественно полагать, что в условиях интенсивно действующего светового потока происходила эффективная диффузия таких “виртуальных возбуждений” от приповерхностных атомов в объем образца. А это означает, что в образце создавался градиент концентрации поглощенных виртуальных фотонов с концентрацией, убывающей в глубь образца. Поскольку в работе [36] не приведены данные о материале образца и его геометрических размерах, полагая для оценки, что молекулярная масса материала составляла 50 г/моль, а размеры приблизительно составляли $2 \times 2 \times 1 \text{ см}^3$, то при характерных временах релаксации от 30 мин до 270 мин оценки для величин соответствующих коэффициентов диффузии могли составлять $D \sim 3 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Можно предположить, что сама постановка эксперимента [36] связывалась с проверкой в лабораторных условиях известного эффекта искривления луча света, проходящего от далекого звездного источника вблизи Солнца ([37], с. 71). Казалось бы, что именно в условиях лаборатор-

ного эксперимента [36], когда фиксируются макроскопические эффекты при прохождении света вблизи массивного образца, следовало бы ожидать и изменений в траектории светового луча. Однако в условиях эксперимента [36] этого не происходило: природа обсуждаемого эффекта оказалась принципиально отличной от принимаемого обычно воздействия гравитации на траекторию светового луча.

Автор полагает, что причину фиксируемого поворота светового потока, проходящего вблизи массивной звезды, можно понять именно на основе результатов самой работы [36], связав эту причину не с гравитационным полем Солнца, а с превращением большей доли фотонов от звездного источника, проходящих через прилегающие к поверхности Солнца слои солнечной атмосферы, в виртуальные, невидимые наблюдателю [16]. Поскольку фиксируемый угловой размер звездного источника ($\sim 0.006''$ у Сириуса) почти на два порядка меньше углового размера ($\sim 0.4''$) фотосферы Солнца (его угловой размер 0.53°), излучение от такого источника наблюдатель может фиксировать только на некотором расстоянии от поверхности Солнца, причем интенсивность проходящих лучей возрастает по мере удаления от поверхности. Поэтому если такое изменение интенсивности светового потока от звездного источника происходит в пределах видимого углового размера, наблюдатель, вынужденно принимая эти лучи за “приповерхностные”, фиксирует поворот фронта проходящего вблизи Солнца светового потока в направлении к поверхности Солнца. Другими словами, это кажущееся изменение направления распространения светового потока может восприниматься как эффект воздействия тяготения на траекторию светового луча.

Более того, рассматриваемый феномен превращения реальных фотонов в виртуальные в приповерхностных областях звезд позволяет поновому посмотреть и на физическую сущность известного эффекта “гравитационного линзирования” в космологии [34, 38], которое обычно связывается с эффектом искривления луча света в гравитационном поле большой массы. Фактически речь может идти о системах, подобных по принципу функционирования описанной выше системе накопления энергии в виде виртуальных фотонов. Можно полагать, например, что в “линзирующих” системах в условиях мощных сторонних световых воздействиях и при относительно низких темпах переизлучения (определяются диффузионным переносом возбуждений) создаются возможности для значительного накопления энергии в виде виртуальных фотонов, а при достижении определенного уровня накопленной энергии становятся возможными последующие переизлучения энергии. Естественно, что такого

типа линзирование следовало бы определять как казимировское, а не гравитационное.

В рамках развиваемых в данной работе представлений, может быть понят и другой рассматриваемый в ОТО эффект – эффект красного смещения частоты света в сильном гравитационном поле ([37], с. 70), проявляющийся в изменении частоты испущенных некоторым источником любых электромагнитных волн по мере удаления от массивных объектов, таких как звезды и черные дыры. Обычно эффект этот наблюдается как сдвиг спектральных линий в излучении источников, близких к массивным телам, в красную часть спектра. В рамках развиваемых здесь представлений эффект этот естественно связывать с формированием градиента концентрации виртуальных фотонов вследствие процессов поглощения-испускания света атомами приповерхностного слоя массивного тела, которое “омывается” световым потоком. В данном случае имеются в виду конкретно диссипативные потери виртуальных фотонов при диффузионной (множественной) передаче возбуждений в приповерхностном слое массивного тела, что и фиксируется как красное смещение. Подчеркиваем последнее обстоятельство в связи с общим настроением данной статьи на выявление всего многообразия факторов, так или иначе связанных с диссипативными процессами на уровне самых элементарных “шагов-событий”, в которых проявляется функциональная активность либо электронных подсистем атомов, либо атомных ядер (см. следующий подраздел 2.5).

2.5. Обменные взаимодействия нуклонов в ядерной материи

В соответствии с существующими представлениями основному состоянию атомного ядра соответствует некоторое базовое состояние ядерной материи, представляемой как совокупность нуклонов, взаимодействие между которыми осуществляется при обмене виртуальными пионами. С пионными полями, продуцирующими дальнюю действующую, обменную часть ядерных сил, связываются и низкочастотные коллективные спин-изоспиновые возбужденные моды [39]. Но при этом возникают вопросы о генезисе пионных полей в ядрах, поскольку пионы в ядерной материи пока не были обнаружены даже при использовании методов высокого пространственного разрешения (рассеяния электронов), а также нет и достоверных данных об изменении размеров нуклонов в ядре (поиски пионной шубы) [40]. Как же в таком случае можно понимать реализующуюся нуклон-нуклонную связь в базовой ядерной материи? Для иллюстрации такой связи обычно представляют простейшие фейнмановские диаграммы с переносом пиона от одного нуклона к

другому, хотя речь идет не о свободных нуклонах и о виртуальном пионе. Показательно в этом смысле пояснение Р. Фейнмана [41]. В качестве иллюстрации указанного типа возможности им рассматривается квантово-механическая задача о системе двух свободных частиц — атома водорода и протона, между которыми вследствие обмена виртуальным электроном (при туннелировании) возникает сила притяжения между протонами с характерной для ядерных сил экспоненциальной зависимостью от расстояния между ними. Однако, как представляется автору, аналогия в приводимом Р. Фейнмане примере неполная. Вопрос заключается в том, насколько нуклоны в ядерной материи можно считать свободными, чтобы виртуальные переносы пионов (как отмечалось выше, реальных пионов в ядерной материи нет) приводили к реальным изменениям состояния нуклонов, в том числе, к изменению их изотопического спина. Взаимосвязи нуклонов в ядерной материи (вне зависимости от природы реализующихся межнуклонных взаимодействий) должны приводить к тому, что фейнмановские диаграммы с виртуальными пионами, скорее, следует относить к собственно-энергетическим диаграммам для рассматриваемых ядерных систем, подобно тому, как это имеет место при расчете эффекта Казимира [42] (см. также [2]) для фейнмановских диаграмм с несвободными концами.

Ниже рассмотрим возможный механизм реализации взаимосвязей между нуклонами в ядерной материи на основе развиваемых в данной статье представлений об EM-вакууме как базовой системе Вселенной и казимировской поляризации EM-вакуума в окрестности атомных ядер и электронов. Здесь, прежде всего, следует обратить внимание на относительно малый характерный размер области казимировской поляризации EM-вакуума в окрестности нуклона, составляющий около 2.8×10^{-14} см (см. раздел 2.2 в [2]), что в 5 раз меньше экспериментально выявляемого пространственного масштаба сильных ядерных взаимодействий, равного $\kappa_s^{-1} \approx 1.5 \times 10^{-13}$ см. Последнее дает основание полагать, что природа ядерных сил скорее связана со сторонними возбуждениями отдельных нуклонов в ядерной материи.

В соответствии с развиваемыми в данной работе феноменологическими представлениями все частицы, в том числе, атомные ядра, нуклоны и электроны, являются открытыми для EM-вакуума как базовой среды. Это означает, что в окрестности границ частиц как непосредственно в вакууме, так и в базовой ядерной материи формируется область казимировской поляризации EM-вакуума, зависящая от природы частиц и характеризующаяся определенной заселенностью ее виртуальными фотонами. Области казимиров-

ской поляризации EM-вакуума формируются и у кварков как динамических пространственно выделенных субъединиц нуклонов и пионов. При этом следует иметь в виду, что вследствие высокой плотности базовой ядерной материи и постулируемого взаимодействия EM-вакуума со всеми компонентами ядра формирование казимировской области поляризации EM-вакуума в окрестности кварков должно зависеть от поляризуемости базовой материи ядра в EM-вакууме и проявляться в соответствующем факторе проницаемости базовой ядерной материи для EM-вакуума. Именно вследствие ослабления воздействия EM-вакуума на кварки, локализованные в базовой ядерной материи внутри нуклонов, становится возможным формирование у кварков индивидуальных казимировских областей поляризации EM-вакуума.

Именно на такой основе можно понять с феноменологических позиций базовый для ядерной физики вопрос о природе взаимосвязанности смежных нуклонов при отсутствии пионов в ядерной материи. Будем полагать, что нуклоны в ядре, находящемся в основном, не возбужденном состоянии, обмениваются виртуальными фотонами с EM-вакуумом так, что в области казимировской поляризации каждого нуклона реализуется определенная (в среднем) заселенность виртуальными фотонами (при стороннем возбуждении ядра такая заселенность может заметно возрастать). Полагаем, что при определенном пространственном сближении двух нуклонов может происходить перенос не виртуального, а реального возбуждения от одного нуклона к другому, если на первом нуклоне оказался локализованным виртуальный фотон с энергией, превышающей некоторую пороговую величину. В качестве передающегося реального возбуждения может быть пара $d\bar{d}$ или $u\bar{u}$ реальных кварка и антикварка, в которую превращается “надпороговый” виртуальный фотон.

Фактически, речь идет о реализации в данном случае определенной разновидности динамического эффекта Казимира, который обычно связывается с превращением виртуального фотона в реальный фотон при релятивистском перемещении границы области, ограничивающей рассматриваемую систему [13–15]. Процесс этот происходит с неизбежной диссипацией энергии (части кинетической энергии перемещающейся границы области). Можно полагать, что именно величина локального возбуждения в процессе образования пары кварка и антикварка оказывается тем фактором, который определяет возможность проявления рассматриваемого типа динамического эффекта Казимира.

Рассмотрим в качестве примера пару нейтрон (назовем его “первым” нуклоном) и протон (назовем его “вторым” нуклоном). Пусть вследствие

проявления динамического эффекта Казимира виртуальный фотон, локализованный в области казимировской поляризации нейтрона, при стороннем возбуждении со стороны ЕМ-вакуума превращается в ад-состоянии I нейтрона в пару $d\bar{d}$, которая переносится через прилегающую область ядерной материи к протону и локализуется в состоянии I области его казимировской поляризации. Полагаем далее, что вследствие обмена d кварка этой пары через состояние II протона на u кварк протон (второй нуклон) превращается в нейтрон, а образовавшаяся при таком обмене в состоянии I области казимировской поляризации второго нуклона пара кварков $u\bar{d}$ переносится через прилегающую область ядерной материи в состояние I первого нуклона. При последующем обмене u кварка этой пары (обмен идет через состояние II области казимировской поляризации первого нуклона) на d кварк исходный первый нуклон (нейтрон) превращается в протон, и в состоянии I этого нуклона остается исходная пара $d\bar{d}$, которая превращается в виртуальный фотон ЕМ-вакуума с энергией, несколько меньшей энергии исходного возбуждения.

При этом в рамках развиваемой феноменологии следует полагать, что при переносе рассматриваемых пар кварк-антикварк (пары $d\bar{d}$ из состояния I первого нуклона в состояние I второго нуклона и обратного переноса пары $u\bar{d}$) происходят процессы “сольватации” и “десольватации” каждой из этих пар базовым веществом ядерной материи в такой мере, чтобы переносимая масса каждого ассоциата была близка массе пионов, обуславливая установленную величину радиуса действия ядерных сил. При этом полагаем, что пороговая величина энергии при таком переносе пар кварк-антикварк с процессами сольватации и десольватации должна определяться только массой пары кварков, $d\bar{d}$ или $u\bar{d}$.

Аналогично может быть рассмотрен процесс для пары протон (первый нуклон) и нейтрон (второй нуклон), когда вследствие проявления динамического эффекта Казимира “надпороговый” виртуальный фотон, локализованный в области казимировской поляризации протона, превращается в пару $(u\bar{u})^*$, которая переносится к нейтрону. Затем после обмена u кварка этой пары на d кварк второго нуклона и переноса образующейся пары кварков $d\bar{u}$ на первый нуклон с обменом d кварка на u кварк первого нуклона протон превращается в нейтрон, а нейтрон – в протон при образовании пары $u\bar{u}$.

Рассмотренные механизмы осуществления взаимосвязи двух рядом расположенных нуклонов формально могут восприниматься как процессы обмена нуклонов заряженными пионами,

но существо этих процессов иное – определяющую роль здесь играет обмен нуклонов одним кварком (это минимизирует требуемую энергию). В тех случаях, когда при генерации пар $d\bar{d}$ или $u\bar{u}$ происходит обмен нуклонов одинаковым кварком, d или u , соответственно, состояния изоспина каждого из нуклонов в процессе переноса пары кварк-антикварк не изменяются, что создает впечатление, что нуклоны обмениваются π^0 -пионами.

При анализе особенностей рассматриваемых процессов следует иметь в виду, что при инициировании динамического эффекта Казимира и испускании пары кварк-антикварк в казимировской оболочке исходно возбужденного нуклона образуется недостаток виртуальных фотонов (появляется “дырка”). Поэтому этот нуклон может инициировать динамический эффект Казимира у одного из соседних нуклонов, имеющего достаточный уровень возбуждения, с генерацией пары кварк-антикварк и ее переносом для заполнения указанной “дырки”. Именно при таком обмене энергии, определяемом взаимными переносами реальных пар кварк-антикварк между нуклонами, в рамках развиваемых представлений о роли казимировской поляризации нуклонов может осуществляться наиболее эффективно взаимодействие нуклонов в ядерной материи. При этом обратный перенос пары кварк-антикварк происходит не обязательно на тот же нуклон, с которого эта пара кварков перешла.

Поскольку для реализации связи между нуклонами в ядерной материи даже в случае, когда атомное ядро находится в основном состоянии, необходима постоянная подпитка энергией каждого нуклона со стороны ЕМ-вакуума, базовое состояние ядерной материи в атомном ядре следует рассматривать как стационарное. На это же обстоятельство косвенно указывает и необходимость фактически опосредованного введения “диссипативного” по своему генезису слагаемого в левую часть уравнения Пуассона (см. уравнение (13.17) в [43]) для потенциальной энергии статического взаимодействия нуклонов, приводящего к потенциалу Юкава. Здесь следует пояснить, что экранирование потенциала Казимира внутри ядра [2], для проявления которого и вводится указанное слагаемое, с превращением его в потенциал Юкава происходит из-за возможности перемещения реальных зарядов при инициирующем воздействии ЕМ-вакуума на кварки и нуклоны в целом, что неизбежно должно приводить к диссипации.

Можно полагать, что реализующийся кварковый обмен между смежными нуклонами поддерживает устойчивость основного состояния атомных ядер. В случае, когда в какой-то области

ядерной материи флуктуационно возникает зарядовая гетерогенность, она “рассасывается” при более интенсивном обмене кварками с переносами $d\tilde{d}$ и $u\tilde{u}$ или $u\tilde{u}$ и $d\tilde{d}$ пар, что определяется знаком заряда возникшей локальной флуктуации. При флуктуационном повышении или понижении локальных токов в ядерной материи, как можно ожидать, в этой области ядерной материи должна изменяться интенсивность процессов обмена нуклонов одинаковым кварком, d или u , при переносах $d\tilde{d}$ или $u\tilde{u}$ кварковых пар, соответственно.

Возможно, аналогичным образом, но уже с испусканием реальных γ -квантов, происходят процессы релаксации возбужденных атомных ядер при относительно невысоких сторонних возбуждениях (~ 20 МэВ), продуцирующих формирование локальной зарядовой гетерогенности или неоднородности в распределении локальных токов по объему ядерной материи атомных ядер. Повидимому, от характера инициируемого возбуждения зависят и квантовые характеристики возбужденных $d\tilde{d}$ или $u\tilde{u}$ кварковых пар, определяя тип (электрическое E или магнитное M) и мультипольность L электромагнитного излучения.

Анализ процессов на субнуклонном уровне позволяет в большей степени конкретизировать сущность эффекта Казимира, который проявляется как отклик при воздействии ЕМ-вакуума на Прото-заряды (на нынешнем уровне знания – кварки) в атомном ядре, а также формирующиеся Прото-токи в атомном ядре и электроны, что и обуславливает образование областей казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности атомных ядер и электронов. Именно с формированием таких ЕМ-поляронных образований может быть связана функциональная активность атомных ядер и электронов, для осуществления которой, а следовательно, для поддержания “рабочего” состояния электронно-ядерной системы атома в целом требуется подпитка атомов сторонней энергией. На необходимость постоянной подпитки энергией электронной и ядерной подсистем атома указывает и обсуждение проблем генезиса спинов электронов и нуклонов. В частности, согласно [44], спин электрона может трактоваться как циркулирующий поток энергии в волновом поле электрона, т.е. для существования спина электрона как открытой системы требуется энергия вакуума.

При установлении базовой роли ЕМ-вакуума в динамике “подкачки” энергии для обеспечения функциональной активности электронных подсистем атомов и атомных ядер как ключевого фактора в реализации генезиса “стрелы времени” необходимо понимание динамики всей Вселенной. Очевидно, что постоянный отток энергии от

ЕМ-вакуума означает, что саму Вселенную следует рассматривать как открытую систему, энергия которой должна пополняться от сторонних источников, тем более, что поступление энергии во Вселенную необходимо и для образования с соответствующим энергетическим наполнением новых объемов расширяющейся (“разбухающей”) Вселенной. Эти вопросы рассмотрим в следующем разделе (см. также препринт [12]).

III. ЕМ-ВАКУУМ В ДИНАМИКЕ ВСЕЛЕННОЙ

3.1. Стандартная модель динамики Вселенной

Для понимания комплекса проблем, которые возникают в связи с установлением генезиса “стрелы времени”, рассмотрим простейший вариант так называемой Стандартной модели динамики Вселенной [8–10, 45]. Стандартная модель динамики Вселенной основана на соотношении Хаббла:

$$\dot{a} = Ha, \quad (9)$$

которое связывает скорость изменения метрики a с постоянной Хаббла H , а также с уравнениями Фридмана общей теории относительности для пространственно-однородной и изотропной евклидовой Вселенной:

$$\left(\frac{\dot{a}}{a}\right)^2 = \frac{8\pi G}{3c^2}(\epsilon_V + \epsilon_m), \quad (10)$$

$$\frac{\ddot{a}}{a} = -\frac{4\pi G}{3c^2}(\epsilon_m - 2\epsilon_V + 3p). \quad (11)$$

Здесь G и c – гравитационная постоянная и скорость света в вакууме, соответственно; ϵ_V и ϵ_m – плотность энергии вакуума и плотность энергии гравитационно-взаимодействующих частиц (вещества), соответственно; p – значение эффективного давления, усредненное по всем галактикам и скоплениям галактик. В стандартной модели плотность энергии вакуума ϵ_V связывается с величиной космологической постоянной Λ соотношением

$$\Lambda = \frac{8\pi G}{c^4} \epsilon_V. \quad (12)$$

Космологическая постоянная Λ , играющая роль “антигравитации” и определяющая расширение (“разбухание”) Вселенной¹, была введена в уравнения динамики Вселенной А. Эйнштейном.

Различные методы, опирающиеся на разные значения постоянной Хаббла, оценивают возраст Вселенной, рожденной при Большом Взрыве, между 12 и 14.5 миллиардами лет. Так, например, по данным космического зонда НАСА WMAP (Wilkinson Microwave Anisotropy Probe), изучающего реликтовое излучение, этот возраст состав-

ляет 13.77 миллиарда лет, и именно это значение используется в стандартной модели космологии. В то же время, согласно [48], скорость расширения Вселенной составляет 75.1 км/(с Мпк), а возраст Вселенной — около 12.6 миллиарда лет. Поскольку нас интересует общий характер динамики Вселенной, для определенности будем ориентироваться, следуя [49], на параметры, представленные в работе [50], в соответствии с которыми $\epsilon_\nu \approx 0.66 \times 10^{-8}$ эрг/см³, средняя плотность энергии Вселенной $\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_\nu + \epsilon_m \approx 0.9 \times 10^{-8}$ эрг/см³, $H = 73$ км/(с Мпк) $\approx 2.36 \times 10^{-18}$ с⁻¹ для настоящей эпохи, так что Хаббловский возраст Вселенной $t = 1/H \approx 13.4$ млрд лет.

Как известно [51, 52], с соотношением (12) связывается одна из давних, но ключевых проблем космологии — проблема космологической постоянной, состоящая в том, что левая и правая части соотношения (12) различаются на 120 порядков величины, если для величины Λ использовать имеющиеся оценки на основе наблюдательных данных, $\Lambda \approx 1.37 \times 10^{-56}$ см⁻², а величину ϵ_ν рассчитывать на основе существующих квантово-физических представлений. Эта проблема, определяемая иногда как “проблема 120 порядков”, воспринимается как “серьезное испытание для всей фундаментальной теории” [10] и как “одна из наиболее важных проблем современной фундаментальной физики” [8]. При этом следует иметь в виду, что величина ϵ_ν оказывается очень большой величиной по сравнению со всеми иными исследуемыми и измеряемыми в современной физике энергетическими характеристиками, и поэтому она, фактически без должной физической аргументации, исключается из рассмотрения. Для выхода из этой ситуации в рамках стандартной теории динамики Вселенной величине плотности энергии ϵ_ν , входящей в уравнения Фридмана, было придано другое физическое значение, а именно, значение плотности гипотетической “темной энергии”, которая равномерно распределена во Вселенной и составляет ~73% от ее общей плотности энергии ϵ_{tot} . Другими словами, в уравнения динамики Вселенной была введена новая характеристика, физическая сущность которой не ясна. Далее, величина ϵ_m была разделена на две величины: $\epsilon_m = \epsilon_b + \epsilon_{dm}$, где плотность энергии ϵ_b (~4% ϵ_{tot}) учитывает барионные ком-

поненты вещества и небарионные компоненты, такие как электроны, нейтрино и электромагнитные излучения; а плотность энергии ϵ_{dm} (~23% ϵ_{tot}) была отнесена к плотности “темной материи”. Наличие последней, физически трудно интерпретируемой субстанции, было учтено в уравнениях Фридмана для динамики Вселенной, чтобы устранить противоречие между модельно рассчитываемыми массами гравитационно связанных объектов и наблюдаемыми параметрами, а также объяснить структурную устойчивость многих галактик и галактических скоплений в расширяющейся Вселенной. Кроме того, в рамках стандартной модели было предложено, тоже без достаточных физических аргументов, характеризовать темную энергию уравнением состояния $p_\nu/\epsilon_\nu = -1$ с отрицательным давлением, поскольку именно с действием отрицательного давления в расширяющейся Вселенной можно связывать образование новой энергии в количестве, необходимом для расширения пространства.

Следует добавить, что хотя Вселенная является пространственно однородной и изотропной в больших масштабах (~150 Мпк), эволюция ее по-разному протекала в различные временные этапы. Удельная плотность наиболее мощных источников энергии, сформировавшихся на ранних этапах эволюции Вселенной, была значительно (в тысячи раз!) выше, чем плотность источников энергии, образующиеся в более поздние эпохи [53]. Ранние этапы развития Вселенной, которые соответствуют красному смещению $z \sim 1$ (~6 миллиардов световых лет) или более, породили квазары. Поэтому Вселенная должна рассматриваться как открытая система. В стандартной модели факт нестационарности и несохранения энергии в динамике Вселенной, неизбежность рассеяния энергии при диссипативных процессах, скорее, имеется в виду при рассмотрении космологического красного смещения и понижения температуры реликтового фонового излучения в разные эпохи, нежели учитывается явным образом в базовых уравнениях.

3.2. Вселенная — открытая система

Как полагает автор, из рассматриваемых в литературе модельных представлений о динамике Вселенной, которые могут быть наиболее близки к пониманию динамики Вселенной как открытой системы, постоянно получающей стороннюю энергию как для расширения (“разбухания”) Вселенной, так и для компенсации диссипативных потерь, следует выделить работу [54], авторы которой представили аргументы о нашей Вселенной как замкнутой системе, которая ограничена расширяющейся сферой. Авторы этой работы не-

¹ Впервые мысль о существовании наряду с силой Всемирного тяготения другой, всеобщей силы — “Начального толчка” или “Отталкивания” (Projection), “без которой тяготение ни к чему бы не привело, ... без которой вся вещьественность обратилась бы в одну бесформенную и инертную массу”, была высказана П.Я. Чаадаевым (1830) в 4-м Философическом письме [46], с. 370). В более ранней (1755), космологической модели И. Канта [47] вводились представления об отталкивательных взаимодействиях, но речь шла о частных примерах таких сил.

зависимо (повторно) проанализировали основной набор космологических данных [55], полученных в рамках программы “Планк” – астрономического спутника Европейского космического агентства (ЕКА), находившегося в космосе с 2009 по 2013 год, по измерениям космического микроволнового фонового излучения (СМВ), которое в нашей литературе обычно определяется как реликтовое, возникшее в эпоху первичной рекомбинации водорода и гелия (примерно 380000 лет после Большого Взрыва, когда температура плазмы была около 3000 К).

Фотоны СМВ, испущенные в то время, избежавшие рассеяния и достигающие Земли, несут информацию о состоянии границы (сферы) первичной рекомбинации – “поверхности последнего рассеяния” фотонов реликтового излучения ионизированной материей, когда замедлившиеся электроны получили возможность соединиться с замедлившимися протонами (ядрами водорода) и альфа-частицами (ядрами гелия), образуя атомы. Таким образом, из состояния плазмы, непрозрачного для большей части электромагнитного излучения, материя перешла в газообразное состояние. Именно тепловое излучение той эпохи наблюдается в виде реликтового излучения. Эта поверхность является самым удаленным объектом Вселенной, который можно наблюдать в электромагнитном спектре, так что прямой информации об областях Вселенной за этой границей нет. До этой поверхности Вселенная является, по существу, прозрачной. Проведенные к настоящему времени измерения СМВ зафиксировали высочайшую степень изотропности фонового излучения в нашу эпоху, спектр которого оказался свойственным спектру абсолютно черного тела с температурой $T_{LS} = 2.72548 \pm 0.00057$ К [56]. При этом удивляет как сам факт существования такой высокой степени температурной однородности “поверхности последнего рассеяния” на громадных пространственных масштабах, так и возможные причины формирования этого феномена.

Авторов [54], прежде всего, интересовал результат программы “Планк” по обнаружению достаточно сильного эффекта “гравитационного линзирования” источников света, расположенных за “поверхностью последнего рассеяния”, то есть образовавшихся в еще более ранние эпохи. Амплитуду линзирования реликтового излучения измеряли многие космические обсерватории, однако наиболее точный анализ был представлен станцией “Планк”. Авторы [54] на основе своего анализа показали, что наблюдаемое в [55] увеличение амплитуды линзирования в космических микроволновых фоновых спектрах мощности может быть понято (при более чем 99%-ном уровне достоверности), если представлять Вселенную ограниченной замкнутой сферой, от которой свет

может отражаться. Заключение было сделано при анализе трехмерной карты объектов Вселенной, содержащей данные более миллиона галактик и квазаров. Здесь следует также отметить, что заключение о замкнутости Вселенной не затрагивает существующих экспериментальных заключений об евклидовости всего объема исследуемой Вселенной [54]. Что касается “решительного опровержения” авторами [57] предположений авторов работы [54] о положительной пространственной кривизне границы нашей замкнутой Вселенной, то автор считает такое опровержение косвенным, недостаточно аргументированным, поскольку авторы [57] не могли иметь убедительных данных об объектах Вселенной за пределами поверхности последнего рассеяния.

Ниже будет показано, что именно представления о замкнутой расширяющейся Вселенной позволяют разрешить проблемы стандартной модели и предложить феноменологическую модель динамики Вселенной как открытой системы. При этом вводятся исходные представления о существовании энергонасыщенной (подобно “Ложному вакууму” [58] в теории инфляции) безграничной мировой среды – Прото-вакууме, плотность энергии ϵ_{pV} которого выше, чем плотность ϵ_V^e энергии электромагнитной составляющей физического вакуума нашей расширяющейся Вселенной. Полагается также, что через область межфазной границы двух вакуумов – Прото-вакуума и ЕМ-вакуума постоянно реализуются перенос энергии из Прото-вакуума в нашу Вселенную, представляемый как результат постоянно действующих источников планковской мощности $w_{pl} = c^5/2G$ [12, 49]. Вследствие действия таких источников в области межфазной границы двух вакуумов формируется сферический слой высокотемпературной плазмы определенной ширины, который при “подкачке” энергии под воздействием давления ЕМ-вакуума, увеличивая свою площадь, перемещается в энергонасыщенную среду Прото-вакуума, инициируя последующие планковские взрывы. В такой модели “поверхность последнего рассеяния” может рассматриваться как внутренняя, обращенная к нашей Вселенной и достаточно “охлажденная” граница такого расширяющегося сферического высокотемпературного плазменного слоя. И тогда становится понятным, что именно неизбежная однородность мощного высокотемпературного плазменного слоя, через который поступает в нашу Вселенную постоянный поток питающей ее энергии и толщина которого должна составлять, по-видимому, тысячи световых лет, если ориентироваться на возраст поверхности последнего рассеяния, оказывается первопричиной высокой степени температурной однородности этой поверхности.

Очевидно, что при такой общей структуре Вселенной исключаются энергетические локальные воздействия сверхмощных планковских источников на остальную часть Вселенной и формируются условия для более “мягкого”, постепенного поступления энергии во Вселенную. При этом, как полагает автор, нельзя исключать, что последствия локальных планковских взрывов, происходящих случайно в различных участках высокотемпературного плазменного слоя могут проявляться и фиксироваться при астрономических наблюдениях. В частности, одна из соответствующих гипотез (см. [49]) связывает наблюдение гамма-барстеров, фиксируемых в среднем один раз за сутки, с локальными инициирующими воздействиями планковских взрывов на массивные объекты Вселенной.

В связи с возможной защитной ролью поверхности последнего рассеяния следует указать на существование еще одного защитного экрана от мощных сторонних воздействий непосредственно у Солнечной системы. Согласно [59], Вояджер-2 (Voyager-2), межзвездный аппарат, запущенный НАСА 20 августа 1977 года в рамках программы “Вояджер” для исследований дальних планет Солнечной системы, в конце 2018 года вошел в плазменный слой, температура которого составляла около 49500°C. Этот слой, образованный и поддерживаемый солнечным ветром, формирует гигантский плазменный пузырь, окружающий нашу Солнечную систему, который также может рассматриваться как эффективный защитный барьер для сторонних воздействий. Не исключено, что такие “защитные экраны” есть и у других звезд.

3.3. Феноменологические уравнения для динамики Вселенной как открытой системы

В рамках развиваемых представлений Большой Взрыв связывается (см. также [12, 49]) с мощной флуктуацией в постулируемой мировой среде – Прото-вакууме. В этом случае, полная энергия E_{tot} , получаемая Вселенной, которая представляется как шар Хаббловского радиуса $R_H = c/H$ и объема $V_H = \frac{4}{3}\pi R_H^3$, в результате действия источника энергии с планковской мощностью в течение всего времени t , жизни Вселенной может быть записана как

$$E_{\text{tot}} = w_{\text{Pl}} t = \frac{c^5}{2GH} \frac{1}{3} = \frac{4}{3}\pi R_H^3 \epsilon_{\text{tot}}, \quad (13)$$

откуда для средней плотности ϵ_{tot} энергии получаем:

$$\epsilon_{\text{tot}} = \frac{3c^2 H^2}{8\pi G}. \quad (14)$$

Как указывалось выше, в рамках нашего феноменологического анализа время t определяется как обратная величина параметра Хаббла H : $t = H^{-1} \approx 13.4$ млрд лет, а радиус Хаббла во Вселенной составляет $R_H = c/H \approx 1.27 \times 10^{28}$ см.

Выражение (14) для ϵ_{tot} на основе энергии, полученной от планковского источника Вселенной за время ее существования t , которое согласно эмпирическому уравнению Хаббла (9) описывает закон расширения Вселенной (отношение \dot{a} к масштабному коэффициенту a) может быть формально представлено в виде первого уравнения Фридмана (10) для евклидова пространства, хотя и с другими значениями включаемых параметров ϵ_V^e , ϵ_b^e и ϵ_{dm}^e :

$$\left(\frac{\dot{a}}{a}\right)^2 = \frac{8\pi G}{3c^2} (\epsilon_V^e + \epsilon_b^e + \epsilon_{dm}^e). \quad (15)$$

Здесь ϵ_V^e – плотность энергии ЕМ-вакуума; ϵ_b^e – плотность энергии всех компонентов массы Вселенной в состоянии покоя относительно ЕМ-вакуума как базовой системы отсчета (эта величина является отрицательной: $\epsilon_b^e = -|\epsilon_b^e|$); ϵ_{dm}^e – плотность энергии, также отрицательная ($\epsilon_{dm}^e = -|\epsilon_{dm}^e|$), которая характеризует рост релятивистской массы звездных скоплений и галактик, движущихся с релятивистскими скоростями относительно базовой системы отсчета (индекс “dm” обозначает динамическую массу, но не указание на “темную материю”!).

Чтобы оценить величину эффективного давления p_{eff} , усредненного по всем галактикам и скоплениям галактик, которое действует в модельной Вселенной, мы рассмотрим величину работы ΔA , затраченной на расширение пространства, так как радиус Вселенной R_H увеличивается со временем Δt . Используя соотношение (9), находим

$$\begin{aligned} \Delta A &= \frac{\epsilon_V^e}{\epsilon_{\text{tot}}} w_{\text{Pl}} \Delta t = p_{\text{eff}} \Delta V_H \Big|_{R_H} = \\ &= p_{\text{eff}} \frac{\Delta V_H}{\Delta R_H} \frac{\Delta R_H}{\Delta t} \Big|_{R_H} \Delta t = p_{\text{eff}} 3V_H H \Delta t, \end{aligned} \quad (16)$$

что дает с учетом (12)

$$p_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_V^e c^5}{8\pi \epsilon_{\text{tot}} R_H^3 H G} = \frac{1}{3} \epsilon_V^e = \frac{c^4}{24\pi G} \Lambda. \quad (17)$$

Очевидно, что выражение (16) “заменяет” второе уравнение Фридмана (11) стандартной модели, в котором давление p отрицательное, чтобы имитировать “антигравитацию”. Здесь следует пояснить, что именно величина эффективного давления p_{eff} , определяемая только плотностью энер-

гии ϵ_ν^e ЕМ-вакуума, является ключевым фактором, управляющим расширением Вселенной, которому противодействует гравитация. Традиционно за фактор антигравитации принимается космологическая постоянная Λ , которую, именно преследуя такую цель, ввел Эйнштейн.

Поскольку плотности энергии ϵ_b^e и ϵ_{dm}^e отличаются знаком от плотностей энергий ϵ_b и ϵ_{dm} , введенных в стандартной модели, а правая часть первого уравнения Фридмана в рассматриваемой нами модели открытой Вселенной принимается такой же по величине (для соответствия экспериментальным наблюдениям), как и правая часть первого уравнения Фридмана в стандартной модели, то определяемой из экспериментальных данных [50] в рамках стандартной модели величине плотности энергии вакуума $\epsilon_\nu \approx 0.66 \times 10^{-8}$ эрг/см³ в рассматриваемой нами модели соответствует величина $\epsilon_\nu^e = 1.14 \times 10^{-8}$ эрг/см³. Тогда в соответствии с выражением (15) получаем оценку для космологической постоянной в нашей модели: $\Lambda \approx 2.36 \times 10^{-56}$ см⁻². При этом для величины эффективного давления получаем: $p_{\text{eff}} \approx +3.8 \times 10^{-9}$ эрг/см³. Последнее вполне согласуется со значениями стандартной модели, принятой для отталкивающего давления. Следует также отметить, что за 24 часа объем Вселенной увеличивается на величину $\Delta V_H \approx 6.2 \times 10^{18}$ (свет. лет)³ (см. также [11]).

Развиваемые представления об индуцированном расширении (“разбухании”) Вселенной в условиях постоянно поступающей во Вселенную энергии через межфазную границу ЕМ-вакуум – Прото-вакуум позволяют непротиворечиво описать и ряд других аспектов динамики нашей Вселенной. Здесь же мы обратим внимание на возможность понимания феномена барионной асимметрии нашей Вселенной как преобладания вещества над антивеществом. Можно предположить, что сценарий с огромным преобладанием вещества мог начаться на самых ранних этапах формирования Вселенной, когда из-за первоначальной первой большой флуктуации число частиц, попавших в образовавшуюся Вселенную значительно превысило число античастиц, которые могли распространиться в направлении Прото-вакуума. При последующих планковских взрывах большая степень “сохранности” частиц с дальнейшим повышением их общего числа могли обуславливаться чисто кинетическими факторами – оттоком частиц от межфазной границы в объем образующейся Вселенной. Именно так, возможно, далеко не с первой попытки, могла возникнуть наша Вселенная с абсолютным перевесом числа частиц над античастицами.

3.4. ЕМ-вакуум в различные периоды эволюционной динамики Вселенной

Указанные выше различия в динамике Вселенной на разных этапах ее эволюции дают основания полагать, что мировые постоянные \hbar , c и G изменяются со временем. На такую возможность обращал внимание еще Дирак [60] в 1938 году, полагая, в частности, что $G \sim 1/t$. Но возникает естественный вопрос: есть ли основания для таких заключений на основе имеющихся современных экспериментальных данных? Согласно последним данным, Молд с соавторами [61] на основе анализа существующего полного (до конца 2013 года) набора данных по светимости сверхновых SNIa установили, что верхний предел скорости $\phi = |\dot{G}/G|$ относительного изменения гравитационной постоянной можно оценить как 0.1 части на миллиард в год в течение 9 млрд лет. Наиболее полная экспериментальная информация об изменениях мировых постоянных в настоящее время имеется лишь о постоянной тонкой структуры $\alpha_e = e^2/\hbar c \approx 1/137$, об ее относительных малых изменениях вплоть для областей во Вселенной, которые характеризуются красными смещениями $z \approx 0.4$ [62], когда размер Вселенной составлял $1/(1+z) \approx 0.7$ от современного размера. Согласно этим данным, фиксируемые относительные изменения величины α_e на указанном временном интервале не превышают весьма малых значений, $\sim 0.6 \times 10^{-6}$.

Таковыми изменениями мы будем пренебрегать, полагая, что отношение $e^2/\hbar c$ со временем не изменяется. Пренебрежем также изменением во времени планковской мощности $w_{\text{pl}} = c^5/2G$ и будем полагать, что значение элементарного заряда e остается постоянным во время эволюционного расширения Вселенной. Нас будет интересовать вопрос: как могут при этих условиях изменяться с течением времени другие мировые параметры?

При этом нам придется воспользоваться введенным в [2] (формула (16а)) представлением для гравитационной постоянной:

$$G = 4\pi^2 \frac{\hbar^2 H}{m_0^3 c}, \quad (18)$$

где $m_0 = E_0/c^2 \approx 3.72 \times 10^{-25}$ г – стандартная или “элементарная масса ядерной материи” [2, 12]. Внутрядерные температуры, соответствующие энергетическому эквиваленту этой массы, $E_0 = m_0 c^2 \approx 209.5$ МэВ, являются критическими для фазового перехода внутри ядра: кварки более не являются связанными в нуклонах и формируется кварк-глюонная плазма [45].

Введем безразмерную переменную $h(t) = H/H_0 = t_0/t$, где параметр Хаббла $H = t^{-1}$, t – возраст Все-

ленной, H_0 – значение параметра Хаббла для нашей эпохи, t_0 – время нашей эпохи. Функции $\hbar(t)$, $c(t)$, и $G(t)$ представим следующим образом:

$$\begin{aligned} \hbar(t) &= \hbar_0 h^{x_1}(t), & c(t) &= c_0 h^{x_2}(t), \\ G(t) &= 4\pi^2 \frac{\hbar^2(t)H(t)}{m_0^3 c(t)} \equiv G_0 h^{x_3}(t), \end{aligned} \quad (18a)$$

где \hbar_0 , c_0 , и G_0 – величины мировых констант в нашу эпоху, а x_i ($i = 1, 2, 3$) – вводимые параметры. Учитывая независимость от времени параметров α_e и $w_{\text{пл}}$, а также выше представленное выражение для $G(t)$, приходим к системе уравнений для введенных параметров x_i : $x_1 + x_2 = 0$, $5x_2 - x_3 = 0$, $x_3 = 2x_1 - x_2 + 1$. Решение этой системы дает искомые зависимости:

$$\begin{aligned} \hbar(t) &= \hbar_0 h^{-1/8}(t), & c(t) &= c_0 h^{1/8}(t), \\ G(t) &= G_0 h^{5/8}(t). \end{aligned} \quad (19)$$

Полученное соотношение для $G(t)$ уменьшается со временем несколько медленнее, чем постулировалось Дираком. В то же время, обе полученные зависимости качественно согласуются с результатами [61]. Полагая $(t_0 - t) = 9$ млрд лет и $t_0 = 13.4$ млрд лет, на основе (19) получаем оценку $\varphi \approx \frac{1}{t_0 - t} \frac{t^{-5/8} - t_0^{-5/8}}{t^{-5/8}} \approx 0.56 \times 10^{-10}$ (1/год). Постулируемая Дираком зависимость дает: $\varphi \approx 0.65 \times 10^{-10}$ (1/год).

С учетом (19) и ранее выписанного соотношения (4) для космологического красного смещения z получаем в этом случае $\omega(t) = (z + 1)\omega_0 h^{1/8}(t)$, так что

$$\hbar(t)\omega(t)(z + 1)^{-1} = \hbar_0\omega_0. \quad (20)$$

Для возрастания со временем Хаббловского радиуса Вселенной и скорости его возрастания получаем:

$$R_H(t) = c(t)/H(t) = c_0 t_0^{1/8} t^{7/8}; \quad \dot{R}_H(t) \sim t^{-1/8}. \quad (20a)$$

Как следует из (20a), скорость возрастания R_H должна уменьшаться со временем, в отличие от предсказания стандартной модели.

Поскольку общее энергосодержание Вселенной, согласно (13), возрастает линейно со временем благодаря действию Планковских источников: $E_{\text{tot}} = w_{\text{пл}} t$, то линейно со временем возрастает и общее содержание энергии EM-вакуума во Вселенной, то есть $\epsilon_V^e(t)V_V(t) \sim t$, где $V_V(t)$ – объем Вселенной. Учитывая, что $V_V(t) \sim R_H^3 \sim t^{21/8}$, получаем, что в рамках рассматриваемого феноменологического подхода к динамике Вселенной плотность энергии EM-вакуума во Вселенной

уменьшается: $\epsilon_V^e \sim t^{-13/8}$. При этом $m_Q(t) = m_{Q0} = \text{const}$.

Именно уменьшение величины ϵ_V^e со временем эволюции Вселенной следует рассматривать как причину изменения рассматриваемых мировых постоянных во времени, поскольку именно EM-вакуум продуцирует ядерные, электромагнитные и гравитационные взаимодействия во Вселенной [2, 12]. Автор полагает, что именно вследствие изменения во времени фундаментальных констант реализуется, в соответствии с соотношением (20), феномен “аномального космологического покраснения фотонов”, фиксируемый при взрывах сверхновых типа Ia в дальних галактиках, локализованных на расстояниях от 4-х до 9-ти млрд световых лет (см. [8–10]). При этом следует иметь в виду, что исходная яркость SN Ia [эрг/с], как и величина $w_{\text{пл}}$, не зависит от абсолютного времени t . Можно подчеркнуть, что именно эти данные стали ключевым аргументом для окончательного введения в динамические модели Вселенной космологической постоянной Λ . Следует также иметь в виду, что при уменьшении со временем величины ϵ_V^e возрастает постоянная Планка \hbar , что затрудняет квантовые переходы и уменьшает вероятности соответствующих ядерных процессов в нашу эпоху по сравнению с ранними эпохами Вселенной. Уменьшение со временем эффективности процессов, происходящих в звездных системах Вселенной, может связываться и с ослаблением интенсивности гравитационных взаимодействий, $G \sim t^{-5/8}$.

Происходящее со временем понижение ϵ_V^e определяет и понижение величины скорости света c в EM-вакууме, что может приводить к возрастанию массы звездных систем, скорость движения которых относительно базовой системы – EM-вакуума при достаточном уменьшении величины c окажется релятивистской. Естественно, такие эффекты могли в большей мере реализоваться при относительно малых временах, на достаточно ранних стадиях эволюции Вселенной. Очевидно, что в представлениях стандартной модели эволюции Вселенной такое релятивистское возрастание массы следует воспринимать как рождение “темной материи”. Поэтому с этой точки зрения несомненный интерес могли бы представлять количественные данные о распределении темной материи во Вселенной в различные периоды ее эволюционной динамики.

3.5. Оценка плотности энергии EM-вакуума

Принципиальное различие между феноменологической моделью динамики Вселенной и стандартной моделью состоит в введении источ-

ника энергии на межфазной границе ЕМ-вакуума с Прото-вакуумом, который продуцирует всю энергию Вселенной и обуславливает расширение Вселенной за счет поддержания давления ЕМ-вакуума. В нашей модели вся энергия изначально электромагнитная. Поскольку уравнения электромагнитного поля являются линейными, полную энергию любого электромагнитного поля можно представить как сумму энергий осцилляторов поля. Дифференциальное уравнение для энергии, усредненной по диапазону угловых частот от ω до $\omega + d\omega$, можно записать в виде [63]

$$du(\omega, \Theta) = \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\Theta - 1} \right) dN, \quad \Theta \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}. \quad (21)$$

Здесь $dN = \frac{\omega^2 V_\omega}{2\pi^2 c^3} d\omega$ — число полевых осцилляторов с частотами в указанном диапазоне, V_ω — объем поля, охватывающий осциллятор с частотой ω , k_B — постоянная Больцмана, T — температура окружающей среды. Правая часть (21) содержит два качественно различных члена. Сначала рассмотрим второй член, который связан с формулой Планка для спектрального распределения равновесного излучения черного тела и зависит от локальных условий окружающей среды и температур в различных протяженных областях Вселенной.

Можно полагать, что эти области случайно разбросаны по Вселенной и имеют разные пространственные масштабы. Следовательно, при расчете плотности энергии излучения ϵ_{SB} , представленной вторым слагаемым в (21), результат интегрирования по всему возможному частотному диапазону будет относиться к одной из этих областей. Конфигурационный объем этой области может быть представлен как постоянное значение $V_\omega = V = \text{const}$, если предположить, что в этом объеме локализовано поле, создаваемое осцилляторами со всеми возможными частотами. Очевидно, что в этом случае интегрирование может быть формально выполнено по бесконечному частотному интервалу. В результате мы получаем закон Стефана–Больцмана для плотности ϵ_{SB} энергии излучения, когда каждому волновому вектору соответствуют два состояния поляризации [63]:

$$\epsilon_{SB} = \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{15 \hbar^3 c^3} \equiv \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^2}. \quad (22)$$

Мы предполагаем, что энергия Прото-вакуума постоянно ассимилируется и преобразуется в энергию расширяющейся Вселенной при постоянном формировании Планковских источников энергии в области границы ЕМ-вакуума и прото-вакуума. Вся масса-энергия, произведенная источниками Планка, может излучаться в суще-

ствующую Вселенную, чему способствует высокое сродство (связывание в среде [2, 12], “замораживание”) образованных частиц материи по отношению к ЕМ-вакууму.

Полную энергию нулевых колебаний ЕМ-вакуума следует усреднять по всему объему Вселенной $V_H = 4/3\pi R_H^3$, определяемому хаббловским радиусом $R_H \sim 1.27 \times 10^{28}$ см, поскольку полагаем, что поступающая от планковских источников энергии равномерно распределяется по всей Вселенной. При этом энергия нулевых флуктуаций ЕМ-вакуума в основном обеспечивается самыми высокими частотами. В качестве нижнего предела этого диапазона выбирается частота $\omega_Q = 2\pi c/a_Q \approx 1.44 \times 10^{24} \text{ s}^{-1}$, где $a_Q = 2^{1/2} \hbar/m_Q c \approx 1.3 \times 10^{-13}$ см — характерный размер, связанный с массой m_Q , “элементарной массы ядерной материи” [12]. Верхней границей диапазона самых высоких частот является Планковская частота $\omega_{Pl} = 2\pi c/a_{Pl} = 2\pi/t_{Pl} = cR_H^{1/2}/a_Q^{3/2} \approx 0.71 \times 10^{44} \text{ s}^{-1}$, которой соответствует пространственный масштаб $a_{Pl} = 2\pi c/\omega_{Pl} \approx 2.64 \times 10^{-33}$ см.

Поскольку $a_Q \gg a_{Pl}$, конфигурационный объем при расчете средней плотности энергии нулевых колебаний ЕМ-вакуума может быть выбран как $V_{\omega_Q} = \frac{4}{3}\pi a_Q^3$. Проинтегрировав первое слагаемое в правой части (21) по частотному интервалу $[\omega_Q, \omega_{Pl}]$ и разделив результирующую энергию на объем V_H , а также учитывая, что каждый волновой вектор соответствует двум состояниям поляризации, мы приходим к результату [64]:

$$\epsilon_V^e = \frac{2^{1/2} m_Q c^2}{16\pi^2 a_Q^2 R_H} \approx 1.33 \times 10^{-8} \text{ эрг/см}^3, \quad (23)$$

и с учетом (12) и (20) получаем:

$$\Lambda = 8\pi G \epsilon_V^e / c^4 = 2^{1/2} \pi / R_H^2. \quad (24)$$

Легко убедиться, что из (23) и (24) следует $\epsilon_V^e \sim t^{-13/8}$, в соответствии с выше приведенным результатом, и $\Lambda \sim t^{-7/4}$.

Приведенное выше значение ϵ_V^e с учетом некоторого условного характера выбора числовых коэффициентов при введении указанных параметров довольно близко к значению $\epsilon_V^e = 1.14 \times 10^{-8}$ эрг/см³, рассчитанному при использовании значения $\epsilon_V = 0.66 \times 10^{-8}$ эрг/см³, оцененного на основе имеющихся экспериментальных данных (см. раздел 3.3). Такой результат можно рассматривать как аргумент в пользу предлагаемого сценария Большого Взрыва и рассмотрения Вселенной как системы, заключенной в расширяющуюся

сферу радиуса R_H и “питаемой” энергией, которая вкачивается через поверхность этой сферы.

Интересно сопоставить значения космологической постоянной Λ , определенной двумя способами. При использовании для нее общего выражения (12) и величины ϵ_V^e , оцененной на основе экспериментального значения ϵ_V , получаем $\Lambda \approx 2.36 \times 10^{-56} \text{ см}^{-2}$. В то же время, значение космологической постоянной, которое будем обозначать как $\Lambda_{\epsilon_V^e}$, рассчитанное по формуле (24) на основе формулы (12) и чисто модельного выражения (23) для ϵ_V^e , полученного для рассматриваемой динамики открытой ограниченной Вселенной, оказывается равным $\Lambda_{\epsilon_V^e} \approx 2.75 \times 10^{-56} \text{ см}^{-2}$. Разница между значениями Λ составляет около 15%.

На эти данные можно посмотреть и несколько иначе. Если использовать значение $\Lambda \approx 2.36 \times 10^{-56} \text{ см}^{-2}$, полученное с использованием экспериментальной величины ϵ_V , для расчета величины R_H , используя формулу (24), получим значение $R_H \sim 1.37 \times 10^{28} \text{ см}$, которое примерно на 7.5% превышает значение $R_H \sim 1.27 \times 10^{28} \text{ см}$, рассчитанное с использованием экспериментальных данных для постоянной Хаббла. Автор полагает, что приводимые оценки достаточно аргументированно поддерживают базовую идею о Вселенной как иницируемо “разбухающей” системе.

При рассмотрении традиционного, на основе стандартной модели [8–10] сценария динамики Вселенной, когда плотность ϵ_V энергии ЕМ-вакуума вычисляется на основе выражения (21) при $V_\omega = V_H$, интегрирование по всем частотам от нуля до планковской частоты $\omega_{pl} = cR_H^{1/2}/a_Q^{3/2}$ дает:

$$\epsilon_V = \frac{1}{64\pi^2(\hbar c)^5} R_H^2 (m_Q c^2)^6, \quad (23a)$$

$$\frac{\epsilon_V}{\epsilon_V^e} = \frac{1}{2^{3/2}(\hbar c)^3} R_H^3 (m_Q c^2)^3 \approx 1.1 \times 10^{123}. \quad (23b)$$

Из этих соотношений следует, что проблема космологической постоянной как проблема 120 порядков, как “одна из наиболее важных проблем современной фундаментальной физики” возникает из-за неадекватного модельного представления динамики Вселенной, которая фактически оказывается системой замкнутой и открытой, “питающейся” энергией сторонних источников.

В заключение этого раздела – небольшое замечание (без комментариев) к выражению (23) для ϵ_V^e . Чисто формальная оценка для “температуры” ЕМ-вакуума, определяемой на основе выраже-

ний (22) и (23) из равенства $\epsilon_{SB}(T_{SB}^{Ve}) = \epsilon_V^e$, дает $T_{SB}^{Ve} = 36.5 \text{ К}$. Важно подчеркнуть, что это “температура” виртуальных фотонов, которая присутствует всегда как некое материальное дополнение к температуре фотонов реальных, способное себя проявлять.

IV. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Автор понимает, что представляемые взгляды на генезис стрелы времени как следствие динамики Вселенной крайне дискуссионны, если ориентироваться на традиционную и принимаемую абсолютным большинством исследователей картину Мироздания. В то же время, автор полностью принимает мысль, высказанную А. Халлером (в пер. В. Шапошника): “Во внутренность природы не проникает ни один сотворенный дух; он уже счастлив, если она показывает хоть внешнюю скорлупу”. Именно как отражение “внешней скорлупы” нашей Вселенной следует воспринимать представленные автором в этой работе, а также в работе [2] результаты феноменологического рассмотрения базовых проблем не только “современной фундаментальной физики”, но и современной космологии – проблем “стрелы времени” и квантовой механики, проблемы космологической постоянной или “проблемы 120 порядков” с исключением из уравнений динамики Вселенной образов “темной энергии” и “темной материи”, физическая сущность которых неясна. Несмотря на то, что последние образы фактически уже приняты физическим сообществом, у автора все же остается надежда на всестороннее обсуждение всего круга поднятых в этой статье проблем и установление истины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург В.Л. // Успехи физ. наук. 2007. Т. 177 (4). С. 346.
2. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 8. С. 1093.
3. Weizsäcker C.F. von. Time – Empirical Mathematics – Quantum Theory / Editors: Harald Atmanspacher, Eva Ruhnau. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1997. P. 91.
4. Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: Физматлит, 2007. 248 с.
5. Николис Дж. Динамика иерархических систем. Эволюционное представление / Пер. с англ. Ю.А. Данилова. М.: Мир, 1989. 488 с.
6. Uchaikin V.V., Sibatov R.T. Fractional Kinetics In Space: Anomalous Transport Models. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte Ltd., 2018. 289 p.
7. Timashev S.F., Polyakov Yu.S., Misurkin P.I., Lakeev S.G. // Physical Rev. E. 2010. V. 81. № 4. P. 041128; <http://arxiv.org/abs/1004.0235>.

8. *Блинников С.И., Долгов А.Д.* // Успехи физ. наук. 2019. Т. 189. № 6. С. 561.
9. *Лукаш В.Н., Рубаков В.А.* // Там же. 2008. Т. 178. № 3. С. 301.
10. *Чернин А.Д.* // Там же. 2008. Т. 178. № 3. С. 267.
11. *Дэвис П.* Суперсила. Поиски единой теории природы. М.: Мир, 1989, 272 с.
12. *Timashev S.F.* Physical vacuum as a system manifesting itself on various scales – from nuclear physics to cosmology / arXiv:1107.1799v8 [physics.gen-ph].
13. *Dalvit D.A.R., Neto P.A.M., Mazzitelli F.D.* Fluctuations, dissipation and the dynamical Casimir effect. <http://arxiv.org/abs/1006.4790v2>.
14. *Wilson C.M., Johansson G., Pourkabirian A. et al.* // Nature. 2011. V. 479. P. 376; <http://arxiv.org/pdf/1105.4714v1>.
15. *Dodonov V.V., Klimov A.B., Man'ko V.I.* // Physics Letters A. 1989. V. 142. Issues 8–9. P. 511; Man'ko V.I. // J. Sov. Laser Res. 1991. V. 12. P. 383.
16. *Maksimenko V.V., Zagaynov V.A., Agranovski I.E. et al.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. P. 053823.
17. *Aspect A., Grangier P., Roger J.* // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 460.
18. *Einstein A., Podolsky B., Rosen N.* // Phys. Rev. 1935. V. 47. P. 777.
19. *Aspect A.* // Nature. 2007. V. 446. P. 866.
20. *Кадомицев Б.Б.* Динамика и информация. М.: Ред. ж-ла “Успехи физических наук”, 1997, 400 с.
21. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория поля. М.: Госфизматлитиздат. 1959. 400 с.
22. *Зельдович Я.В., Новиков И.Д.* Строение и эволюция Вселенной. М.: главная редакция Физматлитиздат “Наука”, 1975. 736 с.
23. *Lerner E.J.* // Monthly Notices of the Royal Astron. Soc. MNRAS. 2018. V. 477. P. 3185.
24. *Lerner E.J., Falomo R., Scarpa R.* // Int. J. Modern Physics D. 2014. V. 23. № 6. 1450058; arXiv:1405.0275v1 [astro-ph.CO].
25. <https://www.plasma-universe.com/an-open-letter-to-the-scientific-community/>.
26. *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой / Пер. с англ. Ю.А. Данилова. Под ред. В.И. Аршинова, Ю.Л. Климонтовича, Ю.В. Сачкова. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 310 с.
27. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. Введение / Пер. с англ. Ф.М. Израйлева, М.И. Малкина, А.М. Реймана; под ред. А.В. Гапонова-Грехова, М.И. Рабиновича. М.: Мир, 1988. 240 с.
28. *Dirac P.A.M.* // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1927. V. 114. P. 243.
29. *Fermi E.* // Rev. Mod. Phys. 1932. V. 4. P. 87.
30. *Weisskopf V.F.* // Physics Today. 1981. V. 34. № 11. P. 69.
31. *Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А.* Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. 288 с.
32. *Делоне Н.Б., Крайнов В.П.* Атом в сильном световом поле. М.: Энергоатомиздат, 1984. 223 с.
33. *Манаков Н.Л., Мармо С.И., Свиридов С.А.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2009. Т. 135. № 4. С. 639.
34. *Sheng P.* Introduction to Wave Scattering, Localization and Mesoscopic Phenomena. 2nd ed. Springer, Berlin, 2006, 333 p.
35. *Maksimenko V.V., Zagaynov V.A., Agranovski I.E. et al.* // Progr. Theor. Exp. Phys. 2015. <https://doi.org/10.1093/ptep/ptu177>
36. *Rancourt L., Tattersall P.J.* // Applied Physics Research. 2015. V. 7. № 4. P. 4.
37. *Эйнштейн А.* Сущность теории относительности / Собрание научных трудов. II. Работы по теории относительности. М.: Наука, 1966. 881 с.
38. *Захаров А.Ф.* Гравитационные линзы и микролинзы. М.: Янус-К. 1997, 330 с.
39. *Ericson T., Weise W.* // Physics Today. 1989. V. 42. № 8. P. 68.
40. *Недорезов В.Г., Мушкаренков А.Н.* Электромагнитные взаимодействия ядер. Гл. 14. Второе издание учебного пособия. Физический факультет МГУ (pdf); <http://nuclphys.sinp.msu.ru/eint/index.html>.
41. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. Вып. 8–9. 2008. Квантовая механика. Гл. 8, § 2. М.: “Изд-во ЛКИ”, 528 с.
42. *Jaffe R.L.* // Phys. Rev. D. 2005. V. 72. P. 021301(R).
43. *Давыдов А.С.* Теория атомного ядра. Гос. изд-во Физматлит. 1958, 612 с.
44. *Ohanian H.C.* // American Journal of Physics. 1986. V. 54. № 6. P. 500.
45. *Кландор-Клайнротхаус Г.В., Цюбер К.* Астрофизика элементарных частиц. М.: Ред. ж-ла “Успехи физических наук”. 2000, 496 с.
46. *Чаадаев П.Я.* Полное собрание сочинений и избранные письма. Том 1. М.: Изд-во Наука, 1991, 800 с.
47. *Kant I.* Universal Natural History and Theory of the Heavens. University of Michigan Press. 1969, 182 p.; <http://elibrary.udsu.ru/xmlui/handle/123456789/4896>.
48. *Schombert J, McGaugh S., Lelli F.* // Astron. J. 2020. V. 160. № 2. P. 71.
49. *Timashev S.* // Int. J. Astrophysics and Space Science, 2014. V. 2. № 3. P. 33; <http://www.sciencepublishing-group.com/journal/paperinfo.aspx?journalid=302&doi=10.11648/j.ijass.20140203.11>.
50. *Reichardt T.* // Nature. 2003. V. 421. P. 777.
51. *Зельдович Я.Б.* // Успехи физ. наук. 1981. Т. 133. № 3. С. 479.
52. *Вайнберг С.* // Там же. 1989. Т. 158. № 4. С. 639.
53. *Burenin R.A., Bikmaev I.F., Khamitov I.M. et al.* Optical identifications of high-redshift galaxy clusters from Planck Sunyaev-Zeldovich survey // arXiv:1801.04464v1.
54. *Valentino E.Di., Melchiorri A., Silk J.* // Nature Astronomy. 2020. V. 4 (2). P. 1; arXiv:1911.02087.
55. *Aghanim N., Akrami Y., Ashdown M. et al.* [Planck Collaboration], Planck 2018 results. VI. Cosmological parameters, arXiv:1807.06209.

56. *Fixsen D.J.* // The Astrophysical Journal. 2009. V. 707. P. 916; arXiv:0911.1955.
57. *Percival W.J., Beutler F, Winther H.A.* // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. P. 221301.
58. *Linde A.* // Progress of Theoretical Physics Supplement 2006. V.163: P. 295; arXiv:hep-th/0503195.
59. *Richardson J.D., Belcher J.W., Garcia-Galindo P., Burlaga L.F.* // Nature Astronomy. 2019. V. 3. P. 1019.
60. *Dirac P.A.M.* // Proc. Royal Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci. 1938. V. 165. Issue 921. P. 199.
61. *Mould J., Uddin S.A.* Constraining a possible variation of G with Type Ia supernovae; arXiv.org/abs/1402.1534v2 [astro-ph.CO].
62. *Chand H., Srianand R., Petitjean, Aracil B.* Probing the cosmological variation of the fine structure constant: Results based on the VLT-UVES sample; <http://arXiv:astro-ph/0401094v1>.
63. *Терлецкий Я.П.* Статистическая физика. М.: Высш. школа, 1994. 353 с.
64. *Timashev S.* // Int. J. Astroph. Space Sci. 2015. V. 3. № 4. P. 60. <http://www.sciencepublishinggroup.com/journal/paperinfo.aspx?journalid=302&doi=10.11648/j.ijass.20150304.12>.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО–ГОЛЬМИЙ© 2022 г. И. А. Баженова^{а,*}, Ю. Д. Шакирова^а, А. В. Хван^а, В. В. Чеверикин^а^аНИЦ “Термохимия материалов”, НИТУ МИСИС, Москва, Россия

*e-mail: i.risk.a91@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 28.04.2022 г.

Изучены фазовые равновесия в системе Fe–Ho с использованием методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) и дифференциального термического анализа (ДТА). Определено, что фазы $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, HoFe_3 , HoFe_2 плавятся конгруэнтно, а $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ образуется в ходе перитектической реакции. Также определены температуры и составы жидкости для следующих превращений: $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ho}) + \text{HoFe}_2$ ($922 \pm 1^\circ\text{C}$, 66 ат. % Ho), $L \rightleftharpoons \text{HoFe}_3 + \text{HoFe}_2$ ($1290 \pm 1^\circ\text{C}$, 30 ат. % Ho), $L \rightleftharpoons \text{Ho}_6\text{Fe}_{23} + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ ($1282 \pm 3^\circ\text{C}$, 20 ат. % Ho), $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ ($1335 \pm 1^\circ\text{C}$, 9 ат. % Ho).

Ключевые слова: фазовые диаграммы, магнитные материалы, редкоземельные магниты

DOI: 10.31857/S0044453722120056

Сплавы и соединения редкоземельные элементы–переходные металлы (РЗЭ–ПМ) известны уникальными магнитными свойствами, для них характерны высокие температуры Кюри, высокая коэрцитивная сила, магнетострикционные свойства, магнетокалорический эффект и т.д. [1–3]. Одна из наиболее перспективных задач современного развития магнитных материалов – улучшение физических и химических свойств магнитов на основе системы Nd–Fe–В. Легирование данной системы гольмием (Ho) позволит повысить структурную стабильность аморфных и кристаллических магнитных материалов [4, 5]. Добавка Ho к гидридам $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ способствует повышению температуры Кюри [6]. Разработка новых материалов на основе систем РЗЭ–ПМ должна быть основана на надежных данных о фазовых равновесиях в соответствующих системах.

Экспериментальное исследование равновесий в системе Ho–Fe проводилось ранее только в работе Roe and O’Keefe [7]. Авторы использовали методы РФА, металлографии и дифференциального термического анализа (ДТА). В данной системе были обнаружены четыре интерметаллических соединения: $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$, HoFe_3 и HoFe_2 . Nassau и др. [8] отмечали также, что в системе существует соединение Fe_3Ho со структурой типа CaCu_5 , но это предположение не подтвердилось в последующих исследованиях. Согласно данным [7], фазы $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ плавятся конгруэнтно при 1332 и 1343°C, соответ-

ственно, а HoFe_3 и HoFe_2 образуются по перитектическим реакциям при 1293 и 1288°C, соответственно. В системе присутствуют три эвтектических превращения: $L \rightleftharpoons \text{Ho}_2\text{Fe}_{17} + (\gamma\text{Fe})$ при 1338°C и 8.3 ат. % Ho, $L \rightleftharpoons \text{Ho}_2\text{Fe}_{17} + \text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ при 1284°C и 17.8 ат. % Ho, и $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ho}) + \text{HoFe}_2$ при 875°C и 63.1 ат. % Ho. Однако следует отметить некоторые несоответствия в фазовой диаграмме системы гольмий–железо, предложенной в [7]:

– ликвидус фазы $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ выглядит слишком асимметрично;

– практически горизонтальный ликвидус вблизи температуры плавления HoFe_2 выглядит нереалистично;

– согласно данным [7], температура перитектического образования HoFe_2 составляет 1288°C, что гораздо ниже указанной в [9];

– вероятней всего, HoFe_2 плавится конгруэнтно, что следует из закономерностей характера образования данной фазы с увеличением атомного номера РЗЭ. Как известно, с увеличением атомного номера РЗЭ наблюдается переход с инкогруэнтного на конгруэнтный тип плавления соединений;

– неизвестна растворимость Ho в твердом растворе на основе (Fe) так же, как и растворимость Fe в (Ho).

Довольно ограничены данные и по термодинамическим свойствам фаз этой системы. В работах

[10, 11] получены данные по низкотемпературной теплоемкости HoFe_2 , а в [12, 13] – определены энтальпии образования $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ и HoFe_2 . В литературе предложено несколько вариантов термодинамических моделирований фазовых равновесий в этой системе. В [14] предложен вариант диаграммы, не вполне согласующийся с имеющимися экспериментальными данными: 1) $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ нестабильны при низких температурах; 2) получена более высокая температура и более обогащенный железом состав эвтектики $L \rightleftharpoons \text{Ho}_2\text{Fe}_{17} + \text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$; 3) соединение HoFe_2 плавится конгруэнтно; 4) состав эвтектики $L \rightleftharpoons \text{Ho}_2\text{Fe}_{17} + (\gamma\text{Fe})$ более обогащен гольмием. Авторы [15] предложили вариант с большей областью стабильности $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ и несколько отличными составами эвтектик: $L \rightleftharpoons \text{Ho}_2\text{Fe}_{17} + (\gamma\text{Fe})$ и $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ho}) + \text{HoFe}_2$. Модели, предложенные в [16] воспроизводят фазовые равновесия в системе, практически идентичные полученным в работе [15].

Новые модели указанной системы не разрешают противоречий, существующих в данных для фазовых равновесий, что доказывает необходимость проведения новых экспериментальных исследований фазовых равновесий в системе Fe–Ho. Поэтому цель данной работы – детальное изучение условий сосуществования фаз в системе Fe–Ho с использованием экспериментальных методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) и дифференциального термического анализа (ДТА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов. В качестве исходных материалов использовали Ho–99.9%, Fe–99.9%. Плавку осуществляли в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемой медной изложнице. Металлы плавил в атмосфере аргона, дополнительно очищенной расплавом Zr. Масса каждого из полученных слитков составляла ~3 г. Образцы взвешивали на аналитических весах и потери массы составляли, как правило, менее 1.5%. Химический состав образцов уточняли при помощи метода МРСА; полученный химический состав был достаточно близок к зашихтованному.

Микроструктурный анализ. Пробоподготовку осуществляли при помощи полировальной машины (Struers Laborol-5, Дания). Шлифование проводили с использованием SiC-бумаги, дисков с алмазным и тканым покрытием. В ходе полировки использовали алмазные суспензии с размером абразива 6, 3 и 1 мкм. Образцы исследовали при помощи оптического микроскопа (ОМ) (Olympus-GX71F-5, UK) и сканирующего элек-

тронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA LMN с системой рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy. Для микроструктурного анализа образцы смотрели в режимах отраженных электронов (ОЭ) и ВЭ.

Дифференциальный термический анализ. Температуры фазовых равновесий измеряли при помощи DSC LABSYS evo Setaram. Для калибровки использовали стандартные металлы: Sn (99.9995%), Al (99.995%), Au (99.99%), Ni (99.99%), Ag (99.99%), Cu (99.999%), Pb (99.9995%), Fe (99.99%) и Pd (99.99%). Литые образцы помещали в тигли из Al_2O_3 , эксперимент проводили в атмосфере аргона чистоты 99.998%. Скорость нагрева составляла, как правило, 5 К/мин, типичная скорость охлаждения 10 К/мин. Температуры неинвариантных превращений определяли по началу пика на кривой нагрева, поскольку эффект перегрева несколько меньше, чем эффект переохлаждения. Температуры ликвидуса определяли по началу возвращения на базис-линию.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовые равновесия в системе Ho–Fe изучали методами ДТА, СЭМ и МРСА. Характеристики образцов, использованных для определения характера фазовых превращений (включая данные МРСА и ДТА), представлены в табл. 1 и 2. На основе этих данных была получена экспериментальная фазовая диаграмма системы Fe–Ho. На рис. 1 представлены изображения в режиме ОЭ (отраженных электронов) образцов литых железо-гольмиевых сплавов разных составов. Литой образец состава 8.5 ат. % Ho практически полностью эвтектический (рис. 1а). Температура превращения $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ (1335°C) достаточно близка к температуре (1338°C), ранее указанной в работе [7].

Конгруэнтное плавление $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, которое наблюдали в [7], было подтверждено и в данной работе. Температура конгруэнтного плавления $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, оцененная по результатам наших исследований (1345°C), хорошо согласуется с температурой 1343°C из работы [7].

В отличие от работы [7], в данном исследовании не было подтверждено конгруэнтное плавление $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$. В образцах 20.5 и 23.3 ат. % Ho, HoFe_3 является первичной фазой (рис. 1б, 1в). В сплаве 20.5 ат. % Ho (рис. 1б) можно проследить следующий порядок кристаллизации: первоначально кристаллизуется HoFe_3 , а затем в ходе перитектической реакции $L + \text{HoFe}_3 \rightleftharpoons \text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ образуется $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ при 1293°C. Кристаллизация заканчивается при 1282°C эвтектической реакцией $L \rightleftharpoons \text{Ho}_6\text{Fe}_{23} + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$. Кривая нагрева с соответ-

Таблица 1. Химический состав фаз литых образцов системы Ho–Fe согласно данным МРСА

№	Состав сплавов, ат. %				Порядок кристаллизации/фазовый состав	Данные МРСА, ат. %		
	номинальный		реальный			Фаза	Ho	Fe
	Ho	Fe	Ho	Fe				
1	9	91	8.5	91.5	L → эвтектика ((δFe) + Ho₂Fe₁₇)	(αFe) Ho ₂ Fe ₁₇ Эвтектика ((δFe) + Ho ₂ Fe ₁₇)	0.1 ± 0.1 10.1 ± 0.1 8.8 ± 0.1	99.9 ± 0.1 89.9 ± 0.1 91.2 ± 0.1
2	16	84	14.9	85.1	L → Ho₂Fe₁₇ → эвтектика (Ho ₆ Fe ₂₃ + Ho ₂ Fe ₁₇)	Ho ₂ Fe ₁₇ Ho ₆ Fe ₂₃	10.7 ± 0.1 20.5 ± 0.1	89.3 ± 0.1 79.5 ± 0.1
3	22	78	20.5	79.5	L → HoFe₃ → Ho ₆ Fe ₂₃ → → эвтектика (Ho ₆ Fe ₂₃ + Ho ₂ Fe ₁₇)	HoFe ₃ Эвтектика (HoFe ₃ + Ho ₂ Fe ₁₇) Ho ₂ Fe ₁₇ Ho ₆ Fe ₂₃	24.3 ± 0.1 20.1 ± 0.1 11.2 ± 0.2 20.9 ± 0.2	75.7 ± 0.1 79.9 ± 0.1 88.8 ± 0.2 79.1 ± 0.2
4	25	75	23.3	76.7	L → HoFe₃ → Ho ₆ Fe ₂₃ → → эвтектика (Ho ₆ Fe ₂₃ + Ho ₂ Fe ₁₇)	HoFe ₃ Эвтектика (HoFe ₃ + Ho ₂ Fe ₁₇) Ho ₂ Fe ₁₇ Ho ₆ Fe ₂₃	24.6 ± 0.3 19.5 ± 0.1 11.7 ± 0.6 20.8 ± 0.1	75.4 ± 0.3 80.5 ± 0.1 88.3 ± 0.6 79.2 ± 0.1
5	27	73	25	75	L → HoFe₃ → Ho ₆ Fe ₂₃	HoFe ₃ Ho ₆ Fe ₂₃	24.7 ± 0.2 21.1 ± 1	75.3 ± 0.2 78.9 ± 1
6	30	70	29.3	70.7	L → HoFe₃ → эвтектика (HoFe ₂ + HoFe ₃)	HoFe ₃ HoFe ₂	24.9 ± 0.2 32.5 ± 0.2	75.1 ± 0.2 67.5 ± 0.2
7	33	67	31.3	68.7	L → HoFe₂ → эвтектика (HoFe ₂ + HoFe ₃)	HoFe ₂ HoFe ₃	32.5 ± 0.1 24.8 ± 0.2	67.5 ± 0.1 75.2 ± 0.2
8	34	66	32.3	67.7	L → HoFe₂ → эвтектика (HoFe ₂ + HoFe ₃)	HoFe ₂ HoFe ₃	32.4 ± 0.2 25.1 ± 0.4	67.6 ± 0.2 74.9 ± 0.4
9	38	62	36.2	63.8	L → HoFe₂ → эвтектика (HoFe ₂ + Ho)	HoFe ₂ Вырожденная эвтектика (HoFe ₂ + Ho)	33.2 ± 0.2 93.6 ± 1.1	66.8 ± 0.2 6.4 ± 1.1
10	43	57	40.5	59.5	L → HoFe₂ → эвтектика (HoFe ₂ + Ho)	HoFe ₂ Эвтектика (HoFe ₂ + Ho)	33.1 ± 0.3 64.0	66.9 ± 0.3 36.0
11	52	48	49.5	50.5	L → HoFe₂ → эвтектика (HoFe ₂ + Ho)	HoFe ₂ Эвтектика (HoFe ₂ + Ho)	33.5 ± 0.5 65.9 ± 0.6	66.5 ± 0.5 34.1 ± 0.6
12	65	35	59.9	40.1	L → HoFe₂ → эвтектика (Ho + HoFe ₂)	HoFe ₂ Эвтектика (Ho + HoFe ₂)	34.2 ± 0.3 65.8 ± 0.9	65.8 ± 0.3 36.2 ± 0.9

¹ Фаза, образующаяся первично, выделена жирным шрифтом.

ствующими фазовыми превращениями представлена на рис. 2а. Температура эвтектики, определенная нами, достаточно близка к рекомендуемой в [7], однако составы эвтектики отличаются; по-видимому, эвтектика более обогащена гольмием (~20 ат. % Ho).

Структура сплава с 25 ат. % Ho практически однофазная и содержит лишь небольшое количество Ho₆Fe₂₃. Поэтому температура ликвидуса данного сплава должна быть близка к температуре конгруэнтного плавления HoFe₃. Температура

данного превращения $L \rightleftharpoons \text{HoFe}_3$, определенная нами, составила 1328°C. Также в данной работе подтвердились конгруэнтное плавление HoFe₂ и эвтектическая реакция с участием HoFe₃ и HoFe₂, предложенные авторами [15] и [16] на основании термодинамического моделирования. Образец с 29.3 ат. % Ho (рис. 1г) содержит в структуре первичные кристаллы HoFe₃ и эвтектику, состоящую из HoFe₃ и HoFe₂. Температура эвтектической реакции $L \rightleftharpoons \text{HoFe}_3 + \text{HoFe}_2$ составляет $1290 \pm 1^\circ\text{C}$. Данная температура была определена на основе

Таблица 2. Температуры фазовых превращений (°C) в системе Ho–микрорентгеноспектальный анализ Fe

Сплав, ат. %			Лик-видус	Нонвариантные превращения							
№	Ho	Fe		$L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$	$L \rightleftharpoons \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$	$L \rightleftharpoons \text{Ho}_2\text{Fe}_{17} + \text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$	$L + \text{HoFe}_3 \rightleftharpoons \text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$	$L \rightleftharpoons \text{HoFe}_3$	$L \rightleftharpoons \text{HoFe}_3 + \text{HoFe}_2$	$L \rightleftharpoons \text{HoFe}_2$	$L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ho}) + \text{HoFe}_2$
1	8.5	91.5	1350	1335	—	—	—	—	—	—	—
2	14.9	85.1	1328	—	—	1279	—	—	—	—	—
3	20.5	79.5	—	—	—	1284	1294	—	—	—	—
4	23.3	76.7	1333	—	—	—	1292	—	—	—	—
5	25	75	1328	—	—	—	1294	1328	—	—	—
6	29.3	70.7	—	—	—	—	—	—	1291	—	—
7	31.3	68.7	1298	—	—	—	—	—	1289	—	—
8	32.3	67.7	1306 ²	—	—	—	—	—	1290	—	—
9	36.2	63.8	1293	—	—	—	—	—	—	—	—
10	40.5	59.5	1278	—	—	—	—	—	—	—	—
11	49.5	50.5	1199	—	—	—	—	—	—	—	924
12	59.9	40.1	972	—	—	—	—	—	—	—	920
Среднее значение ¹				1335	1345 ³	1282 ± 3	1293 ± 1	1328	1290 ± 1	1310 ³	922 ± 1

¹ Стандартное отклонение среднего.

² Данные из кривых охлаждения.

³ Данные, полученные на основе экстраполяции кривых ликвидуса.

усредненных данных ДТА для сплавов, содержащих 29.3, 31.3 и 32.3 ат. % Ho, соответственно. Согласно данным ДТА, для сплава 31.3Ho–68.7Fe, представленным на рис. 2б, при 1289°C имеет место эвтектическое превращение $L \rightleftharpoons \text{HoFe}_3 + \text{HoFe}_2$. Химический состав жидкой фазы при данном превращении должен быть близок к 30 ат. % Ho. Микроструктура образца, содержащего 31.3 ат. % Ho (рис. 1д) уже имеет заэвтектический характер с первичными кристаллами HoFe_2 и игольчатой эвтектикой $\text{HoFe}_3 + \text{HoFe}_2$.

Температура конгруэнтного плавления HoFe_2 (1310°C) была получена в результате экстраполяции данных по температурам ликвидуса образцов вблизи 33.3 ат. % Ho. Все полученные литые образцы, содержащие более 33.3 ат. % Ho, имели одинаковый фазовый состав. Во всех образцах первично кристаллизовалась фаза HoFe_2 . Затем при охлаждении в образцах происходило эвтектическое превращение $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ho}) + \text{HoFe}_2$. Согласно [7], температура эвтектической реакции составляет 875°C, что на 47°C ниже полученной нами (922 ± 1°C). Температура данной эвтектической реакции была определена на основании данных ДТА образцов 59.9Ho–40.1Fe (рис. 2в) и 49.5Ho–50.5Fe. Такое различие в температурах невариантного превращения с данными [7], вероятно, объясняется более высокой чистотой Ho, использованного в настоящей работе. В структуре данных сплавов видны первичные кристаллы фазы

Лавеса HoFe_2 , окруженные эвтектикой ((αHo) + HoFe_2) (табл. 2). Состав эвтектики, определенный, согласно данным МРСА, соответствует 65.9 ат. % Ho. Таким образом, состав эвтектики оказался несколько более обогащенным Ho, нежели это было предложено в [7].

На рис. 3а, 3б представлена новая версия фазовой диаграммы Ho–Fe для всего интервала концентраций, полученная нами. Основные различия с версией диаграммы Ho–Fe, предложенной в работе [7], следующие:

- соединения HoFe_3 и HoFe_2 плавятся конгруэнтно при 1328 и 1310°C, соответственно, в то время как $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ образуется по перитектической реакции при 1293 ± 1°C;

- температура эвтектической реакции $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ho}) + \text{HoFe}_2$ составляет 922°C, что на 47°C выше предложенной в [7] (875°C).

При термодинамическом моделировании системы Fe–Ho авторы работ [15] и [16] также предлагали конгруэнтное плавление HoFe_2 . При этом следует отметить, что все предложенные варианты моделирования данной системы ([14], [15], [16]) дают температуру эвтектической реакции $L \rightleftharpoons \text{Ho}_6\text{Fe}_{23} + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ на 30°C выше, чем было предложено в [7] и в данной работе. Принимая во внимание приведенные данные и расхождения между экспериментальными и расчетными результатами, можно сделать вывод о необходимости проведения реоптимизации данной системы.

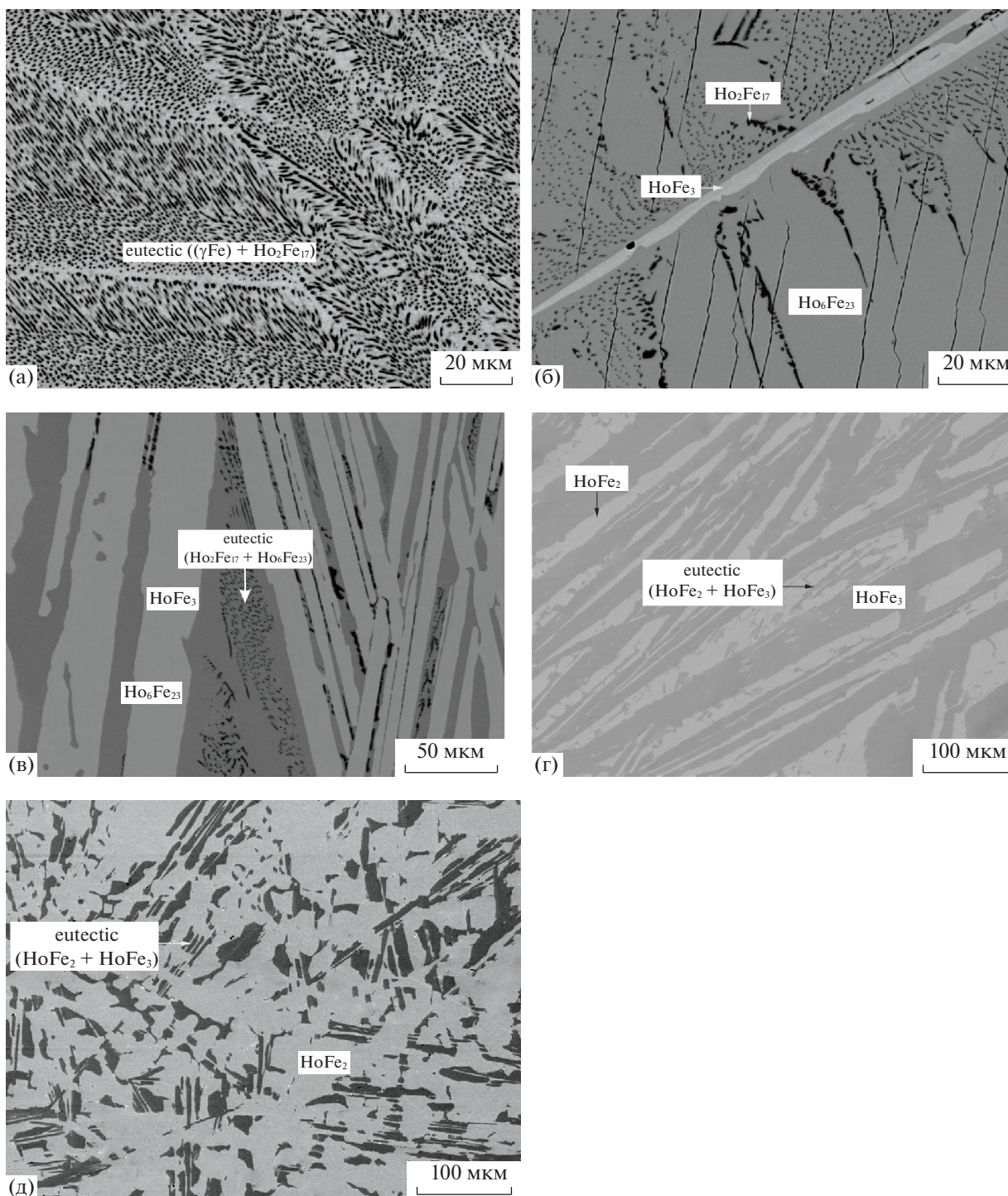


Рис. 1. Микроструктуры литых сплавов системы Ho–Co: а – 8.5Ho–91.5Fe, ×2000, эвтектика ((γFe) + Ho₂Fe₁₇); б – 20.5Ho–79.5Fe, ×2000, HoFe₃ + Ho₆Fe₂₃ + эвтектика (Ho₂Fe₁₇ + Ho₆Fe₂₃); в – 23.3Ho–76.7Fe, ×1000, HoFe₃ + Ho₆Fe₂₃ + эвтектика (Ho₂Fe₁₇ + Ho₆Fe₂₃); г – 29.3Ho–70.7Fe, ×500, HoFe₃ + эвтектика (HoFe₂ + HoFe₃); д – 31.3Ho–68.7Fe, ×500, HoFe₂ + эвтектика (HoFe₂ + HoFe₃).

Таким образом, в результате проведенного экспериментального исследования равновесий в системе Fe–Ho с использованием методов СЭМ, МРСА и ДТА получена новая версия фазовой

диаграммы. Согласно полученным данным, соединения Ho₂Fe₁₇, HoFe₃, HoFe₂ образуются по механизму конгруэнтного плавления, в то время как Ho₆Fe₂₃ образуется в результате перитектиче-

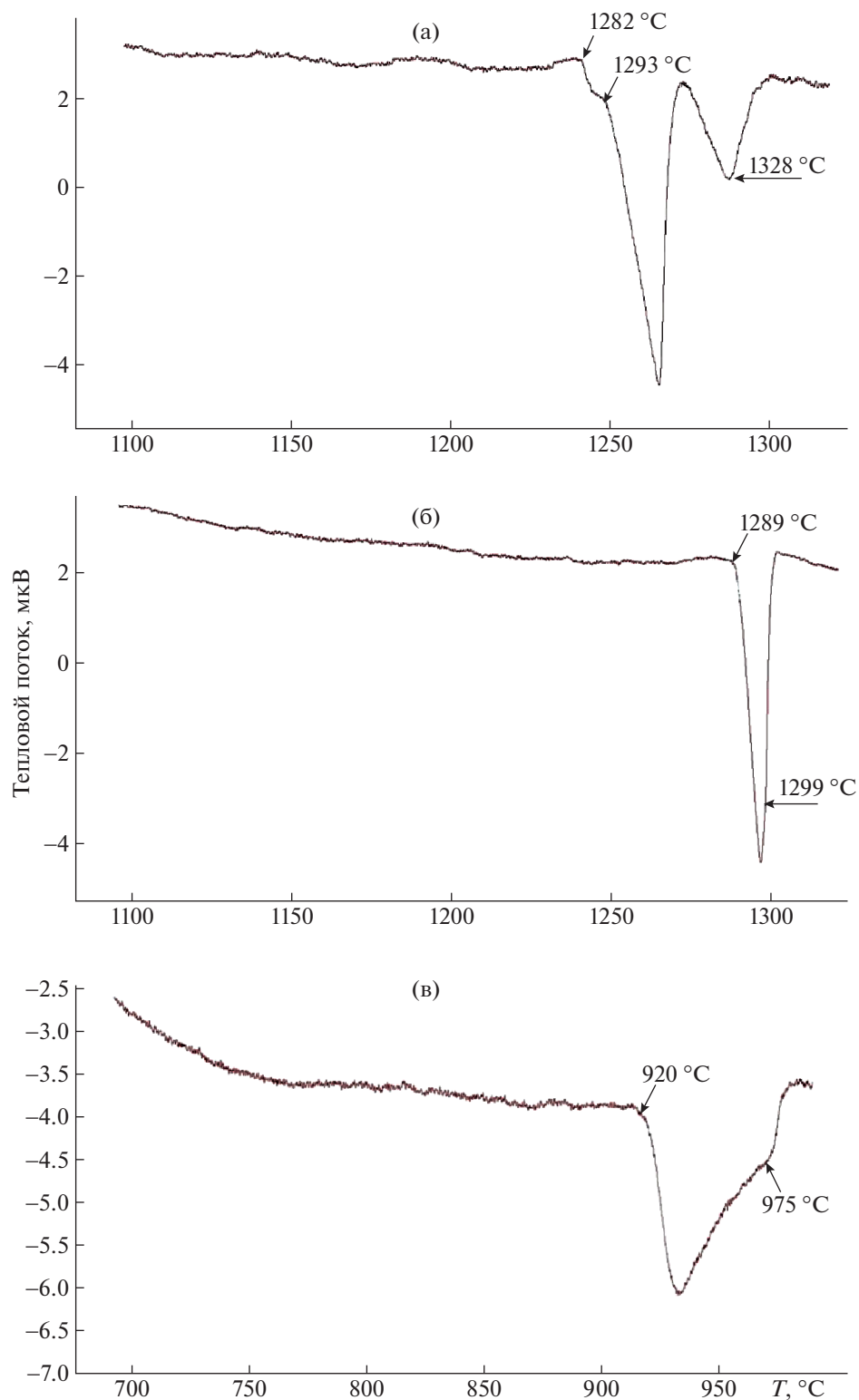


Рис. 2. Кривые ДТА литых сплавов системы Ho–Fe, нагрев 5K/мин: 23.3Ho–76.7Fe (а), 31.3Ho–68.7Fe (б), 59.9Ho–40.1Fe (в).

ской реакции. Уточнены температуры и составы жидкости для следующих реакций: $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ho}) + \text{HoFe}_2$ ($922 \pm 1^\circ\text{C}$, 66 ат. % Ho), $L \rightleftharpoons \text{HoFe}_3 + \text{HoFe}_2$ ($1290 \pm 1^\circ\text{C}$, 30 ат. % Ho), $L \rightleftharpoons \text{Ho}_6\text{Fe}_{23} + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ ($1282 \pm 3^\circ\text{C}$, 20 ат. % Ho), $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ ($1335 \pm 1^\circ\text{C}$, 9 ат. % Ho). Полученные

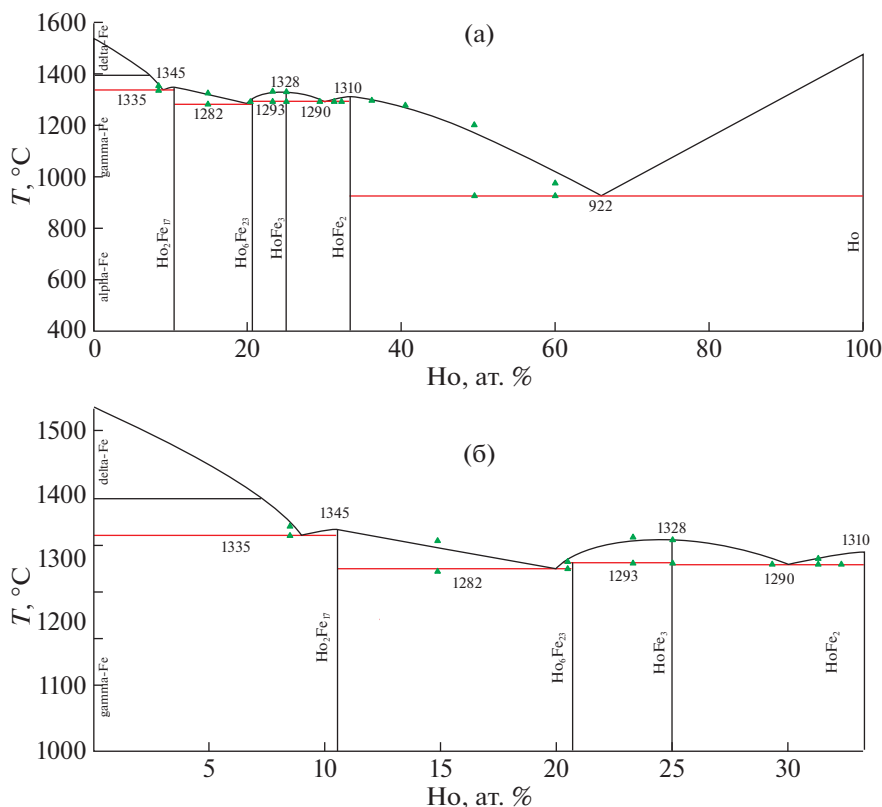


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Ho–Fe: а – общая диаграмма, б – увеличенный фрагмент области диаграммы от 0 до 40 ат. % Ho; точки – данные ДТА.

новые данные частично уточняют имеющиеся, но при этом есть и принципиальные отличия от приведенных в литературе, что предполагает реоптимизацию этой системы с построением новых термодинамических моделей для адекватного описания фазовых равновесий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10219P).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buschow K.H.J. // Reports on Progress in Physics. 1977. V. 40. № 10. P. 1179.
2. Zheng X.Q., Shao X.P., Chen J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013, V. 102. № 2. P. 022421.
3. Franco V., Blázquez J.S., Ipús J.J. et al. // Progress in Materials Science. 2018. V. 93. P. 112
4. Tereshina I.S., Kudrevatykh N.V., Ivanov L.A. et al. // J. Materials Engineering and Performance. 2017. V. 26. № 10. P. 4676.
5. Tereshina I.S., Pelevi I.A., Tereshina E.A. et al. // J. Alloys and Comp. 2016. V. 681. P. 555.
6. Veselova S.V., Tereshin, I.S., Verbetsky V.N. et al. // Techn. Phys. Lett. 2021. P. 1.
7. Roe G.J. and O'keefe T.J. // Metallurgical Trans. 1970. V. 1. № 9. P. 2565.
8. Nassau K., Cherry L.V. and Wallace W.E. // J. Phys. and Chem. Solids. 1960. V. 16. № 1–2. P. 123.
9. O'keefe T.J., Roe G.J. et al. // J. Less Common Metals. 1968. V. 15. № 3. P. 357.
10. Germano D.J., Butera R.A and Gschneidner K.A. (Jr.) // J. Solid State Chem. 1981. V. 3. № 3. P. 383.
11. Germano D.J. and Butera R.A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. № 7. P. 3912.
12. Gozzi D., Iervolino M. and Latini A. // J. Chem. & Engineering Data. 2007. V. 52. № 6. P. 2350.
13. Meschel S.V., Nash P., Gao Q.N. et al. // J. Alloys and Comp. 2013. V. 554. P. 232.
14. Kardellass S., Servant C., Selhaoui et al. // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 74. P. 78.
15. Konar Bikram, Junghwan Kim, and In-Ho Jung // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2017. V. 38. № 4. P. 509.
16. Xu L., Wang J., Li S., Chen X.L. et al. // Calphad. 2019. V. 66. P. 101646.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 532,13+546,62'74

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКИХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЙ–
НИКЕЛЬ**© 2022 г. А. Л. Бельтюков^{a,b,*}, И. В. Стерхова^{a,b}, В. И. Ладьянов^a,
Р. М. Хуснутдинов^{b,a}, А. В. Мокшин^{b,a}^aУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения
Российской академии наук, Ижевск, Россия^bКазанский федеральный университет, Казань, Россия

*e-mail: albeltyukov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2022 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принята к публикации 03.06.2022 г.

Экспериментально получены температурная и концентрационная зависимости вязкости расплавов системы Al–Ni в широких интервалах температур (от ликвидуса до 1700°C) и концентраций (содержание никеля от 0 до 100 ат. %). Температурные зависимости вязкости, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают, гистерезис отсутствует. Изотермы вязкости имеют немонотонный вид с максимальными значениями при содержании никеля 50–65 ат. % и минимумом при 85 ат. %. Немонотонные изотермы вязкости жидких сплавов объясняются изменением типа ближнего упорядочения в расплаве при изменении концентрации.

Ключевые слова: вязкость, политерма, изотерма, расплав, Al–Ni

DOI: 10.31857/S004445372212007X

Сплавы системы Al–Ni при относительно малом весе обладают уникальными механическими свойствами и высокой коррозионной стойкостью, которые сохраняются при повышенных температурах. Данная бинарная система является основой целого класса материалов, называемых суперсплавами, которые используются при изготовлении изделий, работающих в экстремальных условиях, в частности, лопатки турбинных двигателей. На основе системы Al–Ni получены сплавы с аморфной и квазикристаллической структурой. Для разработки материалов с заданными свойствами необходима информация о структурных особенностях и физико-химических свойствах базовых систем, как в твердом, так и жидком состояниях. При этом жидкая фаза играет решающую роль, поскольку большинство металлических материалов получается при ее непосредственном участии. Это особенно важно применительно к материалам, получаемым непосредственно из жидкого состояния, например литейным сплавам, сплавам, получаемым сверхбыстрым охлаждением расплава (аморфные сплавы), либо методом направленной кристаллизации.

При изучении особенностей структуры расплавов и анализе межчастичного взаимодействия в них часто используются косвенные методы ис-

следования, основанные на измерении температурных, концентрационных и временных зависимостей структурно-чувствительных свойств жидкости, к которым относится вязкость [1]. Кроме этого, наличие надежных экспериментальных данных по вязкости расплавов имеет важное значение для развития теории и моделей жидкого состояния [2–4], а также необходимо при разработке большинства металлургических процессов, связанных с прохождением через жидкую фазу.

Вязкость расплавов Al–Ni достаточно подробно изучена в области богатой алюминием с содержанием никеля до 10% (здесь и далее содержание никеля в сплаве указано в ат. %) [5–9]. Сравнительный анализ этих данных проведен в работе [9]. Экспериментальному изучению вязкости алюминий-никелевых расплавов в широком концентрационном интервале посвящено три работы [10–12]. Однако данные, полученные авторами этих работ, весьма противоречивы. В частности, авторы работ [10, 11] отмечают наличие острого максимума на концентрационной зависимости (изотерме) вязкости вблизи эквивалентного состава, но их данные по абсолютным значениям вязкости существенно различаются. Кроме этого, в работе [11] на изотерме вязкости зафиксирован минимум, соответствующий интерметаллиду Ni₃Al, который отсутствует по данным работы

[10]. В более поздней работе [12] наличие острого максимума на изотерме вязкости не наблюдалось. По нашему мнению, одной из основных причин такого существенного различия экспериментальных данных, является влияние на результаты измерений поверхностных эффектов, связанных с образованием вязкой пленки на свободной границе расплава и/или формированием мениска [13].

Температурные зависимости (политермы) вязкости расплавов Al–Ni с содержанием никеля более 10% приведены в работах [11, 12]. Однако в работе [12] политермы получены только в режиме охлаждения, а в работе [11] режимы съемки политерм не указаны. Между тем, для более полного анализа особенностей структурного состояния расплавов необходимо изучение температурных зависимостей свойств в режимах нагрева и последующего охлаждения.

В связи с вышеизложенным, в данной работе были проведены исследования температурной зависимости вязкости (здесь и далее, где не указано другое, под вязкостью понимается кинематическая вязкость) в режиме нагрева и охлаждения и концентрационной зависимости вязкости расплавов системы Al–Ni в широком интервале концентраций (содержание никеля от 0 до 100%) с использованием методики, исключающей влияние пленочных эффектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы чистые алюминий, никель и бинарные сплавы Al–Ni с содержанием никеля 10, 25, 35, 50, 65, 75 и 85%. Образцы для исследований получены сплавлением лигатуры $Al_{75}Ni_{25}$ с алюминием или никелем в печи вискозиметра. Лигатура была получена сплавлением металлов в печи сопротивления при остаточном давлении 10^{-2} Па и температуре 1670°C в течение 30 мин. Исходными компонентами служили особо чистый алюминий (99.999 мас. % Al) и электролитический никель (99.95 мас. % Ni). Содержание никеля в сплавах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре SPECTRO Flame Modula D.

Кинематическую вязкость расплавов измеряли методом крутильных колебаний [14] на автоматизированной установке [15]. Измерения проводили в защитной атмосфере гелия. С целью исключения влияния на результаты измерений пленочных эффектов и явлений смачивания использовали тигли с плавающей на расплаве крышкой. В качестве тиглей использовали цилиндрические стаканчики из Al_2O_3 внутренним диаметром 17 мм и высотой 40 мм. Крышки изготавливали из стаканчиков из Al_2O_3 высотой 12 мм

и внешним диаметром на 0.4–0.6 мм меньшим внутреннего диаметра тигля. Конструкция тигля с крышкой приведена в работе [16]. Крышка может двигаться вдоль вертикальной оси тигля, компенсируя изменения объема образца. При совершении крутильных колебаний крышка движется вместе с тиглем, создавая дополнительную торцевую поверхность трения с расплавом.

При исследовании концентрационной зависимости свойств системы Al–Ni в области богатой алюминием возникает необходимость высокого перегрева расплавов по отношению к их температурам ликвидуса, что обусловлено существенным различием последних (от 660°C для чистого алюминия до 1638°C для сплава $Al_{50}Ni_{50}$ [17]). Для чистого алюминия надежные данные по вязкости удалось получить при нагреве до 1400°C . При более высоком нагреве жидкий металл поднимался в зазоре между стенками тигля и крышки, что негативно влияло на результаты измерений. Для жидкого сплава $Al_{90}Ni_{10}$ измерения вязкости были проведены в режиме нагрева до 1200°C и последующего охлаждения и режиме охлаждения от 1700°C . Для остальных сплавов измерения температурной зависимости проводили в режиме нагрева и охлаждения в интервале температур от ликвидуса до 1700°C с изотермической выдержкой на каждой температуре в течение 15 мин. Перед измерениями бинарные сплавы переплавляли при температуре 1670°C в течение 30 мин с последующим охлаждением до затвердевания расплава. Далее сплав нагревали до температуры плавления и начинали процесс измерений.

Температуры ликвидуса сплавов в вискозиметрическом эксперименте определяли по температурной зависимости декремента затухания свободных крутильных колебаний тигля с образцом. Процесс плавления сплава сопровождается резким ростом значений декремента затухания, который обусловлен увеличением доли жидкой фазы. В режиме нагрева при температуре ликвидуса в “слабовязком” приближении [14], применяемом в нашем эксперименте, резкий рост значений декремента сменяется постепенным снижением.

При расчете вязкости с помощью численных методов решали уравнение [14, 15]:

$$f(v) = \text{Re}(L) + \frac{\delta}{2\pi} \text{Im}(L) - 2I \left(\frac{\delta}{\tau} - \frac{\delta_0}{\tau_0} \right), \quad (1)$$

где δ , τ , δ_0 , τ_0 – декремент затухания и период колебаний подвесной системы соответственно с расплавом и без расплава, I – момент инерции подвесной системы; $\text{Re}(L)$ и $\text{Im}(L)$ – действительная и мнимая части функции трения

$$L = -2vm\beta \frac{J_2(\beta)}{J_1(\beta)} + 4n\pi\rho R^2 k^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{th}\left(\frac{\vartheta_n H}{2}\right)}{\mu_n^2 \vartheta_n^3}. \quad (2)$$

В выражении (2) v – кинематическая вязкость расплава, m , R – масса и радиус образца, $H = \frac{m}{\pi R^2 \rho}$ – высота жидкости в стаканчике, ρ – плотность жидкости, J_1 и J_2 – бесселевы функции первого рода первого и второго порядка соответственно; $\beta = R\sqrt{(\delta + 2\pi i)/\tau v}$, μ_n – характерные числа, определяемые из уравнения $J_1(\mu_n R) = 0$, $\vartheta_n = \sqrt{\mu_n^2 - (\beta/R)^2}$, $k = \frac{\delta}{\tau} + \frac{2\pi i}{\tau}$, $i = \sqrt{-1}$, $n = 2$ – число торцевых поверхностей трения образца и тигля. При нахождении радиуса учитывали тепловое расширение материала тигля (в интервале 20–1800°C линейный коэффициент термического расширения $\text{Al}_2\text{O}_3 - 9.0 \times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [18]). Значения плотности расплавов определили по экспериментальным данным [19, 20] используя аппроксимацию зависимости плотности от температуры линейным уравнением и зависимости от концентрации полиномом второго порядка (величина достоверности аппроксимации R^2 составляет не менее 0.993).

Общая относительная погрешность определения вязкости [15, 21] не превышает 4% при погрешности единичного эксперимента не более 2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Al–Ni приведены на рис. 1. Для всех изученных сплавов значения вязкости расплава монотонно снижаются при увеличении температуры. При этом политермы, полученные в режимах нагрева и охлаждения, в пределах погрешности эксперимента совпадают, т.е. гистерезис политерм вязкости отсутствует.

При анализе температурных зависимостей вязкости провели их аппроксимацию уравнением Аррениуса [14]

$$v = A \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right), \quad (3)$$

где A – постоянная величина, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, E_v – энергия активации вязкого течения. Типичные зависимости логарифма вязкости от обратной температуры приведены на рис. 2. Политермы вязкости всех расплавов за исключением чистого алюминия хорошо описываются уравнением Аррениуса, что подтверждается линейной зависимостью логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры (рис. 2, кривые 2–4).

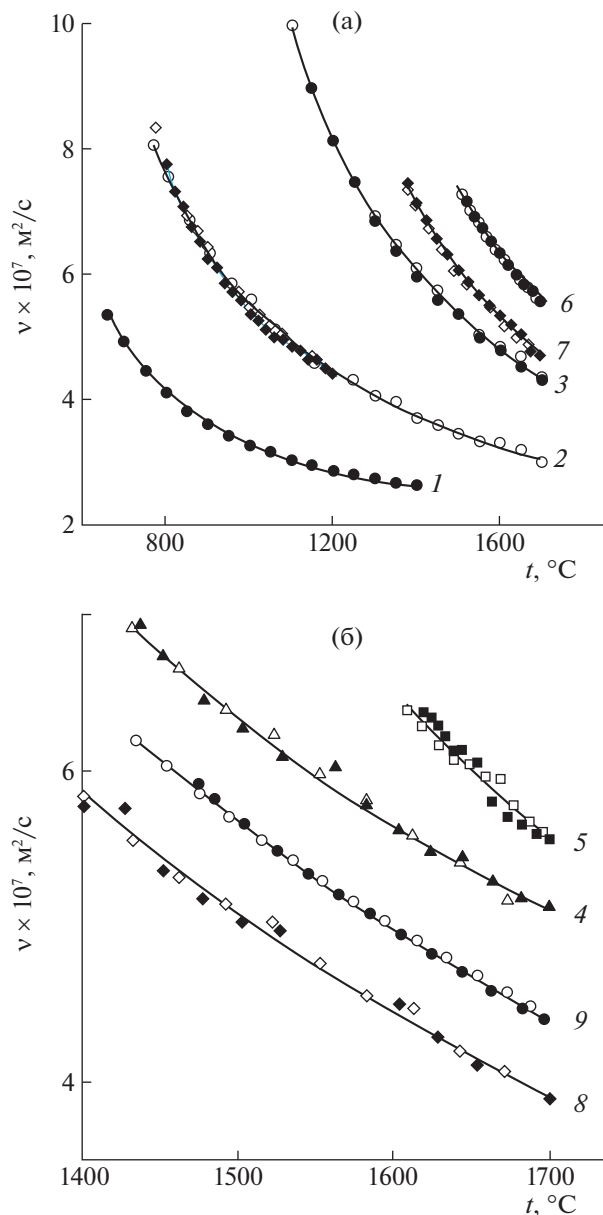


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Al–Ni (закрашенные точки получены в режиме нагрева, не закрашенные – в режиме охлаждения): кривая 1 – чистый Al, 2 – расплав $\text{Al}_{90}\text{Ni}_{10}$, 3 – $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$, 4 – $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{35}$, 5 – $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{50}$, 6 – $\text{Al}_{35}\text{Ni}_{65}$, 7 – $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75}$, 8 – $\text{Al}_{15}\text{Ni}_{85}$, 9 – чистый Ni. На данном рисунке сплошные линии на графиках – сплайн-аппроксимация экспериментальных точек.

Для жидкого чистого алюминия (рис. 2, кривая 1) на зависимости $\ln v = f(1/T)$ наблюдается излом в интервале температур 900–930°C, указывающий на резкое изменение энергии активации вязкого течения. Излом политермы вязкости жидкого алюминия вблизи 910°C подробно обсуждался нами ранее в работах [9, 22, 23] и, пред-

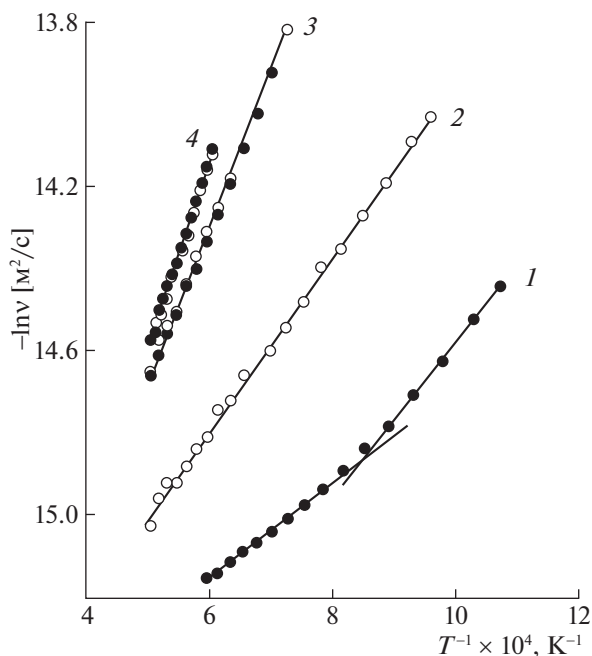


Рис. 2. Зависимости логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры жидкого алюминия (кривая 1) и расплавов $\text{Al}_{90}\text{Ni}_{10}$ (2), $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ (3), $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75}$ (4).

положительно, обусловлен структурным превращением в жидком алюминии.

По политермам определены значения вязкости расплавов при фиксированных температурах, которые приведены в табл. 1. Концентрационные зависимости вязкости при фиксированной температуре (изотермы) имеют немонотонный характер (рис. 3, кривая 1). В интервале концентраций от 0 до 85% Ni они имеют куполообразный вид с максимальными значениями вязкости при содержании никеля 50–65%. Следует отметить, что уже при относительно небольшом содержании никеля (10%), легирование алюминия нике-

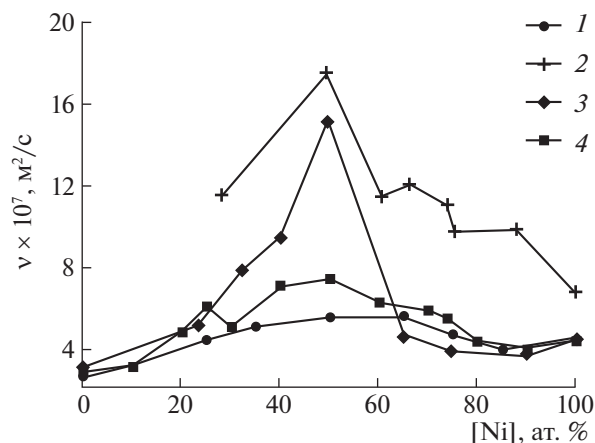


Рис. 3. Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Al–Ni при 1700°C: 1 – результаты настоящей работы, 2 – данные авторов работы [10], 3 – [11], 4 – [12].

лем приводит к резкому росту значений вязкости расплава, которое особенно ярко проявляется при понижении температуры (табл. 1). В области сплавов, богатых никелем, на изотерме наблюдается минимум вязкости, соответствующий расплаву $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{15}$. При изменении температуры расплава характер изотермы вязкости сохраняется.

Для сопоставления данных, полученных в настоящей работе, с литературными на рис. 3 дополнительно приведены концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Al–Ni при температуре 1700°C по данным работ [10–12]. Значения вязкости на кривых 2 и 3 (рис. 3) определены, соответственно, по графикам концентрационной [10] и температурных зависимостей [11] кинематической вязкости. Значения на кривой 4 рассчитаны по уравнениям политерм динамической вязкости и плотности, представленным в работе [12]. Из рис. 3 видно, что резуль-

Таблица 1. Значения кинематической вязкости расплавов ($v \times 10^7 \text{ м}^2/\text{с}$) при фиксированных температурах

$x(\text{Ni})$, ат. %	900°C	1100°C	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C	1700°C
0	3.44	3.10	2.88	2.79	2.71*	2.65*	2.59*
10	6.42	4.73	3.75	3.45	3.26	3.13	3.05
25	—	9.97	6.90	6.03	5.37	4.83	4.37
35	—	—	—	—	6.37	5.68	5.05
50	—	—	—	—	—	6.48*	5.52
65	—	—	—	—	7.41	6.32	5.53
75	—	—	—	7.10	6.03	5.30	4.63
85	—	—	—	—	5.06	4.43	3.89
100	—	—	—	—	5.68	4.99	4.40

* Определены аппроксимацией политермы вязкости уравнением Аррениуса (3) с последующей интерполяцией уравнения до заданной температуры.

таты наших исследований по характеру концентрационной зависимости вязкости хорошо согласуются с данными работы [12]. Острый максимум вязкости вблизи эквиатомного состава, наблюдаемый ранее авторами работ [10, 11], не подтверждается. В областях концентраций, богатых алюминием либо никелем (содержание второго элемента до 25%), по абсолютным значениям вязкости данные, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с данными работ [11, 12], особенно [12]. В области концентраций с содержанием обоих компонентов более 30% (вблизи эквиатомного состава) значения вязкости, полученные нами, оказываются меньше, чем значения из работы [12]. Это может быть обусловлено тем, что авторы работы [12] при вычислении вязкости использовали значения плотности, рассчитанные в [24], которые заметно отличаются от известных в литературе экспериментальных данных [19, 20]. Значения вязкости, полученные авторами работы [10], существенно завышены по сравнению с данными других авторов, как для жидких бинарных сплавов, так и чистого никеля и, вероятнее всего, являются ошибочными.

Несовпадение экспериментальных данных по вязкости расплавов, особенно чистых металлов, полученных разными авторами, обычно объясняется различиями в чистоте исследуемых материалов, применением разных методов исследования и условий эксперимента. Применительно к системе Al–Ni все известные экспериментальные данные [10–12] получены методом затухающих крутильных колебаний в вариантах Швидковского [10, 11] и Роско [12] на образцах, выплавленных с использованием металлов высокой чистоты.

В варианте Швидковского [14] в “слабовязком” приближении ($y = 2\pi R^2/\tau v \geq 100$) вычисляется кинематическая вязкость расплава по формуле

$$v = \frac{1}{\pi} \left(\frac{I}{mR} \right)^2 \frac{(\delta - (\delta_0/\tau_0)\tau)^2}{\tau\sigma^2}, \quad (4)$$

где $\sigma = 1 - \frac{3}{2}x - \frac{3}{8}x^2 - a + \left(\frac{2nR}{H} \right) (b - cx)$, $a = 3/\sqrt{2y}$, $x = \delta/2\pi$, b и c – коэффициенты, зависящие от параметра y [14].

По методу Роско [25] рассчитывается динамическая вязкость расплава

$$\eta = \left(\frac{I\delta}{\pi R^3 H Z} \right)^2 \frac{1}{\pi r \tau}, \quad (5)$$

где η – динамическая вязкость расплава, $\eta = \nu\rho$;

$$Z = \left(1 + \frac{nR}{4H} \right) a_0 - \left(\frac{3}{2} + \frac{4nR}{\pi H} \right) \frac{1}{p} + \left(\frac{3}{8} + \frac{9nR}{4H} \right) \frac{a_2}{2p^2} - \left(\frac{63}{128} - \frac{45nR}{64H} \right) \frac{a_4}{4p^4} + \Lambda,$$

Таблица 2. Результаты вычисления вязкости расплава $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ с использованием различных расчетных формул

Расчетная формула	$\nu \times 10^{-7}$, $\text{м}^2/\text{с}$	$\frac{\Delta\nu}{\nu}$, %
Численное решение уравнения (1)	4.368	–
Формула Швидковского (4)	4.403	0.80
Формула Роско (5) с учетом δ_0 $\delta^* = (\delta - \delta_0)$	4.397	0.66
Формула Роско без учета δ_0	5.287	21.04

Примечание. Параметры, используемые при вычислении: $t = 1702^\circ\text{C}$, $\delta = 0.08257$, $\tau = 4.229$ с, $I = 3.1451 \times 10^{-6}$ кг м², $R = 8.527 \times 10^{-3}$ м, $m = 11.36 \times 10^{-3}$ кг, $\delta_0 = 0.0055$, $\tau_0 = 4.1528$ с, $\rho = 3456$ кг/м³; $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ – относительное отклонение.

$$a_0 = (1 - \Delta) \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \Delta^2} + 1}{2}} - (1 + \Delta) \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \Delta^2} - 1}{2}},$$

$$a_2 = \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \Delta^2} + 1}{2}} - \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \Delta^2} - 1}{2}},$$

$$a_4 = \frac{a_2}{\sqrt{1 + \Delta^2}}, \quad p = R \sqrt{\frac{\pi\rho}{\eta\tau}}, \quad \Delta = \frac{\delta}{2\pi}.$$

Обозначения величин в формулах (4) и (5) совпадает с обозначениями в выражениях (1) и (2).

Для сравнения методов расчета были проведены вычисления вязкости расплавов по формулам (1), (4) и (5). Результаты расчетов для одной экспериментальной точки (расплав $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ при температуре 1702°C) приведены в табл. 2. Применение при вычислении вязкости различных расчетных уравнений (1), уравнения Швидковского для слабовязких жидкостей (4) (применено авторами работ [10, 11]) и уравнения Роско (5) при условии учета декремента затухания пустой подвесной системы (использовано в [12]), не оказывает существенного влияния на получаемые результаты. Относительные отклонения значений вязкости полученных с использованием уравнений Швидковского и Роско по отношению к значениям вязкости, найденным численным решением уравнения (1) ($\Delta\nu/\nu$), составляют 0.8% и 0.7% соответственно (табл. 2). Применение формулы Роско без учета нулевого декремента затухания ожидаемо приводит к завышению значений вязкости.

По нашему мнению, основными причинами значительного разброса данных разных авторов, представленных на рис. 3, являются пленочные эффекты и явления смачивания, существенное влияние которых на результаты измерений вязкости было показано ранее на примере чистого Al [26] и сплавов на основе Co [27] и Fe [28]. Пленочные эффекты связаны с образованием на свобод-

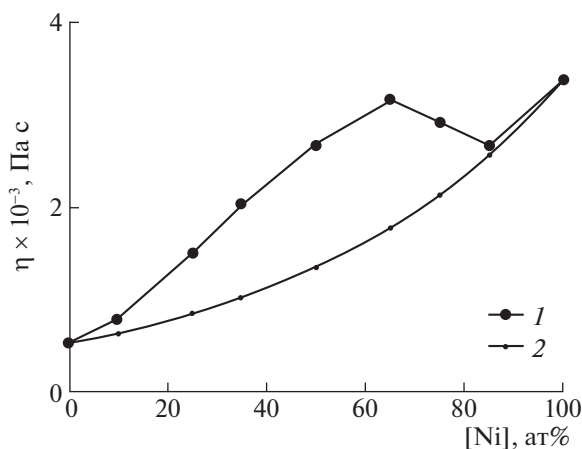


Рис. 4. Концентрационная зависимость динамической вязкости расплавов Al–Ni при 1700°C: 1 – результаты настоящей работы, 2 – аддитивная зависимость, рассчитанная по формуле (6).

ной границе расплава вязкой оксидной пленки, наличие которой приводит к завышению измеряемых в эксперименте значений декремента затухания крутильных колебаний тигля с расплавом и соответственно рассчитываемой вязкости. Влияние явлений смачивания заключается в возможности образования мениска на границе расплава и боковой стенки тигля в результате высокой либо низкой степени смачивания расплавом тигля. В частности, образование мениска вогнутой формы приводит к завышению эффективной высоты расплава (увеличению площади контакта расплава с боковой стенкой тигля), что отражается на увеличении значений декремента затухания и вязкости расплава. Образование мениска выпуклой формы, напротив, сопровождается занижением получаемых в эксперименте значений вязкости.

Исследования, проведенные в настоящей работе, принципиально отличаются от представленных в литературе [10–12] использованием при измерении вязкости тигля с плавающей крышкой. Наличие на верхней границе расплава плавающей крышки исключает влияние пленочных эффектов и явлений смачивания, поскольку исследуемый образец со всех сторон контактирует с тиглем и имеет цилиндрическую форму. Тщательная проработка методики исследования и постановка эксперимента позволяют получить надежные и достоверные данные вязкости жидких сплавов.

При дальнейшем анализе концентрационной зависимости вязкости воспользуемся методологией физико-химического анализа жидких систем и растворов, которая заключается в сопоставлении изотерм свойств с изотермой “идеальной” системы, построенной в предположении

отсутствия химического взаимодействия между атомами разного сорта, например [29]. Изотерму вязкости такой идеальной системы можно определить из условия аддитивности логарифма вязкости по формуле [29]

$$\ln \eta_{id} = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2, \quad (6)$$

где η_{id} – динамическая вязкость идеальной системы, η_1 и η_2 – значения динамической вязкости компонентов смеси (чистых алюминия и никеля), x_1 и x_2 – их мольные доли.

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость динамической вязкости при температуре 1700°C, рассчитанная по полученной в настоящей работе изотерме кинематической вязкости с использованием экспериментальных данных по плотности [19, 20], совместно с изотермой идеальной системы, вычисленной по формуле (6). Из рис. 4 видно, что в интервале концентраций до 80% Ni наблюдается существенное положительное отклонение изотермы вязкости, полученной экспериментально, от изотермы вязкости идеальной системы. Концентрационная зависимость разности данных изотерм приведена на рис. 5. В области концентраций, богатой алюминием, существенный рост значений вязкости (по сравнению с идеальной системой) наблюдается уже при относительно небольшом содержании никеля, что согласуется с результатами исследований концентрационной зависимости вязкости расплавов Al–Ni с малым содержанием никеля [7–9]. Отклонение изотермы вязкости, полученной в эксперименте, от изотермы идеальной системы имеет максимальные значения при содержании никеля 50–65%. В области богатой никелем, в частности, для жидкого сплава $Al_{15}Ni_{85}$ значения динамической вязкости близки к вязкости идеальной системы при соответствующей концентрации никеля.

Существенное положительное отклонение изотермы вязкости от аддитивной зависимости характерно для систем с сильным химическим взаимодействием между компонентами расплава и является дополнительным подтверждением реализации в расплаве химического ближнего порядка. При этом следует ожидать, что максимальное отклонение экспериментальной изотермы вязкости от изотермы идеальной системы соответствует расплаву с наибольшей степенью упорядочения. Наличие в расплавах системы Al–Ni химического ближнего порядка отмечалось ранее в ряде работ, например [30–33]. Кроме этого, в жидких сплавах Al–Ni отмечается сохранение среднего порядка [31–33], который реализуется за счет образования атомных кластеров из атомов алюминия и никеля упорядоченных по типу интерметаллических соединений. О наличии в расплаве алюминий-никелевых кластеров свиде-

тельствует предпик на дифракционных кривых в области малых углов рассеяния [32, 33].

Таким образом, немонотонные изотермы вязкости жидких сплавов системы Al–Ni можно объяснить изменением типа ближнего упорядочения в расплаве при изменении состава. При содержании никеля до 80% в расплаве, по-видимому, существуют атомные микрогруппировки (кластеры) с химическим ближним упорядочением близким к интерметаллическим соединениям. Наибольшая степень упорядочения характерна для расплавов с содержанием никеля 50–65%, что соответствует максимальному отклонению изотермы вязкости реального расплава от идеальной. Учитывая близость положения данного максимума к стехиометрическому составу соединения AlNi, можно полагать, что в этом интервале концентраций в расплаве реализуется ближнее упорядочение типа соединения AlNi. Некоторое смещение максимума в область более высоких содержаний никеля можно объяснить широким концентрационным интервалом гомогенности соединения AlNi [17]. Кроме этого в расплаве помимо кластеров типа соединения AlNi могут присутствовать кластеры с большим содержанием никеля, например, кластеры типа соединения Al_3Ni_5 . Последнее предположение основано на результатах термодинамического моделирования системы Al–Ni, проведенного в работе [34], согласно которым в расплаве в рассматриваемом концентрационном интервале присутствуют ассоциаты типа соединений AlNi и Al_3Ni_5 , суммарная объемная доля которых максимальна при содержании никеля 60%.

В области богатой алюминием кластеры типа интерметаллических соединений (предположительно Al_3Ni) образуются уже при относительно небольшом содержании никеля, о чем свидетельствует существенно более интенсивный рост значений вязкости при увеличении концентрации Ni по сравнению с изотермой идеального расплава (рис. 4). Это согласуется с результатами исследований структуры [35] и изотерм вязкости [8] расплавов Al–Ni с малым содержанием никеля. В расплавах богатых никелем (содержание никеля более 80%), по-видимому, реализуется ближнее упорядочение атомов по типу твердого раствора алюминия в никеле (с хаотическим расположением атомов алюминия), на что указывает близость значений вязкости жидкого сплава $Al_{15}Ni_{85}$ к вязкости идеальной системы при соответствующей концентрации никеля (рис. 4). Данное предположение соответствует относительно высокой предельной растворимости алюминия в твердом никеле (при 1385°C составляет 22.2% [17]).

Таким образом, в работе изучены температурные зависимости кинематической вязкости жидких сплавов Al–Ni в широком концентрацион-

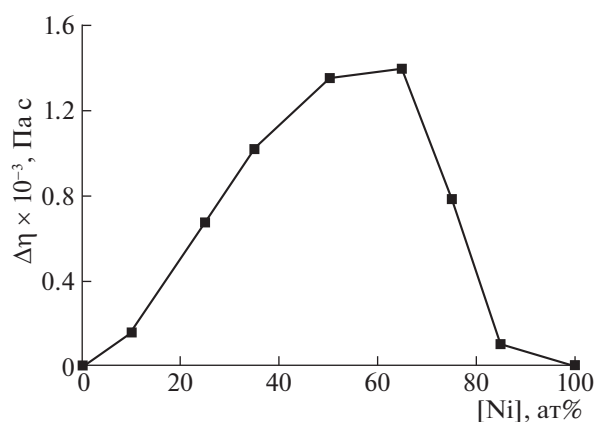


Рис. 5. Концентрационная зависимость абсолютного отклонения динамической вязкости расплава ($\Delta\eta$) от изотермы вязкости идеальной системы (аддитивной зависимости логарифма вязкости).

ном интервале (содержание никеля от 0 до 100%) при нагреве от ликвидуса до 1700°C и последующем охлаждении. Для всех исследованных расплавов температурные зависимости вязкости имеют монотонный характер. Политермы, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают.

Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Al–Ni имеют немонотонный характер с максимальными значениями вязкости при содержании никеля 50–65% и локальным минимумом при 85% Ni. Острый максимум изотермы вязкости вблизи эквиатомного состава, наблюдаемый ранее авторами работ [10, 11], не подтверждается.

Показано существенное отклонение изотермы динамической вязкости расплавов системы Al–Ni в интервале концентраций от 10 до 80% Ni от изотермы для идеального расплава, вычисленной из условия аддитивности логарифма вязкости, с максимумом отклонения при 50–65% Ni. В области богатой никелем (содержание Ni выше 85%) значения вязкости близки к аддитивной зависимости.

Немонотонные изотермы вязкости жидких сплавов системы Al–Ni объясняются изменением типа ближнего упорядочения в расплаве при изменении концентрации. При содержании никеля до 80% в расплаве существуют атомные микрогруппировки (кластеры) с химическим ближним упорядочением близким к интерметаллическим соединениям. В интервале концентраций 50–65% расплав имеет наибольшую степень упорядочения. В расплавах богатых никелем (содержание никеля более 80%) реализуется ближнее упорядочение атомов по типу твердого раствора алюминия в никеле.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-12-00022).

При выполнении работ было использовано оборудование Центра коллективного пользования “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродова И.Г., Попель П.С., Бардин Н.М., Ватолин Н.А. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 369 с.
2. Shi R., Avey T., Luo A.A. // J. Mol. Liq. 2019. V. 291. P. 111271.
3. Khusnutdinoff R.M., Khairullina R.R., Beltyukov A.L. et al. // J. Phys.: Condens. Matter 2021. V. 33. P. 104006.
4. Хуснутдинов Р.М., Хайрулина Р.Р., Бельтюков А.Л. и др. // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 693.
5. Jones W.R., Bartlett W.L. // J. of the Institute of Metals. 1952–1953. V. 81. P. 145.
6. Кофанов С.А., Чикова О.А., Попель П.С. // Расплавы. 2004. № 3. С. 30.
7. Mudry S., Sklyarchuk V., Yakymovych A. // J. of Physical Studies. 2008. V. 12. P. 1601.
8. Lad'yanov V.I., Bel'tyukov A.L., Menshikova S.G., Korepanov A.U. // Phys. Chem. Liq. 2014. V. 52. P. 46.
9. Beltyukov A., Sterkhova I., Ladyanov V. // J. Mol. Liq. 2019. V. 296. P. 111764.
10. Вертман А.А., Самарин А.М. // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. Металлургия и топливо. 1961. № 3. С. 159.
11. Петрушевский М.С., Левин Е.С., Гельд П.В. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 12. С. 3035.
12. Kehr M., Schick M., Hoyer W., Egry I. // High Temp.-High Pressures. 2008. V. 37. P. 361.
13. Бельтюков А.Л., Олянина Н.В., Ладьянов В.И. // Расплавы. 2016. № 2. С. 176.
14. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости жидких металлов. М.: Гостехиздат, 1955. 208 с.
15. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. // ПТЭ. 2008. № 2. С. 155.
16. Гончаров О.Ю., Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 5. С. 842.
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
18. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов (окислы). Л.: Энергия, 1973. 336 с.
19. Аюшина Г.Д., Левин Е.С., Гельд П.В. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 11. С. 2756.
20. Plevachuk Y., Egry I., Brillo J. et al. // Int. J. Mat. Res. 2007. V. 98. P. 107.
21. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Шишмарин А.И. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 2. С. 205.
22. Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г., Ладьянов В.И., Корепанов А.Ю. // ТВТ. Т. 54. № 5. С. 707.
23. Beltyukov A.L., Menshikova S.G., Ladyanov V.I. // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 410. P. 1.
24. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 88th Ed, CRC Press, 2007.
25. Rosco By. R. // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. P. 576.
26. Арсентьев П.П., Полякова К.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 2. С. 65.
27. Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. // Химическая физика и мезоскопия. 2019. Т. 21. № 1. С. 55.
28. Бельтюков А.Л., Гончаров О.Ю., Ладьянов В.И. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1706.
29. Фиалков Ю.Я. Физико-химический анализ жидких систем и растворов. Киев: Наукова думка, 1992. 245 с.
30. Brillo J., Bytchkov A., Egry I. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P. 4008.
31. Pasturel A., Jakse N. // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 425. P. 176.
32. Roik O.S., Samsonnikov O.V., Kazimirov V.P., Sokolskii V.E. // J. Mol. Liq. 2009. V. 145. P. 129.
33. Поляков А.А., Керн Е.М., Ватолин Н.А. // Расплавы. 1996. № 1. С. 16.
34. Куликова Т.В., Ильиных Н.И., Моисеев Г.К., Шуняев К.Ю. // Там же. 2007. № 6. С. 24.
35. Li M., Du S., Liu R. et al. // J. Mol. Liq. 2014. V. 200. P. 168.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 546.722+546.723+661.741.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ
Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O МЕТОДОМ ОКСРЕДМЕТРИИ© 2022 г. М. Рахимова^{а,*}, Дж. А. Давлатшоева^а, Ш. С. Эмомадова^а, Г. Б. Эшова^а,
Ф. Мираминзода^а, М. Б. Жоробекова^б^аТаджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан^бОшский государственный университет, Ош, Киргизия

*e-mail: muboshira09@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2021 г.

После доработки 10.06.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

Методом окислительного потенциала Кларка–Никольского при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 0.1 моль/л (Na(H)ClO₄) изучены процессы комплексообразования в окислительно-восстановительной системе Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O. Получены экспериментальные зависимости ЭДС системы от концентраций ионов водорода, железа(III), железа(II) и уксусной кислоты (рН, рC₀, рC_r, рC_L, соответственно). Установлено, что процессы комплексообразования в изученной системе протекают ступенчато в широком интервале рН от 0.6 до 9.8, при этом формируются мооядерные координационные соединения состава: [FeL(H₂O)₅]²⁺, [Fe(L)₂(H₂O)₄]⁺, [FeLОН(H₂O)₄]⁺, [FeL(H₂O)₅]⁺, [Fe(L)₂(H₂O)₄]⁰, [FeLОН(H₂O)₄]⁰, а также гетеровалентный комплекс [Fe^{II}Fe^{III}(L)₂(ОН)₂(H₂O)₈]⁺. Составлены химические модели реакций образования комплексов и определены области их доминирования. Предложены возможные варианты реакций образования координационных соединений.

Ключевые слова: оксредметрия, железо(II), железо(III), уксусная кислота, координационные соединения, ЭДС, моделирование ионных равновесий

DOI: 10.31857/S0044453722120202

Переходные металлы – типичные металлы жизни – аккумулируются в основном во внеклеточном пространстве живых организмов. Они легко меняют степень окисления, особенно железо, и участвуют во многих окислительно-восстановительных, биохимических процессах [1, 2]. При взаимодействии ионов биогенных металлов с органическими лигандами протекают различные процессы комплексообразования, изучение которых, с дальнейшим их моделированием, позволяет выявить механизмы биологических и физиологических процессов. Кроме того, лиганды, содержащиеся в координационных соединениях, проявляют высокую биологическую активность, не свойственную им в свободном состоянии. Центральные атомы-комплексообразователи – обычно становятся менее токсичными и остаются эффективными “донорами” микроэлемента [3, 4]. На их основе получают лекарственные препараты [5, 6]. В связи с этим изучение процессов комплексообразования переходных металлов с органическими лигандами представляет теоретический и практический интерес.

Во второй половине прошлого столетия для исследования процессов комплексообразования переходных металлов в водных растворах с органическими лигандами широко использовался высокочувствительный, простой в выполнении эксперимента и недорогой метод окислительного потенциала Кларка–Никольского [7–9]. Этим методом были изучены процессы комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с одноосновными карбоновыми кислотами [10, 11], аминокислотами [12–15] при различных ионных силах раствора.

Было установлено, что с ацетат-ионами при ионной силе раствора 1.0 моль/л [Na(H)ClO₄] и концентрации уксусной кислоты 1 × 10^{–2} моль/л в интервале значений рН от 0.5 до 4.5 с ионами Fe(III) образуются комплексы состава: [FeОН(H₂O)₅]²⁺, [FeL(H₂O)₅]²⁺, [FeLОН(H₂O)₄]⁺, [FeL₂(H₂O)₄]⁺, [Fe₃L₆(ОН)₂(H₂O)₁₀]⁺, а с ионами Fe(II) – [FeL(H₂O)₅]⁺. Комплекс состава [Fe₃L₆(ОН)₂(H₂O)₁₀]⁺ – наиболее прочный (lg β_{qpslk} = 21.16) и имеет максимальную степень накопления (100 мол. %). Другие координацион-

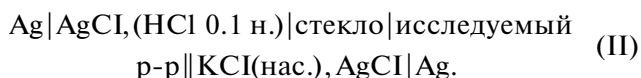
ные соединения имеют небольшие степени накопления 5.8, 7.0, 8.2, 16.0 и 10.0 мол. %. При повышении рН выше 4.5 при указанных условиях эксперимента начинается гидролиз Fe(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процессы формирования комплексов в системе Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O изучали при ионной силе раствора 0.1 моль/л и температуре 298.15 К. Исследовали экспериментальные зависимости ЭДС системы от одного из концентрационных параметров: рН, рC₀, рC_r и рC_L (показатели концентраций ионов водорода, окисленной, восстановленной форм металла и лиганда, соответственно).

Для проведения экспериментов использовали эквимолекулярную смесь растворов солей перхлоратов железа(II) и (III) в 1 М растворе хлорной кислоты. Исходные реактивы – перхлораты двух- и трехвалентного железа [16]. Концентрации железа(III) и железа(II) определяли по соответствующим методикам [17, 18]. Для предотвращения окисления Fe(II) эксперименты проводили в токе газообразного азота (аргона).

Перхлорат натрия (NaClO₄) очищали фильтрацией, концентрацию определяли весовым методом [19]. ЭДС системы определяли методом потенциометрии. В электролитическую ячейку помещали платиновый, стеклянный, вспомогательный, хлор-серебряный электроды, трубки для инертного газа. Измерение ЭДС системы проводили с помощью двух гальванических элементов:



Первый гальванический элемент необходим для измерения ЭДС системы, а второй – для определения рН раствора [20] в электролитической ячейке. Рабочий раствор постоянно насыщали инертным газом. Значения ЭДС определяли с помощью рН-метра марки 150 МИ.

Экспериментальные зависимости ЭДС системы от рН

Первый рабочий раствор (эквимолекулярная смесь перхлоратов Fe(II), Fe(III) и уксусной кислоты) готовили в мерной колбе на 50 мл. Концентрацию двух- и трехвалентного железа варьировали в пределах 1×10^{-4} – 1×10^{-2} моль/л, а кислоты – от 1×10^{-1} до 1×10^{-2} моль/л. Постоянную ионную силу рабочих растворов поддерживали хлорной кислотой. Второй рабочий раствор содержал те же компоненты, что и первый, в одинаковом количестве. Ионную силу раствора поддержива-

ли перхлоратом и гидроксидом натрия. Так достигали более высокое значение рН второго рабочего раствора. Затем первый рабочий раствор помещали в электролитическую ячейку и в течение 15–20 мин через него пропускали инертный газ, проводили измерение ЭДС гальванических элементов (I) и (II). При титровании первого раствора вторым, значение рН системы постепенно смещается в щелочную область.

Экспериментальные зависимости ЭДС системы от рC₀

Указанные зависимости необходимы для определения значения тангенсов угла наклона кривой и ядерности образующихся комплексов Fe(III). Два рабочих раствора готовили со значениями рН, соответствующими прямолинейным участкам зависимости ЭДС от рН. Первый раствор содержал эквимолекулярную смесь [Fe(III)] = [Fe(II)] и уксусной кислоты, хлорной кислотой ионную силу поддерживали постоянной, значение рН полученного раствора минимально. Вторым раствором содержал также эквимолекулярную смесь [Fe(III)] = [Fe(II)], определенную концентрацию лиганда, а ионную силу доводили до постоянного значения гидроксидом натрия, значение рН второго раствора максимально. Далее из них готовили растворы с заданными постоянными значениями рН. Отбирали 100 мл первого рабочего раствора в электролитическую ячейку и титровали вторым раствором до значения ЭДС системы, соответствующего требуемому значению рН. Из этого раствора получали два других с максимальной и минимальной концентрациями окисленной формы железа. Титрант вливали в пробирку, в ячейку отбирали 50 мл первого рабочего раствора, пропускали в течение 20–30 мин инертный газ, помещали стеклянный и каломельный электроды, и измеряли первое значение ЭДС. Затем титровали небольшим количеством титранта и определяли значение ЭДС системы в каждой точке. Получали зависимость ЭДС системы от рC₀.

Экспериментальные зависимости ЭДС системы от рC_r

По описанной выше методике получали два раствора с различными значениями рН, а также максимальной и минимальной концентрацией Fe(II). В ячейку отбирали 50 мл первого рабочего раствора, через ячейку 20–30 мин пропускали инертный газ, помещали все необходимые электроды и измеряли первое значение ЭДС. Затем титровали титрантом, определяли значения ЭДС системы и строили зависимости ЭДС от рC_r.

Экспериментальные зависимости
ЭДС системы от pC_L

Готовили два рабочих раствора, которые содержали эквимолекулярную смесь $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}}$ и различные концентрации уксусной кислоты pC_L . Рассматриваемый интервал значений pC_L должен перекрывать использованные при получении зависимостей ЭДС от pH. Готовили раствор с минимальным количеством лиганда. В мерную колбу на 100 мл брали $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-5}$ и 0.1 моль/л уксусной кислоты. Ионную силу раствора поддерживали постоянной хлорной кислотой и перхлоратом натрия. Второй раствор готовили так же, как первый, только ионную силу раствора поддерживали постоянной гидроксидом натрия. Первый раствор, электроды, помещали в электролитическую ячейку, куда постепенно приливали второй раствор до тех пор, пока ЭДС гальванического элемента (II) не стала соответствовать нужному значению pH.

В колбу на 50 мл брали исходное количество перхлората Fe(II) и Fe(III) и доводили до метки заранее приготовленным раствором с заданными значениями pH и концентрацией уксусной кислоты. Другой раствор готовили так же, с тем отличием, что применяемый для разбавления раствор должен был содержать максимальное количество лиганда (2 или 3 моль/л). Для получения зависимости ЭДС от pC_L определенное количество первого раствора (V_0) наливали в ячейку, продували инертным газом и измеряли ЭДС обоих гальванических элементов. В ячейку из микробюретки понемногу добавляли заданное количество второго раствора (V_i) и измеряли ЭДС.

Анализ всех экспериментальных кривых и их производных осуществляли на основании общего уравнения окислительного потенциала для системы $M^{z+} - M^{(z-e)+}$ – слабая алифатическая кислота – вода:

$$E = E^0 + v \lg(C_0/C_T) + v \lg \sum_1^g \sum_0^x \sum_0^y q \beta_{qxy}^{1/q} Q_{qxy}^{(q-1/q)} K_a^{x/g} C_a^{x/g} h^{-(x+y)/q} - v \lg \sum_1^p \sum_0^u \sum_0^v p \beta_{puv}^{1/p} P_{puv}^{(p-1/p)} K_a^{u/p} C_a^{u/p} h^{-(u+v)/p}, \quad (1)$$

где E – ЭДС системы; E^0 – стандартная ЭДС системы; $v = RT/F$; C_T – концентрация восстановленной формы металла; C_0 – концентрация окисленной формы металла; q и p – число атомов окисленной и восстановленной форм, соответственно; β_{qxy} – общая константа образования комплексов Fe(III); y – число гидроксильных групп во внутренней координированной сфере комплекса Fe(III); Q_{qxy} – равновесная концентрация комплексов Fe(III); β_{pux} – общая константа

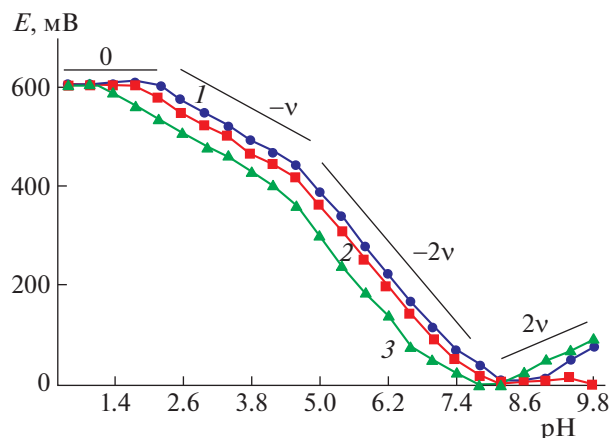


Рис. 1. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O от pH при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 0.1 моль/л; 1 – $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{HL}} = 1 \times 10^{-3}$; 2 – $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{HL}} = 1 \times 10^{-2}$; 3 – $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{\text{HL}} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

образования комплексов Fe(II); ϑ – число гидроксильных групп во внутренней координационной сфере комплексов Fe(II); $P_{pu\vartheta}$ – равновесная концентрация комплексов Fe(II).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с методикой экспериментов [10–15], вначале получены зависимости ЭДС системы (E) от pH (рис. 1).

Как видно из рис. 1, ЭДС системы с увеличением pH до значений 1.5–2.0 остается неизменной, наклон кривой равен нулю. Согласно методу, это связано с отсутствием в системе процесса комплексообразования. Далее ЭДС уменьшается, и тангенс угла наклона рассматриваемой кривой становится равным $-v$ (–58 мВ). В соответствии с уравнением Нернста, это свидетельствует об образовании в растворе координационных соединений Fe(III). Указанный процесс длится до pH ~ 4.6. Далее наклон кривой постепенно понижается до $-2v$ (116 мВ), что указывает на участие в комплексообразовании $>$ катионов Fe(III). При pH $>$ 7.5 наклон экспериментальных кривых повышается и становится равным $+v$ (58 мВ), что связано с формированием комплексов Fe(II) или участием в процессах равновесия обеих форм железа и образованием гетеровалентного комплексного соединения (см. далее). Зависимость ЭДС системы от pH показала, что процесс комплексообразования протекает ступенчато в очень широком интервале pH от 0.5 до 9.8. В рабочих растворах при pH $>$ 10.0 начинается гидролиз Fe(III) и выпадает осадок бурого цвета.

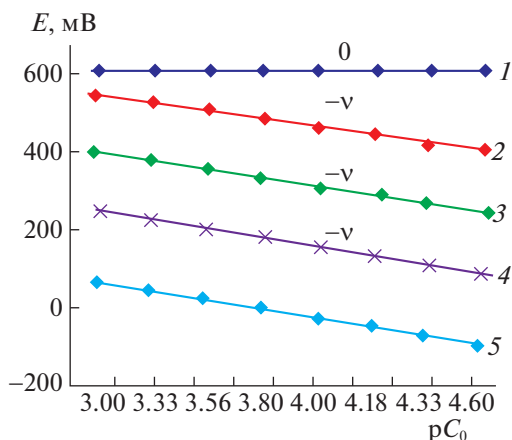


Рис. 2. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O от pC_0 при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 0.1 и различных значениях pH: 1 – 1.65, 2–3.00, 3 – 4.50, 4 – 7.00, 5 – 8.30; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{HL} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

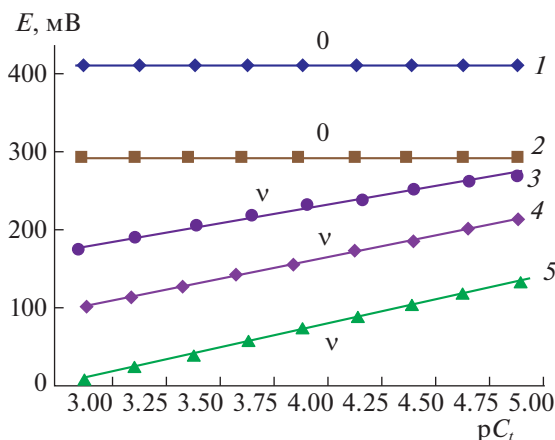


Рис. 3. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O от pC_r при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 0.1 и различных значениях pH: 1 – 4.50, 2 – 5.25, 3 – 6.80, 4 – 8.20, 5 – 9.00; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-4}$; $C_{HL} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

Для определения точного количества атомов окисленной и восстановленной форм металла в составе формирующихся комплексных соединений получены экспериментальные зависимости ЭДС системы E от pC_0 (рис. 2) и E от pC_r (рис. 3).

Первая кривая рис. 2 относится к pH 1.65, наклон ее равен нулю. Согласно методу, это свидетельствует об отсутствии при указанном значении pH процесса комплексообразования, железо не формирует координационных соединений. При других значениях pH (3.00, 4.50, 7.00, 8.30) получены одинаковые наклоны, равные $-v$ (-58 мВ). Следовательно, в процессах комплексообразования участвует только один атом трехвалентного железа, т.е. образуются моноядерные комплексы.

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

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

Только при $q = 1$ равенство (2) имеет вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{ox}}\right)_{pC_{red}, pH, pC_L} = -\frac{\vartheta}{1 \times 1} = -\vartheta, \quad (3)$$

что доказывает образование в системе моноядерных комплексов Fe(III).

Подобные эксперименты проведены при изменении концентрации двухвалентного железа, но при постоянных значениях всех остальных параметров (рис. 3). Известно, что двухвалентное железо образует координационные соединения

при значениях pH > 4. Поэтому зависимости ЭДС от pC_r получены при pH 4.5 и выше.

При pH 4.50 и 5.25 получены горизонтальные зависимости, так как при этих значениях pH Fe(II) не образует координационных соединений. Дальнейшее повышение pH приводит к изменению наклона экспериментальных кривых на v (58 мВ), что, согласно методу, связано с образованием моноядерных комплексов Fe(II). Частное производное общего уравнения ЭДС (E) системы от показателя концентрации восстановленной формы железа имеет вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{red}}\right)_{pC_{ox}, pH, pC_L} = \frac{\vartheta}{np}, \quad (4)$$

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

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

При pH 1.5 лиганд не координирует с центральным атомом-комплексообразователем, поэтому наклон экспериментальной кривой в указанных условиях равен нулю. При увеличении pH до 3.5 наклон становится равным v (58 мВ), так как к атому-комплексообразователю присоединяется один лиганд. Далее с увеличением pH до 5.5 к металлу присоединяется второй лиганд, поэтому наклон кривых становится равным $2v$. Такой наклон кривых сохраняется вплоть до pH 8.0. С дальнейшим увеличением pH до 9.0–9.5 наклон уменьшается до v . Количество лигандов во внутренней координационной сфере снова становится равным 1.

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

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = -\frac{v}{n} \left(\frac{u}{p} - \frac{x}{q}\right), \quad (5)$$

где x – число ацетатных ионов в комплексах Fe(III), u – число ацетатных ионов в комплексах Fe(II). Возможные варианты:

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

$$= -v \left(\frac{0}{0} - \frac{0}{1}\right) = 0,$$

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

$$= -v \left(\frac{0}{1} - \frac{1}{1}\right) = v,$$

$$x = 2, \quad u = 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = \quad (8)$$

$$= -v \left(\frac{0}{1} - \frac{2}{1}\right) = 2v,$$

$$x = 2, \quad u = 1, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH, pC_{ox}, pC_{red}} = \quad (9)$$

$$= -v \left(\frac{1}{1} - \frac{2}{1}\right) = v.$$

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

Теперь, когда известны численные значения переменных общего уравнения (1), можно проверить наклоны зависимости E от pH . Частная производная общего уравнения от pH при постоянстве всех остальных переменных имеет следующий вид:

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

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

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox}, pC_L, pC_{red}} = \frac{v}{1} \left(\frac{(0 + 0)}{1} - \frac{(2 + 0)}{1}\right) = -2v, \quad (12)$$

Наклоны экспериментальных зависимостей E от pH показаны на рис. 1.

Численные значения тангенсов угла наклона экспериментальных зависимостей ЭДС системы от концентрационных параметров составили ос-

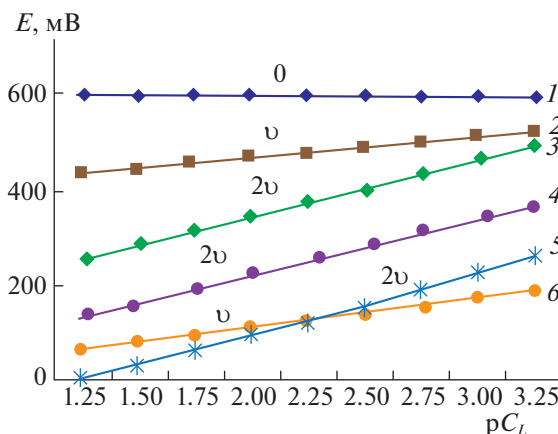


Рис. 4. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O от pC_L при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 0.1 и различных значениях pH : 1 – 1.5, 2 – 3.5, 3 – 5.5, 4 – 7.0, 5 – 8.0, 6 – 9.0; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-4}$; $C_{HL} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

нову стехиометрической матрицы (математической модели) имеющих в растворе равновесий (табл. 1).

Полный анализ данных стехиометрической матрицы и установленных составов соединений показал формирование в изученной системе 3 мономерных координационных соединений комплексов Fe(III) и такого же количества Fe(II). Кроме того, образуется гетеровалентный комплекс состава $[Fe^{II}Fe^{III}(L)_2(OH)_2(H_2O)_8]^+$ или $[Fe^{III}Fe^{II}(L)_2(OH)_2(H_2O)_8]^+$. Комплексы формируются в растворе ступенчато в широком интервале pH от 0.6 до 9.8. В кислой области pH образуются комплексные частицы Fe(III), присоединяется вначале один лиганд, затем – второй.

Таблица 1. Стехиометрическая матрица равновесий системы Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 0.1, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{HL} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	Наклоны зависимостей ЭДС от				Состав комплексов
	pH	pC ₀	pC _r	pC _L	
1	-v	-v	0	v	$[FeL(H_2O)_5]^{2+}$
2	-2v	-v	0	2v	$[Fe(L)_2(H_2O)_4]^+$
3	-v	-v	0	v	$[FeLOH(H_2O)_4]^+$
4	-2v	-v	v	2v	$[Fe^{III}Fe^{II}(L)_2(OH)_2(H_2O)_8]^+$
5	-v	0	v	v	$[FeL(H_2O)_5]^+$
6	-2v	0	v	2v	$[Fe(L)_2(H_2O)_4]^0$
7	-v	0	v	v	$[FeLOH(H_2O)_4]^0$
8	-2v	-v	v	2v	$[Fe^{II}Fe^{III}(L)_2(OH)_2(H_2O)_8]^+$

Таблица 2. Химическая модель реакций образования координационных соединений в системе Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 0.1, $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{HL}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	Модельные параметры				Состав комплексов
	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	
	Fe(III)	Fe(II)	L	OH	
1	1	0	1	0	[FeL(H ₂ O) ₅] ²⁺
2	1	0	2	0	[Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺
3	1	0	1	1	[FeLOH(H ₂ O) ₄] ⁺
4	1	1	2	2	[Fe ^{III} Fe ^{II} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺
5	0	1	1	0	[FeL(H ₂ O) ₅] ⁺
6	0	1	2	0	[Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰
7	0	1	1	1	[FeLOH(H ₂ O) ₄] ⁰
8	1	1	2	2	[Fe ^{II} Fe ^{III} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺

Таблица 3. Уравнения реакций образования координационных соединений в системе Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 0.1, $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{HL}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	Уравнения реакций образования комплексов
1	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + L ⁻ ↔ [FeL(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₂ O
2	[FeL(H ₂ O) ₅] ²⁺ + L ⁻ ↔ [Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₂ O или [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + 2L ⁻ ↔ [Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + 2H ₂ O
3	[FeL(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₂ O ↔ [FeLOH(H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₃ O ⁺
4	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ + 2L ⁻ ↔ ↔ [Fe ^{III} Fe ^{II} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺ + 2H ₃ O ⁺ или [Fe ^{III} L(OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁰ + [Fe ^{II} L(H ₂ O) ₅] ²⁺ ↔ ↔ [Fe ^{II} Fe ^{III} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺
5	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ + L ⁻ ↔ [FeL(H ₂ O) ₅] ⁺ + H ₂ O
6	[FeL(H ₂ O) ₅] ⁺ + L ⁻ ↔ [Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰ + H ₂ O или [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + 2L ⁻ ↔ [Fe(L) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁰ + 2H ₂ O
7	[FeL(H ₂ O) ₅] ⁺ + H ₂ O ↔ [FeLOH(H ₂ O) ₄] ⁰ + H ₃ O ⁺
8	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ + [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + 2L ⁻ ↔ ↔ [Fe ^{II} Fe ^{III} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺ + 2H ₃ O ⁺ или [Fe ^{II} L(H ₂ O) ₅] ²⁺ + [Fe ^{III} L(OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁰ ↔ ↔ [Fe ^{II} Fe ^{III} (L) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺

С повышением pH гидроксочастицы конкурируют с ацетат-ионами, в результате образуются комплексы состава [FeLOH(H₂O)₄]⁺, а после pH 5.0 – гетеровалентный комплекс.

На основе данных стехиометрической матрицы составлена химическая модель реакций образования комплексных соединений (табл. 2).

Химические модели могут быть использованы для составления компьютерных программ и рас-

чета ионных равновесий. Возможные варианты реакций образования координационных соединений в изученной системе представлены в табл. 3.

Сравнение ранее полученных [10] и данных настоящей работы показывает, что при ионной силе раствора 0.1 и 1.0 моль/л образуются четыре комплекса одинакового состава. При ионной силе 1 моль/л преобладают сольватационные взаимодействия и гидролизные процессы, поэтому кроме четырех комплексов еще образуются гидроксо- ([Fe(OH)₂(H₂O)₅]²⁺) и трехъядерный ([Fe₃A₆(OH)₂(H₂O)₁₀]⁺) комплексы. При pH 4.5 комплексообразование заканчивается и начинается гидролиз Fe(III).

При ионной силе раствора 0.1 моль/л после pH 4.5 начинается область комплексообразования Fe(II), образуются комплексы [FeL(H₂O)₅]⁺, [Fe(L)₂(H₂O)₄]⁰, [FeLOH(H₂O)₄]⁰ и гетеровалентный [Fe^{II}Fe^{III}(L)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁺, поэтому комплексообразование протекает до pH 9.8. При низких значениях ионной силы гидролиз в данной системе прекращается.

Таким образом, методом окислительного потенциала Кларка–Никольского изучены процессы образования координационных соединений Fe(II) и Fe(III) в системе Fe(II)–Fe(III)–CH₃COOH–H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора (Na(H)ClO₄) 0.1 моль/л.

Показано, что процесс образования комплексных соединений происходит ступенчато в широком интервале pH от 0.6 до 9.8; в системе образуются комплексы состава: [FeL(H₂O)₅]²⁺; [Fe(L)₂(H₂O)₄]⁺; [FeLOH(H₂O)₄]⁺; [FeL(H₂O)₅]⁺; [Fe(L)₂(H₂O)₄]⁰; [FeLOH(H₂O)₄]⁰; а также гетеровалентного комплекса [Fe^{II}Fe^{III}(L)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁺. Предложены модели ионных равновесий изученной системы и возможные уравнения реакций образования указанных комплексных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ноздрюхина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука, 1977. 184 с.
2. Литвинова Т.Н. Биогенные элементы. Комплексные соединения: учеб.-метод. пособ. / Под ред. проф. Т.Н. Литвиновой. Ростов н/Д.: Феникс, 2009. 283 с.
3. Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. М.: Академия, 2007. 352 с.
4. Скорик Н.А., Филиппова М.М., Бухольцева Е.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 729.
5. Машковский М.Д. Лекарства XX века. М.: Новая волна, 1998. 108 с.
6. Каравайко Г.И. Биотехнология металлов. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. 375 с.

7. *Clark W.M.* Oxidation–Reduktion Potentials of Organic Systems. Baltimore: The Williams and Wilkins Company, 1960. 584 p.
8. *Никольский Б.П.* Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 304 с.
9. *Захарьевский М.С.* Оксредметрия. Л.: Химия, 1968. 118 с.
10. *Рахимова М.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 6. С. 1.
11. *Рахимова М.* Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: Автореф... докт. наук. Душанбе: Эргаф, 2013. 34 с.
12. *Davlatshoeva J.A., Eshova G.B., Rahimova M. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 7 (2). P. 58.
13. *Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 525.
14. *Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М. и др.* // Там же. 2018. Т. 63. № 6. С. 736.
15. *Рахимова М., Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1179.
16. *Шумахер И.* Перхлораты: свойства, производство и применение. М.: ГНТИХЛ, 1963. 276 с.
17. *Прибибл Р.* Комплексоны в химическом анализе / Пер. с чешского под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 383–386.
18. *Заворотный В.Л., Калачева Н.А.* Методическое руководство к лабораторным работам по аналитической химии. Титриметрический анализ. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. 44 с.
19. *Сусленникова В.М., Киселева Е.К.* Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1968. С. 45–71.
20. *Бейтис Р.* Определение рН. Теория и практика. М.: Химия, 1972. 397 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 548.31

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ МЕТАКРИЛАТА УРАНИЛА
С ДИЭТИЛАЦЕТАМИДОМ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ**

© 2022 г. В. Н. Серезжин^{a,*}, Н. А. Шимин^a, М. С. Григорьев^b, Л. Б. Серезжина^a

^aСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Поступила в редакцию 23.04.2022 г.

После доработки 26.05.2022 г.

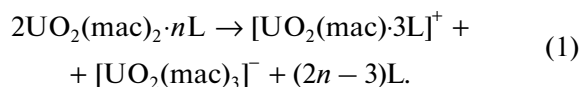
Принята к публикации 30.05.2022 г.

Осуществлены синтез, ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование кристаллов $UO_2(\text{mac})_2 \cdot L$, где mac – метакрилат-ион $C_3H_5COO^-$, L – диэтилацетамид (DEA) или диметилформамид (DMF). Установлено, что структура кристаллов полученных аддуктов имеет однотипное строение и содержит димеры $[UO_2(\text{mac})_2 \cdot L]_2$, относящиеся к кристаллохимической группе $AB^2V^{01}M^1$ ($A = UO_2^{2+}$, V^2 и $V^{01} = \text{mac}^-$, $M^1 = \text{DEA}$ или DMF) комплексов уранила. Обсуждено влияние природы амидов на особенности состава и строения аддуктов, образующихся в системах $UO_2(\text{mac})_2 - L - H_2O$.

Ключевые слова: уранил, метакрилат, диэтилацетамид, диметилформамид, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0044453722120238

К настоящему времени изучено строение четырех аддуктов метакрилата уранила $UO_2(\text{mac})_2$ (mac – метакрилат-ион $C_3H_5COO^-$) с амидами [1, 2]. Без учета внешнесферных молекул воды три из них имеют одинаковый стехиометрический состав $[UO_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5L]$, где L – карбамид, метилкарбамид или диметилкарбамид. По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов, для этих аддуктов характерно диспропорционирование по схеме:



Следствием указанного диспропорционирования является сосуществование в кристаллах аддуктов одноядерных катионных и анионных комплексов соответственно с координационным числом (КЧ) атомов урана 7 или 8 и кристаллохимическими формулами (КХФ) $AB^{01}M_3^1$ или AB_3^{01} , где $A = UO_2^{2+}$, $V^{01} = \text{mac}$, $M^1 = L$. Параметры КХФ и указанные в них типы координации лигандов здесь и далее даны в соответствии с [3–5]. Поскольку диспропорционирование по схеме (1) теоретически возможно только при $n \geq 1.5$, то неудивительно, что еще один известный аддукт $[UO_2(\text{mac})_2 \cdot T\text{mur}]$ ($L = T\text{mur}$ – тетраметилкарба-

мид [1]), для которого $n = 1$, имеет другое строение, а именно, содержит димеры с кристаллохимической формулой $AB^2V^{01}M^1$ ($A = UO_2^{2+}$, V^2 и $V^{01} = \text{mac}^-$, $M^1 = L$) и $KЧ_U = 7$.

Имеющиеся данные позволили предположить, что строение аддуктов метакрилата уранила зависит от состава амидов. Так, в случае амидов, имеющих атомы Н, которые способны образовывать прочные водородные связи (карбамид, метилкарбамид или диметилкарбамид), происходит диспропорционирование по схеме (1). Если же такие атомы Н отсутствуют (как в случае $T\text{mur}$), то образуются электронейтральные димеры. Для проверки указанной гипотезы нами были получены и охарактеризованы два новых аддукта $[UO_2(\text{mac})_2 \cdot L]$, в которых молекулы амидов, подобно $T\text{mur}$, не содержат активных атомов Н. Результаты исследования этих аддуктов, где L – диэтилацетамид (DEA) (I) или диметилформамид (DMF) (II), представлены в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кристаллов I. К водно-спиртовому (1 : 1 по объему) раствору дигидрата метакрилата уранила (0.22 ммоль, 0.10 г), полученного взаимодействием оксида урана(VI) с метакриловой

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Координационная формула	[UO ₂ (mac) ₂ ·DEA]	[UO ₂ (mac) ₂ ·DMF]
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 2	Моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> , 2
<i>a</i> , Å	11.4316(11)	11.6275(3)
<i>b</i> , Å	10.3327(9)	11.2770(3)
<i>c</i> , Å	16.2797(13)	12.2629(3)
β, град	99.246(6)	91.843(1)
<i>V</i> , Å ³	1898.0(3)	1607.12(7)
ρ _x , г/см ³	1.944	2.121
μ, мм ⁻¹	8.582	10.126
<i>T</i> , К	100(2)	296(2)
Излучение, λ, Å	MoK _α , 0.71073	
Размер кристалла, мм	0.14 × 0.34 × 0.36	0.12 × 0.16 × 0.22
θ _{max} , град	27.50	29.99
Область <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} / <i>c I</i> > 1.96 σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	17753/4337 0.1481/2299	40 134/4675 0.0321/3632
Число уточняемых параметров	209	185
<i>R</i> ₁ по <i>N</i> ₂	0.0741	0.0269
w <i>R</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.1760	0.0619
<i>S</i>	1.033	1.021
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-2.069/2.773	-1.471/2.831

кислотой, добавляли диэтилацетамид (DEA) (1.10 ммоль, 0.13 г). Полученный раствор оставляли для изотермического испарения при комнатной температуре в затемненном месте, поскольку на свету метакриловая кислота и ее производные склонны к полимеризации с образованием гелеобразного осадка. Через 3–4 дня формировались желтые кристаллы состава UO₂(mac)₂·DEA (I) (найденно (%): U, 42.6; вычислено (%): U, 42.9), выход – 72%.

Синтез кристаллов II. К водно-спиртовому (1 : 1 по объему) раствору, содержащему метакриловую кислоту (3.50 ммоль, 0.300 г) и диметилформамид (DMF) (5.25 ммоль, 0.383 г), добавляли UO₃ (0.35 ммоль, 0.150 г) и оставляли в затемненном месте до полного растворения. Из полученного раствора через 4–5 суток выделялись желтые кристаллы состава UO₂(mac)₂·DMF (II) (найденно (%): U, 46.0; вычислено (%): U, 46.4), выход – 67%.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры исследуемых веществ в виде таблеток с KBr были записаны на фурье-спектрометре ФТ-801 в области волновых чисел 4000–500 см⁻¹.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker

KAPPA APEX II. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных [6]. В экспериментальные интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программ *SADABS* [7]. Структуры расшифрованы прямым методом (*SHELXS97* [8]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (*SHELXL-2018* [9]) по *F*² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов.

Атомы водорода размещены в геометрически вычисленных позициях с *U*_{iso} = 1.2*U*_{equ}(C) для групп CH и CH₂ и *U*_{iso} = 1.5*U*_{equ}(C) для групп CH₃, при этом ориентацию части групп CH₃ в структуре I и всех в структуре II уточняли. В структуре I положения групп CH₂ и CH₃ в одном из метакрилат-ионов разупорядочены.

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, а основные геометрические параметры полиэдров атомов урана – в табл. 2. КЧ всех атомов рассчитывали по методу пересекающихся сфер [10]. Координаты атомов и величины температурных параметров в структурах I и II депони-

Таблица 2. Основные геометрические параметры полиэдра UO_7 в структурах $UO_2(mac)_2 \cdot DEA$ (I) и $UO_2(mac)_2 \cdot DMF$ (II)

Связь	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%$	Угол	$\omega, \text{град}$
Структура I				
Пентагональная бипирамида UO_7				
U–O(1)	1.680(13)	22.58	O(1)UO(2)	179.2(5)
U–O(2)	1.735(10)	21.71	O(3)UO(5)	71.4(4)
U–O(3)	2.357(10)	11.76	O(5)UO(4)	53.3(4)
U–O(4)	2.432(12)	9.71	O(4)UO(7)	75.8(4)
U–O(5)	2.459(9)	9.24	O(7)UO(6)	81.9(4)
U–O(6)	2.315(11)	12.49	O(6)UO(3)	77.5(4)
U–O(7)	2.310(10)	12.51		
Структура II				
Пентагональная бипирамида UO_7				
U–O(1)	1.760(3)	21.65	O(1)UO(2)	179.42(16)
U–O(2)	1.755(3)	21.65	O(3)UO(4)	52.58(11)
U–O(3)	2.383(3)	11.80	O(4)UO(5)	73.70(11)
U–O(4)	2.466(3)	9.27	O(6)UO(5)	84.05(12)
U–O(5)	2.423(3)	9.79	O(7)UO(6)	77.94(12)
U–O(6)	2.314(3)	12.81	O(3)UO(7)	71.78(11)
U–O(7)	2.315(3)	13.04		

Обозначение: Ω – здесь и далее телесный угол (выражается в процентах от 4π стерадиан), под которым общая грань ПВД соседних атомов видна из ядра любого из них.

рованы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2144780 и 2144779.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК-спектрах I и II присутствуют характеристические полосы поглощения, соответствующие колебаниям ионов UO_2^{2+} , $C_3H_5COO^-$, а также мо-

лекул DEA (в спектре I) и DMF (в спектре II) (табл. 3) [11–14]. В свободных DEA и DMF частота валентных колебаний группы C=O составляет 1635 и 1685 см^{-1} соответственно, в то время как в ИК-спектре полученных комплексов она понижена до 1598 и 1649 см^{-1} в спектрах I и II, что свидетельствует о координации молекул амида катионом уранила через атом кислорода. Антисимметричные и симметричные валентные колебания метакрилат-ионов проявляются в областях, отвечающих их характеристическим колебаниям (табл. 3). Полоса поглощения характеристического антисимметричного валентного колебания иона уранила наблюдается при 925 (I) и 924 см^{-1} (II).

Кристаллы I и II имеют однотипное строение. В обеих структурах координационным полиэдром (КП) единственного независимого атома урана является пентагональная бипирамида UO_7 , на главной оси которой находятся атомы кислорода ионов UO_2^{2+} . Из пяти атомов кислорода экваториальной плоскости два принадлежат двум бидентатно-мостиковым метакрилат-ионам (тип координации B^2), два входят в состав бидентатно-циклического метакрилат-иона (тип координации B^{01}) и один – в состав молекулы амида (DEA или DMF) с монодентатным типом координации M^1 . Основная структурная группировка – димеры $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$ (рис. 1), относится к кристаллохимической группе $AB^2B^{01}M^1$ ($A = UO_2^{2+}$, B^2 и $B^{01} = mac^-$, $M^1 = DEA$ или DMF) комплексов уранила. Диоксокатионы UO_2^{2+} в структурах почти линейны (угол $O=U=O$ равен $179.2(5)^\circ$ (I) и $179.42(16)^\circ$ (II)). Уранильная группа в структуре II симметрична (расстояния $U=O$ равны $1.760(3)$ и $1.755(3) \text{ Å}$), в структуре I для UO_2^{2+} наблюдается заметная неравноплечность: $d(U=O) = 1.680(13)$ и $1.735(10) \text{ Å}$. Объем полиэдра Вороного–Дирихле (ПВД) атома урана, имеющего форму пентагональной призмы, в структурах I и II равен соответственно 8.78 и 9.09 Å^3 и приемлемо согласуется со средним значением $9.2(2) \text{ Å}^3$, установленным

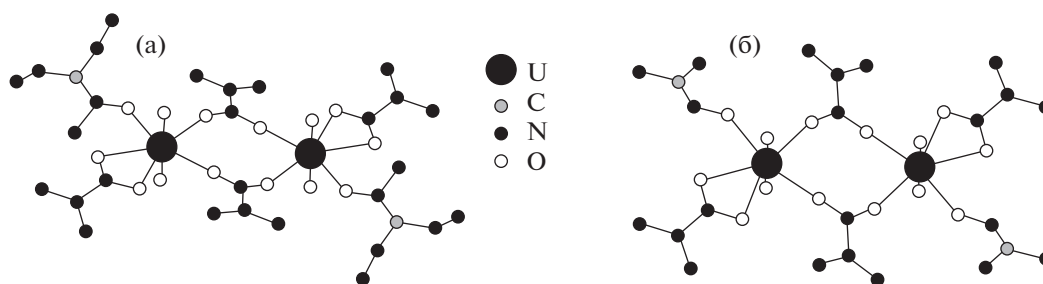


Рис. 1. Строение димеров $[UO_2(mac)_2 \cdot L]_2$ в структурах кристаллов I (а) и II (б). Для упрощения рисунков атомы водорода метакрилат-ионов и молекул амида L (DEA и DMF соответственно для I и II) не указаны.

Таблица 3. Предположительное отнесение полос поглощения в ИК-спектрах $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{DEA}$ (I) и $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{DMF}$ (II)

I		II	
ν , cm^{-1}	Отнесение	ν , cm^{-1}	Отнесение
2980 сл. 2950 сл.	$\nu(\text{CH}_3)$	2959 сл. 2930 сл.	$\nu(\text{CH}_3)$
1643 ср.	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1649 с.	$\nu(\text{CO})_{\text{amid}}$, $\nu(\text{C}=\text{C})$
1598 с.	$\nu(\text{CO})_{\text{amid}}$	1561 с. 1497 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1564 с. 1515 с. 1496 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1458 с. 1438 с. 1412 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1459 с. 1438 с. 1419 с.	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1376 с.	$\delta(\text{CH}_2)$
1374 ср. 1362 ср. 1348 сл. 1289 сл. 1243 ср.	$\delta(\text{CH}_2)$	1243 ср.	$\delta(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{CH}_3)$
1044 сл.	$\omega(\text{C}-\text{CH}_3)$	1115 сл.	$\gamma(\text{N}-\text{CH}_3)$
1005 сл.	$\tau(\text{C}-\text{CH}_3)$		
951 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{mac}}$	951 ср.	$\nu(\text{CC})$
925 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$	924 с.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
830 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$	866 ср.	$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{CH}_3)$
660 сл.	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$	828 сл.	$\nu_{\text{s}}(\text{UO}_2^{2+})$
625 ср.	$\rho(\text{COO})$	682 сл.	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$
579 ср.	$\delta(\text{OCO})$	627 ср.	$\rho(\text{COO})$
		577 сл.	$\delta(\text{OCO})$

Примечание. Интенсивность полос: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая.

для атомов U(VI) в составе КП UO_n при n в диапазоне от 5 до 9 [15].

Анализ невалентных взаимодействий в кристаллах I и II был проведен с помощью метода молекулярных ПВД (ММПВД) [16, 17], в рамках которого учитываются все возможные невалентные контакты, а не только те, которые принято считать значимыми. Как известно [16, 17], важной характеристикой любой грани ПВД является ее ранг, целочисленное значение которого указывает минимальное число химических связей, соединяющих два атома, ПВД которых имеют общую грань. Именно ранг граней (РГ) позволяет легко и однозначно различать химические связи (для них всегда $\text{РГ} = 1$), внутримолекулярные ($\text{РГ} > 1$) и

межмолекулярные ($\text{РГ} = 0$) невалентные взаимодействия. Согласно полученным данным, в обсуждаемых кристаллах, которые содержат в своем составе атомы пяти элементов, реализуется по 8 из 15 теоретически возможных типов межмолекулярных контактов с $\text{РГ} = 0$ (табл. 4). Взаимное связывание урансодержащих комплексов в обеих структурах осуществляется в основном за счет дисперсионных взаимодействий (контакты Н/Н и Н/С), которым отвечает суммарный парциальный вклад ≈ 68 (I) или 55% (II), а также водородных связей Н/О, парциальный вклад которых в площадь поверхности молекулярных ПВД составляет ≈ 31 (I) и 42% (II). Парциальные вклады всех остальных межмолекулярных контактов (О/О, N/O, С/О, Н/Н, С/Н и С/С) незначительны и в сумме не превышают 3%. Наблюдающиеся отличия, в частности, отсутствие контактов типа С/С в структуре I или N/O в II (табл. 4, рис. 2) являются следствием особенностей супрамолекулярной структуры обсуждаемых аддуктов. Характеристики наиболее прочных водородных связей (включая внутримолекулярные) в структурах I и II указаны в табл. 5.

Для сравнения на рис. 2 указаны также характеристики межмолекулярных взаимодействий А/З в кристаллах ранее изученных $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{Tmur}]$ (III) и $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$ (IV) [1], для которых также установлены координаты всех атомов. К сожалению, для упоминавшихся $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{L}]$, где L – метилкарбамид(V) или карбамид (VI), из-за отсутствия сведений о позициях части атомов Н анализ по ММПВД невозможен.

Отметим, что все аддукты I–VI были получены в однотипных условиях при кристаллизации водных растворов, в которых отношение $\text{L} : \text{U} \geq 5$. Поэтому возникает вопрос, почему кристаллы аддуктов I–III построены из электронейтральных димеров $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{L}]_2$, тогда как аддукты IV–VI имеют состав $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{L}]$ и содержат в структурах кристаллов одноядерные катионные $[\text{UO}_2(\text{mac}) \cdot 3\text{L}]^+$ и анионные $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$ комплексы?

Заметим, что в известных одноядерных катионах $[\text{UO}_2(\text{mac}) \cdot 3\text{L}]^+$ присутствуют амиды L, каждая молекула которых содержит соответственно две (IV), три (V) или четыре (VI) связи N–H. В то же время в димерах $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{L}]_2$ содержатся амиды L, в которых связи N–H отсутствуют, поскольку все атомы водорода аминогрупп замещены этильными (I) или метильными (II и III) группами. Чтобы отличать два указанных типа амидов, обозначим первые как L_H , а алкилированные как L_C . На наш взгляд, можно предположить, что разный состав и строение “димерных” (I–III) и “мономерных” (IV–VI) аддуктов обусловлены

Таблица 4. Характеристики межмолекулярных взаимодействий в структурах $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{DEA}$ (I) и $\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{DMF}$ (II) с позиций ММПВД

Тип контакта A/Z	I				II			
	k_{AZ}	$D, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$	k_{AZ}	$d, \text{Å}$	$S_{AZ}, \text{Å}^2$	$\Delta_{AZ}, \%$
O/O	2	3.65–3.65	0.51	0.12	2	3.69–3.69	0.76	0.20
N/O	2	3.48–3.48	1.35	0.33	–	–	–	–
C/O	4	3.25–3.57	2.94	0.72	4	3.36–3.66	2.21	0.59
H/O	84	2.60–4.27	125.71	30.67	84	2.60–4.44	159.08	42.37
H/N	4	4.11–4.35	0.02	0.004	4	3.73–3.73	0.24	0.06
C/N	2	4.15–4.15	0.13	0.03	12	3.71–4.08	3.78	1.01
C/C	–	–	–	–	12	3.51–3.93	3.37	0.90
H/C	78	2.92–5.75	51.39	12.54	70	3.10–4.17	41.22	10.98
H/H	143	2.24–5.75	227.87	55.59	95	2.70–4.73	164.82	43.90
Сумма	319	2.24–5.75	409.91	100	283	2.60–4.73	375.49	100

Обозначения: k_{AZ} – общее число всех граней с $\text{PG} = 0$, 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 (в процентах) соответствующих невалентных контактов A/Z в величину интегрального параметра ${}^0S = \Sigma S_{AZ}$ (указан в нижней строке) молекулярного ПВД.

разной природой важнейших межмолекулярных водородных связей. Так, связи $\text{N–H}\cdots\text{O}$ возможны только в кристаллах IV–VI, которые содержат L_H , тогда как связи $\text{C–H}\cdots\text{O}$ теоретически могут возникать во всех кристаллах I–VI благодаря наличию метакрилат-ионов в их составе.

К сожалению, интегральные характеристики межмолекулярных взаимодействий H/O, которые указаны в табл. 4 и на рис. 2, не принимают во внимание природу донорных атомов D (N или C) в связях $\text{D–H}\cdots\text{O}$. Учесть природу доноров D поз-

воляют двухмерные распределения $\text{PG} = f(d)$, которые характеризуют длину межатомных контактов A/Z в зависимости от ранга соответствующих им граней ПВД [18]. Поэтому для ответа на поставленный выше вопрос, на наш взгляд, удобно использовать данные для аддуктов II и IV, содержащих амиды $\text{R–C(O)N(CH}_3)_2$, которые отличаются только природой группы R. Так, в структуре II: $\text{R} = \text{H}$ ($L = \text{DMF}$), тогда как в IV: $\text{R} = \text{NH}_2$ ($L = \text{Dmur}$).

По имеющимся данным, взаимодействиям C–H/O в кристаллах II отвечают грани ПВД с рангом 0, 2, 4 и 6 (рис. 3а), тогда как в аддукте IV им соответствуют контакты H/O с $\text{PG} = 0, 4$ и 6 (рис. 3б). Существенно, что при $\text{PG} = 0$ в кристаллах II и IV самые короткие контакты C–H/O имеют $d(\text{H/O}) \geq 2.47 \text{Å}$ (рис. 3а, 3б) и, согласно [19], все они являются слабыми водородными связями (ВС). В то же время в отличие от II, в структуре IV имеются межмолекулярные контакты $\text{N–H}\cdots\text{O}$ с $d(\text{H/O}) = 2.16\text{–}2.22 \text{Å}$ (рис. 3в), которые, в соответствии с [19], являются средними по силе ВС. Эти связи с $\text{PG} = 0$ образуются в структуре IV именно благодаря наличию групп $-\text{NH}_2$, с участием которых одновременно возникают и еще более короткие внутримолекулярные контакты $\text{N–H}\cdots\text{O}$ с $\text{PG} = 5$ и $d(\text{H/O}) = 2.07\text{–}2.09 \text{Å}$ (рис. 3в), способствующие устойчивости катионных комплексов $[\text{UO}_2(\text{mac}) \cdot 3\text{Dmur}]^+$ [1].

Поскольку в обсуждаемых аддуктах, содержащих алкилированные амиды L_C , контакты $\text{N–H}\cdots\text{O}$ невозможны, то данные рис. 3 подтвержда-

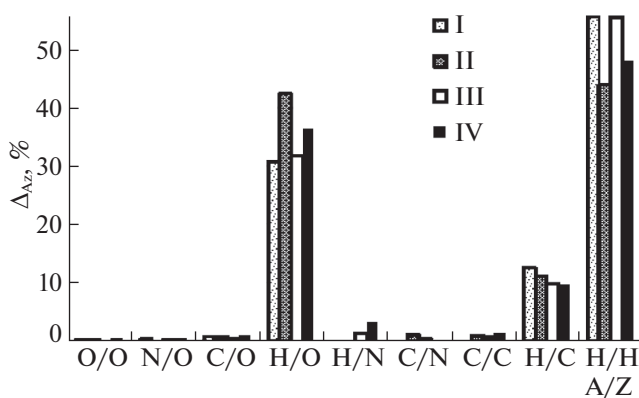


Рис. 2. Гистограмма, отображающая парциальные вклады межмолекулярных взаимодействий A/Z в величину 0S в структурах кристаллов $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot \text{L}]$ при $L = \text{DEA}$ (I), DMF (II), Tmur (III) и $[\text{UO}_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmur}]$ (IV). Значения Δ_{AZ} для III и IV взяты из работы [1].

Таблица 5. Параметры водородных связей в структурах I и II

D–H...A	Расстояния, Å			Угол D–H...A, град.	$\Omega(D-H)$, %	$\Omega(H...A)$, %	Ранг грани
	D–H	H...A	D...A				
Структура I							
C5–H9...O2	0.990	2.728	3.508	135.91	27.78	10.38	0
C11–H14...O5	0.978	2.284	2.786	137.14	13.61	13.67	4
C10–H17...O2	0.950	2.603	3.520	162.21	14.37	12.85	0
C15–H24...O4	0.981	2.416	3.369	163.71	26.62	14.94	0
C16–H28...O3	0.948	2.608	3.519	161.13	33.23	13.26	0
Структура II							
C3–H1...O2	0.930	2.596	3.460	154.68	33.00	13.95	0
C4–H5...O1	0.960	2.796	3.609	142.98	26.68	13.20	0
C8–H9...O4	0.960	2.473	3.314	146.25	26.73	12.56	6
C9–H11...O1	0.930	2.794	3.652	153.97	33.39	10.19	0
C11–H15...O1	0.959	2.608	3.543	164.79	26.85	12.75	0
C11–H16...O2	0.960	2.625	3.465	146.29	26.66	13.73	0

Примечание. Представлены ВС с $H...A < 3 \text{ \AA}$, углом $D-H...A > 130 \text{ град.}$ и $\Omega(H...A) > 10\%$.

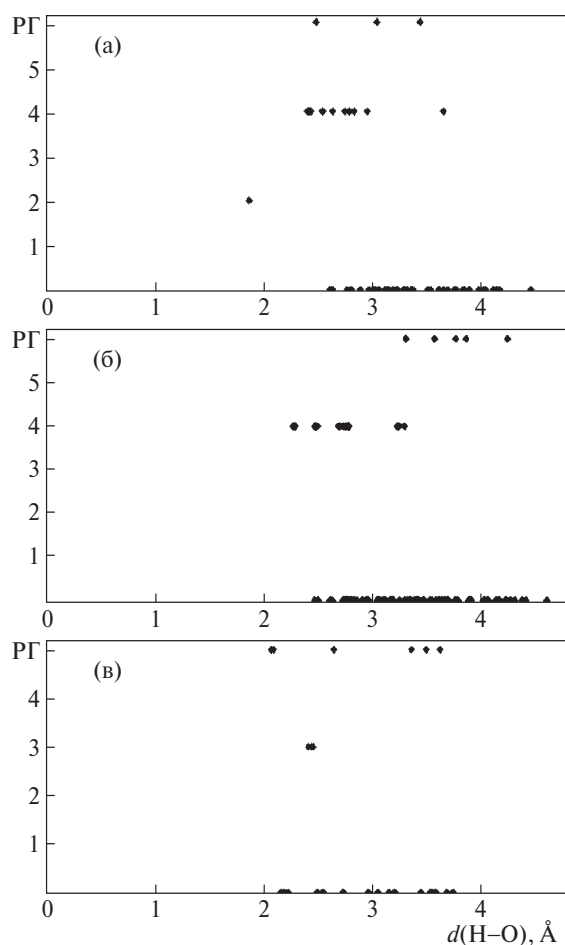


Рис. 3. Распределения $PG = f(d(H/O))$ для контактов C–H/O в структурах кристаллов $[UO_2(\text{mac})_2 \cdot \text{DMF}]$ (II) (а) или $[UO_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmuf}]$ (IV) (б), а также контактов N–H/O в структуре $[UO_2(\text{mac})_2 \cdot 1.5\text{Dmuf}]$ (IV) (в).

ют, на наш взгляд, мнение о влиянии внутримолекулярных контактов $N-H...O$ на образование катионов $[UO_2(\text{mac}) \cdot 3L]^+$, которые в конечном итоге обуславливают появление устойчивых противоионов $[UO_2(\text{mac})_3]^-$ [1].

Отметим также, что помимо IV–VI к настоящему времени изучены еще три карбоксилатсодержащих аддукта уранила, а именно: $[UO_2(\text{ac})(\text{urea})_3]$ $[UO_2(\text{ac})_3]$ (VII) [20], $[UO_2(\text{prop})(\text{meur})_3][UO_2(\text{prop})_3]$ (VIII) и $[UO_2(\text{prop})(\text{s-dmuf})_3][UO_2(\text{prop})_3]$ (IX) [21], где ac и prop – ацетат- или пропионат-анионы, а urea, meur и s-dmuf – соответственно карбамид, метилкарбамид и N,N'-диметилкарбамид. В полном согласии с данными для IV–VI, строение VII–IX также подтверждает указанное заключение о том, что наличие у молекулы амида связей N–H обуславливает диспропорционирование аддуктов по схеме (1) с образованием одноядерных катионных и анионных комплексов.

Следует также отметить, что наличие или отсутствие взаимодействий $N-H...O$ влияет не только на состав и строение рассмотренных аддуктов метакрилата уранила с амидами, но и на свойства самих амидов. Так, все упоминавшиеся амиды типа L_H в структурах IV–IX (диметилкарбамид, метилкарбамид или карбамид) благодаря взаимодействиям $N-H...O$ при стандартных условиях являются твердыми веществами с температурами плавления в области $103-133^\circ\text{C}$, тогда как амиды типа L_C в структурах I–III (диэтилacetамид, диметилформамид и тетраметилкарбамид), в которых взаимодействия $N-H...O$ отсутствуют, – жидкие вещества, температуры плавления которых лежат в области от -1 до -61°C .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования РФ (тема N 122011300061-3). Один из соавторов – Н.А. Шимин – благодарен Российскому научному фонду за финансовую поддержку (проект № 20-73-10250).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сережкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 746. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15060124>
2. *Клепов В.В., Сережкина Л.Б., Григорьев М.С. и др.* // Там же. 2018. Т. 63. № 8. С. 982. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18080111>
3. *Сережкин В.Н., Медведков Я.А., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 978. <https://doi.org/10.1134/S0036024415060254>
4. *Сережкин В.Н., Польнова Т.Н., Порай-Кошиц М.А.* // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 4. С. 253.
5. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
6. SAINT-Plus (Version 7.68). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
7. *Sheldrick G.M.* SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2008).
8. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2008. V. A64. № 1. P. 112.
9. *Sheldrick G.M.* // Ibid. 2015. V. C71. № 1. P. 3.
10. *Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
11. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
12. *Allan J.R., Beaumont P.C., Milburn G.H.W., Wood I.J.* // Thermochimica Acta. 1993. V. 230. P. 123. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80353-C](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80353-C)
13. *Badawi H.M., Al-Khalidi M.A.A., Al-Abbad S.S.A., Al-Sunaidi Z.H.A.* // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2007. V. 68. Iss. 3. P. 432. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.11.048>
14. *Venkata Chalapathi V., Venkata Ramiah K.* // Proc. Ind. Ar Sci. 1968. A. V. LXVIII. Pt. V. P. 109–123.
15. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B.* // Applied Solid State Chem. 2018. № 2. P. 2.
16. *Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 39. <https://doi.org/10.1134/S1063774511030291>
17. *Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V.* // Acta Cryst. B. 2012. V. 68. № 3. P. 305.
18. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 562. <https://doi.org/10.1039/d0ce01535k>
19. *Steiner T.* // Angew. Chem. 2002. V. 41. № 1. P. 48.
20. *Мистрюков В.Е., Михайлов Ю.Н., Юранов И.А.* // Коорд. химия. 1983. Т. 9. № 2. С. 272.
21. *Сережкин В.Н., Григорьев М.С., Абдульмянов А.Р., Сережкина Л.Б.* // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 2. С. 103. <https://doi.org/10.1134/S1066362216020028>

УДК 544.3

ПРИМЕНЕНИЕ РАСШИРЕННОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ХЕЛГЕСОНА–КИРКХАМА–ФЛОВЕРСА ДЛЯ СИЛЬНОПОЛЯРНЫХ НЕДИССОЦИИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ: СВОЙСТВА МЫШЬЯКОВИСТОЙ И ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗБАВЛЕНИИ

© 2022 г. А. А. Новиков^{a,*}^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: novikov.chem@gmail.com

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 14.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Предложено уточнение уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса (НКФ) для полярных недиссоциированных веществ при бесконечном разбавлении. С его помощью описаны свойства водных растворов $\text{As}(\text{OH})_3$ и H_3PO_4 при бесконечном разбавлении, а также некоторые равновесия с их участием. Уточнены параметры уравнения состояния для H_2PO_4^- -аниона. Предложенное уравнение состояния позволяет теоретически последовательно описывать полярные незаряженные частицы, не уступая в точности классическому уравнению НКФ.

Ключевые слова: уравнение состояния НКФ, термодинамическая модель, уровень отсчета, ортофосфорная кислота, мышьяковистая кислота

DOI: 10.31857/S004445372211022X

Описание стандартных свойств растворенных веществ является важной частью термодинамического моделирования растворов. В зависимости от выбранной нормировки для термодинамических величин, стандартными свойствами (уровнем отсчета) могут служить либо свойства чистого вещества (Z° , симметричная система сравнения), либо свойства составляющих в бесконечно разбавленном растворе (Z^∞ , асимметричная система сравнения). Во втором случае составляющими в электролитных системах служат ионы, а для неэлектролитов – молекулы:

$$Z_m = x_1 Z_1^\circ + x_2 Z_2^\infty + Z^{\text{ex}},$$

где индексы 1 и 2 соответствуют растворителю и растворенному веществу, x_i – мольная доля i -го компонента (или составляющего), Z^{ex} – избыточное свойство, Z_m – молярное свойство раствора (например, теплоемкость $C_{p,m}$, объем V_m и пр.), Z_1° – молярное свойство чистого растворителя, Z_2^∞ – стандартное свойство растворенного вещества. С точки зрения терминологии по отношению к последней величине, строго говоря, следует использовать термин “свойство вещества в состоянии, выбранном за уровень отсчета” или “референсное свойство”, однако в настоящей ра-

боте мы будем придерживаться терминологии, принятой в международных изданиях, используя термин “стандартное свойство” и символ ∞ .

Для расчета фазовых и химических равновесий часто удобно использовать константу равновесия (K):

$$\ln K = -(RT)^{-1} \left[\sum_i^{\text{prod}} \Delta_f G_i^\circ - \sum_j^{\text{reag}} \Delta_f G_j^\circ \right],$$

где T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, $\Delta_f G_i^\circ$ – стандартная энергия Гиббса образования i -го компонента как чистого вещества ($\Delta_f G_i^\circ$) или в бесконечно разбавленном растворе ($\Delta_f G_i^\infty$) в зависимости от нормировки.

Одной из наиболее популярных моделей стандартных свойств бесконечно разбавленных растворов является уравнение состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса (НКФ) [1–4]. Оно характеризуется простотой, широким рабочим диапазоном и высокой предсказательной способностью. Уравнение состояния НКФ было изначально введено для описания ионов в водных растворах, однако затем Shock et al. [5] предложили расширить его на нейтральные частицы. Они показали, что уравнение способно с высокой точно-

стью описывать незаряженные составляющие, однако работу неоднократно критиковали за теоретическую непоследовательность. Последующие исследования [6] также показали, что модель испытывает сложности и с предсказанием свойств малополярных веществ.

Большинство последующих уравнений состояния отказывались от введения электростатического вклада в свойства Z^∞ , в том или ином виде заменяя его на полуэмпирические зависимости от плотности растворителя [7, 8]. В рамках настоящей работы предложено уточнение электростатического вклада в уравнение состояния, которое позволяет теоретически непротиворечиво применять его к нейтральным частицам; проанализированы его достоинства и ограничения.

На основе предложенной расширенной модели описаны стандартные термодинамические свойства водных растворов мышьяковистой ($As(OH)_3$) и ортофосфорной (H_3PO_4) кислот и некоторые равновесия с их участием.

1. МОДИФИЦИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ НКФ

Большинство уравнений состояния бесконечно разбавленного раствора основаны на рассмотрении процесса сольватации частицы описываемого вещества. Уравнение состояния НКФ не является исключением.

Helgeson et al. [3, 4] предложили представлять стандартные свойства (Z^∞) суммой электростатического (ΔZ_{el}^∞) и неэлектростатического структурного (ΔZ_n^∞) вкладов. Первый вклад описывается теорией сольватации Борна, второй выводится из эмпирических уравнений для $\Delta C_{p,n}^\infty$ и ΔV_n^∞ . Примечательно, что полученное описание не вводит абсолютные значения основных термодинамических функций ($\Delta_f G^\infty$, $\Delta_f H^\infty$, S^∞), а описывает только отклонения от их значений в состоянии, выбранном за уровень отсчета ($T_r = 298.15$ К, $p_r = 0.1$ МПа).

$$Z^\infty = Z^\infty(p_r, T_r) + [\Delta Z^\infty(p, T) - \Delta Z^\infty(p_r, T_r)],$$

$$\Delta Z^\infty = \Delta Z_{el}^\infty + \Delta Z_n^\infty.$$

Значения $Z^\infty(T_r, p_r)$ берутся из справочной литературы.

Электростатический вклад

Теория Борна [9], лежащая в основе уравнения состояния НКФ, не может быть приложена к нейтральным частицам, что является основным логическим противоречием при применении урав-

нения НКФ к описанию свойств растворов, содержащих незаряженные составляющие:

$$\Delta G_{el}^\infty(\text{ион}) = \frac{N_A z^2 \epsilon^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) = \omega_0 \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right), \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя, e – элементарный заряд, z – заряд иона, r – эффективный радиус иона.

По нашему мнению, рациональной альтернативой теории Борна в таком случае является теория Кирквуда [10]. Она также основана на непрерывной модели растворителя, однако рассматривает систему точечных зарядов в полости диэлектрика – то есть полярную молекулу или многоатомный ион. Энергия сольватации по Кирквуду представлена мультипольным разложением

$$\Delta G_{el}^\infty = \frac{N_A}{8\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{Q_n (n+1)(1-\epsilon)}{r^{2n+1} (n+1)\epsilon - n}, \quad (2)$$

где Q_n – параметр, значение которого определяется только расположением зарядов в пространстве. В общем случае, для расчета Q_n используются громоздкие формулы, однако они существенно упрощаются, если считать, что система зарядов может быть представлена точечными зарядом, диполем, квадруполем и т.д., помещенными в центр полости. В этом случае энергия сольватации может быть записана в виде:

$$\Delta G_{el}^\infty = \Delta G_{el}^\infty(\text{ион}) + \Delta G_{el}^\infty(\text{дип}) + \Delta G_{el}^\infty(\text{квад}) + \dots$$

При рассмотрении единственного точечного заряда уравнение Кирквуда обращается в уравнение (1), диполя – в (3) (формула Онзагера), квадруполя – в (4):

$$\Delta G_{el}^\infty(\text{дип}) = \frac{N_A \mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \frac{1-\epsilon}{2\epsilon-1} = \omega_1 \frac{1-\epsilon}{2\epsilon-1}, \quad (3)$$

$$\Delta G_{el}^\infty(\text{квад}) = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\theta}{2r^5} \frac{1-\epsilon}{3\epsilon-2} = \omega_2 \frac{1-\epsilon}{3\epsilon-2}, \quad (4)$$

$$\theta = \sum_{i,j=x,y,z}^{i \neq j} [4q_{ii}^2 + 3(q_{ij} + q_{ji})^2 - 4q_{ii}q_{jj}],$$

где μ – дипольный момент, q_{ij} – элементы тензора квадрупольного момента.

Комбинируя константы, можно заменить разложение на сумму произведений констант ω_n и функций от диэлектрической проницаемости растворителя:

$$\Delta G_{el}^\infty = \sum_{n=0}^{\infty} \omega_n f_n,$$

$$f_n = \frac{1-\epsilon}{(n+1)\epsilon - n}.$$

Поскольку параметры (μ , θ , r) для большинства молекул неизвестны или характеризуются большими погрешностями, то константы ω_n в большинстве случаев целесообразно рассматривать как эмпирические коэффициенты.

Сходимость мультипольного ряда может варьироваться в зависимости от геометрии нейтральной молекулы, однако, как правило, наибольший вклад в сумму вносят первые 2-3 ненулевых члена [11]. В термодинамических моделях же редко учитываются вклады после первого ненулевого члена (например, [12, 13]).

Эти соображения, наряду со сходством зависимостей f_n от температуры и давления при разных n , позволяют аппроксимировать реальную сумму ΔG_{el}^{∞} одной функцией вида $\omega_1 f_1$ или $\omega_2 f_2$, где ω_1 , ω_2 – оптимизируемые константы. Выбор предпочтительной функции определяется симметрией распределения заряда молекулы: диполи следует описывать вкладом $\omega_1 f_1$, квадруполь – вкладом $\omega_2 f_2$.

Хотя в рамках предлагаемого подхода параметры ω_1 , ω_2 являются эмпирическими, анализ уравнений, с помощью которых они вводятся, позволяет сделать некоторые заключения по существу модели. Неотрицательные значения ω_k ($k = 0, 1, 2$), вытекающие из уравнений (3), (4), накладывают определенные ограничения на рассчитываемые величины. Очевидно, что вклад электростатических сил в стандартные свойства малополярных и неполярных частиц ($\mu \approx 0$, $\theta \approx 0$) будет пренебрежимо мал. Как следствие, электростатическая часть уравнения состояния НКФ не будет вносить вклад в значения стандартных свойств малополярных молекул.

Неэлектростатический вклад

Как показали Tanger and Helgeson [14], структурный вклад (ΔG_n^{∞}) связан с низкотемпературными аномалиями свойств воды. Ионы нарушают сетку водородных связей и стабилизируют вокруг себя структуру “нормальной” воды, поэтому их влияние на стандартные свойства раствора противоположно влиянию аномальных свойств воды. Аналогичные эффекты также должны проявляться в растворах сильнополярных молекул. В связи с этим, для описания неэлектростатического вклада молекул могут использоваться те же самые функции, которые были предложены Tanger and Helgeson [14] для ионов.

2. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Вычисления производились в программной среде MATLAB® R2021b. Оптимизация параметров модели осуществлялась минимизацией целе-

вой функции (τ) методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта [15].

$$\tau = \sum_Z \sum_{i=1}^{N_Z} \left(\frac{Z_i^{\text{exp}} - Z_i^{\text{calc}}}{Z_i^{\text{exp}}} \right)^2,$$

где Z_i – значения свойства Z (V^{∞} , C_p^{∞} , pK_{a1}), N_Z – число значений, верхние индексы *calc* и *exp* соответствуют расчетным и экспериментальным значениям свойства Z .

Вычисление свойств воды производилось на основе уравнения состояния IAPWS [16, 17], реализованного Восковым А.Л. для среды MATLAB в работе [18].

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Мышьяковистая кислота $\text{As}(\text{OH})_3$

Стандартные термодинамические функции $\text{As}(\text{OH})_3^0$ при бесконечном разбавлении (V^{∞} , C_p^{∞}). Равновесная геометрия молекулы [19, 20] позволяет предположить, что молекула $\text{As}(\text{OH})_3^0$ может быть эффективно описана как диполь ($\mu = 2.32 \text{ D}$ [19]), поэтому при моделировании стандартных свойств $\text{As}(\text{OH})_3^0$ для ΔG_{el}^{∞} использовали (3).

Сведения о стандартной теплоемкости (C_p^{∞}) и объеме (V^{∞}) мышьяковистой кислоты ($\text{As}(\text{OH})_3^0$) немногочисленны. Большая часть данных относится к работе Perfetti et al. [21], посвященной изучению свойств бесконечно разбавленных растворов в широком диапазоне температур и давлений, от 298.15 до 623.15 К и от 0.1 до 30 МПа. Свойства при отдельных значениях T и p также могут быть оценены из литературных данных о свойствах раствора $\text{As}(\text{OH})_3$.

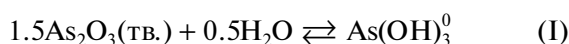
Perfetti et al. получили оценку $C_p^{\infty}(298.15 \text{ K}) = \sim 98 \text{ Дж}/(\text{моль K})$ на основе результатов работ Bjellerup et al. [22]. Pokrovski et al. [23] оценили $V^{\infty}(298.15 \text{ K}) = 49 \text{ см}^3/\text{моль}$ из данных Anderson and Story, приведенных в работе [24]. В настоящей работе на основе линейной экстраполяции данных о плотности раствора, образованного при растворении As_2O_3 , из справочника ICT [25] получено следующее значение $V^{\infty}(288.15 \text{ K}) = 43.8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Эти оценки находятся в хорошем согласии с результатами работы [21].

Рекомендованные нами параметры модифицированной модели НКФ приведены в табл. 1. О качестве описания имеющихся данных можно судить по рис. 1. Как видно, расширенное уравнение состояния НКФ позволяет описать литературные данные в пределах экспериментальной погрешности.

Таблица 1. Параметры модифицированного уравнения состояния НКФ для $\text{As}(\text{OH})_3^0$

Параметр	Значение свойства (параметра)	Параметр	Значение свойства (параметра)
$\Delta_f G^\infty$, кДж/моль	-639.50	$a_4 \times 10^{-4}$, Дж К/(моль)	-38.30
S^∞ , Дж/(моль К)	218	c_1 , Дж/(моль К)	165.97
a_1 , Дж/(моль МПа)	4.209	$c_2 \times 10^{-4}$, Дж К/(моль)	-65.36
$a_2 \times 10^{-2}$, Дж/моль	146.43	$\omega_1 \times 10^{-5}$, Дж/моль	0.579
$a_3 \times 10^{-1}$, Дж К/(моль МПа)	59.84		

Равновесия с участием оксидов мышьяка. Процессы растворения двух кристаллических модификаций As_2O_3 – арсенолита и клаудетита – описываются уравнением



и характеризуются константой равновесия (K_s).

Константа K_s может быть вычислена из стандартных свойств участников реакции. К оксидам и воде применяется симметричная нормировка, поэтому при их описании учитывали термодинамические функции образования чистых веществ ($\Delta_f G^\circ$); в случае мышьяковистой кислоты были использованы функции образования бесконечно разбавленного раствора ($\Delta_f G^\infty$) с параметрами из табл. 1:

$$\ln K_s = -\frac{\Delta_s G^\circ}{RT},$$

$$\Delta_s G^\circ = \Delta_f G^\infty(\text{As}(\text{OH})_3^0) - 1.5\Delta_f G^\circ(\text{As}_2\text{O}_3) + 0.5\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}).$$

В настоящей работе при расчетах использованы термодинамические данные о соединениях мышьяка из обзора [26]; при этом рекомендованные значения функций образования оксидов мышьяка брались без изменений, в то время как значения функций образования водной $\text{As}(\text{OH})_3^0$ были переоптимизированы. Полученные при этом значения оказались в хорошем согласии с другими литературными данными и близки к рекомен-

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции $\text{As}(\text{OH})_3^0$ (водн)

$-\Delta_f G_{298.15 \text{ К}}^\infty$, кДж/моль	$-\Delta_f H_{298.15 \text{ К}}^\infty$, кДж/моль	$S_{298.15 \text{ К}}^\infty$, Дж/(моль К)	Источник
639.50 ± 0.4	735.30 ± 3.0	218.06 ± 11	Наст. раб.*
639.85 ± 0.5	740.00 ± 1.0	203.7 ± 0.5	[26]
639.80	—	187.42	[27]

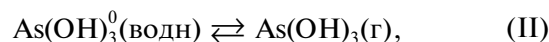
* Значения даны с избыточным числом знаков из-за корреляции параметров.

дованным значениям из обзора Nordstrom et al. (табл. 2).

Мольные объемы и температурные зависимости теплоемкостей оксидов мышьяка были взяты из статьи Pokrovski et al. [23], так как в обзоре Nordstrom et al. [26] они не рассматривались.

На рис. 2 представлены температурные зависимости растворимости мышьяковых минералов. Модельные предсказания растворимости арсенолита в пределах погрешностей согласуются с экспериментальными данными, в то время как для клаудетита наблюдается отклонение при высоких температурах. Согласно работе [23], при температурах выше 450 К в растворе начинают образовываться полиядерные комплексы мышьяка, чем обусловлена заниженная расчетная растворимость клаудетита.

Равновесия с участием газообразной мышьяковистой кислоты. Связь давления пара компонента раствора с его концентрацией при низких температурах характеризуется константой Генри (K_h). Она может быть рассчитана из стандартных функций образования газообразной кислоты и ее бесконечно разбавленного раствора.



$$\ln K_h = -\frac{\Delta_h G^\circ}{RT},$$

$$\Delta_h G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{As}(\text{OH})_3(\text{г})) - \Delta_f G^\infty(\text{As}(\text{OH})_3^0) - RT \ln \frac{1000}{M_1},$$

где M_1 – молярная масса растворителя. Вклад $RT \ln \frac{1000}{M_1}$ отражает переход от одного стандартного состояния к другому.

Температурную зависимость термодинамических функций газообразного $\text{As}(\text{OH})_3$ рассчитывали с помощью формул статистической термодинамики идеального газа (табл. 3). Сведения о геометрии и частотах колебаний молекулы взяты

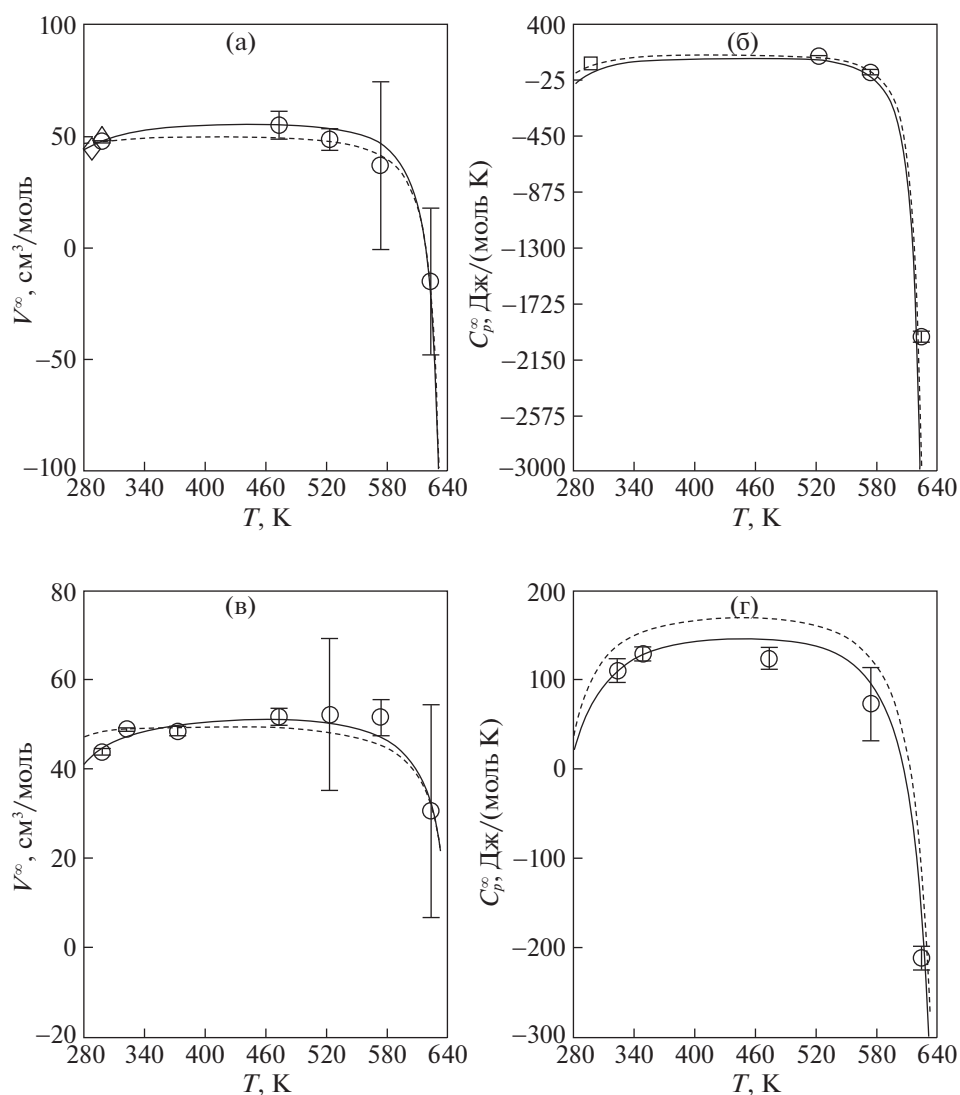


Рис. 1. Температурная зависимость стандартных термодинамических свойств бесконечно разбавленного раствора $\text{As}(\text{OH})_3^0$ при различных давлениях: $p = p_{\text{sat}}$ (а, б), $p = 29.5$ МПа (в, г). Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), пунктирная линия – расчет по уравнению НКФ [21], символы – литературные данные (\circ – [21], \square – [22], \triangle – [23], \diamond – [25]).

из работы [20] (расчет для устойчивой конформации C_1 уровня MP2/AVTZ). Полученная зависимость теплоемкости пара близка к предложенной в [26].

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (II) при разных температурах изображены на рис. 3 сплошной линией, символы соответствуют экспериментальным данным, приве-

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции $\text{As}(\text{OH})_3(\text{г})$

$-\Delta_f G_{298.15 \text{ К}}^\circ$, кДж/моль	$S_{298.15 \text{ К}}^\circ$, Дж/(моль К)	$C_{p,298.15 \text{ К}}^\circ$, Дж/(моль К)	Источник
601.35 ± 3^a	406.64^b	92.60^b	Наст. раб.
575.5 ± 10^a	428.0 ± 30^a	84.5 ± 10^a	[23]
598.78	307.94	94.11	[26]

^a Значения даны с избыточным числом знаков из-за корреляции параметров.

^b Вычислены с использованием формул статистической термодинамики идеального газа.

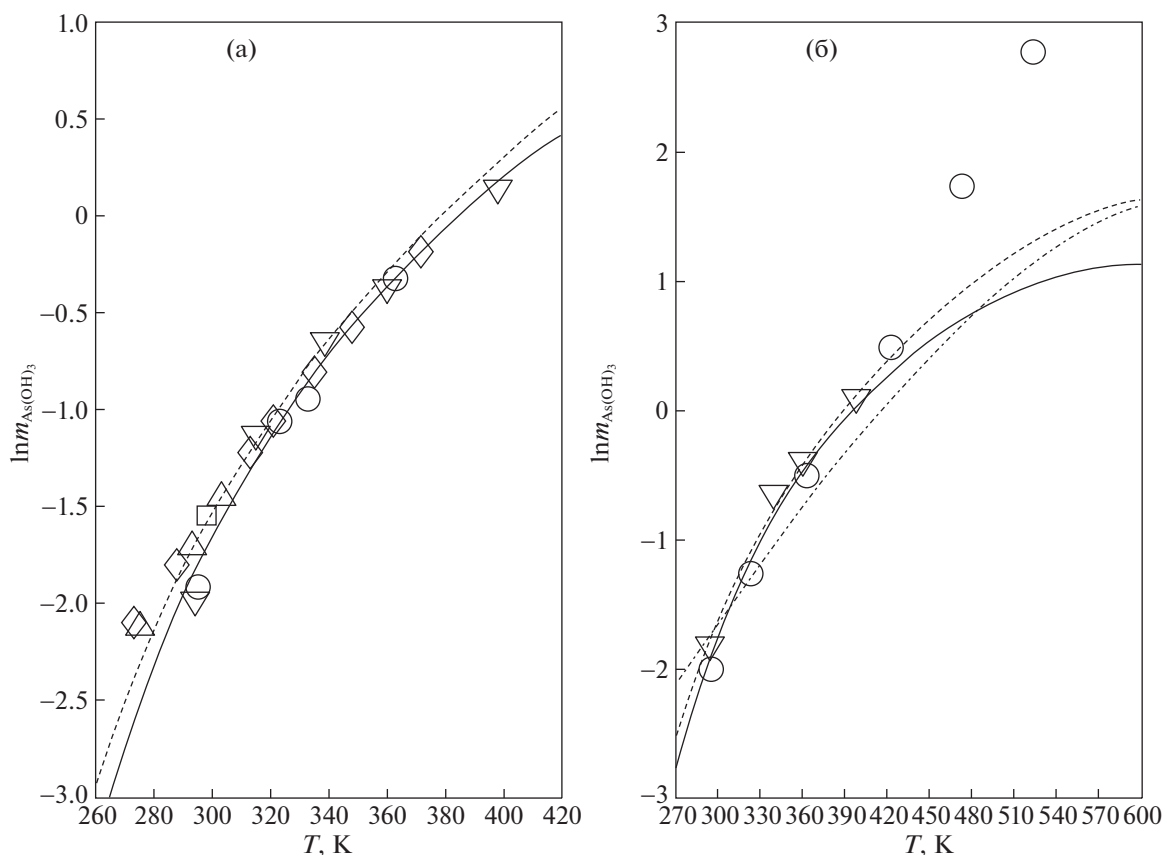


Рис. 2. Температурные зависимости растворимости мышьяковых минералов: а – арсенолита, б – клаудетита. Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), пунктирная линия – расчет по уравнению НКФ [21], точно-пунктирная линия – расчет по уравнению АД [27], символы – литературные данные (арсенолит: \diamond – [24], \triangle – [28], ∇ – [29], \square – [30], \circ – [23]; клаудетит: ∇ – [29], \circ – [23]).

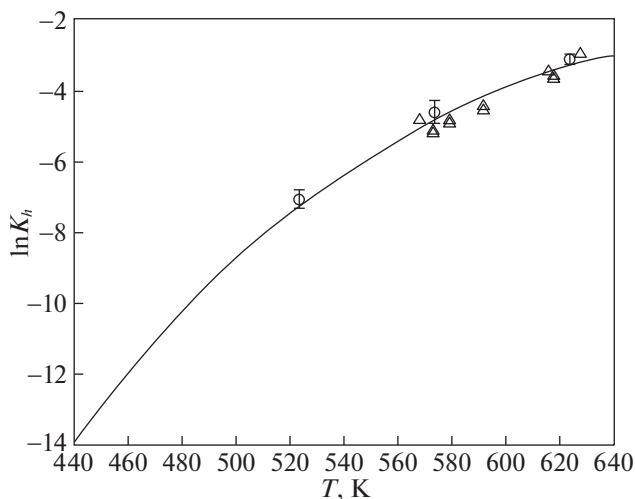


Рис. 3. Температурная зависимость константы равновесия реакции (II). Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), символы – экспериментальные данные (\circ – [31], \triangle – [32]).

денным в работах [31, 32]. Видно, что модель описывает имеющиеся данные в пределах погрешностей эксперимента.

3.2. Ортофосфорная кислота H_3PO_4

Стандартные термодинамические функции $H_3PO_4^0$ при бесконечном разбавлении (V^∞, C_p^∞). Стандартные термодинамические свойства $H_3PO_4^0$ исследованы лучше, чем у большинства недиссоциированных кислот. Хорошо известны стандартная теплоемкость и объем при бесконечном разбавлении при 298.15 К и 0.1 МПа (табл. 4).

Sharygin et al. [39] определили стандартные теплоемкости при бесконечном разбавлении (C_p^∞) H_3PO_4 при 28 МПа в диапазоне температур от 303 до 623 К. Они также рассчитали C_p^∞ при 0.1 МПа на основе сглаженных данных Egan et al. [40] по теплоемкостям растворов ортофосфорной кислоты при умеренных концентрациях. Хотя экстра-

Таблица 4. Стандартные термодинамические свойства H_3PO_4^0 при бесконечном разбавлении при 298.15 К, 0.1 МПа

$C_{p298.15\text{ К}}$, Дж/(моль К)	$V_{298.15\text{ К}}$, см ³ /моль	Источник
86.19	—	ТКВ [33]
—	43.3	[34]
94	48.1	[35]
—	47.71	[36]
—	47.67	
—	48.01	[37]
98	47.5	[38]
89	47.8	Наст. раб.

поляция зависимостей из области умеренных и высоких концентраций может привести к высоким погрешностям, расчетные результаты хорошо согласуются с экспериментальными, за исключением точки при 353.15 К. Ballerat-Busserolles et al. [38] определили значения C_p^∞ и V^∞ в диапазоне от 322 до 623 К, от 1.8 до 29.4 МПа. Их данные находятся в хорошем согласии с другими работами.

Тем не менее, в литературе нет иных сведений о температурной зависимости V^∞ , кроме работы Ballerat-Busserolles et al. [38]. В связи с этим в настоящей работе была произведена оценка $V^\infty(T)$ на основе данных [41].

Объем H_3PO_4^0 при бесконечном разбавлении (V^∞) связан с кажущимся объемом (${}^\phi V_2$) растворенного вещества уравнением:

$${}^\phi V_2 = \frac{v - n_1 V_{m,1}^\circ}{n_{2,\text{каж}}}, \quad (5)$$

$${}^\phi V_2 = \alpha V^\infty(\text{H}^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-) + (1 - \alpha) V^\infty(\text{H}_3\text{PO}_4^0) + V^{\text{ex}},$$

где α — степень диссоциации, $V_{m,1}^\circ$ — мольный объем чистого растворителя, n_i — количество i -го компонента (в приближении, что кислота не диссоциирует), V^{ex} — избыточный объем, описываемый выбранной моделью раствора, $V^\infty(\text{H}^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-) = V^\infty(\text{H}^+) + V^\infty(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$.

По конвенции, $V^\infty(\text{H}^+) = 0$, поэтому $V^\infty(\text{H}^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-) = V^\infty(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$. Объем аниона H_2PO_4^- при бесконечном разбавлении рассчитывался из уравнения состояния НКФ [42]. Для описания температурной зависимости $V^\infty(\text{H}_3\text{PO}_4^0)$

использована следующая эмпирическая зависимость:

$$V^\infty(\text{H}_3\text{PO}_4^0) = d_1 + \frac{d_2}{(T - 230)^2},$$

где d_i — эмпирические параметры.

Константа диссоциации ортофосфорной кислоты ($K_{a,1}$), необходимая для расчета α , рассчитывалась на основе эмпирического уравнения, предложенного в [43]

$$K_{a,1} = \frac{\alpha^2 \gamma_{\pm}^2 m_{\text{каж}}}{\gamma_n (1 - \alpha)},$$

где $m_{\text{каж}}$ — кажущаяся моляльность ортофосфорной кислоты, γ_{\pm} — среднеионный коэффициент активности, γ_n — коэффициент активности ортофосфорной кислоты.

Для описания свойств системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ использовалась модель Питцера в шкале мольных долей. За основу выбран вариант модели, предложенный Pitzer and Silvester для 298.15 К [44].

Данные Egan and Luff [41] относятся к интервалу 289–355 К, в связи с чем была введена эмпирическая зависимость параметров модели от температуры и давления:

$$y_i(p, T) = y_{i0} + y_{i1}(p - p_r) + (y_{i2} + y_{i3}(p - p_r))(T - T_r),$$

где y_i — параметры модели Питцера, y_{ij} — эмпирические параметры, $T_r = 298.15\text{ К}$, $p_r = 0.1\text{ МПа}$.

Значения параметров y_{i0} и y_{i1} были взяты из работ Pitzer and Silvester [44] и Barta and Bradley [37] соответственно. Предложенные в них модели ограничены концентрацией до 6 моль/кг, в связи с чем в настоящей работе использовались экспериментальные данные только из этого диапазона составов.

Параметры y_{i2} были оптимизированы нами на основе данных об активностях воды (a_1) при температурах до 383.15 К [45–50]. Данные [47] обладают низкой точностью, что видно при сравнении с данными других авторов при 298.15 К (рис. 4, символы \circ), поэтому учитывались с пониженным статистическим весом ($w = 0.1$). Как видно из рис. 4, предложенная модель позволяет удовлетворительно описать приведенные в литературе значения активностей.

Значения всех варьируемых параметров y_{ij} приведены в табл. 5.

С учетом погрешностей, полученные значения стандартных объемов V^∞ находятся в удовлетворительном согласии с результатами Ballerat-Busserolles et al. [38]. Рекомендованное нами значение

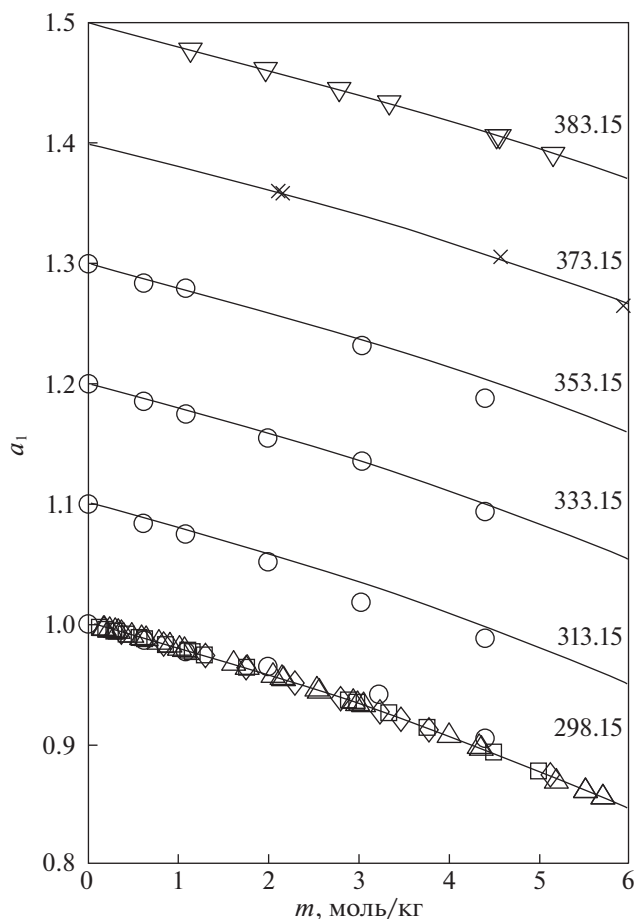


Рис. 4. Активность воды в растворах ортофосфорной кислоты при различных температурах и $m \leq 6$ моль/кг. Линия – расчет по модели Питцера (наст. раб.), символы – экспериментальные данные (Δ – [45], \square – [46], \diamond – [49], \circ – [47], \times – [48], ∇ – [50]). Расчетные линии и экспериментальные данные сдвигаются на +0.1 для каждой температуры для лучшего восприятия графиков.

$V^\infty = 47.8 \text{ см}^3/\text{моль}$ при комнатной температуре находится в удовлетворительном согласии с литературными данными (табл. 4).

Таблица 5. Параметры модели Питцера и эмпирической зависимости объема растворенного вещества при бесконечном разбавлении в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$

Температурные зависимости параметров модели Питцера					Стандартный объем при бесконечном разбавлении		
$y_i(p, T) = y_{i0} + y_{i1}(p - p_r) + (y_{i2} + y_{i3}(p - p_r))(T - T_r)$					$V^\infty(T) = d_1 + \frac{d_2}{(T - 230)^2}$		
Параметр	y_{i0}	y_{i1}	$10^4 y_{i2}$	$10^3 y_{i3}$	d_1	$10^{-3} d_2$	
$\lambda_{\text{H,HA}}$	0.290	$\lambda_{\text{H,HA}} + \lambda_{\text{A,HA}}$	2.187	0	0	49.09 ± 0.6	-5.380 ± 3
$\lambda_{\text{A,HA}}$	-0.400						
$\lambda_{\text{HA,HA}}$	0.05031	0.9062	-3.5540 ± 0.2	11.717 ± 8			
$\mu_{\text{HA,HA,HA}}$	0.01095	0.2237	-0.7871 ± 0.02	-4.998 ± 1			
Источник	[44]	[37]	Наст. раб.	Наст. раб.	Наст. раб.	Наст. раб.	Наст. раб.

Основываясь на экспериментальных данных из литературы, а также данных, полученных на основе измерений Egan and Luff [41], мы провели оптимизацию параметров расширенного уравнения состояния НКФ. Как видно из рис. 5, оно описывает литературные данные в широком диапазоне давлений и температур. Рисунок также наглядно демонстрирует нефизичное поведение свойств при бесконечном разбавлении, рассчитанных по модели Shock et al. [42].

Наибольшие отклонения от эксперимента наблюдаются при высоких температурах. Частично эти отклонения могут быть связаны с погрешностью эксперимента. Как видно из сравнения экспериментальных значений C_p^∞ при 28 МПа на рис. 5 [38, 39], отклонения между данными различных авторов могут значительно превышать номинальные значения погрешностей измерения. При этом следует отметить, что при приближении к критической температуре (~647 К) не только возрастает погрешность расчета свойств чистой воды, но и уравнение НКФ также демонстрирует не лучшее экстраполяционное поведение.

Рекомендованные параметры модифицированного уравнения НКФ приведены в табл. 6.

Термодинамические функции H_2PO_4^- при бесконечном разбавлении (V^∞, C_p^∞). На основе анализа экспериментальных данных, Ballerat-Busserolles et al. [38] заключили, что модель НКФ с параметрами, рекомендованными Shock et al. [42], непригодна для описания стандартных свойств H_2PO_4^- . По их мнению, данная модель не способна удовлетворительно описать теплоемкость, плотность растворов ортофосфорной кислоты, а также температурную зависимость константы диссоциации по первой ступени (K_{a1}) ортофосфорной кислоты. В связи с этим, они предложили собственное описание H_2PO_4^- .

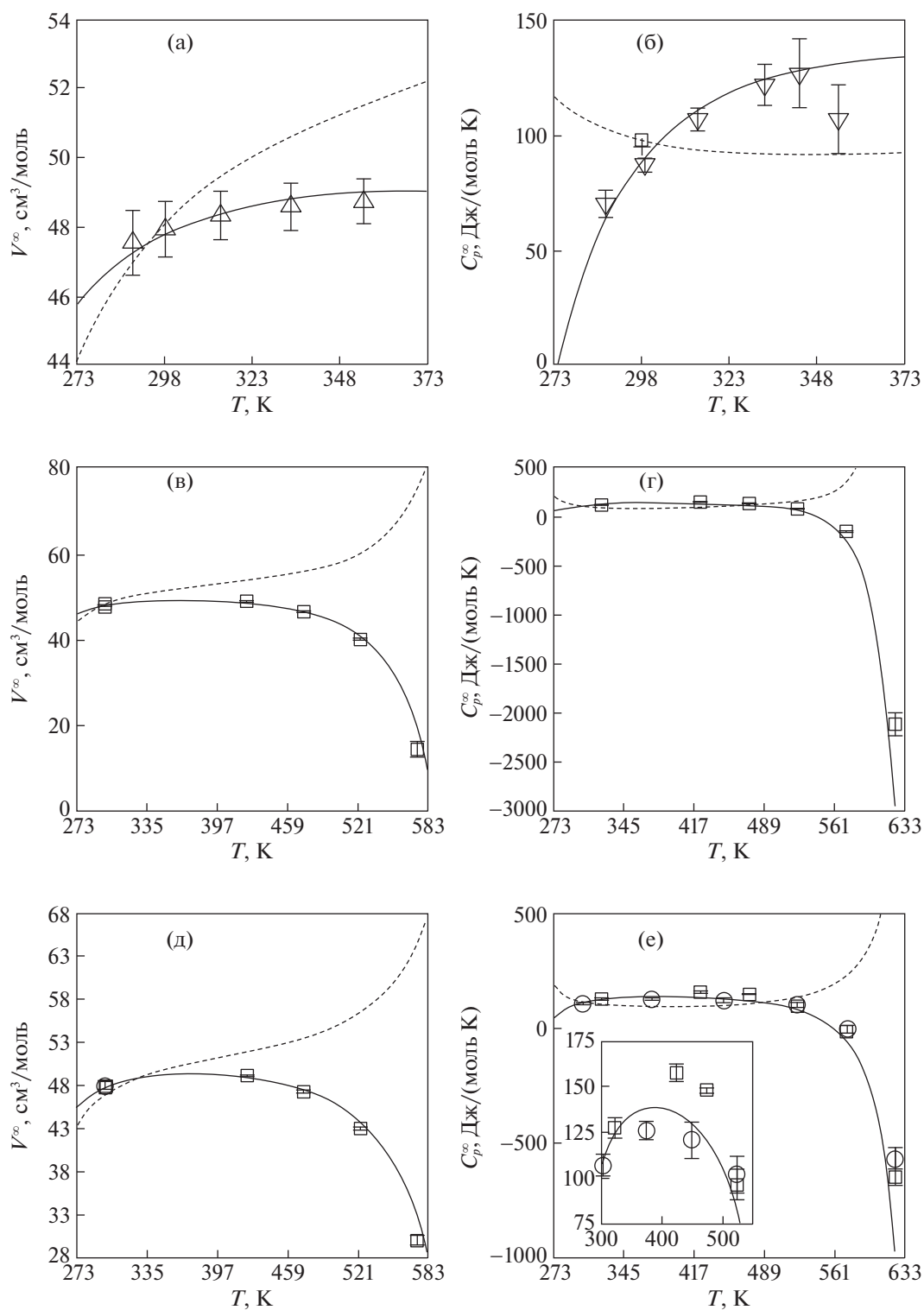


Рис. 5. Температурная зависимость стандартных термодинамических свойств H_3PO_4^0 при бесконечном разбавлении при различных давлениях: $p = 0.1$ МПа (а, б), $p = p_{\text{sat}}$ (в, г), $p = 28$ МПа (д, е). Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), пунктирная линия – расчет по модели НКФ с параметрами Shock et al. [5], символы – экспериментальные данные (+ – [35], Δ – [41], ∇ – [40], \circ – [39], \square – [38]).

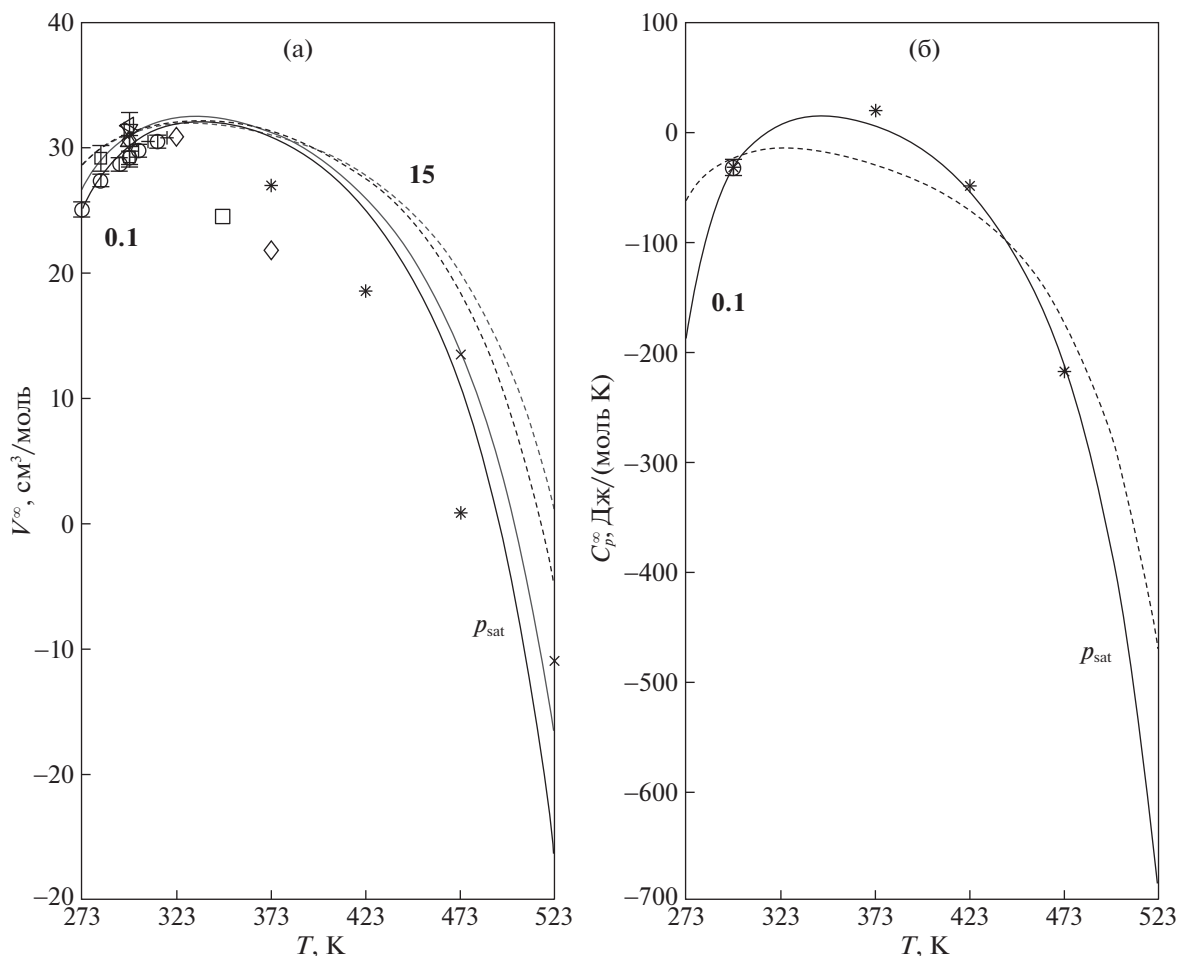


Рис. 6. Температурные зависимости (а, б) стандартных термодинамических свойств H_2PO_4^- при бесконечном разбавлении, при $p = 0.1$ МПа (при $T \leq 373.15$ К), $p = p_{\text{sat}}$ (при $T > 373.15$ К) (черная линия) и $p = 15$ МПа (серая линия). Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), пунктирная линия – расчет по модели НКФ с параметрами Shock et al. [5], символы – экспериментальные данные (V^∞ : \circ – [25], \bullet – [52], \square – [34]^a, \diamond – [53]^a, \triangle – [37], ∇ – [36], \triangleright – [35], \triangleleft – [54], $+$ – [55]^a, \times – [51]^a; C_p^∞ : \circ – [56], \square – [35], \diamond – [54]), * – табуированные значения, рекомендованные Ballerat-Busserolles et al. [38].^a Объем при бесконечном разбавлении (V^∞) вычислен по (б) с использованием уравнения состояния SOCW Sedlbauer et al. [8].

По результатам Ballerat-Busserolles et al., классическое уравнение НКФ предсказывает завышенные значения V^∞ и C_p^∞ аниона при высоких температурах. Этот вывод согласуется со значениями V^∞ , которые могут быть получены из экспериментальных данных Woolston et al. [51] о плотностях растворов NaH_2PO_4 :

$$V^\infty(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = V^\infty(\text{Na}^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-) - V^\infty(\text{Na}^+). \quad (6)$$

В настоящей работе для вычисления $V^\infty(\text{Na}^+)$ использовано уравнение состояния SOCW, предложенное Sedlbauer et al. [8].

Основываясь на литературных данных о константе диссоциации $K_{a,1}$, были переоптимизиро-

ваны параметры модели НКФ для H_2PO_4^- -аниона. Как видно на рис. 6, полученное нами описание свойств H_2PO_4^- при бесконечном разбавлении близко к результатам Ballerat-Busserolles et al., но лучше описывает экспериментальные данные Woolston et al. (рис. 6, символы \times) и экспериментальные данные по $pK_{a,1}$.

Константа кислотности ($K_{a,1}$). Константа диссоциации по первой ступени ортофосфорной кислоты может быть рассчитана из стандартных термодинамических свойств ортофосфорной кислоты и дигидрофосфат-аниона



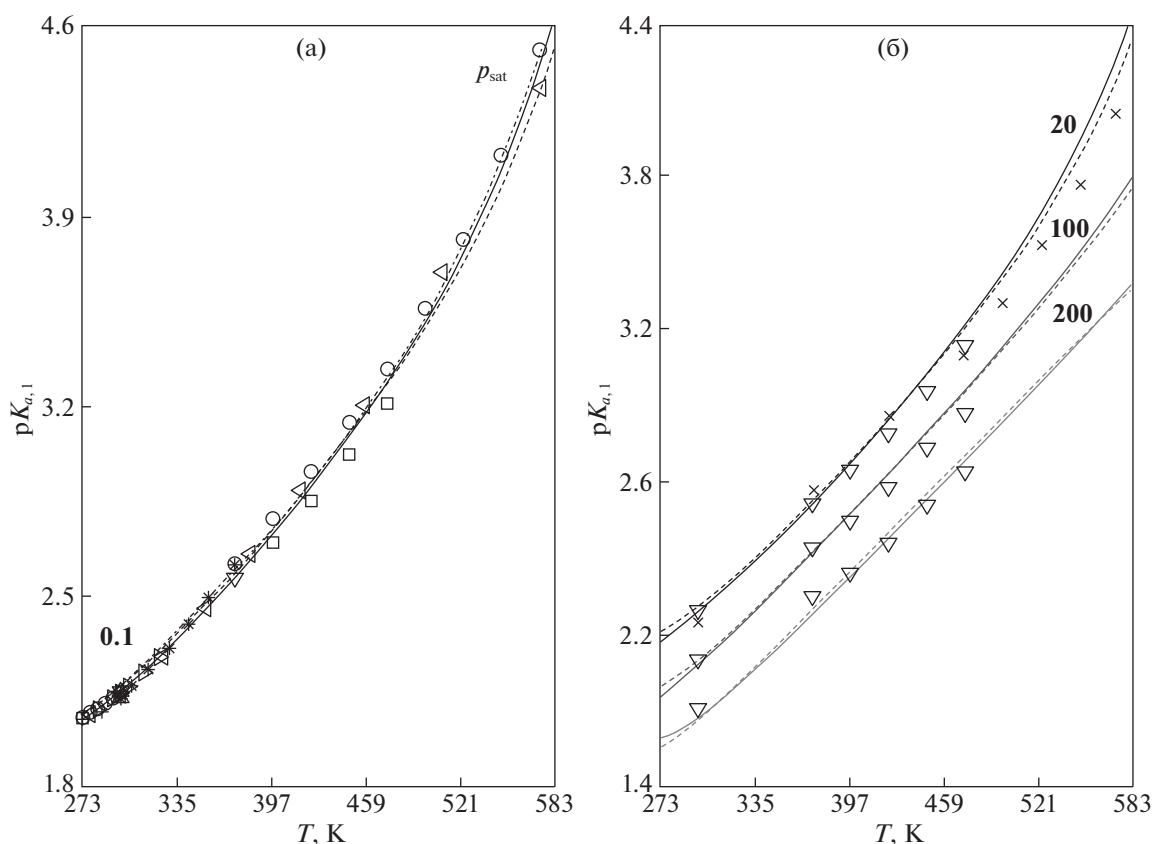


Рис. 7. Температурные зависимости константы диссоциации ортофосфорной кислоты по первой ступени ($K_{a,1}$) при $p = 0.1$ МПа (при $T \leq 373.15$ К), при $p = p_{\text{sat}}$ (а) при $T > 373.15$ К и при $p = 20, 100, 200$ МПа (б). Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), пунктирная линия – расчет по модели НКФ с параметрами Shock et al. [5], точно-пунктирная линия – расчет по модели SOCW с параметрами Ballerat-Busserolles et al. [38], символы – экспериментальные данные (○ – [59], □ – [60], + – [61], △ – [62], ◇ – [44], ▽ – [63], ▷ – [43], ◁ – [64], * – [65], × – [66]).

$$\ln K_{a,1} = -\frac{\Delta_a G^\circ}{RT},$$

$$\Delta_a G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-).$$

Таблица 6. Параметры модифицированного уравнения состояния НКФ для H_3PO_4^0 и H_2PO_4^- (наст. работа)

Параметр	H_3PO_4^0	H_2PO_4^-
$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	-1142.54	-1130.28
S° , Дж/(моль К)	158.2	90.43
a_1 , Дж/(моль МПа)	57.16	49.93
$a_2 \times 10^{-2}$, Дж/моль	-12.13	-33.16
$a_3 \times 10^{-1}$, Дж К/(моль МПа)	-68.06	-28.60
$a_4 \times 10^{-4}$, Дж К/(моль)	10.69	3.572
c_1 Дж/(моль К)	170.8	145.0
$c_2 \times 10^{-4}$, Дж К/(моль)	-34.69	-55.31
$\omega_n \times 10^{-5}$, Дж/моль	1.896	8.152

Свойства аниона могут быть удовлетворительно описаны посредством обычного уравнения состояния [42]. В настоящей работе стандартные функции образования составляющих были взяты из справочника NBS [57, 58].

Для сравнения на рис. 7 представлен расчет на основе обычного уравнения состояния НКФ, предложенного в [5], и уравнения состояния SOCW с параметрами, рекомендованными в [38]. Полученное описание не уступает в точности литературным моделям. Заметим, что в отличие от модели Shock et al., полученная нами модель не жертвует описанием стандартных свойств H_3PO_4^0 для точного воспроизведения $rK_{a,1}$. При температурах ниже 373.15 К, эта модель предсказывает значения константы кислотности лучше, чем модель Shock et al. Существенные отклонения наблюдаются только от данных Read et al. [63], которые оказываются заниженными в сравнении с данными других авторов при $p = p_{\text{sat}}$, включая недавнюю работу [64].

4. ВЫВОДЫ

Анализ физического смысла параметров уравнения НКФ указывает на то, что его применение к малополярным и неполярным недиссоциированным частицам теоретически непоследовательно, с чем может быть связана ограниченная экстраполяционная способность модели НКФ.

Для устранения внутреннего логического противоречия модели НКФ при описании систем с нейтральными частицами в настоящей работе предложено заменить вклад Борна на вклад, описывающий сольватацию точечного диполя или квадруполь.

Предложенное модифицированное уравнение состояния НКФ способно описывать сильнополярные частицы, что продемонстрировано на стандартных термодинамических свойствах $As(OH)_3$, H_3PO_4 и некоторых равновесиях с участием этих веществ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 21-33-70031), а также частично в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ ЦИТИС – 121031300039-1).

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСШИРЕННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ НКФ

Диэлектрические функции:

$$f_n = \frac{1 - \epsilon}{(n + 1)\epsilon - n},$$

$$Q_n = -\left(\frac{\partial f_n}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{((n + 1)\epsilon - n)^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_T,$$

$$Y_n = -\left(\frac{\partial f_n}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{((n + 1)\epsilon - n)^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p,$$

$$X_n = \left(\frac{\partial Y_n}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial^2 f_n}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{2(n + 1)}{((n + 1)\epsilon - n)^3} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p^2 + \frac{1}{((n + 1)\epsilon - n)^2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2}\right)_p,$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость воды, n – целочисленная константа, соответствующая симметрии распределения заряда частицы (0 – точечный заряд, 1 – точечный диполь, 2 – точечный квадруполь и т.д.), ω_n – оптимизируемый параметр модели.

Стандартные термодинамические свойства:

$$V^\infty = a_1 + \frac{a_2}{p + \Psi} + \left(a_3 + \frac{a_4}{p + \Psi}\right) \frac{1}{T - \Theta} - \omega_n Q_n,$$

$$C_p^\infty = c_1 + \frac{c_2}{(T - \Theta)^2} - \left(\frac{2T}{(T - \Theta)^3}\right) \times \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi}\right) + \omega_n T X_n,$$

$$S^\infty = S_{p_r, T_r}^\infty + c_1 \ln \frac{T}{T_r} - \frac{c_2}{\Theta} \left[\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T_r - \Theta} + \frac{1}{\Theta} \ln \frac{T_r(T - \Theta)}{T(T_r - \Theta)}\right] + \frac{1}{(T - \Theta)^2} \times \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi}\right) + \omega_n (Y - Y_{p_r, T_r}),$$

$$\Delta_f H^\infty = \Delta_f H_{p_r, T_r}^\infty + c_1 (T - T_r) - c_2 \left[\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T_r - \Theta}\right] + a_1(p - p_r) + a_2 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi} + \frac{2T - \Theta}{(T - \Theta)^2} \times \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi}\right) + \omega_n [TY - T_r Y_{p_r, T_r} + f_n - f_{n_{p_r, T_r}}],$$

$$\Delta_f G^\infty = \Delta_f G_{p_r, T_r}^\infty - S_{p_r, T_r}^\infty (T - T_r) - c_1 \left(T \ln \frac{T}{T_r} + T_r - T\right) - c_2 \left(\left[\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T_r - \Theta}\right] \frac{\Theta - T}{\Theta} - \frac{T}{\Theta^2} \ln \frac{T_r(T - \Theta)}{T(T_r - \Theta)}\right) + a_1(p - p_r) + a_2 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi} + \frac{1}{T - \Theta} \times \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi}\right) + \omega_n (f_n - f_{n_{p_r, T_r}} - Y_{p_r, T_r} (T - T_r)),$$

где $\Theta = 228$ К, $\Psi = 260$ МПа, $T_r = 298.15$ К, $p_r = 0.1$ МПа, a_i, c_i – оптимизируемые параметры модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Helgeson H.C., Kirkham D.H. // Am. J. Sci. 1974. V. 274. № 10. P. 1089.
2. Helgeson H.C., Kirkham D.H. // Ibid. 1974. V. 274. № 10. P. 1199.
3. Helgeson H.C., Kirkham D.H. // Ibid. 1976. V. 276. № 2. P. 97.
4. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. // Ibid. 1981. V. 281. № 10. P. 1249.
5. Shock E.L., Helgeson H.C., Sverjensky D.A. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. V. 53. № 9. P. 2157.
6. Plyasunov A.V. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 168. P. 236.
7. Majer V., Sedlbauer J., Wood R.H. Chapter 4. Calculation of standard thermodynamic properties of aqueous electrolytes and nonelectrolytes // Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures / Ed. Palmer D.A. Elsevier Ltd., 2004. P. 99.

8. *Sedlbauer J., O'Connell J.P., Wood R.H.* // Chem. Geol. 2000. V. 163. № 1–4. P. 43.
9. *Born M.* // Zeitschrift für Phys. 1920. V. 1. P. 45.
10. *Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. № 7. P. 351.
11. *Duignan T.T., Parsons D.F., Ninham B.W.* // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. № 32. P. 9421.
12. *Clarke R.G., Tremaine P.R.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 24. P. 5131.
13. *Lyov S.N., Hall D.M., Bandura A.V., Gamwo I.K.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 270. P. 62.
14. *Tanger J.C., Helgeson H.C.* // Am. J. Sci. 1988. V. 288. № 1. P. 19.
15. *Moré J.J.* // Numerical analysis. 1978. P. 105.
16. *Wagner W., Pruß A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 2. P. 387.
17. *Fernández D.P., Goodwin A.R.H., Lemmon E.W. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. № 4. P. 1125.
18. *Voskov A.L., Kovalenko N.A.* // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 507. P. 112419.
19. *Porquet A., Filella M.* // Chem. Res. Toxicol. 2007. V. 20. № 9. P. 1269.
20. *Ramírez-Solís A., Hernández-Cobos J., Vargas C.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 24. P. 7637.
21. *Perfetti E., Pokrovski G.S., Ballerat-Busserolles K. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. № 3. P. 713.
22. *Bjellerup L., Sunner S., Wadsö I.* // Acta Chem. Scand. 1957. V. 11. P. 1761.
23. *Pokrovski G., Gout R., Schott J., Zotov A., Harrichoury J.-C.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 5. P. 737.
24. *Anderson E., Story L.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1923. V. 45. № 5. P. 1102.
25. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. V. 3 / ed. Washburn E.W. Knovel, 2003. P. 61, 90.
26. *Nordstrom D.K., Majzlan J., Konigsberger E.* // Rev. Mineral. Geochemistry. 2014. V. 79. № 1. P. 217.
27. *Akinfiyev N.N., Plyasunov A.V.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 126. P. 338.
28. *Linke W.F., Seidell A.* Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds: a compilation of solubility data from the periodical literature. V. 1. / 4th ed. 1958. P. 234–240.
29. *Stranski I.N., Plieth K., Zoll J.* // Z. Elektrochem. 1958. V. 62. P. 366.
30. *Baes C.F., Mesmer R.E.* The Hydrolysis of Cations. New York, USA: Wiley, 1976.
31. *Pokrovski G.S., Zakirov I.V., Roux J. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. № 19. P. 3453.
32. *Plyasunov A.V., Tagirov B.R., Malkovskaya M.N.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 342. P. 117531.
33. *Иорш В.С., Юнгман В.С.* Термические константы веществ (рабочая версия – 2) [Электронный ресурс]. 2016. URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html> (дата обращения: 01.04.2022).
34. *Green L.W., Kruus P., McGuire M.J.* // Can. J. Chem. 1976. V. 54. № 20. P. 3152.
35. *Larson J.W., Zeeb K.G., Hepler L.G.* // Ibid. 1982. V. 60. № 16. P. 2141.
36. *Lo Surdo A., Bernstrom K., Jonsson C.A., Millero F.J.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 10. P. 1255.
37. *Barta L., Bradley D.J.* // J. Solution Chem. 1983. V. 12. № 9. P. 631.
38. *Ballerat-Busserolles K., Sedlbauer J., Majer V.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 1. P. 181.
39. *Sharygin A.V., Inglese A., Šedlbauer J., Wood R.H.* // J. Solution Chem. 1997. V. 26. № 2. P. 183.
40. *Egan E.P., Luff B.B., Wakefield Z.T.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 9. P. 1091.
41. *Egan E.P., Luff B.B.* // Ind. Eng. Chem. 1955. V. 47. № 6. P. 1280.
42. *Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 5. P. 907.
43. *Daniele P.G., De Robertis A., De Stefano C. et al.* // J. Solution Chem. 1991. V. 20. № 5. P. 495.
44. *Pitzer K.S., Silvester L.F.* // Ibid. 1976. V. 5. № 4. P. 269.
45. *Elmore K.L., Mason C.M., Christensen J.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 12. P. 2528.
46. *Platford R.F.* // J. Solution Chem. 1975. V. 4. № 7. P. 591.
47. *Kablukov I.A., Zagwosdkin K.I.* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 1935. V. 224. № 3. P. 315.
48. *Tammann G.* // Ann. Phys. 1885. V. 260. № 4. P. 523.
49. *Yang H., Zhao Z., Zeng D., Yin R.* // J. Solution Chem. 2016. V. 45. № 11. P. 1580.
50. *Holmes H.F., Mesmer R.E.* // Ibid. 1999. V. 28. № 4. P. 327.
51. *Woolston G.E., Trevani L.N., Tremaine P.R.* // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. № 8. P. 1728.
52. *Mukerjee P.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 5. P. 740.
53. *Veintemillas V.S., Perez F.R.* // Zeitschrift für Phys. Chemie. 1994. V. 187. № 1. P. 93.
54. *Bianchi H., Tremaine P.R.* // J. Solution Chem. 1995. V. 24. № 5. P. 439.
55. *Zafarani-Moattar M.T., Mehrdad A.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. № 2. P. 386.
56. *Abraham M.H., Marcus Y.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1986. V. 82. № 10. P. 3255.
57. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I.* // J. Phys. Chem. Ref. data. 1982. V. 11. № Supplement No. 2. P. 2–73.
58. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. № 4. P. 1807.
59. *Bates R.G.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1951. V. 47. № 3. P. 127.
60. *Mesmer R.E., Baes C.F.* // J. Solution Chem. 1974. V. 3. № 4. P. 307.
61. *Nims L.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1934. V. 56. № 5. P. 1110.
62. *Mason C.M., Culvern J.B.* // Ibid. 1949. V. 71. № 7. P. 2387.
63. *Read A.J.* // J. Solution Chem. 1988. V. 17. № 3. P. 213.
64. *Rudolph W.W.* // Ibid. 2012. V. 41. № 4. P. 630.
65. *Rudolph W.W.* // Dalt. Trans. 2010. V. 39. № 40. P. 9642.
66. *Erickson K.M.* High Temperature D₂O Isotope Effects on Hydrolysis and Ionization Equilibria in Water: Thesis. The University of Guelph, 2013. 395 p.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.353

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА–ДИ-(2-
ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТ ЛАНТАНА (ЛЮТЕЦИЯ)–*o*-КСИЛОЛ© 2022 г. М. Д. Каплина^а, А. А. Поташников^а, С. В. Курдакова^а,
Н. А. Коваленко^{а,*}, И. А. Успенская^а^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: Kovalenko@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Синтезированы и идентифицированы комплексы, образованные редкоземельными элементами (La, Lu) и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой. Измерены плотности растворов Д2ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (лютеция) – *o*-ксилол, образующих органическую фазу в процессах экстракции лантаноидов; объемные свойства систем Д2ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ – *o*-ксилол описаны полиномиальной моделью Редлиха-Кистера. Получены данные о давлении насыщенного пара над растворами Д2ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (лютеция) – *o*-ксилол при температурах 298.15, 303.15 и 308.15 К. Температурно-концентрационные зависимости коэффициентов активности *o*-ксилола в исследуемых тройных системах описаны термодинамической моделью UNIQUAC с учетом образования в растворе димеров Д2ЭГФК.

Ключевые слова: плотность, давление насыщенного пара, ди-(2-этилгексил)фосфат, лантан, лютеций, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, *o*-ксилол, модель Редлиха-Кистера, модель UNIQUAC

DOI: 10.31857/S0044453722120159

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме загрязнения окружающей среды, в том числе, вопросам переработки техногенных отходов. Одним из примеров таких отходов является фосфогипс, образующийся при получении фосфорной кислоты из апатитового сырья. В фосфогипсе, в числе прочих составляющих, присутствуют соединения лантаноидов, которые представляют интерес для производства различных функциональных материалов. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса в виде концентрата, с последующим делением на индивидуальные вещества, часто проводят с помощью жидкофазной экстракции с экстрагентом – ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) и различными разбавителями, понижающими вязкость органической фазы [1]. В результате химической реакции на границе раздела фаз образуются металлорганические соединения ди-(2-этилгексил)фосфаты лантаноидов LnA₃ (Ln – лантаноид, А – кислотный остаток Д2ЭГФК), растворимые в смеси комплексообразователя с разбавителем [2].

Для моделирования экстракционных каскадов, определения условий их устойчивого функционирования необходимо располагать сведениями

о температурно-концентрационных зависимостях энергии Гиббса фаз экстракционных систем, в частности, органической. Для определения параметров таких зависимостей необходимы надежные термодинамические данные о свойствах смесей, образованных Д2ЭГФК, ди-(2-этилгексил)фосфатом лантаноида и разбавителем.

Термодинамические свойства растворов систем Д2ЭГФК–разбавитель изучались различными научными коллективами и опубликованы в литературе. Наиболее полно представлены результаты измерений объемных свойств бинарных систем Д2ЭГФК с керосином [3, 4], толуолом [5, 6], *o*-ксилолом [5, 7], циклогексаном и *n*-гексаном [8], *n*-гептаном [3] и *n*-додеканом [9] при различных температурах. На основании полученных экспериментальных данных об избыточных мольных объемах растворов авторы преимущественно делают выводы о характере межмолекулярных взаимодействий экстрагент–разбавитель и отличии свойств растворов от идеальных. Авторами работы [8] показано, что уменьшение степени отклонения от идеальности систем с Д2ЭГФК наблюдается при переходе от алифатических к ароматическим разбавителям.

Ранее сотрудниками лаборатории химической термодинамики МГУ были получены данные о плотности бинарных растворов Д2ЭГФК – *o*-ксилол в широкой области составов [7], Д2ЭГФК – LnA₃ (Ln = Sm, Eu, Gd) [10] и впервые исследованы объемные свойства тройных систем: Д2ЭГФК – LnA₃ (Ln = Sm, Eu, Gd) – разбавитель (*n*-гептан, толуол, *n*-гексан, циклогексан [11]) и Д2ЭГФК – LnA₃ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) – *o*-ксилол [10].

Аппроксимацию избыточных мольных объемов бинарных и тройных смесей с Д2ЭГФК в большинстве работ проводили полиномами Редлиха-Кистера.

Коэффициенты активности компонентов в бинарных системах Д2ЭГФК–разбавитель получены с использованием различных экспериментальных и расчетных методов. Так, смеси Д2ЭГФК с толуолом, циклооктаном, *n*-додеканом [12, 13], бензолом, циклогексаном [14, 15] изучены методом осмометрии; изопиестическим методом исследованы системы Д2ЭГФК с *n*-октаном [16], при измерении свойств растворов с *n*-додеканом использованы данные жидкостной экстракции [17] и эбулиометрии [18]. В большинстве работ экспериментально определяли свойства растворителя, а уже с их помощью рассчитывали коэффициенты активности экстрагента. Результаты расчета коэффициентов активности разбавителя по модели UNIFAC в бинарных системах Д2ЭГФК с гексаном, бензолом, хлороформом и четыреххлористым углеродом представлены в работе [19]. Необходимо отметить, что в большинстве имеющихся работ не приводятся исходные экспериментальные данные, что затрудняет проведение независимой оценки корректности рекомендуемых величин.

Ранее нами были получены данные по парожидкостным равновесиям в бинарных системах Д2ЭГФК – *o*-ксилол [7] (*n*-гептан, *n*-гексан, толуол, циклогексан [20]) при различных температурах, построены термодинамические модели и проведено сравнение рассчитанных значений коэффициентов активностей с литературными данными. При построении термодинамических моделей растворов с неполярными разбавителями (*n*-гептан, *n*-гексан, толуол, циклогексан) учитывалась возможность образования димера Д2ЭГФК (H₂A₂). Показано, что в области с низкой концентрацией Д2ЭГФК исследуемые системы могут быть описаны моделью идеального ассоциированного раствора, тогда как для более концентрированных по Д2ЭГФК растворов необходимо учитывать отклонение от идеальности. Термодинамические свойства растворов Д2ЭГФК–LnA₃–разбавитель в литературе не представлены; исключение составляют объемные

свойства, измеренные ранее в лаборатории химической термодинамики МГУ.

Цель настоящего исследования – построение термодинамических моделей растворов трехкомпонентных систем ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – ди-(2-этилгексил)фосфаты лантаноидов (LaA₃, LuA₃) – *o*-ксилол. В работе измерены давления насыщенного пара *o*-ксилола, получены экспериментальные данные о плотности органических растворов, проведена параметризация термодинамических моделей изученных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Д2ЭГФК (Acros Organics, ≥97.00 мас. %) и *o*-ксилол (Компонент реактив, ≥99.80 мас. %). Исходными реагентами для синтеза ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов являлись нитраты лантана и лютеция (ЛАНХИТ, ≥99.90 мас. %), ацетон (Экос-1, ≥99.85 мас. %).

Дистиллированную воду получали на лабораторной дистилляционной установке марки ДЭ-4-02–“ЭМО”. Ди-(2-этилгексил)фосфаты лантаноидов (LnA₃) синтезировали по методике [21]. Приготовленные образцы LnA₃ идентифицировали методами термогравиметрии, порошковой рентгеновской дифракции, элементного анализа.

Термогравиметрические измерения проводили на приборе NETZSCH TG 209 F1 в интервале температур 30.0–800.0°C (303.15–1073.15 К) в потоке осушенного воздуха (скоростью 20 мл/мин). Погрешность измерения потери массы составляла не более 0.5% (установлено по стандарту CaC₂O₄·H₂O). Инструментальная ошибка при измерении температуры не превышала 0.2°C.

Термогравиметрические кривые для синтезированных комплексов имели вид, аналогичный приведенным в работах [22, 23]. Потеря массы наблюдалась в диапазоне температур 200–300°C (473.15–533.15 К) при одновременном разложении синтезированных образцов – ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов. Для комплекса с лантаном потеря массы составляла 65.99 мас. %, для комплекса с лютецием – 63.91 мас. % при нагревании до 1073.15 К. По данным порошковой рентгеновской дифракции образцы разлагались с образованием Ln(PO₃)₃. На основании полученных результатов сделан вывод, что исследованные образцы не содержат воду и разбавитель, который использовался для синтеза соединений.

Дифрактограммы образцов ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ получали с помощью камеры Гинье Huber (геометрия съемки на прохождение, Ge-монохроматор, CuK_{α1}-излучение, интервал съемки 2θ 2°–26°, шаг 0.01°). Дифрактограммы синтезированных образцов идентичны представленным в литературе NdA₃ [23–25], PrA₃ [2, 25],

Таблица 1. Содержание элементов (мас. %) в синтезированных комплексах

Элемент	LaA ₃		LuA ₃	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.
C	52.25	52.26	49.90	50.61
H	9.33	9.32	8.93	9.02
P	8.43	8.42	8.00	8.16
Ln	12.62	12.59	14.97	15.36

Примечание. Содержание элементов указано на основании данных элементного анализа (эксп.) и рассчитанных (расч.) из предполагаемой формулы LnA₃ (Ln = La, Lu, A = C₁₆H₃₄PO₄).

ErA₃ [2, 25]. Наиболее интенсивный сигнал наблюдался при значении 2θ = 5.3 и 5.5° для LaA₃ и LuA₃, соответственно.

При проведении элементного анализа содержания РЗЭ в исследуемых образцах определяли рентгенофлуоресцентным методом; после разделения продуктов сжигания на одной абсорбционной колонке и детектированием по теплопроводности с помощью анализатора Elementar vario MICRO cube находили содержание углерода и водорода; методом спектрофотометрии установили содержание фосфора.

Результаты элементного анализа синтезированных комплексов приведены в табл. 1.

Идентификация образцов, проведенная различными независимыми методами, подтвердила, что синтезированные вещества представляют собой ди-(2-этилгексил)фосфаты лантаноидов.

Приготовление растворов. Органические растворы готовили добавлением твердых ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ (лантан, лутеций) к смеси Д2ЭГФК и разбавителя. При определении плотностей данный метод позволял исследовать сечения систем ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота–LnA₃–*o*-ксилол с постоянным соотношением Д2ЭГФК : разбавитель.

Определение плотности растворов. Плотности исследуемых растворов измеряли с помощью плотномера ВИП-2МР (ООО “Термэкс”) со встроенным термостатом при 25 ± 0.05°С (298.15 К). Абсолютную ошибку измерения плотности принимали за 0.0001 г/мл. В качестве калибровочных растворов использовали воздух, дистиллированную воду и раствор РЭП-2 со стандартизированной плотностью (эталонный материал ВНИИМ 03.02.002-20/06) [20].

Расширенную неопределенность значений плотности, с учетом зависимости значений ρ от вязкости образца, принимали равной 5 × 10⁻⁴ г/мл (доверительная вероятность 95%). Плотности растворов в системах Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA₃ (Ln = La, Lu) при комнатной температуре представлены в табл. 2.

Таблица 2. Плотности растворов в системах Д2ЭГФК (1)–*o*-ксилол (2)–LnA₃ (3) при температуре 298.15 К

Д2ЭГФК (1)– <i>o</i> -ксилол (2)–LaA ₃ (3)					
<i>x</i> (LaA ₃)	<i>x</i> (Д2ЭГФК)	ρ, г/мл	<i>x</i> (LaA ₃)	<i>x</i> (Д2ЭГФК)	ρ, г/мл
0.00000	0.09908	0.8975	0.01168	0.32605	0.9407
0.00323	0.09882	0.9026	0.01744	0.32429	0.9461
0.00718	0.09849	0.9086	0.02425	0.32218	0.9523
0.00000	0.18016	0.9108	0.02814	0.32088	0.9556
0.00505	0.18135	0.9176	0.00000	0.56837	0.9476
0.01056	0.17826	0.9246	0.01535	0.56797	0.9586
0.01470	0.17751	0.9296	0.02243	0.56546	0.9634
0.00000	0.32991	0.9290	0.02970	0.55206	0.9685
0.00618	0.32800	0.9353	0.04600	0.56023	0.9779
Д2ЭГФК (1) – <i>o</i> -ксилол (2) – LuA ₃ (3)					
<i>x</i> (LuA ₃)	<i>x</i> (Д2ЭГФК)	ρ, г/мл	<i>x</i> (LuA ₃)	<i>x</i> (Д2ЭГФК)	ρ, г/мл
0.00000	0.1799	0.9107	0.01017	0.3314	0.9412
0.00273	0.1799	0.9152	0.00000	0.5710	0.9477
0.00478	0.1808	0.9184	0.00604	0.5685	0.9531
0.00000	0.3321	0.9292	0.01272	0.5748	0.9587
0.00399	0.3341	0.9341	0.02062	0.5704	0.9649
0.00697	0.3299	0.9375			

Таблица 3. Измеренные ($P^{\text{эксп}}$) значения давления насыщенного пара, относительные отклонения (δ) для рассчитанных ($P^{\text{расч}}$) значений давления насыщенного пара и активности *o*-ксилола в системе Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – LnA₃ (3)

T, K	x_1	x_3	$P^{\text{эксп}},$ кПа	$\delta^a, \%$	$a_2^{\text{эксп}}$
Д2ЭГФК (1) – <i>o</i> -ксилол (2) – LnA ₃ (3)					
298.15	0.1029	0.0137	0.841	2.00	0.934
	0.0496	0.0053	0.870	1.49	0.967
303.15	0.2518	0.0192	0.958	0.24	0.798
	0.1029	0.0137	1.129	1.31	0.941
	0.2921	0.0383	0.906	1.56	0.755
308.15	0.0496	0.0053	1.166	0.97	0.972
	0.2518	0.0192	1.246	1.69	0.783
	0.1029	0.0137	1.500	1.10	0.943
308.15	0.2921	0.0383	1.203	1.71	0.756
	0.0496	0.0053	1.545	1.03	0.971
	Д2ЭГФК (1) – <i>o</i> -ксилол (2) – LuA ₃ (3)				
298.15	0.1434	0.0032	0.809	0.46	0.899
	0.3233	0.0126	0.623	0.41	0.692
303.15	0.3786	0.0179	0.746	0.03	0.622
	0.1434	0.0032	1.077	0.62	0.898
	0.3233	0.0126	0.835	0.11	0.696
308.15	0.2461	0.0083	0.955	0.58	0.796
	0.1434	0.0032	1.424	0.90	0.895
	0.3233	0.0126	1.111	0.46	0.698
308.15	0.2461	0.0083	1.257	0.15	0.790

$$^a \delta = \left| \frac{P^{\text{эксп}} - P^{\text{расч}}}{P^{\text{эксп}}} \right| \times 100\%.$$

Измерение давления насыщенного пара. Измерение давления насыщенного пара проводили статическим методом на установке, ранее описанной в работах [20, 26, 27]. Для калибровки прибора использовали дистиллированную воду. Перед измерением исследуемые растворы дегазировали в течение 8 часов для удаления растворенных газов. Ранее было показано, что Д2ЭГФК имеет низкое давление насыщенных паров, поэтому общее давление пара равно парциальному давлению пара разбавителя [7]. Измерения давления насыщенного пара *o*-ксилола над растворами Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – LnA₃ (3) проводили при температурах 298.15, 303.15, 308.15 К. Составы исследуемых растворов были ограничены растворимостью ди-(2-этилгексил)фосфатов лантана (лютеция) в смеси Д2ЭГФК – разбавитель при заданной температуре, а также нижним пределом измерения датчика давления (0.66 кПа). Уточнение состава раствора после дегазации (ввиду уда-

ления летучего компонента – *o*-ксилола) проводили, используя калибровочную зависимость плотности от состава. Погрешность измерения давления паров составляла не более 0.5%.

Давление насыщенного пара *o*-ксилола над растворами Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – LnA₃ (3) при различных температурах приведено в табл. 3. Значения активности *o*-ксилола (a_2) в растворах разного состава системы Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – LnA₃ (3) (Ln = La, Lu) рассчитывали из экспериментальных данных как отношение парциального давления компонента над раствором (P_2) к давлению насыщенного пара чистого *o*-ксилола (P_2^s) (табл. 3):

$$a_2 = \frac{P_2}{P_2^s}. \quad (1)$$

Для исключения систематической ошибки при определении активности и коэффициента активности *o*-ксилола в тройных системах использовали результаты измерения давления насыщенного пара *o*-ксилола, полученные нами ранее [7].

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проводили в среде MATLAB с помощью метода наименьших квадратов, минимизируя суммы квадратов разностей экспериментальных и рассчитанных с помощью модели величин. Полученные параметры указаны далее с избытком значащих цифр, чтобы предотвратить некорректное воспроизведение значения свойства за счет корреляции параметров модели.

Для упрощения модели при аппроксимации объемных свойств пренебрегали образованием димера Д2ЭГФК в растворах. При описании активностей разбавителя учитывали образование димера Д2ЭГФК в исследуемых органических тройных растворах для получения более точных аналитических зависимостей термодинамических свойств, которые в дальнейшем предполагается использовать для расчета экстракционных равновесий.

Объемные свойства. Для аппроксимации объемных свойств исследуемых растворов использовали полином Редлиха–Кистера [11]:

$$V^E = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left(x_i x_j \sum_{v=0}^N (x_i - x_j)^v S \right), \quad (2)$$

где V^E – избыточный объем раствора, N – номер компонента, l_{ij}^v – бинарные варьируемые пара-

Таблица 4. Плотности жидких ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ и отклонения рассчитанных от экспериментально измеренных значений плотности растворов системы Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – LnA₃ (3), (Ln = La, Lu)

LnA ₃	ρ (LnA ₃), г/мл	Количество точек	MAD × 10 ⁴ , г/мл	AAD × 10 ⁴ , г/мл
LaA ₃	1.1328 ± 0.004	18	5.6	1.8
LuA ₃	1.1656 ± 0.004	11	2.6	1.4

MAD – максимальное абсолютное отклонение, AAD – среднее абсолютное отклонение.

метры. В свою очередь, избыточный объем связан с плотностью раствора соотношением:

$$V^E = \frac{\sum_i^N M_i x_i}{\rho} - \left(\sum_i^N \frac{M_i x_i}{\rho_i^0} \right), \quad (3)$$

где M_i и ρ_i^0 – молярная масса и плотности чистого компонента i , соответственно; N – номер компонента, x_i – мольная доля i -го компонента; ρ и V^E – плотность и мольный избыточный объем раствора.

В настоящей работе плотность ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ (ρ_3^0) выбрана в качестве оптимизируемого параметра модели, аналогично работам [10, 11], поскольку получить жидкий LnA₃ не представляется возможным. В условиях проведения измерений плотности ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ находится в твердом состоянии, а при плавлении (473–573 К) разлагается. Ранее было показано [10, 11], что для описания объемных свойств аналогичных тройных систем достаточно бинарных параметров (l_{ij}), поэтому в данной работе экспериментальные данные об избыточных мольных объемах растворов {Д2ЭГФК (1) + *o*-ксилол (2) + LnA₃ (3)} аппроксимировали полиномом Редлиха–Кистера вида:

$$V^E = x_1 x_2 (l_{12}^0 + l_{12}^1 (x_1 - x_2)), \quad (4)$$

где x_1, x_2 – мольные доли компонентов, l_{12}^0, l_{12}^1 – оптимизируемые параметры, параметры $l_{12}^0 = -(0.813 \pm 0.02)$, $l_{12}^1 = -(0.488 \pm 0.06)$ для подсистемы Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) были взяты из работы [7].

В настоящей работе удовлетворительное описание плотностей (табл. 4) удалось получить с использованием найденных ранее параметров взаимодействия пары “Д2ЭГФК – разбавитель” и оптимизированных значений плотности жидкого комплекса РЗЭ. Максимальное абсолютное отклонение составило 5.6×10^{-4} и 2.6×10^{-4} г/мл для тройных систем с LaA₃ и LuA₃, соответственно. Результаты измерений и моделирования плотности растворов системы Д2ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (лютеция) – *o*-ксилол приведены на рис. 1. Разности измеренных и расчи-

танных значений для всех составов показаны на рис. 2.

Таким образом, для предсказания плотности исследуемых тройных растворов достаточно определить плотности бинарных растворов

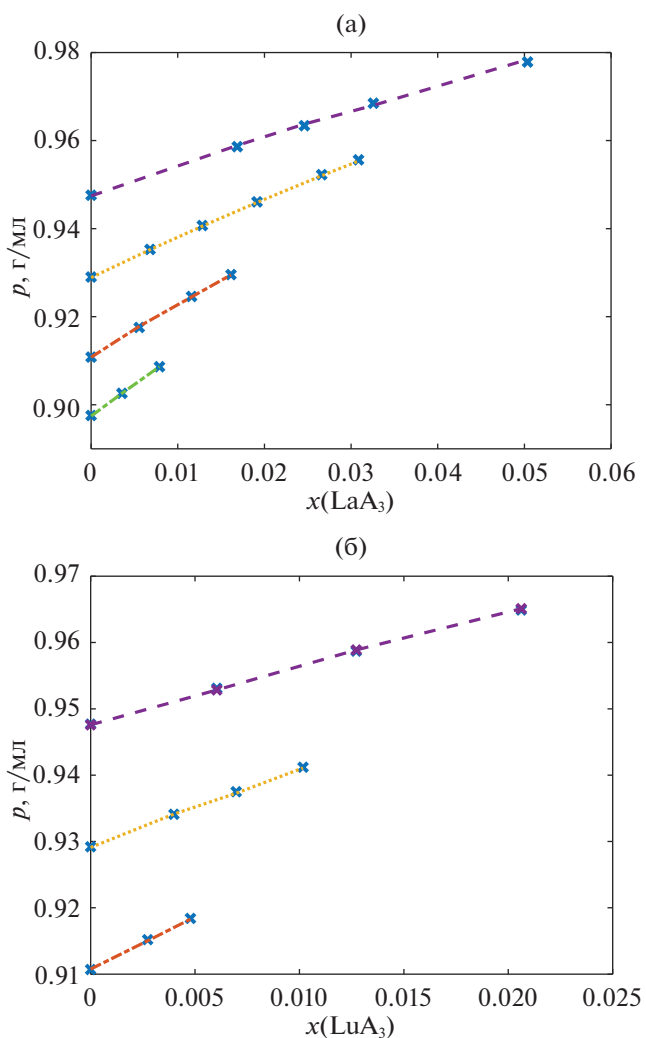


Рис. 1. Экспериментальные (×) и рассчитанные (линии) значения плотности растворов в системах Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA₃: (а) LaA₃ (б), LuA₃. На линиях одного цвета отношение мольной доли Д2ЭГФК к доле растворителя постоянно: — $x(\text{Д2ЭГФК}) : x(\text{o-ксилол}) = 1.3$; $x(\text{Д2ЭГФК}) : x(\text{o-ксилол}) = 0.5$; --- $x(\text{Д2ЭГФК}) : x(\text{o-ксилол}) = 0.2$; --- $x(\text{Д2ЭГФК}) : x(\text{o-ксилол}) = 0.1$.

Таблица 5. Параметры модели UNIQUAC для системы H_2A_2 (1) – *o*- C_8H_{10} (2) – $\text{Ln}(\text{HA}_2)_3$ (3)

H_2A_2	r_1	22.70	q_1	24.00	$\tau_{12} = 0.5561$
<i>o</i> - C_8H_{10}	r_2	4.66	q_2	3.56	$\tau_{21} = 1.5693$
					$\tau_{23} = \tau_{32} = 1$
$\text{La}(\text{HA}_2)_3$	r_3	68.35	q_3	72.39	$\tau_{13} = \tau_{31}$
					0.9366 ± 0.01
$\text{Lu}(\text{HA}_2)_3$	r_3	68.24	q_3	72.27	
					0.9770 ± 0.01

Д2ЭГФК – разбавитель и располагать сведениями о плотности жидких ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов.

Моделирование термодинамических свойств растворов Д2ЭГФК–*o*-ксилол– LnA_3 . Для описания термодинамических свойств жидкой фазы Д2ЭГФК (1) – *o*-ксилол (2) – LnA_3 (3) ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$) использовали модель UNIQUAC [28]. Вклады

в коэффициент активности i -го компонента находили по формулам:

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2}\right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j, \quad (5)$$

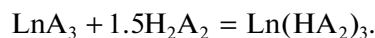
$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = -q_i \ln \left(\sum_j \Phi_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\Phi_j \tau_{ij}}{\sum_k \Phi_k \tau_{kj}}, \quad (6)$$

где

$$l_j = \left(\frac{z}{2}\right) (r_j - q_j) - (r_j - 1),$$

τ_{ij} – энергетические параметры взаимодействия компонентов раствора, q_i и r_i – параметры площади поверхности и объема молекулы, z – координационное число ($z = 10$).

При расчете коэффициентов активности компонентов в растворе полагали, что в неполярных растворах ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота образует димеры и в растворе протекает реакция:



С учетом этого допущения коэффициент активности *o*-ксилола рассчитывали по формуле:

$$\gamma_2^* = \frac{P_2}{P_2^s x_2^*}, \quad (7)$$

где x_2^* – мольная доля *o*-ксилола в растворе H_2A_2 – *o*- C_8H_{10} – $\text{Ln}(\text{HA}_2)_3$ (с учетом образования димера Д2ЭГФК).

Структурные параметры g_i и q_i для H_2A_2 и *o*- C_8H_{10} определяли по таблицам Бонди [29], параметры для комплексов $\text{Ln}(\text{HA}_2)_3$ оценивали как линейные комбинации параметров для Ln^{3+} [30] и параметров для H_2A_2 . Для расчета параметров τ_{ij} минимизировали целевую функцию, равную сумме квадратов разности активностей *o*-ксилола, определенных экспериментально и рассчитанных по модели. Параметры τ_{12} , τ_{21} определяли с использованием данных работы [7], остальные бинарные параметры получали при обработке результатов измерений давления пара, измеренных в настоящей работе. Для корректного описания данных в тройной системе оказалось достаточно одного бинарного параметра τ_{13} ($\tau_{13} = \tau_{31}$), параметры τ_{23} , τ_{32} были приняты равными единице. Структурные и бинарные параметры модели UNIQUAC для систем Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$) приведены в табл. 5. Следует заметить, что при получении новых экспериментальных данных, термодинамическая модель может быть уточнена.

Рассчитанные и измеренные значения давления насыщенного пара находятся в хорошем согласии, относительная ошибка не превышает 2.0% и 0.9% для систем с ди-(2-этилгексил)фос-

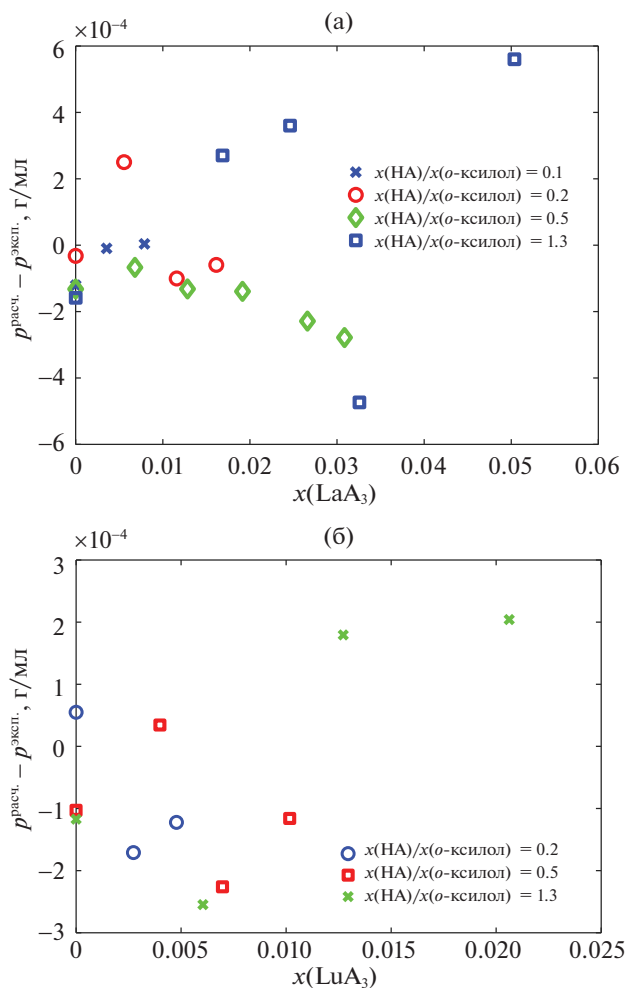


Рис. 2. Разность между рассчитанными и измеренными значениями плотности растворов в тройных системах Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA_3 : (а) LaA_3 , (б) LuA_3 .

фатом лантана и лютеция, соответственно (см. табл. 4). Коэффициенты активности растворителя (γ_2^*), рассчитанные с учетом наличия димера Д2ЭГФК в растворе, отличаются от 1 практически для всех исследованных растворов системы Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LuA_3 ; для систем с LaA_3 γ_2^* принимает значения меньше единицы при $w(\text{LaA}_3) > 0.11$. Из полученных данных видно, что значения коэффициентов активности *o*-ксилола в системах Д2ЭГФК – *o*-ксилол – LnA_3 в исследуемом температурном интервале не зависят от температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе настоящей работы синтезированы и охарактеризованы комплексы, образованные ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и лантаноидами (LaA_3 , LuA_3). Экспериментально измерены плотности растворов и получен набор параметров моделей, позволяющих описывать объемные свойства систем Д2ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (лютеция) – *o*-ксилол. Показано, что полиномы Редлиха–Кистера с параметрами, полученными при описании бинарных систем, позволяют воспроизводить измеренные значения плотности растворов в системах Д2ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфат РЗЭ – *o*-ксилол с точностью не менее 0.0006 г/мл.

Измерено давление насыщенного пара над растворами Д2ЭГФК – LnA_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$) – *o*-ксилол при температурах 298.15, 303.15 и 308.15 К.

Полученные данные использованы при оценке параметров модели UNIQUAC; при построении модели учитывалась возможность димеризации Д2ЭГФК в исследованном температурном интервале. Показано, что коэффициенты активности разбавителя не зависят от температуры в интервале 298.15–308.15 К. При этом они отличаются от 1 для всех исследованных составов растворов в системе с LuA_3 и в случае концентрированных растворов, содержащих LaA_3 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24167, а также частично в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ ЦИТИС – 121031300039-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie F. // Minerals Engineering. 2014. № 56. P. 10.
2. Harada, T., Smutz M., Bautista R. // J. Chem. Eng. Data. 1972. № 2. P. 203.
3. Srirachat W. // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 434. P. 117.

4. Koekemoer L.R., Badenhorst M.J.G., Everson R.C. // J. Chem. Eng. Data 2005. V. 50. № 2. P. 587.
5. Swain N., Singh S.K., Panda D. et al. // J. Mol. Liq. 2001. V. 94. № 3. P. 233.
6. Dalai B., Dash S.K., Singh S.K., Swain B. // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 93. P. 143.
7. Kurdakova S., Kovalenko N., Uspenskaya I. // Moscow University Chemistry Bulletin. 2016. V. 71. № 3. P. 147.
8. Dalai B., Dash S.K., Singh S.K. et al. // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2020. № 10. P. 5323.
9. Rout A., Mishra S., Ramanathan N. // J. Mol. Liq. 2020. V. 313. № 1. P. 113498.
10. Kurdakova S.V., Zapolskih T.V., Kovalenko N.A. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. № 10. P. 3839.
11. Бабаян И.И., Курдакова С.В., Коваленко Н.А. и др. // Журн. физ. химии. Т. 96. № 1. С. 61–69. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010046>
12. Gray M.F., Zalupski P., Nilsson M. // Procedia Chem. 2012. V. 7. P. 209.
13. Gray M.F., Zalupski P., Nilsson M. // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. V. 31. № 5. P. 550.
14. Jedínková-Křížová V., Proyaev V., Dvořák Z. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic. 1994. V. 183. № 1. P. 33.
15. Прояев В., Единакова В. В., Марцоха С.Б. // Радиохимия. 1991. Т. 33. № 2. С. 65.
16. Baes C.F. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 9. P. 1629.
17. Danesi P.R., Vandegrift G.F. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1981. V. 17. № 3–4. P. 109.
18. Srirachat W., Maneeintr K., Pancharoen U. et al. // Vacuum. 2019. V. 160. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.11.011>
19. Розен А.М., Юркин В.Г., Коновалов Ю.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 500.
20. Grigorash D.Yu., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A., et al. // J. Chem. Thermodynamics. 2021. V.163. № 5–6. P. 106608.
21. Трифонов Ю.И. // Радиохимия. 1985. № 4. С. 422.
22. Milanova M., Todorovsky D. // Thermochim. Acta. 1994. V. 243. № 1. P. 27.
23. Трифонов Ю., Легин Е., Суглобов Д. // Радиохимия. 1987. Т. 6. № 2. С. 750.
24. Bozakov L., Milanova M., Todorovsky D. // Crystal Research and Technology. 1995. V. 30. № 7. P. 985.
25. Tasaki-Handa Y. // J. of Colloid and Interface Science. 2014. V. 413. P. 65.
26. Kovalenko N.A., Pustovgar E.A., Uspenskaya I.A. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 1. P. 159. <https://doi.org/10.1021/je301087w>
27. Kosova D.A., Voskov A.L., Kovalenko N.A. et al. // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 425 P. 312. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.06.021>
28. Abrams D.S., Prausnitz J.M. // AIChE J. 1975. V. 21. № 1. P. 116.
29. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses, New York: Wiley, 1968. 502 p.
30. Maksimov A.I., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. // Calphad, 2019. V. 67. P. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101683>.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ И ОПТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ
АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИПЕПТИДОВ НА ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С КСИЛИТОМ В ВОДЕ© 2022 г. И. Н. Межевой^{a,*}, Н. М. Громова^b^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия^bИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: inm@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принята к публикации 16.05.2022 г.

Методом калориметрии растворения получены энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H^m$ L- α -аланил-L- α -аланина, DL- α -аланил-DL- α -аланина и β -аланил- β -аланина в водных растворах с ксилитом при концентрации многоатомного спирта до 1 моль/кг р-ля. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^0$) и переноса ($\Delta_{\text{tr}}H^0$) дипептидов из воды в водные растворы ксилита. Рассчитанные энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий дипептидов с молекулами многоатомного спирта имеют положительные и отрицательные значения. Обнаружено влияние изомерии пептидов на энтальпийные характеристики их взаимодействия с ксилитом в водных растворах. Проведен анализ влияния различных типов взаимодействий в растворах и структурных особенностей биомолекул на термодинамические характеристики растворения олигопептидов.

Ключевые слова: дипептиды, ксилит, энтальпия растворения, водный раствор, гидрофобное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0044453722120196

Известно, что многоатомные спирты помогают в стабилизации природных конформаций шаровидных белков и моделируют гидрофильную наружную часть клеточной мембраны [1–3]. “Сахарные” многоатомные спирты находят широкое применение как стабилизирующие и безопасные добавки в пищевой и фармацевтической промышленности, как заменители сахарозы при заболеваниях диабетом [4]. Комплексное изучение физико-химических и термодинамических параметров взаимодействия пептидов с биомолекулами необходимо для более глубокого понимания механизмов стабилизации белков в растворах и количественной оценки параметров энергии взаимодействия в трехкомпонентной системе [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения энтальпий растворения дипептидов проводили на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой [7]. Объем калориметрической ячейки составил ~110 мл. Для оценки точности и надежности работы калориметрической установки были измерены тепловые эффекты растворения KCl в воде при 298.15 К. Из десяти независимых измерений энтальпий рас-

творения KCl в H₂O получено значение стандартной $\Delta_{\text{sol}}H^0 = 17.23 \pm 0.06$ кДж/моль, которое хорошо согласуется с рекомендуемой величиной в литературе (17.22 ± 0.04 кДж/моль) [8, 9].

Навески пептидов тщательно растирались в ступке для уменьшения времени растворения и высушивались до постоянной массы. Далее дипептид помещали в тонкостенную стеклянную ампулу, закрывали силиконовой пробкой и взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 1×10^{-4} г. После ампулу запаивали и помещали в ампулодержатель в реакционном стакане. Навески ксилита и растворитель взвешивали также на весах ВЛР-200 с точностью 1×10^{-4} г. После сборки калориметрическую ячейку помещали в блок вторичного термостатирования и система термостатировалась при заданной температуре. Достижение термического равновесия определяли по горизонтальному ходу графопостроителя. После разбития ампулы записывался начальный и конечный период опытов. Затем система в зависимости от теплового эффекта нагревалась или охлаждалась и, после достижения равновесия, проводилась калибровка электрическим током. Калибровка проводилась таким образом, чтобы

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $\Delta_{\text{sol}}H^0$ (кДж/моль) дипептидов в смешанном растворителе вода–ксилит при 298.15 К

L- α -аланил-L- α -аланин		DL- α -аланил-DL- α -аланина		β -аланил- β -аланин	
m	$-\Delta_{\text{sol}}H^0$	m	$-\Delta_{\text{sol}}H^0$	m	$\Delta_{\text{sol}}H^0$
0	10.79 \pm 0.06	0	7.29 \pm 0.05	0	5.67 \pm 0.04
0.1	10.37 \pm 0.06	0.1	7.04 \pm 0.05	0.1	5.34 \pm 0.04
0.2	9.99 \pm 0.06	0.2	6.81 \pm 0.05	0.2	5.01 \pm 0.04
0.3	9.71 \pm 0.06	0.3	6.61 \pm 0.05	0.3	4.73 \pm 0.04
0.4	9.47 \pm 0.06	0.4	6.47 \pm 0.05	0.4	4.51 \pm 0.04
0.5	9.33 \pm 0.06	0.5	6.34 \pm 0.05	0.5	4.33 \pm 0.03
0.6	9.18 \pm 0.06	0.6	6.21 \pm 0.05	0.6	4.15 \pm 0.03
0.7	9.14 \pm 0.06	0.7	6.13 \pm 0.05	0.7	4.07 \pm 0.03
0.8	9.13 \pm 0.06	0.8	6.09 \pm 0.04	0.8	3.99 \pm 0.03
0.9	9.24 \pm 0.06	0.9	6.08 \pm 0.04	0.9	3.94 \pm 0.03
1.0	9.39 \pm 0.06	1.0	6.10 \pm 0.04	1.0	3.90 \pm 0.03

Обозначения: m – моляльность ксилита (моль/кг).

ход графопостроителя был как можно ближе к ходу во время опыта ($\Delta I_{\text{он}} \sim \Delta I_{\text{к}}$). При этом сила тока выбиралась так, чтобы время калибровки составляло не менее 100 с. Полученные кривые изменения температуры во времени $t = f(\tau)$ обрабатывались графическим методом [10] и вычислялся тепловой эффект растворения дипептида.

Концентрация дипептидов варьировалась в интервале 0.006–0.007 моль/кг. Средние арифметические значения из 2–3 полученных величин энтальпий растворения $\Delta_{\text{sol}}H^m$ дипептида в исследованной концентрационной области при моляльностях до 0.01 моль/кг можно принять за стандартные значения $\Delta_{\text{sol}}H^0$ ввиду низких концентраций биомолекулы и отсутствием концентрационной зависимости [11–13]. Все дипептиды (Reanal, 98+%) перед экспериментом подвергали перекристаллизации из смеси вода–этанол, сушили под вакуумом при 343 К в течение 48 ч. В экспериментах использовали дважды дистиллированную воду. Ксилит (Acros Organics, 99+%) использовали без дополнительной очистки. Растворы готовили весовым методом с точностью до 0.0001 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные стандартные энтальпии растворения по $\Delta_{\text{sol}}H^0$ L- α -аланил-L- α -аланина (Ala-Ala), DL- α -аланил-DL- α -аланина (DL-Ala-DL-Ala) и β -аланил- β -аланин (β -Ala- β -Ala) в растворах воды с ксилитом ($X_{\text{л}}$) представлены в табл. 1. Энтальпии переноса дипептидов рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{\text{tr}}H^0(w \rightarrow w + y) = \Delta_{\text{sol}}H^0(x \rightarrow w + y) - \Delta_{\text{sol}}H^0(x \rightarrow w), \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{tr}}H^0(w \rightarrow w + y)$ – стандартные энтальпии переноса дипептидов из воды в водные растворы ксилита, $\Delta_{\text{sol}}H^0(x \rightarrow w + y)$ – стандартные энтальпии растворения дипептидов в водном растворе ксилита, $\Delta_{\text{sol}}H^0(x \rightarrow w)$ – стандартные энтальпии растворения дипептидов в воде.

Зависимости энтальпий переноса $\Delta_{\text{tr}}H^0$ L-аланина [14] и изученных дипептидов из воды в водные растворы многоатомного спирта от молярной доли ксилита (X_2) представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, полученные зависимости для L-Ala и дипептидов $\Delta_{\text{tr}}H^0$ от молярной доли соразрастворителя имеют экстремальный характер поведения в исследованном интервале концентраций многоатомных спиртов. Энтальпии переноса определяются различными вкладами с противоположными знаками от конкурирующих в растворе взаимодействий различной природы и процессов гидратации. Для анализа построенных графических зависимостей был использован подход, основанный на анализе модели взаимодействий растворенного вещества и соразрастворителя [15]. В трехкомпонентных системах дипептид – ксилит – вода молекулы гидратированных растворенных веществ находятся в непосредственной близости в процессе взаимодействия. В результате происходит частичная дегидратация вещества, что приводит к изменению природы и характера межмолекулярных взаимодействий в трехкомпонентных растворах. Рассчитанные энтальпии переноса для дипептидов будут определяться суммой вкладов теплот растворения с проти-

воположными знаками. Происходящие изменения термодинамических величин в многокомпонентной системе можно описать уравнением с несколькими слагаемыми с различными знаками:

$$\Delta_{\text{tr}}H^0 = -\Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4, \quad (2)$$

где ΔH_1 – ион-биполярные взаимодействия, происходящие между цвиттерионными центрами дипептидов и аминокислоты и ОН-группами многоатомного спирта; ΔH_2 – гидрофильно-гидрофильные групповые взаимодействия между пептидными группами олигопептидов $\text{C}=\text{O}-\text{NH}$ и $-\text{OH}$ -группой полиспиртов, происходящие через образование водородной связи; ΔH_3 – гидрофобно-гидрофильные взаимодействия между неполярными областями дипептидов и L-аланина или ксилита и ОН-группами многоатомного спирта или цвиттерионных центров дипептидов и аминокислоты; ΔH_4 – гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между неполярными областями дипептидов (аминокислоты) и многоатомного спирта.

Первые два типа взаимодействия вносят отрицательный, а третий и четвертый типы – положительные вклады в $\Delta_{\text{tr}}H^0$ дипептидов из воды в раствор ксилита с водой. Положительные значения $\Delta_{\text{tr}}H^0$ для DL- α -Ala-DL- α -Ala и L- α -Ala-L- α -Ala во всем интервале составов в растворах ксилита (рис. 1), указывают на преобладание третьего (ΔH_3) и четвертого (ΔH_4) типов взаимодействий. После прохождения максимума энтальпии переноса плавно уменьшаются, что означает доминирование ион-биполярных и гидрофильно-гидрофильных групповых взаимодействий. Преобладание данных типов взаимодействий особенно проявляется для линейного изомера диаланина с наиболее отрицательными энтальпиями переноса во всем интервале концентраций ксилита. При увеличении концентраций ксилита взаимодействия между полярными группами многоатомного спирта и цвиттер-ионными центрами дипептида становятся более сильными, что приводит к увеличению доли экзо-эффектов в трехкомпонентном растворе. Экстремумы на графиках зависимостей энтальпий переноса дипептидов и L-аланина при различных мольных долях многоатомного спирта означают, что вклады от гидрофобно-гидрофильных и гидрофобно-гидрофобных групповых взаимодействиях максимальны при соответствующих концентрациях ксилита.

Для количественной оценки межмолекулярных взаимодействий в водных растворах проведен регрессионный анализ в рамках теории Мак-Миллана–Майера [16] путем расчета энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}) олигопептида с молекулами многоатомных спиртов. Концентрационные зависимости $\Delta_{\text{sol}}H^0 =$

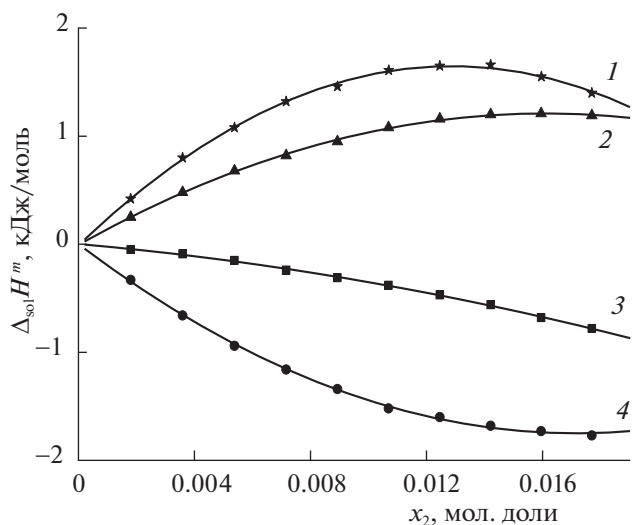


Рис. 1. Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{\text{tr}}H^0$) аминокислоты и дипептидов из воды в ее смеси с ксилитом от мольной доли многоатомного спирта (x_2) при 298.15 К: 1 – L-Ala-L-Ala, 2 – DL-Ala-DL-Ala, 3 – L-Ala [7], 4 – β -Ala- β -Ala.

$= f(m_y)$ дипептидов в растворах ксилита были обработаны полиномом второй степени:

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 = a_0 + a_1m_y + a_2m_y^2, \quad (3)$$

где m_y – моляльная концентрация многоатомного спирта, a_0 , a_1 , a_2 – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

В результате проведенного расчета были получены регрессионные уравнения для L- α -аланил-L- α -аланина (3), DL- α -аланил-DL- α -аланина (4) и β -аланил- β -аланин (5) в водных растворах ксилита

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 = (-10.79 \pm 0.02) + (4.56 \pm 0.09)m_y - \dots, \quad (4)$$

$$R = 0.998, \quad N = 10,$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 = (-7.29 \pm 0.01) + (2.68 \pm 0.06)m_y - \dots, \quad (5)$$

$$R = 0.999, \quad N = 10,$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 = (5.67 \pm 0.02) - (3.62 \pm 0.09)m_y - \dots, \quad (6)$$

$$R = 0.999, \quad N = 10.$$

Значения свободных членов уравнений (4)–(6) соответствуют стандартной энтальпии растворения дипептидов в чистой воде, которые хорошо согласуются с нашими и литературными значениями, например: $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{L-Ala-L-Ala}) = -10.79$ (кДж/моль) [17]; $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{L-Ala-L-Ala}) = -11.00$ (кДж/моль) [18]; $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{DL-Ala-DL-Ala}) = -7.59$ (кДж/моль) [19]; $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{DL-Ala-DL-Ala}) = -7.29$ (кДж/моль) [20]; $\Delta_{\text{sol}}H^0(\beta\text{-Ala-}\beta\text{-Ala}) =$

Таблица 2. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{xy} (Дж кг моль⁻²) аминокислоты и дипептидов с ксилитом в водных растворах при 298.15 К

L-аланин	β -аланил- β -аланин	L- α -аланил-L- α -аланин	DL- α -аланил-DL- α -аланин
-216 ± 18 [14]	-1810 ± 47	2280 ± 44	1341 ± 28

5.67 (кДж/моль) [17, 21]. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий h_{xy} были рассчитаны по уравнению: $h_{xy} = a_1/2$ [22]. Рассчитанные для дипептидов и полученные нами ранее значения для L-аланина [14] в растворах ксилита представлены в табл. 2.

Полученные энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия h_{xy} имеют отрицательные значения, за исключением стереоизомеров диаланина. Это означает, что прямые гидрофильно-гидрофильные групповые взаимодействия между цвиттерионами биомолекул и ксилитом преобладают над дегидратацией компонентов раствора. Гидрофобная гидратация и гидрофобные взаимодействия существенно влияют на получаемые термодинамические характеристики растворения и играют важнейшую роль в системах с аминокислотами, олигопептидами и белками [23, 24]. Вокруг неполярных метильных групп молекулы воды более сильно связаны друг с другом и энергии для разрыва межмолекулярных связей при взаимодействии биомолекул требуется несколько больше [25]. Цвиттер-ионные молекулы за счет электростатических взаимодействий различной природы усиливают гидрофобные взаимодействия в трехкомпонентном водном растворе. Из табл. 2 видно, что положительные значения h_{xy} для стереоизомеров диаланина и существенная разница по абсолютной величине по сравнению со значением для линейной структурой β -Ala- β -Ala, указывает на вклад эффектов гидрофобных взаимодействий боковых метильных CH_3 -групп пептида. В результате происходит уменьшение степени упорядоченности раствора при взаимодействии гидратированных молекул, увеличение доли эндотермичности растворения и росту величин энтальпийных коэффициентов парного взаимодействия.

Энтальпийные коэффициенты парного взаимодействия h_{xy} исследованных L-аланина и дипептидов с различным расположением углеводородных радикалов с лиофобными свойствами увеличиваются в ряду: β -Ala- β -Ala < L-Ala < < DL-Ala-DL-Ala < L-Ala-L-Ala. Более высокий h_{xy} для L-Ala-L-Ala по сравнению с β -Ala- β -Ala связан с наличием в молекуле двух боковых метильных групп, что способствует гидрофобной гидратации, проявляющейся в упрочнении водо-

родных связей воды вокруг CH_3 -групп. Кроме того, метильные группы могут стерически препятствовать электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиям пептидной группы CONH с полярными OH-группами ксилита. В результате экзотермичность растворения β -аланил- β -аланина растёт и h_{xy} для системы дипептид-ксилит становится отрицательным. Частичное замещение L-стереоизомера на D-форму приводит к более отрицательным значениям для рацемической смеси двух энантиомеров по сравнению с одной структурой дипептида. Это означает, что пространственное расположение метильной группы также влияет на получаемые термодинамические характеристики взаимодействия.

В молекуле L- α -аланил-L- α -аланина по сравнению с L-аланином появляются одна дополнительная пептидная группа CONH, способная к донорно-акцепторным взаимодействиям, что вносит значительный энтальпийный экзотермический эффект в трехкомпонентную систему. С другой стороны, молекула дипептида содержит дополнительные метиленовую и метильную группы, что способствует увеличению степени дегидратации и гидрофобного взаимодействия при растворении L- α -аланил-L- α -аланина и росту эндотермических эффектов. Анализ величин h_{xy} показывает, что основной вклад в термодинамику растворения вносят прямые взаимодействия пептидной группы и цвиттерионных центров L- α -аланил-L- α -аланина с полярными OH-группами ксилита, что отражается в более отрицательном значении.

Таким образом, проведенное исследование показало существенное влияние структурной и стереоизомерии, гидрофобных взаимодействий молекул дипептидов и ксилита на термодинамические характеристики растворения биомолекул. Обнаружено более сильное взаимодействие рацемической смеси энантиомеров по сравнению с L-стереоизомером алифатического дипептида и экранирование прямых взаимодействий L(DL)- α -аланил-L(DL)- α -аланина с ксилитом через пептидную CONH-группу разветвленных форм диаланина по сравнению с линейной β -формой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № АААА-А21-121011490059-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barone G., Castronuovo G., Elia V., Srassinopoulou K. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1984. V. 80. № 11. P. 3095.
<https://doi.org/10.1039/F19848003095>
2. Dill K.A. // Biochemistry. 1990. V. 29. № 31. P. 7133.
<https://doi.org/10.1021/bi00483a001>

3. *Timasheff S.N.* // Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct. 1993. V. 22. P. 67.
<https://doi.org/10.1146/annurev.bb.22.060193.000435>
4. *Granström, T.B., Izumori, K., Leisola, M.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2007. V. 74. P. 277.
<https://doi.org/10.1007/s00253-006-0761-3>
5. *Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н., Дуняева В.В.* // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 150. 106206.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106206>
6. *Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н., Ставнова А.А.* // J. Mol. Liquids. 2021. V. 329. 115568.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115568>
7. *Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. Вып. 5. С. 732. [*Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Mezhevoi I.N.* // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. P. 711.
<https://doi.org/10.1134/S1070427207050047>].
8. *Wadsö I., Goldberg R.N.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73, P. 1625.
<https://doi.org/10.1351/pac200173101625>
9. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. P. 1.
<https://doi.org/10.1063/1.556034>
10. *Wadso I.* // 7 Science Tools the LKB Instrument J. 1966. V. 13. P. 33.
11. *Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Изв. акад. наук. Сер. химич. 2008. № 12. С. 2402.
12. *Kustov A.V., Antonova O.A., Smirnova N.L.* // J. Mol. Liquids. 2017. V. 232. P. 214.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.065>
13. *Kustov A.V., Antonova O.A., Smirnova N.L.* // J. Ther. Anal. Calorim. 2017. V. 129. P. 461.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6172-0>
14. *Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 610.
15. *Lilley T.H.* // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 2551.
<https://doi.org/10.1351/pac199365122551>
16. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
<https://doi.org/10.1063/1.1724036>
17. *Barannikov V.P., Kurbatova M.S., Mezhevoi I.N.* // Thermochim. Acta. 2020. V. 689. 178647.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178647>
18. *Matsumoto M., Amaya K.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. № 8. P. 2521.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.56.2521>
19. *Nowicka B., Piekarski H.* // J. Mol. Liquids 2002. V. 95. P. 323.
[https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(01\)00297-5](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00297-5)
20. *Баделин В.Г., Межевой И.Н.* // Журн. орган. химии. 2017. Т. 87. С. 1357.
21. *Smirnov V.I., Badelin V.G.* // Thermochim. Acta. 2011. V. 524. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.06.008>
22. *Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L. et al.* // J. Solution Chem. 1976. V. 5. P. 631.
<https://doi.org/10.1007/BF00648221>
23. *Makhatadze G.I., Privalov P.L.* // J. Mol. Biol. 1990. V. 213. P. 375.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2836\(05\)80197-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2836(05)80197-4)
24. *Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Журн. орган. химии. 2014. Т. 84. Вып. 2. С. 229.
25. *Ide M., Maeda Y., Kitano H.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 7022.
<https://doi.org/10.1021/jp971334m>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ ЭТИЛЕНДИАМИНА И 1,3-ДИАМИНОПРОПАНА

© 2022 г. И. А. Солонина^а, В. В. Высоцкий^б, Т. М. Вальковская^а, М. Н. Родникова^{а,*}

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

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

Методом динамического рассеяния света изучены жидкие водные системы этилендиамина (ЭД) и 1,3-диаминопропана (ЗДП) разных концентраций при 15 и 25°C. Обнаружены дисперсные фазы в обеих системах. Их образование объяснено наличием достаточно стабильных аквакомплексов и протонированных форм диаминов в водных растворах. Сильное взаимодействие диаминов с водой подтверждено большой отрицательной энтальпией смешения и сильным возрастанием вязкости водных растворов с увеличением концентрации диамина до образования ассоциатов ЭД·*n*H₂O и ЗДП·*n*H₂O.

Ключевые слова: этилендиамин, 1,3-диаминопропан, жидкие водные системы, метод динамического рассеяния света, дисперсные фазы

DOI: 10.31857/S004445372212024X

Алифатические диамины – классические лиганды в химии комплексных соединений [1]. Они находят применение и как сильно основные растворители, например, для активации полимеров, коллоидно-химического полирования кремниевых пластин и монокристаллов [2]. Работа с чистыми диаминами трудна из-за их значительной реакционной способности, поэтому используются их водные растворы.

Физико-химические свойства первых диаминов алифатического ряда – этилендиамина и 1,3-диаминопропана – вместе с физико-химическими свойствами воды представлены в табл. 1. Подчеркнем большую электроно-донорную способность диаминов, благодаря которой в водных растворах этих диаминов образуются довольно устойчивые ассоциаты, на что указывают и квантово-химические расчеты [3].

Фазовые диаграммы водных систем H₂O–ЭД и H₂O–ЗДП [4] приведены на рис. 1. На них видны соединения в твердой фазе. На сильные взаимодействия диаминов с водой и ассоциаты в жидкой фазе указывают большие отрицательные значения энтальпий смешения (рис. 2) [2] и концентрационные зависимости вязкости водных растворов ЭД и ЗДП (рис. 3) [2, 5]. Это подтверждает также и таблица констант протонирования молекул ЭД и ЗДП в интервале температур 273–303 К [6, 7] (табл. 2). Из табл. 2 видно различие в константах протонирования первой и второй амин-

ных групп наших диаминов, что указывает на существование в растворах разных протонированных и замкнутых групп типа ЭД·2H₂O, ЭД·H₂O и ЗДП·3H₂O, ЗДП·H₂O.

Исследовать ассоциаты в жидких растворах весьма трудно. В работе [8] для этой цели был применен молекулярный метод рассеяния света. Рассмотрены температурные и концентрационные зависимости разных вкладов в интенсивность молекулярного рассеяния света – от флуктуаций анизотропии, флуктуаций плотности и флуктуаций концентрации. Сделан вывод о необходимости учета вклада, обусловленного взаимодействием флуктуаций концентрации и анизо-

Таблица 1. Физико-химические характеристики ЭД и ЗДП [2]

Характеристика	H ₂ O	ЭД	ЗДП
<i>M</i>	18	60	74
<i>T</i> _{пл} , °C	0	8.5	–12
<i>T</i> _{кип} , °C	100	118	140
$\rho^{(25^\circ\text{C})} \times 10^{-3}$, кг/м ³	0.9971	0.890	0.888
$\eta^{(25^\circ\text{C})} \times 10^3$, Па·с	0.8903	1.39	1.76
$\mu^{(25^\circ\text{C})}$, D	1.83	1.89	1.94
<i>DN</i> _{SbCl₅}	18	50	52
$\beta_T^{(25^\circ\text{C})} \times 10^{11}$, Па ^{–1}	45.99	49.0	52.4

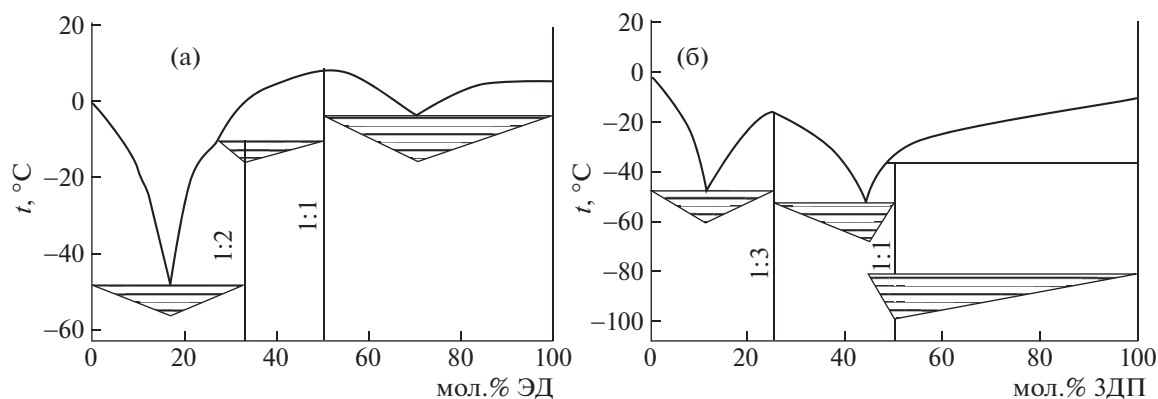


Рис. 1. Фазовые диаграммы водных систем H_2O –ЭД (а) и H_2O –ЗДП (б).

тропии. Для нерасслаивающихся систем это было предсказано в работе [9]. Указанное взаимодействие в разбавленных растворах ЭД связано с гидрофобными взаимодействиями в системе H_2O –ЭД, обусловленными образованием ассоциатов в растворе $\text{ЭД} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидрофобно гидратированных протонированных форм ЭД [10, 11].

Целью данной работы – обнаружение ассоциатов в форме некой дисперсной фазы в водных растворах диаминов. Так как жидкость – конденсированная, но подвижная фаза, для подтверждения существования ассоциатов в водных растворах диаминов мы применили метод динамического рассеяния света.

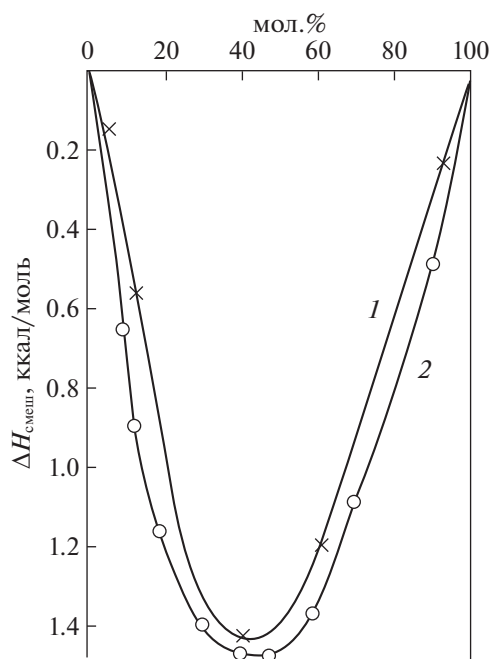


Рис. 2. Концентрационные зависимости энтальпий смешения ЭД (1) и ЗДП (2) с водой [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы готовили гравиметрическим методом из воды Milli-Q и чистых ЭД – 99.5% и ЗДП – 99% марки Acros. Чистые диамины хранили в сухой камере в токе сухого азота. Полученные растворы исследовали методом динамического рассеяния света.

Метод динамического рассеяния света

Динамическое рассеяние света (ДРС) – рассеяние на флуктуациях концентрации. Оно используется для определения строения жидкостей на масштабах от микрометров до ангстрем. ДРС отличается от статического рассеяния света методом анализа сигнала. Используется частотный сдвиг вследствие движения частицы, диспергированной в жидкости. Выявление в растворе дисперсной фазы и определение ее размеров проводили на приборе Zetasizer Nano (Malvern, Великобритания). Источник света – гелий-неоновый лазер (длина волны 633 нм). Угол детектирования интенсивности рассеяния – 173° .

В методе ДРС исследуется броуновское движение частиц дисперсной фазы раствора, которое вызывает микроскопические флуктуации их локальной концентрации. В свою очередь, эти флуктуации приводят к локальным неоднородностям показателей преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях. Информация о коэффициентах диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции этих флуктуаций. Рассеянный свет принимается фотоприемником, а сигнал с выхода фотоприемника обрабатывается цифровым коррелятором. Из полученной автокорреляционной функции рассчитывается коэффициент броуновской диффузии и вычисляются основные параметры нанодисперсии.

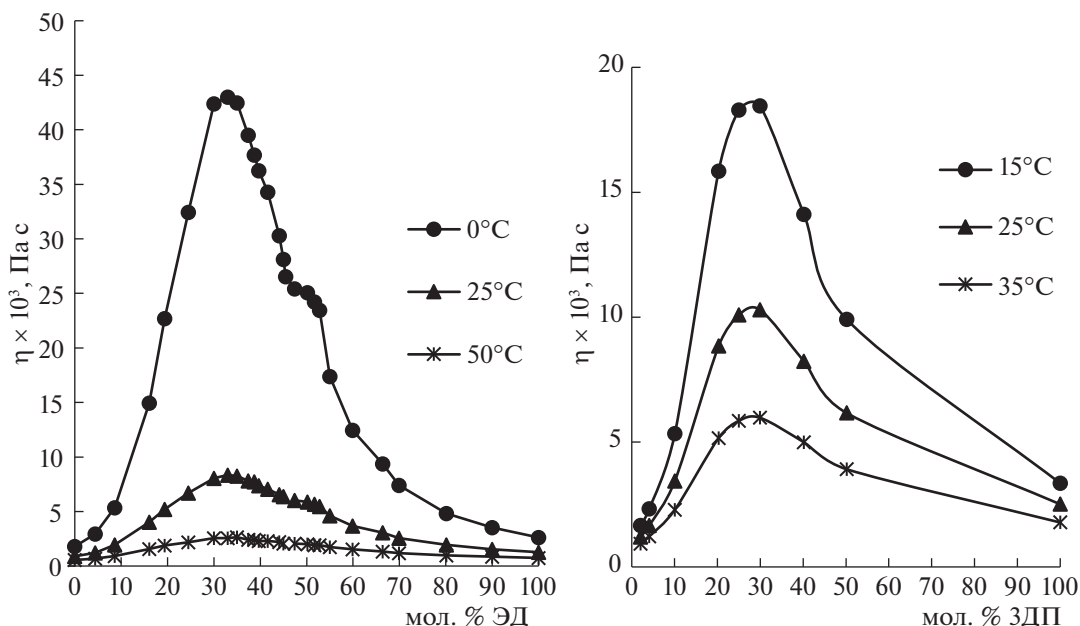


Рис. 3. Концентрационные зависимости вязкости водных растворов ЭД [5] (а) и ЗДП [2] (б).

В используемом приборе время формирования корреляционной функции составляет ~ 10 с. После ее обработки результат запоминается. Эта процедура автоматически повторяется 10–15 раз и вычисляется среднее значение искомых параметров исследуемой дисперсии. Такой цикл проводился, как правило, 5 раз (т.е. общее время измерения составляло ~ 10 мин). Усредненные по результатам этих циклов (программно) характеристики дисперсий, полученные при 15 и 25°C для систем H_2O –ЭД и H_2O –ЗДП представлены в табл. 3.

Средний диаметр частиц дисперсной фазы (d_{cp}) определялся из распределения числа частиц (n) (концентрации) по размерам, которое вычислялось из распределения интенсивности рассеяния (I). В дальнейшем будем его называть средним числовым диаметром.

Средний гидродинамический диаметр частицы (Z_{aver}) определялся через коэффициент их броуновской диффузии, который вычислялся из так называемой корреляционной функции на основании уравнения Навье–Стокса–Эйнштейна. В случае полидисперсности частиц Z_{aver} – усредненная характеристика дисперсной фазы.

Скорость счета фотонов (с.г. (count rate)) – интегральная характеристика системы. Она пропорциональна интенсивности (I), которая в свою очередь пропорциональна $Z_{\text{aver}}n^t$ (в случае релеевского рассеяния, когда размер частиц не превышает 100 нм, $t = 6$, при больших размерах t значительно уменьшается). Таким образом, если имеется распределение интенсивности по разме-

рам, например, для частиц от 1 до 10 нм, вклад которых в I сопоставим, то величина d_{cp} будет определяться для частиц наименьшего размера, так как их концентрация в 10^6 больше.

Следует подчеркнуть, что в случае узкого модалного распределения I значения Z_{aver} и d_{cp} почти совпадают (первое всегда больше). Это различие всегда возрастает при увеличении ширины указанного распределения и особенно при наличии в нем крупных частиц, размер которых существенно превышает d_{cp} . Отметим также, что все алгоритмы вычислений защиты в ПО прибора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приготовление водных растворов диаминов при исследованных температурах показывает полную растворимость диаминов в воде. Метод динамического рассеяния света определяет наличие в этих растворах дисперсных фаз с размерами частиц несколько сот нанометров. Эти образования в жидкости непрерывно меняются. Усреднение их размеров прибор выдает за 10 с. Так как жидкость конденсированная, но подвижная фаза, то при описании ее структуры или образова-

Таблица 2. Константы протонирования молекул ЭД и ЗДП [6, 7]

Диамин	$t = 0^\circ\text{C}$		$t = 5^\circ\text{C}$		$t = 30^\circ\text{C}$	
	10.09	7.00	9.98	7.28	9.81	6.76
ЭД	10.09	7.00	9.98	7.28	9.81	6.76
ЗДП	10.62	8.64	10.64	8.88	10.32	8.33

Таблица 3. Значения среднего гидродинамического диаметра частиц (Z_{aver} , нм), среднего диаметра частиц дисперсной фазы (d_{cp} , нм) и скорости счета фотонов (с.г., крps)

C , мол. %	Z_{aver}	d_{cp}	с.г.	Z_{aver}	d_{cp}	с.г.
	15°C			25°C		
Система H_2O –ЭД						
10.34	420 ± 42	57 ± 11	171 ± 6	818 ± 65	146 ± 40	144 ± 6
10.34*	949 ± 216	867 ± 43	362 ± 11	1120 ± 200	953 ± 80	553 ± 120
32.35	82 ± 10	50 ± 6	1020 ± 185	558 ± 137	76 ± 2	430 ± 59
50.43	227 ± 100	100 ± 20	1300 ± 80	104 ± 17	94 ± 14	409 ± 33
67.28	558 ± 52	359 ± 26	284 ± 24	298 ± 30	220 ± 13	277 ± 17
Система H_2O –ЗДП						
9.93	234 ± 15	173 ± 21	2102 ± 310	75 ± 40	68 ± 6	109 ± 16
9.93*	1007 ± 317	884 ± 183	295 ± 85	504 ± 77	249 ± 50	1491 ± 276
25.03	35 ± 20	27 ± 3	66 ± 11	34 ± 14	27 ± 4	106 ± 16
25.03*	56 ± 9	43 ± 5	136 ± 3	115 ± 23	79 ± 13	79 ± 12
33.2	116 ± 12	54 ± 4	81 ± 17	42 ± 32	1 ± 0.5	48 ± 10
50.15	136 ± 38	75 ± 21	102 ± 19	142 ± 58	0.9 ± 0.3	62 ± 3
66.93	850 ± 247	250 ± 96	712 ± 312	252 ± 34	183 ± 43	80 ± 20

* Через 3 дня.

шихся в ней агломератов необходимо указывать временной интервал. Поэтому, обсуждая данные табл. 3, будем иметь в виду усреднение 10 секундных показателей за 2 мин.

В системе H_2O –ЭД при концентрации 10.34 мол. % ЭД через 3 дня средний диаметр частиц (Z_{aver}) и средний диаметр частиц дисперсной фазы (d_{cp}) увеличился. При увеличении концентрации ЭД в водном растворе от 32.35 ЭД до 67.28 мол. % ЭД происходит увеличение среднего диаметра частиц дисперсной фазы при 15 и 25°C. Высокое значение (558 ± 137 нм) среднего гидродинамического диаметра частиц при 32.35 мол. % ЭД и температуре 25°C указывает на существование крупных частиц, размеры которых существенно превышают средний диаметр частиц дисперсной фазы.

В системе H_2O –ЗДП при концентрации 9.93 и 25.03 мол. % ЗДП через 3 дня средний диаметр частиц и средний диаметр частиц дисперсной фазы увеличились значительно при 9.93 мол. % ЗДП и незначительно при 25 мол. % ЗДП при 15 и 25°C. При увеличении концентрации от 33.2 до 66.93 мол. % ЗДП средний диаметр частиц и средний диаметр частиц дисперсной фазы увеличились с ростом концентрации ЗДП в водном растворе при 15 и 25°C.

В системе H_2O –ЭД при концентрациях 32.35 и 50.43 мол. % ЭД наблюдаются наименьшие значения среднего диаметра частиц дисперсной фазы при 15°C и 25°C. В системе H_2O –ЗДП наименьшие значения среднего диаметра частиц

дисперсной фазы при 15 и 25°C зарегистрированы при 25.03; 33.2 и 50.15 мол. % ЗДП. Возможно, это обусловлено образованием ассоциатов в растворе в системе H_2O –ЭД: ЭД· $2\text{H}_2\text{O}$ и ЭД· H_2O ; в системе H_2O –ЗДП: ЗДП· $3\text{H}_2\text{O}$ и ЗДП· H_2O [4].

Изменение значения скорости счета фотонов в системах H_2O –ЭД и H_2O –ЗДП обусловлено как изменением среднего числового диаметра и среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсной фазы, так и изменением концентрации этих частиц (см. табл. 3).

В системе H_2O –ЭД при 15 и 25°C увеличение скорости счета фотонов при концентрации 10.34 мол. % ЭД через 3 дня произошло за счет увеличения среднего числового диаметра и среднего гидродинамического диаметра частиц. Аналогичная зависимость была выявлена через 3 дня и в системе H_2O –ЗДП при концентрации 9.93 мол. % ЗДП при 25°C и 25.03 мол. % ЗДП при 15 и 25°C. При концентрации 9.93 мол. % ЗДП и температуре 15°C через 3 дня отмечаются увеличение среднего числового гидродинамического диаметров частиц и уменьшение скорости счета фотонов за счет уменьшения концентрации частиц.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что в системах H_2O –ЭД и H_2O –ЗДП существует дисперсная фаза, характеристики которой изменяются в зависимости от времени, концентрации и температуры. Сильное взаимодействие ЭД и ЗДП с водой подтверждается большой отрицательной энтальпией смешения [2]. В свою очередь, сильное возрастание вязко-

сти водных растворов в области концентраций от 20 до 60 мол. % ЭД и ЗДП [2, 5] может быть обусловлено именно существованием дисперсных фаз и образованием ассоциатов ЭД· n H₂O и ЗДП· n H₂O [4].

Таким образом, в исследованных системах существует дисперсная фаза, характеристики которой меняются в зависимости от времени, концентрации и температуры. Закономерности этих изменений, к сожалению, прибор не дает. В наших системах образование частиц дисперсной фазы связано в большей или меньшей степени с перестройкой водородных связей и изменением свойств растворителя, так как он участвует в непрерывном образовании ассоциатов и протонированных форм в растворе. При этом указанные процессы происходят на временных масштабах значительно меньших, чем флуктуации, вызванные броуновской диффузией. Именно наличие кратковременных процессов, на наш взгляд, может быть причиной больших различий между $d_{\text{ср}}$ и Z_{aver} и большим разбросом этих параметров (см. табл. 3).

Метод ДРС не может в полной степени получить информацию для интерпретации полученных в данной работе закономерностей изменения характеристик частиц дисперсной фазы в зависимости от концентрации компонентов растворов и температуры в исследуемых системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гринберг А.А.* Введение в химию комплексных соединений. М.: Наука, 1966
2. *Вальковская Т.М.* Особенности физико-химических свойств жидких диаминов и их водных растворов: дис.... канд. хим. наук. М.: ИОНХ, 2000.
3. *Родникова М.Н., Исаев А.Н., Засыпкин С.А.* // Коорд. химия 1991. Т. 17. № 11. С. 1467.
4. *Guien R., Rosso J., Carbonnel L.* // *Compt. Rend.* С. 1978. V. 287. № 13. P. 497.
5. *Эльгорт М.С.* // *Журн. русск. физ.-хим. общества.* 1929. Т. 61. № 6. С. 947.
6. *Bertsch C.R., Fernelius W.C., Block B.P.* // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. № 4. P. 444.
7. *Pioletti P., Burbucci R., Vacca A., Dei A.* // *J. Chem. Soc.(A)* 1971. № 2. С. 310.
8. *Ланишина Л.В., Родникова М.Н., Дудникова К.Т.* // *Журн. структур. химии.* 1990. Т. 31. № 4. С. 65.
9. *Кашаева Л.М., Сабирова Л.М., Угарова Т.М., Чабан И.А.* // *ЖЭТФ.* 1980. Т. 79. № 4. С. 1257.
10. *Родникова М.Н., Ястремский П.С., Харькин В.С., Дудникова К.Т.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. № 5. С. 1157.
11. *Родникова М.Н., Ланишина Л.В., Цветков В.Г. и др.* // Тез. докл. 1 Всесоюз. симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Пушкино: ИБФ АН СССР, 1986. С. 33.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.361.3+544.16+544.18

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-
ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛКИЛАМИНОВ
С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТАМИ БРЕНСТЕДА© 2022 г. И. В. Федорова^{a,*}, М. Е. Яблоков^b, Л. П. Сафонова^a^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия^bИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: fiv@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 28.04.2022 г.

Принята к публикации 19.05.2022 г.

Обобщены и проанализированы результаты квантово-химических исследований взаимодействия NH_3 и алкиламинов $(\text{R})_n\text{NH}_{3-n}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ и $n = 1-3$) с рядом протонных кислот различной силы. Получены данные о протонном сродстве алкиламинов и анионов кислот. Оценены энергетические характеристики образующихся в результате кислотно-основного взаимодействия молекулярных комплексов и ионных пар. Предложено использовать величины разности протонного сродства аниона кислоты и алкиламина для оценки степени переноса протона при кислотно-основных взаимодействиях.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, перенос протона, протонное сродство, энергии Гиббса, энергии взаимодействия, алкиламины, кислоты Бренстеда

DOI: 10.31857/S004445372212010X

За последние несколько десятилетий протонные ионные жидкости (ПИЖ, соли органических оснований и кислот Бренстеда) приобрели особое значение по ряду причин. С точки зрения фундаментальных исследований, данные объекты представляют большой интерес, поскольку в них, наряду с кулоновскими и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, большую роль в образовании определенной структуры ионной жидкости играет водородное связывание, влияя тем самым на их физико-химические свойства [1–4]. Широкий набор различных катионов и анионов позволяет получить ионные жидкости с необходимыми для практического применения свойствами [5–7].

К настоящему времени существует большое разнообразие ПИЖ на основе различных катионов: имидазолия, фосфония, сульфония, пиридиния, пирролидиния, аммония (объекты данной работы). Протонные ионные жидкости получают в результате переноса протона от кислоты к основанию [8, 9]. При этом в зависимости от силы кислоты и основания, возможно образование как молекулярного водородно-связанного комплекса $\text{AH} + \text{B} \rightarrow \text{AH}\dots\text{B}$, так и ионной пары $\text{AH} + \text{B} \rightarrow \text{A}^-\dots\text{BH}^+$, в которой, кроме электростатического взаимодействия между катионом и анионом, также возможно образование водородной связи.

Для определения степени переноса протона применяют как спектральные методы (ИК- и ЯМР-спектроскопия) [10–12], так и квантово-химические расчеты [13–15]. Зачастую индикатором степени переноса протона служит различие констант диссоциации основания и кислоты в воде (ΔpK_a). Однако относительно величин ΔpK_a мнения разных авторов расходятся. Авторы [16] заключили, что для полного переноса протона от кислоты к основанию и образования ПИЖ величина ΔpK_a должна быть больше 10. При исследовании кислотно-основного взаимодействия сильного органического основания с кислотами Бренстеда различной силы авторы [17] показали, что высокая ионность и термическая стабильность достигается для ПИЖ с $pK_a \geq 15$. Впоследствии теми же авторами в работе [18] с учетом данных о влиянии структуры основания на физико-химические свойства ПИЖ с бис(трифторметилсульфонил)имидным анионом было рекомендовано снизить пороговое значение ΔpK_a с 15 до 10. Авторы [19], исследуя взаимодействие искусственной кислоты с первичными и третичными аминами, имеющими близкие значения pK_a , указали на различную степень переноса протона, которая во многом зависит от структуры амина, а не от величины ΔpK_a . Помимо этого, в работе [20] был сле-

Таблица 1. Названия и аббревиатура изучаемых кислот и оснований, значения pK_a в воде, экспериментальные (значения в скобках) и вычисленные в данной работе величины протонного сродства (РА, кДж/моль)

Название соединения	pK_a	РА
Серная кислота, H_2SO_4	-3.0 [30]	1290.34
Метансульфоная кислота, CH_3HSO_3	-1.92 [31]	1330.64
Аминосульфоная кислота, NH_2HSO_3	0.99 [32]	1325.02
Фосфористая кислота, H_3PO_3	1.43 [33]	1367.58
Фосфорная кислота, H_3PO_4	2.148 [33]	1360.70
Уксусная кислота, CH_3COOH	4.756 [34]	1441.11
Угольная кислота, H_2CO_3	6.35 [33]	1398.71
Аммиак, NH_3	9.25 [33]	854.57 (853.6 [35])
Этиламин, C_2H_5NH	10.63 [34]	911.51 (912.0 [35])
Диэтиламин, $(C_2H_5)_2NH$	10.80 [34]	951.93 (952.4 [35])
Триэтиламин, $(C_2H_5)_3N$	10.72 [34]	981.19 (981.8 [35])

лан вывод о том, что значения pK_a для кислот и оснований определены в водных растворах и могут быть не всегда корректны для анализа неводных систем.

Проведенный в работе [21] анализ данных Cambridge Structural Database о кристаллической структуре 6465 комплексов, содержащих ионизированные и неионизированные кислотно-основные пары, совместно с величиной ΔpK_a показал, что при $\Delta pK_a > 4$ преимущественно образуются ионные пары (99.2%), при $\Delta pK_a < -1$ неионизированные кислотно-основные комплексы (99.1%), а при ΔpK_a между -1 и 4 кристаллические структуры содержат как ионные пары, так и неионизированные комплексы. При этом в последнем случае имеется линейное соотношение между вероятностью образования соли и величиной ΔpK_a для указанного диапазона значений.

В данной работе проведено квантово-химическое исследование взаимодействия протонной кислоты с органическим основанием как с позиций расширения представлений о кислотно-основном взаимодействии, так и анализа структурно-энергетических характеристик образующихся соединений. С учетом уже полученных нами ранее данных по структурам и межчастичным взаимодействиям в ионных парах на основе катиона алкиламмония $(R)_nNH_{4-n}$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ и $n = 1-3$) и аниона различных кислот [22-29] и вновь полученных результатов для аммо-

нийных и этиламмонийных соединений мы попытались установить общие закономерности влияния силы кислоты и основания на тип образующегося в результате кислотно-основного взаимодействия комплекса.

Рассмотрена возможность использования параметра ΔPA (разница между протонным сродством аниона кислоты и основания) в качестве альтернативы ΔpK_a при изучении степени переноса протона. Для изучаемых соединений подобных работ ранее не проводилось, и поэтому сделанные нами выводы нельзя сопоставить с аналогичными заключениями других авторов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

С целью восполнения недостающих данных по изучаемым объектам проведено квантово-химическое исследование взаимодействия NH_3 и его этилпроизводных с рядом протонных кислот (табл. 1). Все квантово-химические расчеты выполнены методом функционала плотности с применением гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с учетом дисперсионной поправки GD3 и базисного набора 6-31++G(d,p) с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian09 [36]. Данный метод также применен для анализа структур и межчастичных взаимодействий в ионных парах на основе катиона алкиламмония и аниона различных кислот [22-29], привлекаемых здесь для обобщения данных. Показано, что он наиболее оптимален с точки зрения корректности результатов и времени расчета. В частности, рассчитанные на данном уровне величины протонного сродства третичного амина ($(CH_3)_2C_2H_5N$, $(C_2H_5)_3N$, $(i-C_3H_7)_2C_2H_5N$ и $(C_4H_9)_3N$) гораздо лучше согласуются с их экспериментальными значениями по сравнению с другими квантово-химическими методами (B3LYP, PBE, M06) [27]. Изменение базиса (6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p)) в рамках метода B3LYP-GD3 качественно не влияет на результаты расчета, и последовательность изменения геометрических параметров водородных связей и энергетических характеристик в ряду молекулярных комплексов и ионных пар остается неизменной [22, 29].

Для всех оптимизированных геометрий проведен расчет частот нормальных колебаний и термодинамических параметров. Отсутствие мнимых частот указывает на достижение минимума энергии найденных структур.

Протонное сродство (РА) амина и аниона кислоты рассчитано как разность между значениями энтальпии образования катиона и соответствующего нейтрального основания, и молекулы кислоты и соответствующего аниона.

Таблица 2. Матрица образующихся при кислотнo-основном взаимодействии молекулярных комплексов (МК)^a и ионных пар (ИП)^b

Основание	CF ₃ HSO ₃ ^c	H ₂ SO ₄	CH ₃ HSO ₃	NH ₂ HSO ₃	H ₃ PO ₃	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH	H ₂ CO ₃
NH ₃	МК [29]	МК	МК	МК	МК	МК	МК	МК
CH ₃ NH ₂	ИП [26]	ИП [24]	ИП [24]	–	–	–	–	–
C ₂ H ₅ NH ₂	ИП [26]	ИП [24]	ИП [24]	МК	МК [22]	МК	МК	МК
C ₃ H ₇ NH ₂	ИП [26]	–	–	–	–	–	–	–
C ₄ H ₉ NH ₂	ИП [26]	–	–	–	–	–	–	–
(CH ₃) ₂ NH	ИП [26]	ИП [24]	ИП [24]	–	–	–	–	–
(C ₂ H ₅) ₂ NH	ИП [28]	ИП [28]	ИП [28]	ИП	МК [22]	МК	МК	МК
(C ₄ H ₉) ₂ NH	ИП [26]	ИП [24]	ИП [24]	–	–	–	–	–
(CH ₃) ₃ N	ИП [26]	ИП [24]	ИП [24]	–	–	–	–	–
(C ₂ H ₅) ₃ N	ИП [25]	ИП [25]	ИП [25]	ИП [25]	ИП [25]	ИП [25]	МК [23]	МК
(C ₃ H ₇) ₃ N	ИП [26]	–	–	–	–	–	–	–
(C ₄ H ₉) ₃ N	ИП [26]	–	–	–	–	–	–	–

^aМК найдены при взаимодействии (C₂H₅)₃N с кислотами: пропионовой (pK_a = 4.87 [33]) и бензойной (pK_a = 4.204 [33]) в работе [23].

^bИП получены при взаимодействии (C₂H₅)₃N с рядом кислот: хлороводородной (pK_a = –6.2 [34]) [23], азотной (pK_a = –1.37 [34]) [23], бензолсульфоновой (pK_a = 0.7 [33]) [25] и 3-нитробензолсульфоновой (pK_a = –7.12 [40]) [25]; при взаимодействии C₂H₅NH₂, (C₂H₅)₂NH и (C₂H₅)₃N с 4-толуолсульфоновой кислотой (pK_a = –6.56 [41]) [22]; при взаимодействии третичных аминов (CH₃)₂C₂H₅N, (C₂H₅)₃N, (i-C₃H₇)₂C₂H₅N и (C₄H₉)₃N с трифторуксусной кислотой (pK_a = 0.5 [34]) [27].

^cpK_a = –12 [42].

Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG_{298}) при образовании молекулярного комплекса (ионной пары) определено как разность свободной энергии комплекса (ионной пары) и суммы свободных энергий оптимизированных молекул кислоты и основания.

Энергия межчастичного взаимодействия (ΔE) рассчитана как разность полной энергии системы и суммы энергий всех составляющих ее частиц (молекул или ионов) с поправкой на суперпозицию базисных наборов (BSSE [37]).

Оценка энергии водородных связей выполнена в соответствии с уравнением Лекомта–Эспинозы [38] по формуле $E_{BC} = 1/2V(r)$, где $V(r)$ – плотность потенциальной энергии в критической точке водородной связи, полученная на основе анализа распределения электронной плотности и ее топологии в комплексах с использованием программного пакета AIMAll (Version 10.05.04) [39].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проведения анализа и обобщения сведений о строении и свойствах соединений, образующихся в результате взаимодействия NH₃ и алкиламинов с различными кислотами, на рисунках и в таблицах, наряду с результатами настоящего исследования (16 новых структур), представлены также полученные нами ранее данные [22–29]. Как видно из табл. 2, NH₃ и алкил-

амины могут образовывать с кислотами два типа соединений: молекулярные водородно-связанные комплексы и ионные пары, получаемые в результате переноса протона от кислоты к амину. Тип образующегося соединения зависит от силы кислоты и основания. Чем сильнее кислота, тем выше ее способность отдавать протон и тем больше склонность к образованию ионной пары. Увеличение числа и размера алкильных групп, положительный индуктивный эффект которых повышает электронную плотность на атоме азота, приводит к усилению основных свойств амина, увеличивая тем самым вероятность его протонирования.

Следует отметить, что образующиеся при кислотнo-основном взаимодействии молекулярные комплексы и ионные пары, в том числе изученные в данной работе (табл. 3), термодинамически устойчивы ($\Delta G_{298} < 0$). При этом величины ΔG_{298} при образовании ионных пар более отрицательны, чем при образовании молекулярных комплексов. Из рис. 1а видно, что для всех соединений прослеживается общая зависимость ΔG_{298} от параметра ΔP_A , на которой выделяется четкая граница между комплексами и ионными парами. Исходя из представленных данных, можно ожидать, что взаимодействие NH₃ и алкиламинов с кислотой будет приводить к переносу протона и образованию ионных пар ПИЖ в том случае, если

Таблица 3. Рассчитанные значения энергии Гиббса образования молекулярных комплексов и ионных пар (ΔG_{298} , кДж/моль), энергии кислотно-основного и ион-ионного взаимодействия (ΔE , кДж/моль), суммарные энергии водородных связей (ΣE_{BC} , кДж/моль), величины ΔPA (кДж/моль) и ΔpK_a

Соединение	$-\Delta G_{298}$	$-\Delta E$	$-\Sigma E_{BC}$	ΔPA	ΔpK_a
NH ₃ -H ₂ SO ₄	36.14	93.85	97.62	435.77	12.25
NH ₃ -NH ₂ HSO ₃	28.41	85.27	88.20	470.45	8.26
NH ₃ -CH ₃ HSO ₃	25.04	81.63	86.81	476.07	11.17
NH ₃ -H ₃ PO ₄	22.26	80.37	75.17	506.13	7.102
NH ₃ -H ₃ PO ₃	21.90	73.34	68.70	513.01	7.82
NH ₃ -H ₂ CO ₃	18.85	67.91	66.23	544.14	2.90
NH ₃ -CH ₃ COOH	10.93	57.82	58.40	586.54	4.494
C ₂ H ₅ NH ₂ -NH ₂ HSO ₃	40.22	114.26	112.41	413.51	9.64
C ₂ H ₅ NH ₂ -H ₃ PO ₄	28.65	97.44	98.65	449.19	8.482
C ₂ H ₅ NH ₂ -H ₂ CO ₃	27.30	78.19	80.04	487.20	4.28
C ₂ H ₅ NH ₂ -CH ₃ COOH	16.21	66.44	63.59	529.60	5.874
C₂H₅NH₃/HSO₄ [24]	50.06	496.47	118.17	378.83	13.63
(C ₂ H ₅) ₂ NH-H ₃ PO ₄	38.01	116.57	120.61	408.77	8.652
(C ₂ H ₅) ₂ NH-H ₂ CO ₃	28.42	89.20	97.74	446.78	4.45
(C ₂ H ₅) ₂ NH-CH ₃ COOH	16.69	72.80	78.88	489.18	6.044
(C₂H₅)₂NH₂/NH₂SO₃	54.35	484.30	93.64	373.09	9.81
(C₂H₅)₂NH₂/HSO₄ [28]	65.48	462.51	86.66	338.41	13.8
(C ₂ H ₅) ₃ N-H ₂ CO ₃	25.99	98.53	101.47	417.52	4.37
(C₂H₅)₃NH/NH₂SO₃ [25]	58.94	464.47	87.20	343.83	9.73
(C₂H₅)₃NH/HSO₄ [25]	71.15	450.45	80.02	309.15	13.72

величина разности протонного сродства аниона кислоты и амина составляет менее 400 кДж/моль.

Так как параметр PA характеризует свойства молекулы в газовой фазе, а pK_a – свойство молекулы в конденсированном состоянии, характер

зависимости между величинами ΔG_{298} и ΔpK_a (рис. 1б) не столь очевиден, но общая тенденция ясна – при увеличении параметра ΔpK_a усиливается тенденция к образованию ионных пар. Можно видеть, что при $\Delta pK_a > 12$ образуются исключи-

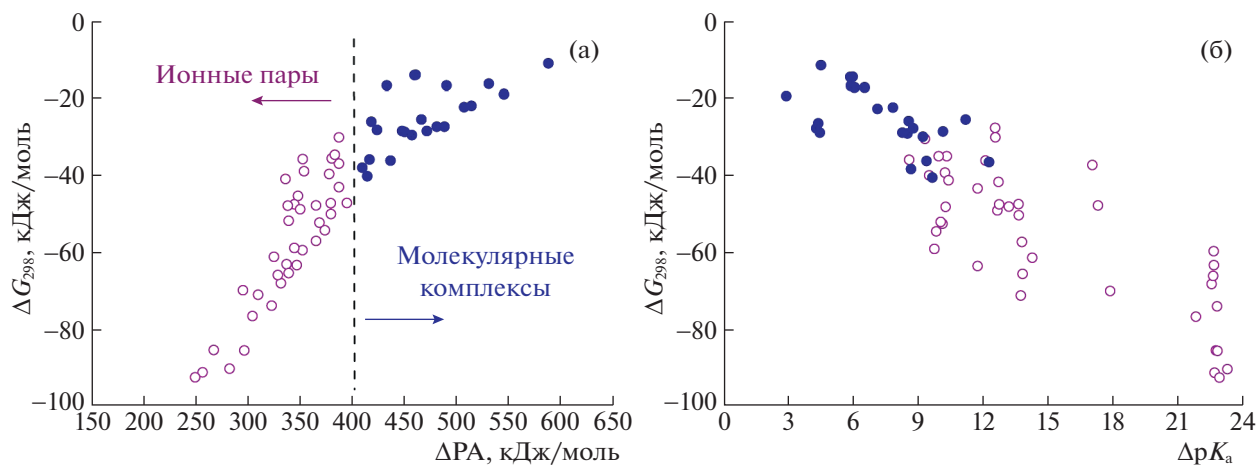
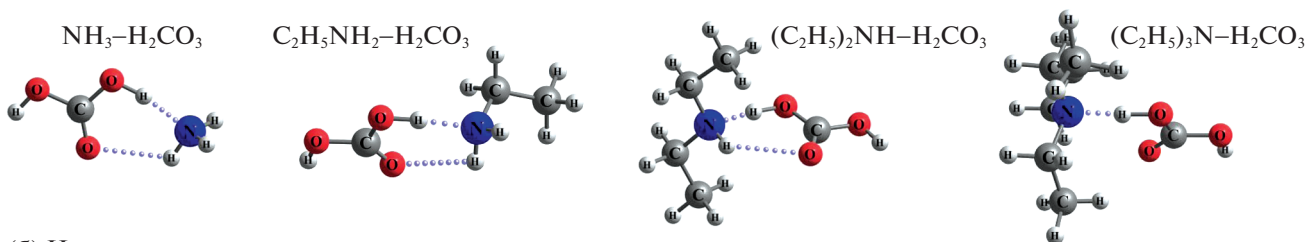


Рис. 1. Зависимости энергии Гиббса образования молекулярных комплексов и ионных пар от параметра ΔPA (а) и ΔpK_a (б).

(а) Молекулярные комплексы



(б) Ионные пары

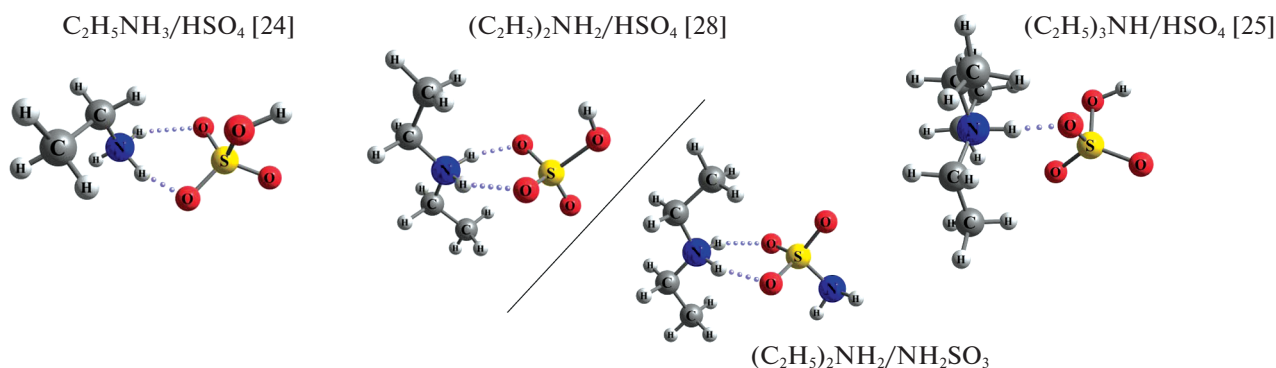


Рис. 2. Структуры образующихся при кислотно-основном взаимодействии молекулярных комплексов (а) и ионных пар (б).

тельно ионные пары, тогда как при $\Delta pK_a < 8$ – молекулярные комплексы. Существует также область значений ΔpK_a между 8 и 12, в которой соединения статистически не различимы, т.е. возможно образование и молекулярных комплексов, и ионных пар.

На основе данных геометрического анализа молекулярных комплексов можно заключить, что для различных кислот комплексы с одним и тем же основанием имеют во многом схожие между собой структуры (рис. 2а) на примере комплексов, образованных NH_3 и его этилпроизводными ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) с H_2CO_3 . Во всех структурах молекулярных комплексов образуется водородная связь за счет атома азота, имеющего свободную (неподеленную) электронную пару, и атома водорода группы OH кислоты. Водородная связь $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ в комплексах характеризуется довольно коротким расстоянием $\text{H}\cdots\text{N}$ 1.555–1.729 Å (комплексы с NH_3), 1.482–1.673 Å (комплексы с $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$), 1.476–1.640 Å (комплексы с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$) и 1.541 Å ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}-\text{H}_2\text{CO}_3$) и линейностью водородно-связанного фрагмента (табл. 4). При образовании молекулярных комплексов во всех случаях наблюдается заметное удлинение ковалентной связи $\text{O}-\text{H}$ в кислоте на 0.116–0.038 Å от ее величины в изолированной молекуле. На примере комплексов с NH_3 , охватывающих весь круг изучаемых кислот, можно

видеть, что длина связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ постепенно увеличивается в ряду кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{NH}_2\text{HSO}_3 < \text{CH}_3\text{HSO}_3 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_3 < \text{H}_2\text{CO}_3 < \text{CH}_3\text{COOH}$. При увеличении степени замещения атомов водорода при азоте в молекуле основания $\text{NH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} < (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ водородная связь в комплексах с H_2CO_3 становится более короткой.

Необходимо отметить, что в отличие от комплекса с третичным амином, в комплексах с NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ и рассматриваемыми кислотами также возможно образование водородной связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (рис. 2а, табл. 4). Расстояния $\text{H}\cdots\text{O}$ в водородно-связанном фрагменте составляют 2.358–2.434 Å (комплексы с NH_3), 2.526–2.644 Å (комплексы с $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) и 2.406–2.442 Å (комплексы с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$), и все они гораздо больше, чем расстояния $\text{H}\cdots\text{N}$ в фрагменте $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$, но при этом меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов связывающих атомов $\Sigma v dW(\text{H}\cdots\text{O}) = 2.72$ Å [43], что, в соответствии с рекомендацией IUPAC [44], служит доказательством существования водородной связи между молекулами. Углы $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ сильно искажены от линейной геометрии и находятся в интервале значений 101.7°–126.1°. При образовании комплексов ковалентная связь $\text{N}-\text{H}$ в амине во всех случаях удлиняется незначительно 0.006–0.002 Å.

Таблица 4. Удлинение ковалентной связи X–H протонодонора (Δr_{X-H} , Å), длина связи H...Y в водородно-связанном фрагменте X–H...Y ($r_{H...Y}$, Å), угол связи ($\angle XHY$, град), топологические характеристики критических точек на связях H...Y ($\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, $H(r)$, ат. ед. и отношение $|V(r)|/G(r)$) и энергии водородных связей (E_{BC} , кДж/моль) в рассматриваемых молекулярных комплексах и ионных пар

Соединения	Тип связи	Δr_{X-H}	$r_{H...Y}$	$\angle XHY$	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$ V(r) /G(r)$	E_{BC}
NH ₃ –H ₂ SO ₄	O–H...N	0.081	1.555	171.4	0.0779	0.0843	–0.0236	1.4830	–86.88
	N–H...O	0.004	2.431	116.5	0.0112	0.0414	0.0011	0.8829	–10.74
NH ₃ –NH ₂ HSO ₃	O–H...N	0.070	1.590	169.4	0.0712	0.0960	–0.0176	1.4229	–77.67
	N–H...O	0.004	2.434	118.9	0.0110	0.0402	0.0010	0.8872	–10.53
NH ₃ –CH ₃ HSO ₃	O–H...N	0.067	1.600	170.9	0.0691	0.0976	–0.0161	1.3977	–74.32
	N–H...O	0.005	2.358	119.7	0.0126	0.0454	0.0009	0.9122	–12.49
NH ₃ –H ₃ PO ₄	O–H...N	0.060	1.639	166.0	0.0625	0.1026	–0.0114	1.3078	–63.62
	N–H...O	0.006	2.375	125.5	0.0119	0.0415	0.0008	0.9171	–11.55
NH ₃ –H ₃ PO ₃	O–H...N	0.052	1.672	166.3	0.0575	0.1039	–0.0084	1.2440	–56.13
	N–H...O	0.006	2.341	126.1	0.0128	0.0436	0.0007	0.9357	–12.57
NH ₃ –H ₂ CO ₃	O–H...N	0.047	1.678	168.0	0.0565	0.1061	–0.0077	1.2242	–54.93
	N–H...O	0.004	2.412	117.9	0.0119	0.0423	0.0009	0.8979	–11.30
NH ₃ –CH ₃ COOH	O–H...N	0.038	1.729	167.1	0.0498	0.1024	–0.0048	1.1565	–46.06
	N–H...O	0.004	2.367	121.0	0.0129	0.0440	0.0008	0.9212	–12.34
C ₂ H ₅ NH ₂ –NH ₂ HSO ₃	O–H...N	0.115	1.482	172.7	0.0895	0.0255	–0.0311	1.6383	–104.47
	N–H...O	0.003	2.526	114.9	0.0082	0.0315	0.0009	0.8680	–7.94
C ₂ H ₅ NH ₂ –H ₃ PO ₄	O–H...N	0.081	1.569	175.44	0.0783	0.0838	–0.0238	1.5323	–90.14
	N–H...O	0.003	2.567	113.6	0.0089	0.0340	0.0011	0.8575	–8.51
C ₂ H ₅ NH ₂ –H ₂ CO ₃	O–H...N	0.061	1.623	168.5	0.0666	0.1025	–0.0138	1.3498	–69.84
	N–H...O	0.004	2.540	106.9	0.0098	0.0384	0.0010	0.8712	–10.20
C ₂ H ₅ NH ₂ –CH ₃ COOH	O–H...N	0.049	1.673	168.7	0.0588	0.1046	–0.0090	1.2561	–57.96
	N–H...O	0.002	2.644	101.7	0.0067	0.0251	0.0012	0.8115	–5.63
C₂H₅NH₃/HSO₄ [24]	N–H...O	0.065	1.527	160.3	0.0733	0.1596	–0.0134	1.2517	–87.59
	N–H...O	0.008	1.943	128.1	0.0301	0.0864	–0.0007	1.0111	–30.58
(C ₂ H ₅) ₂ NH–H ₃ PO ₄	O–H...N	0.116	1.476	171.3	0.0992	0.0263	–0.0336	–1.6695	–109.32
	N–H...O	0.005	2.409	123.1	0.0117	0.0407	0.0008	0.9151	–11.29
(C ₂ H ₅) ₂ NH–H ₂ CO ₃	O–H...N	0.077	1.575	171.6	0.0769	0.0882	–0.0220	1.4991	86.71
	N–H...O	0.004	2.442	116.8	0.0116	0.0412	0.0009	0.8986	11.03
(C ₂ H ₅) ₂ NH–CH ₃ COOH	O–H...N	0.058	1.640	170.1	0.0651	0.1006	–0.0129	1.3398	–67.02
	N–H...O	0.003	2.406	118.3	0.0124	0.0429	0.0008	0.9141	–11.86
(C₂H₅)₂NH₂/NH₂SO₃	N–H...O	0.037	1.665	152.1	0.0526	0.1409	–0.0034	1.0871	–55.07
	N–H...O	0.019	1.814	140.8	0.0378	0.1064	–0.0014	1.0498	–38.57
(C₂H₅)₂NH₂/HSO₄ [28]	N–H...O	0.029	1.719	149.3	0.0463	0.1277	–0.0021	1.0617	–47.42
	N–H...O	0.020	1.805	145.8	0.0384	0.1076	–0.0014	1.0501	–39.24
(C ₂ H ₅) ₃ N–H ₂ CO ₃	O–H...N	0.090	1.541	175.4	0.0851	0.0718	–0.0297	1.6233	–101.47
(C₂H₅)₃NH/NH₂SO₃ [25]	N–H...O	0.057	1.529	172.4	0.0725	0.1662	–0.0124	1.2304	–87.20
(C₂H₅)₃NH/HSO₄ [25]	N–H...O	0.052	1.552	171.8	0.0685	0.1645	–0.0098	1.1948	–80.02

Характерные структурные особенности ионных пар с катионом $(R)_nNH_{4-n}$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ и $n = 1-3$) и анионом различных кислот подробно рассматривались в наших предыдущих работах [22–29]. На рис. 2б приведены в качестве примера структуры ионной пары $(C_2H_5)_2NH_2/NH_2SO_3$, полученной в данной работе, и ионных пар с различными катионами $(C_2H_5NH_3$ [24], $(C_2H_5)_2NH_2$ [28], $(C_2H_5)_3NH$ [25]) и гидросульфат анионом, привлекаемых для сравнения результатов. Как видно из этого рисунка и данных табл. 4, ионные пары с катионами $C_2H_5NH_3$ и $(C_2H_5)_2NH_2$, в отличие от ионных пар с третичным катионом $(C_2H_5)_3NH$, имеют две водородные связи $N-H...O$, образованные между атомами водорода аминогруппы катиона и различными атомами кислорода аниона. Водородные связи в ионных парах такого строения имеют различную длину (1.527–1.719 Å для одной связи и 1.805–1.943 Å для другой), а валентные углы NHO во всех случаях сильно искажены от линейной геометрии. Подобные конфигурации с двумя водородными связями характерны и для ионных пар с первичными (метил, пропил, бутил) и вторичными (диметил, дибутил) катионами аммония и анионами различных сульфокислот [24, 26, 28]. При этом связи $N-H...O$ в последних более симметричны, что проявляется в более близких значениях длин обеих водородных связей.

Необходимо отметить, что при наличии в соединении нескольких водородных связей достаточно сложно определить вклад каждого из них в образование структуры, а в рамках геометрического подхода это практически невозможно. Для того чтобы перейти на количественный уровень оценки прочности водородной связи в структурах изучаемых соединений был применен топологический анализ электронной плотности в рамках теории Бейдера (QTAIM) [45–47]. Наличие связывающих взаимодействий в рассматриваемых соединениях фиксировалось по наличию критической точки (КТ) с сигнатурой (3, –1) между парой атомов, характеристики которой такие как электронная плотность $\rho(r)$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r)$, плотность полной энергии $H(r)$ и отношение плотности потенциальной энергии к плотности кинетической энергии $|V(r)|/G(r)$ даны в табл. 4. Можно видеть, что топологические свойства КТ связей $N...N$ и $N...O$ в молекулярных комплексах хорошо различимы между собой. Все связи $N...N$ характеризуются параметрами: $\rho(r) \sim 10^{-2}$, $\nabla^2\rho(r) > 0$, $H(r) < 0$, $|V(r)|/G(r) > 1$ и, согласно классификации QTAIM [48–50], относятся к взаимодействиям промежуточного типа (частично ионные, частично ковалентные). Связи $N...O$ в комплексах относятся к типу взаимодействия закрытых оболочек ($\nabla^2\rho(r) > 0$, $H(r) > 0$, $|V(r)|/G(r) < 1$) и могут быть интер-

претированы как очень слабые водородные связи или взаимодействия ван-дер-ваальсового типа. Согласно величинам энергий водородных связей E_{BC} , рассчитанным с использованием корреляции Лекомта–Эспинозы, связи $O-H...N$ во всех молекулярных комплексах во много раз сильнее, чем связи $N-H...O$. Суммарная (с учетом двух связей) энергия водородных связей в комплексах сопоставима с величинами энергии их кислотно-основного взаимодействия (табл. 3), и, по-видимому, при образовании молекулярных комплексов водородные связи – основное структурообразующее взаимодействие.

В отличие от водородных связей в молекулярных комплексах, все связи $N...O$ в представленных здесь ионных парах носят характер промежуточных взаимодействий (табл. 4). При этом более короткие водородные связи $N...O$ в ионных парах характеризуются более высокими величинами $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, $H(r)$ и E_{BC} . Из табл. 3 следует, что суммарная энергия водородных связей в ионной паре с катионом $C_2H_5NH_3$ заметно больше, чем в ионных парах с катионами $(C_2H_5)_2NH_2$ и $(C_2H_5)_3NH$. Вклад водородных связей при образовании структуры ионных пар с анионом NH_2SO_3 более значителен, чем для ионных пар с анионом HSO_4 . Очевидно, что анионы с более высоким сродством к протону (табл. 1) имеют более сильную тенденцию к образованию водородных связей с катионом. Рассчитанные энергии межионного взаимодействия для ионных пар, в отличие от молекулярных комплексов, во много раз превышают энергии их водородных связей (табл. 3). Причиной этого в том, что взаимодействие катиона и аниона в ионной паре осуществляется не только за счет образования водородной связи как в молекулярном комплексе, но и за счет кулоновского ион-ионного взаимодействия.

Анализ данных по энергетическим характеристикам молекулярных комплексов и ионных пар, приведенным в табл. 2, показал, что величина ΔE коррелирует с параметром ΔPA (рис. 3а). Однако в отличие от зависимости для ΔG_{298} (рис. 1а), полученные зависимости ΔE от параметра ΔPA различны для молекулярных комплексов и ионных пар. Как видно из рис. 3а, достаточно четко прослеживается тенденция к усилению взаимодействия между ионами в ионных парах и ослаблению взаимодействия между молекулами в комплексах с ростом параметра ΔPA . Подобной связи между величинами ΔE и ΔrK_a не наблюдается (рис. 3б).

Таким образом, обобщены и проанализированы результаты квантово-химических исследований кислотно-основного взаимодействия NH_3 и алкиламинов $(R)_nNH_{3-n}$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ и $n = 1-3$) с рядом протонных кислот раз-

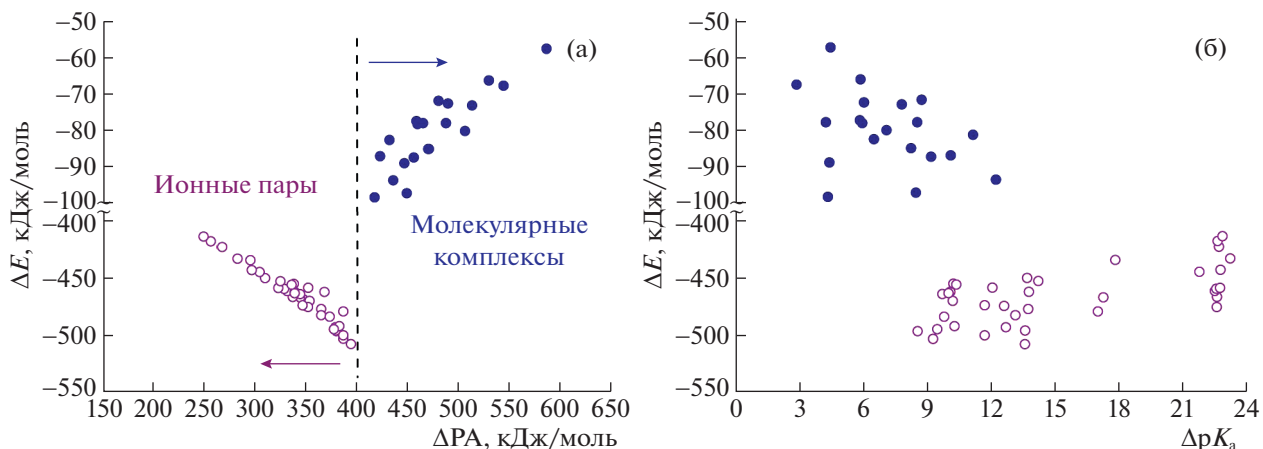


Рис. 3. Зависимости энергии катион-анионного взаимодействия в ионных парах и кислотно-основного взаимодействия в молекулярных комплексах от величины ΔR_A (а) и ΔpK_a (б).

личной силы. Показано, что для оценки степени переноса протона от кислоты к основанию в качестве альтернативы ΔpK_a можно использовать величины разности протонного сродства аниона кислоты и основания. Установлено, что взаимодействие кислоты с NH_3 и алкиламином сводится к переносу протона и образованию ионных пар в том случае, если $\Delta R_A < 400$ кДж/моль или $\Delta pK_a > 12$. Увеличение параметра ΔR_A приводит к усилению ион-ионного взаимодействия в ионных парах и ослаблению кислотно-основного взаимодействия в молекулярных комплексах. Полученные результаты обеспечивают альтернативу экспериментальным поискам подходящих кислот и оснований с целью получения новых протонных ионных жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weingärtner H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 654. <https://doi.org/10.1002/anie.200604951>
2. Hunt P.A., Ashworth C.R., Matthews R.P. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 1257. <https://doi.org/10.1039/C4CS00278D>
3. Fumino K., Ludwig R. // *J. Mol. Liq.* 2014. V. 192. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.07.009>
4. Dong K., Zhang S., Wang J. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. P. 6744. <https://doi.org/10.1039/C5CC10120D>
5. Plechkova N.V., Seddon K.R. // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. P. 123. <https://doi.org/10.1039/B006677J>
6. Liu H., Yu H. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35. P. 674. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.007>
7. Stoimenovski J., Dean P.M., Izgorodina E.I., MacFarlane D.R. // *Faraday Disc.* 2012. V. 154. P. 335. <https://doi.org/10.1039/C1FD00071C>
8. Greaves T.L., Drummond C.J. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. P. 206. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>
9. Nuthakki B., Greaves T.L., Krodskiewska I. et al. // *Aust. J. Chem.* 2007. V. 60. P. 21. <https://doi.org/10.1071/CH06363>
10. Shen M., Zhang Y., Chen K. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 121. P. 1372. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11624>
11. Davidowski S.K., Thompson F., Wei Huang et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 120. P. 4279. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01203>
12. Burrell G.L., Burgar I.M., Separovic F., Dunlop N.F. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 1571. <https://doi.org/10.1039/b921432a>
13. Chipanina N.N., Aksamentova T.N., Adamovich S.N. et al. // *Comp. Theor. Chem.* 2012. V. 985. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.01.033>
14. Thummuru D.N.R., Mallik B.S. // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. P. 8097. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05995>
15. Ludwig R. // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 15419. <https://doi.org/10.1021/jp907204x>
16. Yoshizawa M., Xu W., Angell C.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 15411. <https://doi.org/10.1021/ja035783d>
17. Miran M.S., Kinoshita H., Yasuda T. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 5178. <https://doi.org/10.1039/c2cp00007e>
18. Miran M.S., Hoque M., Yasuda T. et al. // *Ibid.* 2019. V. 21. P. 418. <https://doi.org/10.1039/c8cp06973e>
19. Stoimenovski J., Izgorodina E.I., MacFarlane D.R. // *Ibid.* 2010. V. 12. P. 10341. <https://doi.org/10.1039/c0cp00239a>
20. Martinez M., Molmeret Y., Cointeaux L. et al. // *J. Power Sources.* 2010. V. 195. P. 5829. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.036>

21. Cruz-Cabeza A.J. // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 6362. <https://doi.org/10.1039/c2ce26055g>
22. Fedorova I.V., Krestyaninov M.A., Safonova L.P. // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 7675. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05393>
23. Shmukler L.E., Fedorova I.V., Gruzdev M.S., Safonova L.P. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 10794. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08032>
24. Fedorova I.V., Safonova L.P. // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. P. 3170. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c01282>
25. Fedorova I.V., Safonova, L.P. // Ibid. 2019. V. 123. P. 293. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b10906>
26. Shmukler L.E., Fedorova I.V., Fadeeva Yu.A., Safonova L.P. // J. Mol. Liq. 2021. V. 321. P. 114350. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114350>
27. Fedorova I.V., Safonova L.P. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. P. 5878. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b04003>
28. Шмуклер Л.Э., Федорова И.В., Груздев М.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. С. 2009. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2660-7>
29. Fedorova I.V., Krestyaninov M.A., Safonova L.P. // J. Mol. Liq. 2021. V. 328. P. 115449. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115449>
30. Guthrie J.P. // Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 2342. <https://doi.org/10.1139/v78-385>
31. Covington A.K., Thompson R. // J. Sol. Chem. 1974. V. 3. P. 603. <https://doi.org/10.1007/BF00650404>
32. King E.J., King G.W. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1212. <https://doi.org/10.1021/ja01125a022>
33. Haynes W.M. Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition. CRC Press, 2014. 2666 p.
34. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. 15th Edition. McGraw-Hill Inc., New York, 1998. 1424 p.
35. Hunter E.P.L., Lias S.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 27. P. 413. <https://doi.org/10.1063/1.556018>
36. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
37. Boys S., Bernardi F. // Mol. Phys. 2002. V. 19. P. 553. <https://doi.org/10.1080/00268977000101561>
38. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // J. Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)
39. Keith T.A. AIMAll, version 10.05.04 (aim.tkgristmill.com), 2010.
40. French D.C., Crumrine D.S. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 5494. <https://doi.org/10.1021/jo00307a021>
41. Cerfontain H., Koeberg-Telder A., Kruk C. // Tetrahedron Lett. 1975. V. 16. P. 3639. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)91345-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)91345-5)
42. Raamat E., Kaupmees K., Ovsjannikov G. // J. Phys. Org. Chem. 2013. V. 26. P. 162. <https://doi.org/10.1002/poc.2946>
43. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 441. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>
44. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A. et al. // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. P. 1637. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02>
45. Bader R.F.W. // Acc. Chem. Res. 1985. V. 18. P. 9. <https://doi.org/10.1021/ar00109a003>
46. Bader P.F.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>
47. Bader R.F.W. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Oxford University Press, 1990. 458 p.
48. Bader R.F.W., Essen H.J. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 1943. <https://doi.org/10.1063/1.446956>
49. Cremer D., Kraka E. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984. V. 23. P. 627. <https://doi.org/10.1002/anie.198406271>
50. Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 5529. <https://doi.org/10.1063/1.1501133>

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК: 539.199,544.723.2

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
ОДНОРОДНО ЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА
ПОВЕРХНОСТИ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СПЛЮСНУТОГО
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОСФЕРОИДА**© 2022 г. Н. Ю. Кручинин^{а,*}, М. Г. Кучеренко^а, П. П. Неясов^а^аОренбургский государственный университет, Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург, Россия

*e-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2022 г.

После доработки 22.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Исследованы конформационные изменения полипептидов с однородным распределением вдоль макроцепи звеньев с зарядами одного знака на поверхности поляризованного вдоль оси вращения сплюснутого золотого наносфероида. Предложена математическая модель системы “сфероид-полиэлектролит”, учитывающая энтропийный эффект образования конформаций адсорбированной гауссовой цепи на криволинейной поверхности, а также взаимодействие ее заряженных сегментов с полем заряженного или поляризованного проводящего наносфероида. Получены характерные карты распределения плотности звеньев цепи полиэлектролита в результате расчетов на основе этой модели. Дополнительно к этому, с использованием метода молекулярной динамики рассчитаны распределения средней линейной плотности атомов вдоль оси вращения, а также радиальные распределения средней плотности атомов полипептидов. Наблюдалась адсорбция заряженных аминокислотных остатков полипептида на половине поверхности наносфероида, заряженной противоположно знаку заряда звена полиэлектролита. Большая часть звеньев оказалась сосредоточенной вблизи его экватора, и их количество снижалось при приближении к полюсу. Петли из нейтральных звеньев полипептида образовывали “венец” вокруг противоположно заряженной половины сплюснутого наносфероида.

Ключевые слова: сплюснутый металлический наносфероид, полиэлектролит, конформационные изменения, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S0044453722120184

В настоящее время конъюгаты плазмонных наночастиц с макромолекулярными цепями, в том числе с макромолекулами полиэлектролитов, находят широкое применение в различных химических сенсорах и нанозондах, а также в качестве элементов устройств нанoeлектроники [1–7]. При этом особый интерес вызывает использование плазмонных наночастиц сфероидальной формы [8–10] с адсорбированными на их поверхности макромолекулами полиэлектролитов, конформационная структура которых может перестраиваться под действием внешнего электрического поля, а также электромагнитного излучения.

Ранее авторами в ряде работ [11–20] исследованы электрически индуцированные изменения конформационной структуры макромолекул в целом нейтральных полиамфолитов, а также полиэлектролитов с однородным распределением звеньев одного знака вдоль макроцепи на поверхностях металлических нанобъектов различной

формы: плоской [11], сферической [12–14], цилиндрической [15–17], а также вытянутой сфероидальной формы [18–20]. Было показано, что форма нанобъекта, а также распределение зарядов на его поверхности оказывает большое влияние на конформационную структуру адсорбированных макромолекул полиэлектролитов.

На поверхности сплюснутого металлического наносфероида, который помещен во внешнее электрическое поле, распределение индуцированных электрических зарядов будет значительно отличаться от нанобъектов других форм [11–20]. Во внешнем однородном электрическом поле, направленном вдоль оси вращения сплюснутого наносфероида, поверхностная плотность индуцированных зарядов σ_p будет распределена по формуле [21]:

$$\sigma_p = \frac{\sigma_{\max} z}{c^2 \sqrt{\left(\frac{x^2 + y^2}{a^4} + \frac{z^2}{c^4}\right)}}, \quad (1)$$

где a — длина больших полуосей, а c — длина малой полуоси, направленной вдоль оси z , которая совпадает с осью вращения сфероида, $\sigma_{\max} = \frac{p_z}{V}$ — значение поверхностной плотности заряда на полюсе вытянутого поляризованного сфероида, p_z — дипольный момент сфероида, V — объем сфероида. При этом на поверхности сплюснутого сфероида при смещении от его центра вдоль оси вращения поверхностная плотность заряда меняется резко, достигая значений близких к максимальным на небольшом расстоянии от нейтрального экватора.

Поэтому на поверхности сплюснутого металлического наносфероида, поляризованного вдоль оси вращения, конформационная структура адсорбированных на его поверхности полиэлектролитов будет отличаться от случаев адсорбции на поверхности поляризованных металлических сферических и вытянутых сфероидальных наночастиц [13, 18, 20].

Целью данной работы является исследование перестройки конформационной структуры адсорбированных полипептидов с однородным распределением вдоль макроцепи звеньев с зарядами одного знака на поверхности сплюснутого металлического наносфероида, несущего избыточный электрический заряд или поляризованного во внешнем однородном электрическом поле вдоль его оси вращения.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ОПУШЕЧНОГО СЛОЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА НА ПОВЕРХНОСТИ СЖАТОГО ЗАРЯЖЕННОГО ИЛИ ПОЛЯРИЗОВАННОГО НАНОСФЕРОИДА

*Энтропийный эффект в формировании структуры
опушечного слоя гауссовой макроцепи,
адсорбированной электронейтральным
сплюснутым наносфероидом*

Для описания поля заряженных или поляризованных сплюснутых сфероидов (эллипсоидов вращения с полуосями $a = b > c$) используют либо размерные сфероидальные координаты $\xi_1 = (r_1 + r_2)^2/4 - a^2$, $\eta_1 = (r_1 - r_2)^2/4 - a^2$, φ [21], где r_1, r_2 — минимальное и максимальное расстояния до окружности радиуса $d/2$, проходящей через фокусы, а d — расстояние между этими фокусами, a — длина большой оси сплюснутого эллипсоида вращения, либо безразмерные сплюснутые сфе-

роидальные координаты (БССК) ξ , η , заданные соотношениями $\xi = (r_1 + r_2)/d$, $\eta = (r_1 - r_2)/d$ [22]. Области определения БССК являются следующие полуинтервалы или отрезки $\xi \in [1, \infty)$, $\eta \in [-1, 1]$, $\varphi \in [0, 2\pi)$. Угол φ — полярный, в плоскости, перпендикулярной оси сфероида. Очевидно, что в рассматриваемом аксиально симметричном случае характеристики поля от этого угла не зависят. Связь между сфероидальными координатами двух типов определяется соотношениями $\xi_1 = \xi^2 d^2/4 - a^2$, $\eta_1 = \eta^2 d^2/4 - a^2$. Для точек поверхности сфероида, т.е. при $\xi = 2a/d$ получаем $\xi_1 = 0$.

В качестве модели макромолекулярной цепи полиэлектролита, адсорбированной на поверхности наночастицы, будем рассматривать идеальную гауссову цепь, т.е. полимерную молекулу без учета объемных взаимодействий. В то же время дистанционное взаимодействие сегментов цепи с заряженной поверхностью наночастицы будет приниматься во внимание посредством больцмановского статистического фактора, определяющего характер распределения звеньев в поле сфероида. Линейная структура макроцепи определяет специфику ее конформаций, а также связанной с ними энтропии [23]. В общем случае конфигурационная функция $\psi(\mathbf{r})$ идеальной гауссовой макроцепи удовлетворяет уравнению шредингеровского типа [24]

$$\frac{a_c^2 k_B T}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = [V(\mathbf{r}) - \epsilon] \psi(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где a_c — размер звена цепи, $k_B T$ — произведение постоянной Больцмана на абсолютную температуру (энергия теплового кванта). В отсутствие потенциала $V(\mathbf{r})$ уравнение (2) принимает вид уравнения на собственные значения ϵ оператора свободной диффузии, или уравнения Гельмгольца, записанного в некоторых криволинейных координатах для области вне наночастицы. Решая уравнение (2) можно получить распределение $n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r})$ плотности звеньев макроцепи, часть которых будет захвачена потенциальной ямой $V(\mathbf{r})$, что приводит к определенной конформации адсорбированного на поверхности наночастицы полимера. В работе [25] было предложено использовать потенциал $V(\mathbf{r})$ поля поверхности сферической наночастицы в виде δ -функциональной ямы, моделирующей ван-дер-ваальсово притяжение звеньев макромолекулы к поверхности наночастицы на сфере радиуса r_0 , вместе с барьером в виде отталкивающей твердой стенки при $r = R$:

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha \delta(r - r_0), & r > R, \\ \infty, & r = R. \end{cases} \quad (3)$$

В отсутствие полей и зарядов конформации цепи будут определять только характеристиками дельта-функциональной ямы и формой поверхности наночастицы.

Уравнение (2) при $V = 0$ в сплюснутых сфероидальных координатах имеет достаточно сложный вид [26, 27], что приводит к очень громоздкой структуре получаемой математической модели. В целях получения более простой и удобной для использования модели в работе [26] вместо решения уравнения (2) для сфероида с потенциалом (3) был использован другой, приближенный метод. Он основан на приближенном представлении сплюснутого сфероида двумя соединенными сферическими сегментами с радиусами оснований равными a и высотами c . Угол θ_0 “обзора” половины одного сферического сегмента из центра сферы будет равен $\theta_0 = \arcsin(a/R) = \arcsin[2ac/(a^2 + c^2)]$, или если заменить приближенно дугу хордой $\theta_0 \approx a/R = 2ac/(a^2 + c^2)$. Полный угловой размер сферического сегмента $2\theta_0 = 2\arcsin(a/R) = 2\arcsin[2ac/(a^2 + c^2)]$.

Сферически-симметричное решение уравнения (2) Гроссберга–Хохлова [24] для сферической наночастицы и дельта-функционального потенциала (3) притяжения с отталкивающей стенкой $V_1(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$ имеет вид [25] ($A = \text{const}$)

$$\begin{cases} \psi_I(r) = A \frac{\exp(-qr)[\exp(2qr) - \exp(2qR)]}{2qr}, \\ R < r < r_0, \\ \psi_{II}(r) = A \frac{\exp(-qr)[\exp(2qr_0) - \exp(2qR)]}{2qr}, \\ r_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (4)$$

где параметр q является корнем уравнения

$$q = \frac{3\alpha}{a^2 k_B T} [1 - \exp(2q(R - r_0))]. \quad (5)$$

Сферически-симметричные функции (4) могут быть представлены через функции Бесселя $I_{1/2}(qr)$ и $K_{1/2}(qr)$, в эквивалентной (4) форме

$$\begin{cases} \psi_I(r) = A \frac{I_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} + B \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}}, & R < r < r_0, \\ \psi_{II}(r) = C \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}}, & r_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (6)$$

которая более удобна для построения теории возмущений в задачах с малыми нарушениями сферической симметрии системы.

Соотношения между константами A , B и C находим из условий сшивки решений (6) в точке r_0

$$B = -A \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)}, \quad C = A \left[\frac{I_{1/2}(qr_0)}{K_{1/2}(qr_0)} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \right]. \quad (7)$$

Тогда (7) принимают вид

$$\begin{cases} \psi_I(r) = A \left[\frac{I_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} \right], \\ R < r < r_0, \\ \psi_{II}(r) = A \left[\frac{I_{1/2}(qr_0)}{K_{1/2}(qr_0)} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \right] \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}}, \\ r_0 < r < \infty. \end{cases} \quad (8)$$

Общее трансцендентное уравнение для собственных значений q

$$\frac{a^2 k T}{6\alpha r_0} = I_{1/2}(qr_0)K_{1/2}(qr_0) - K_{1/2}^2(qr_0) \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)}, \quad (9)$$

при этом совпадает с уравнением (5). Уравнения (5) и (9) для корня q обеспечивают такую его зависимость от радиуса R сферической наночастицы, что с уменьшением R величина q растет, а вместе с ее ростом уменьшается ширина распределения

плотности $n(r) = \psi^2(r)$ звеньев макроцепи на радиусе r_0 локализации ямы [13]. Таким образом, в случае малых наночастиц получаем более узкое радиальное распределение незаряженных звеньев адсорбированной цепи.

Зависимость от меридионального угла появляется лишь для задания границы сферического сегмента. Решение (4)–(8) правильного поведения плотности звеньев на этой границе не дает. Вводя радиус максимальной кривизны эллипса с началом в точке фокуса $r_m = a - d/2 = a(1 - e_2)$, где $e_2 = \sqrt{1 - c^2/a^2}$ – эксцентриситет эллипса, можно оценить ширину экваториального пояса $s \sim r_m = a(1 - \sqrt{1 - c^2/a^2})$, в котором имеют место отклонения плотности звеньев цепи от истинного значения. Однако при достаточном удалении от экваториального пояса функции $\psi_I(r)$ и $\psi_{II}(r)$ способны передать все особенности геометрии сфероида через радиус $R = (a^2 + c^2)/(2c)$ сферического сегмента. Полный угловой размер $2\theta_0 = 2\arcsin(a/R) = 2\arcsin[2ac/(a^2 + c^2)]$ сферического сегмента при наблюдении из центра сферы радиуса R определяется длинами полуосей сфероида. Воспользовавшись приближенной формулой Гюйгенса для связи длины дуги сегмента окружности с ее хордой

$$L = 2a[(4/3)\sqrt{1 + c^2/a^2} - 1/3],$$

можем записать, также, это выражение через эксцентриситет $e = \sqrt{1 - c^2/a^2}$ сплюснутого сфероида

$$L = 2a \left[\frac{4}{3} \sqrt{\frac{e^2 + 2}{e^2 + 1}} - \frac{1}{3} \right].$$

В случае большого эксцентриситета, т.е. при $a \gg c$ можем записать

$$L \approx 2a[1 + (2/3)c^2/a^2]. \quad (10)$$

Тогда угловой размер сферического сегмента в приближении Гюйгенса

$$2\theta_0 = L/R = 4ac[(4/3)\sqrt{1 + c^2/a^2} - 1/3]/(a^2 + c^2). \quad (11)$$

Пренебрегая в (11) малым слагаемым с множителем c^2/a^2 в подкоренном выражении приходим к ранее полученной формуле для угла обзора $2\theta_0 = 2a/R = 4ac/(a^2 + c^2)$.

Поле заряженного или поляризованного сплюснутого наносфероида

Точное решение задачи уравнения Лапласа для потенциала постоянного электрического поля в случае сфероида выражается через элементарные функции [21]. Так, потенциал электростатического поля вне сплюснутого сфероида ($a = b > c$) с зарядом Q можно определить, не прибегая к аппроксимации его формы частями сферического сегмента [21]

$$\varphi_Q(\xi_1) = \frac{Q}{\sqrt{a^2 - c^2}} \arctg \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{\xi_1 + c^2}}. \quad (12)$$

То есть данное выражение для поля справедливо для всех точек пространства вне наносфероида, включая и приповерхностную экваториальную область с малым радиусом кривизны. Этот же потенциал поля заряженного сплюснутого сфероида, записанный в БССК

$$\varphi_Q(\xi) = \frac{Q}{\sqrt{a^2 - c^2}} \arctg \sqrt{\frac{4(a^2 - c^2)}{\xi^2 d^2 - 4(a^2 - c^2)}}, \quad (12')$$

или, поскольку $d^2 = 4(a^2 - c^2)$

$$\varphi_Q(\xi) = \frac{2Q}{d} \arctg[(\xi^2 - 1)^{-1/2}]. \quad (12'')$$

Незаряженный сфероид, помещенный в электрическое поле, поляризуется, сам становясь источником дополнительного поля во внешней области. Потенциал такого поля вне незаряженного ($Q = 0$) проводящего сплюснутого эллипсоида вращения, помещенного во внешнее однородное поле E_0 , параллельное оси z [21]

$$\varphi(\xi_1, \eta_1) = -E_0 z \times \left[1 - \frac{\sqrt{\frac{a^2 - c^2}{c^2 + \xi_1}} - \arctg \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{c^2 + \xi_1}}}{\sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1} - \arctg \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1}} \right]. \quad (13)$$

Потенциал $\varphi(\xi, \eta)$ поля в области вне поляризованного сплюснутого наносфероида, записанный в БССК

$$\varphi(\xi, \eta) = -E_0 z \times \left[1 - \frac{\sqrt{\frac{4(a^2 - c^2)}{\xi^2 d^2 - 4(a^2 - c^2)}} - \arctg \sqrt{\frac{4(a^2 - c^2)}{\xi^2 d^2 - 4(a^2 - c^2)}}}{\sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1} - \arctg \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1}} \right]. \quad (14)$$

Или

$$\varphi(\xi, \eta) = -E_0 z \times \left[1 - \frac{(\xi^2 - 1)^{-1/2} - \arctg[(\xi^2 - 1)^{-1/2}]}{e - \arctg e} \right], \quad (14')$$

где $e = \sqrt{1 - c^2/a^2}$ – эксцентриситет сплюснутого сфероида.

Поскольку связь БССК со сферическими координатами определяется формулами [22] $r = (\xi^2 - \eta^2 + 1)^{1/2} d/2$, $\cos \theta = \xi \eta (\xi^2 - \eta^2 + 1)^{-1/2}$, можем записать, что $r \cos \theta = \xi \eta d/2$, откуда следует $\eta^2 = 4r^2 \cos^2 \theta / (\xi^2 d^2)$. Тогда для БССК ξ, η получаем следующие выражения

$$\xi^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{4r^2}{d^2} - 1 \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{4r^2}{d^2} - 1 \right)^2 + \frac{4r^2 \cos^2 \theta}{d^2}}, \quad (15a)$$

$$\eta^2 = \frac{4r^2 \cos^2 \theta}{\xi^2 d^2} = \frac{4r^2 \cos^2 \theta}{d^2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{4r^2}{d^2} - 1 \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{4r^2}{d^2} - 1 \right)^2 + \frac{4r^2 \cos^2 \theta}{d^2}} \right]^{-1}, \quad (15b)$$

которые вместе с выражениями (12')–(12'') и (14)–(14') определяют зависимости потенциалов $\varphi_Q(\xi)$ и $\varphi(\xi, \eta)$ от сферических координат r, θ . При переходе к сферическим координатам r, θ можем сразу записать $z = r \cos \theta$. Тогда для потенциала $\varphi(r, \theta)$ поляризованного сфероида получаем

$$\varphi(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta \times \left[1 - \frac{(\xi^2 - 1)^{-1/2} - \arctg[(\xi^2 - 1)^{-1/2}]}{e - \arctg e} \right], \quad (16)$$

$$e = \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1}$$

с $\xi^2 = \xi^2(r, \theta)$, определенной формулой (15a).

Потенциальная энергия взаимодействия сегмента (единичного звена или группы звеньев) полиэлектролита с координатами r, θ и характерным электрическим зарядом q звена или периодически повторяющейся в структуре цепи группы звеньев, может быть записана в виде $V_{qQ}(r, \theta) = q\varphi_Q(r, \theta)$, либо $V_q(r, \theta) = q\varphi(r, \theta)$ – в зависимости от того с каким сфероидом, заряженным или поляризованным, взаимодействует цепь по-

лиэлектролита. Окончательно радиально-угловое распределение плотности звеньев макроцепи, адсорбированной сплюснутым заряженным или поляризованным наносфероидом принимает следующий вид

$$n(r, \theta) = \begin{cases} \psi_I^2(r), & R < r < r_0 \\ \psi_{II}^2(r), & r_0 < r < \infty \end{cases} \exp\left[-\frac{V_{q(Q)}(r, \theta)}{k_B T}\right]. \quad (17)$$

На основе изложенной модели были рассчитаны пространственные распределения плотности звеньев полиэлектролита на поверхности металлической наночастицы, составленной из двух одинаковых сферических сегментов радиуса R , при различной величине напряженности внешнего электрического поля E_0 : 10^6 и 10^7 В/см, направлением вектора E_0 вдоль оси z . При этом были заданы следующие параметры в выражениях (2)–(17): заряд звена $q' = -2|q_e|$; большие полуоси сплюснутого сфероиды $a = b = 5$ нм; малая полуось сфероиды $c = 3$ нм; радиус сферы, из которой вырезаны сферические сегменты, $R \approx 5.7$ нм; потенциальная яма расположена на расстоянии $r_0 = R + 0.5$ нм; глубина потенциальной ямы $\alpha = 5 \times 10^{-3}$ эВ нм; температура $T = 300$ К; размер звена $a = 0.5$ нм.

Оказалось, что при увеличении напряженности электрического поля происходит смещение звеньев макроцепи полиэлектролита в верхнюю положительно заряженную половину сферoidalной наночастицы. То есть происходит ассиметричная деформация полиэлектролитной опухи под воздействием внешнего электрического поля. При слабом значении напряженности электрического поля макромолекула полиэлектролита практически однородно обволакивает наночастицу, а при более высоком значении напряженности электрического поля наибольшая плотность звеньев полиэлектролита сосредоточена около верхнего положительно заряженного полюса поляризованной наночастицы.

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Было произведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование полипептидов с однородным распределением звеньев одного знака вдоль макроцепи на поверхности сплюснутого золотого наносфероиды. Модель сплюснутого золотого наносфероиды была получена путем вырезания из кристалла золота эллипсоида вращения с большими полуосями длиной 3 нм и малой полуосью длиной 1.5 нм, а его атомы в процессе МД-моделирования оставались зафиксированными.

Были рассмотрены полипептиды с однородным распределением отрицательно заряженных звеньев Asp (D, заряд $-1e$) по макроцепи, состоя-

щей из нейтральных звеньев Ala (A). Рассмотрены три полипептида с общей длиной 400 аминокислотных остатков:

1) полипептид P1 (суммарный заряд макроцепи $-20|q_e|$), состоящий из 380 звеньев Ala с равномерно распределенными 20 звеньями Asp $-(A_{10}DA_9)_{20}$;

2) полипептид P2 (суммарный заряд макроцепи $-40|q_e|$), состоящий из 360 звеньев Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp $-(A_5DA_4)_{40}$;

3) полипептид P3 (суммарный заряд макроцепи $-80|q_e|$), состоящий из 320 звеньев Ala с равномерно распределенными 80 звеньями Asp $-(A_2DA_2)_{80}$.

Также были рассмотрены три полипептида с тем же порядком распределения звеньев, но общей длиной 800 аминокислотных остатков:

4) полипептид P4 (суммарный заряд макроцепи $-40|q_e|$), состоящий из 760 звеньев Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp $-(A_{10}DA_9)_{40}$;

5) полипептид P5 (суммарный заряд макроцепи $-80|q_e|$), состоящий из 720 звеньев Ala с равномерно распределенными 80 звеньями Asp $-(A_5DA_4)_{80}$;

6) полипептид P6 (суммарный заряд макроцепи $-160|q_e|$), состоящий из 640 звеньев Ala с равномерно распределенными 160 звеньями Asp $-(A_2DA_2)_{160}$.

МД-моделирование с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [28] производилось при постоянной температуре (термостат Берендсена) при 600 К с последующим снижением до 300 К, длина временной траектории достигала 15 нс, а для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния между атомами полипептида в различных конформациях (RMSD). Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM36 [29, 30]. Нековалентные взаимодействия с золотым сплюснутым наносфероидом описывались потенциалом Леннарда-Джонса, параметризованным в работе [31]: глубина потенциальной ямы для атома золота задавалась равной -5.29 ккал/моль, а минимум потенциала находился на расстоянии 2.951 Å. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод "частица-сетка" Эвальда (PME) [32] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 22 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [33].

На первом этапе были получены такие конформации полипептидов, при которых они полностью обволакивали сплюснутый наносфероид. Для этого было произведено МД-моделирование отрицательно заряженных полипептидов Р1–Р6 на поверхности сплюснутого золотого наносфероидов положительно заряженного с полным зарядом $Q \approx 187|q_e|$. На поверхности заряженного сплюснутого металлического наносфероидов распределение поверхностной плотности зарядов σ_Q описывается формулой [21]:

$$\sigma_Q = \frac{Q}{4\pi a^2 b \sqrt{\left(\frac{x^2 + z^2}{a^4} + \frac{y^2}{b^4}\right)}}. \quad (18)$$

При этом поверхностная плотность в экваториальной области во столько же раз больше поверхностной плотности на полюсах сплюснутого заряженного металлического сфероидов, во сколько его длина большой полуоси больше длины малой полуоси. При таком значении полного заряда Q сплюснутого наносфероидов атомы, которые были расположены на поверхности на его полюсах, имели парциальные заряды равные $+0.125|q_e|$, а на экваторе наносфероидов заряды атомом были в два раза больше: $+0.25|q_e|$. Всего были получены по четыре стартовых конформации для каждого рассмотренного полипептида, при которых он обволакивал сплюснутый наносфероид. Полученные конформационные структуры полипептидов были использованы в качестве стартовых при МД-моделировании на поверхности поляризованного вдоль оси вращения сплюснутого наносфероидов во внешнем однородном электрическом поле.

На поверхности поляризованного во внешнем однородном электрическом поле вдоль оси вращения сплюснутого золотого наносфероидов заряды были распределены согласно формуле (1). Были получены следующие значения индуцированного дипольного момента наносфероидов: $p_1 \approx 7.7$, $p_2 \approx 15.4$ и $p_3 \approx 30.8$ кД. При этих значениях дипольного момента сплюснутого наносфероидов атомы на поверхности его положительно заряженного полюса имели парциальные заряды: $+0.25|q_e|$, $+0.5|q_e|$ и $+1|q_e|$ соответственно.

По результатам МД-моделирования полипептидов на поверхности поляризованного сплюснутого наносфероидов для каждого полипептида по всем полученным конформациям рассчитывались распределения средней линейной плотности атомов вдоль оси вращения с шагом 0.2 нм, а также радиальные распределения средней плотности атомов полипептидов относительно оси вращения.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1а и 1б [34] изображена стартовая конформационная структура полипептида Р5, полученная в результате МД-моделирования на поверхности заряженного сплюснутого наносфероидов. Как видно, макромолекулярная цепь полностью обволакивает сфероидальную наночастицу. При этом большая часть аминокислотных остатков сосредоточена в экваториальной области заряженного сплюснутого наносфероидов, то есть там, где поверхностная плотность зарядов наиболее высокая. Схожие стартовые конформации были получены и для других рассмотренных полипептидов.

На рис. 2 (кривые 1) изображены распределения средней линейной плотности атомов полипептидов вдоль направления оси вращения в стартовой конформации. Видно, на расстоянии примерно 2 нм от центра наночастицы наблюдаются пики линейной плотности атомов полипептида. Появление этих пиков связано с тем, что в расчетный слой линейной плотности в приполярной области с малой кривизной попадает больше атомов полипептида, чем в экваториальной области. На рис. 3 (кривые 1) изображены радиальные зависимости средней плотности атомов полипептидов в стартовой конформации. На них видно, что пиковые значения плотности находятся на расстоянии 3 нм от оси вращения противоположно заряженного наносфероидов, что соответствует его экваториальной области с наиболее высокой поверхностной плотностью заряда.

В случае МД-моделирования заряженных полипептидов на поверхности поляризованного вдоль оси вращения сплюснутого золотого наносфероидов происходило изменение их конформационных структур по характеру схожее с ранее рассмотренными случаями поляризованных металлических наночастиц сферической [13] и вытянутой сфероидальной формы [18, 20]. На поверхности сплюснутого поляризованного вдоль оси вращения наносфероидов по мере увеличения значения его дипольного момента происходило все большее смещение звеньев заряженного полипептида в противоположно заряженную половину наносфероидов (рис. 1в–е). На рис. 1в видно, что при значении дипольного момента p_1 (направлен снизу-вверх) сплюснутого наносфероидов оголилась только нижняя отрицательно заряженная полярная область. При дальнейшем увеличении дипольного момента (рис. 1д) почти все звенья полиэлектролита сместились в верхнюю противоположно заряженную половину. Исключение составляет лишь положительно заряженный N-конец полипептида, который остался адсорбированным в отрицательно заряженной половине сплюснутого наносфероидов (рис. 1д).

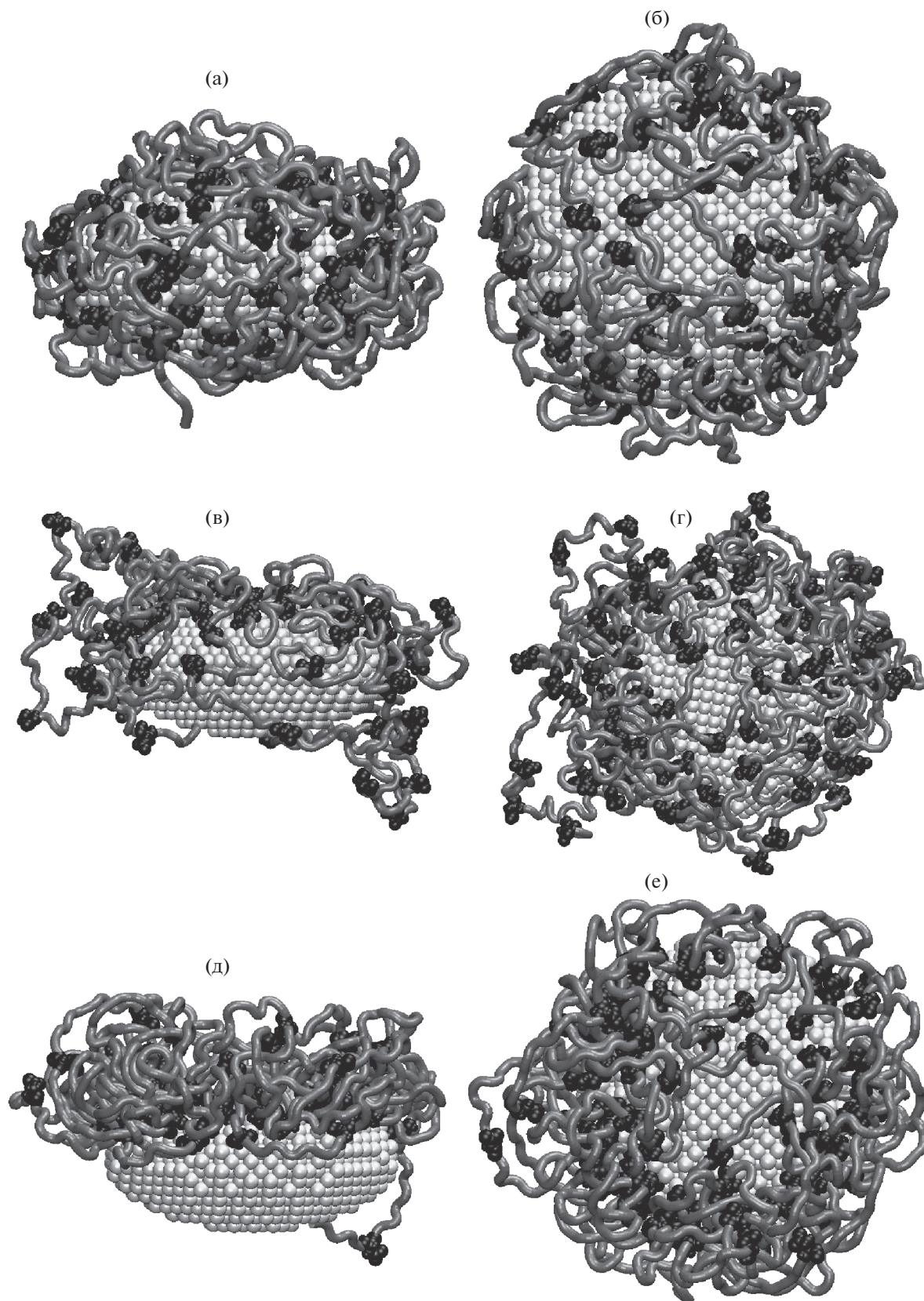


Рис. 1. Стартовая конформация полипептида P5 (а,б) на поверхности заряженного сплюснутого золотого наносфероида, а также после МД-моделирования на поверхности поляризованного наносфероида при значениях его дипольного момента p_1 (в, г) и p_3 (д, е). На рисунке: светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья – Asp; а, в, д – вид сбоку, б, г, е – вид сверху вдоль оси вращения.

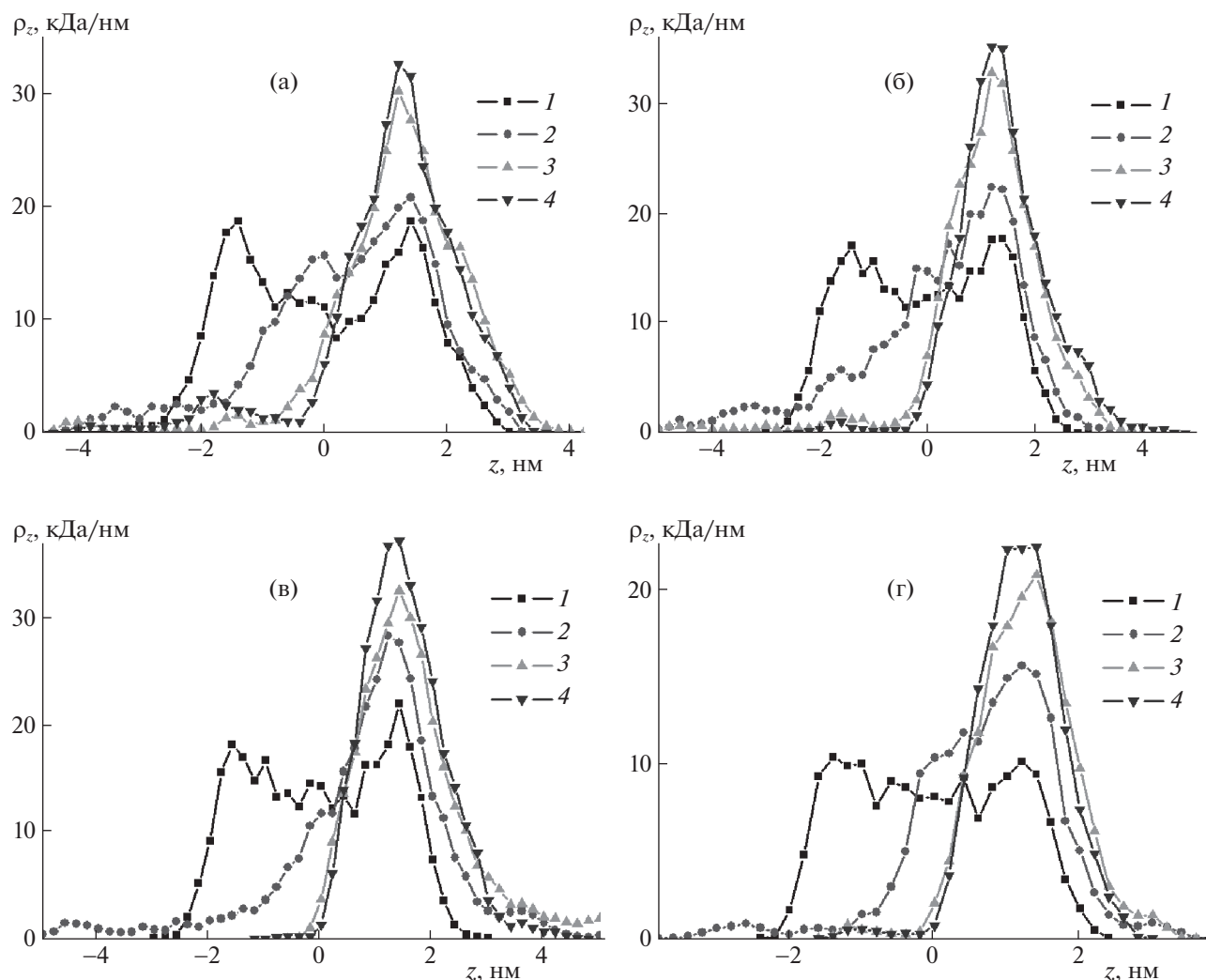


Рис. 2. Распределения средней линейной плотности атомов полипептидов Р4 (а), Р5 (б), Р6 (в) и Р3 (г) на поверхности поляризованного сплюснутого золотого наносфероида вдоль оси вращения при значениях его дипольного момента: 0 (1), p_1 (2), p_2 (3) p_3 (4).

Кроме того на рис. 1г и е видно, что на положительно заряженной половине поляризованного сплюснутого наносфероида аминокислотные остатки полипептидов в основном сосредоточены не на его полюсе, а на краю вблизи экватора, что значительно отличается от случаев поляризованной сферической или вытянутой сфероидальной наночастицы [13, 18, 20]. Это связано с тем, что поверхностная плотность заряда (1) на сплюснутом поляризованном металлическом наносфероиде при перемещении вдоль оси вращения от его центра меняется очень резко и достигает величины, близкой к максимальной, на небольшом расстоянии от экватора, но при этом на большом расстоянии от полюса. Атомы на экваторе поляризованного сплюснутого наносфероида не несут электрического заряда, а приполярные области, в которых поверхностная плотность

заряда незначительно отличается от максимальной на полюсе, простираются почти до его края, если смотреть на наносфероид вдоль оси (рис. 1г и е). Это приводит к тому, что отрицательно заряженные аминокислотные остатки полипептида Asp при смещении из нижней отрицательной заряженной половины наносфероида (рис. 1в и д) достигают края положительно заряженной области (рис. 1г и е) и остаются там. Разницы между поверхностной плотностью заряда на краю данной положительно заряженной области и на полюсе недостаточно для преодоления ван-дер-ваальсовых сил притяжения между звеньями макроцепи и наносфероидом.

При увеличении дипольного момента наносфероида все заряженные звенья полиэлектролита смещаются в его положительно заряженную половину и постепенно заполняют приполярную

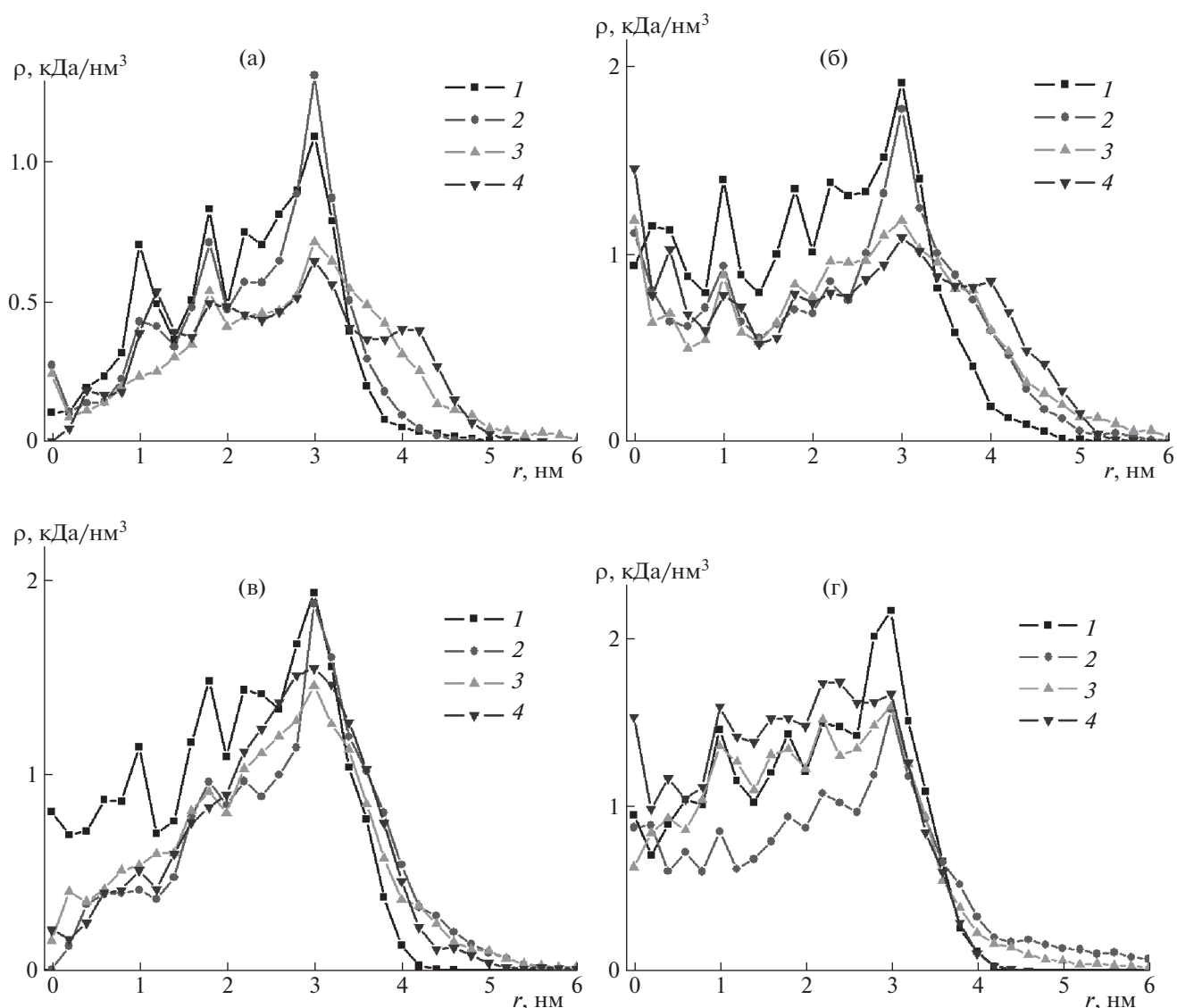


Рис. 3. Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептидов P1 (а), P4 (б), P5 (в) и P6 (г) на поверхности поляризованного сплюснутого золотого наносфероида при значениях его дипольного момента: 0 (1), p_1 (2), p_2 (3), p_3 (4).

область (рис. 1е). При этом видно (рис. 1д и е), что в положительно заряженной половине наносфероида все отрицательно заряженные аминокислотные остатки Asp полипептида находятся на его поверхности. Также видно, что образовались макромолекулярные петли, которые состоят из нейтральных аминокислотных остатков Ala, расположенных между заряженными звеньями Asp. Длина таких петель была тем больше, чем больше было расстояние между заряженными звеньями в макроцепи: наиболее длинные петли наблюдались для полипептидов P1 и P4, а наиболее короткие были у полипептидов P3 и P6.

На рис. 2 видно, что при увеличении значения дипольного момента сплюснутого поляризованного золотого наносфероида происходит смеще-

ние профиля распределения средней линейной плотности атомов полипептидов в область положительных значений на оси z , что соответствует смещению звеньев полиэлектролита в положительно заряженную половину наночастицы. При этом, чем выше была доля заряженных звеньев на единицу длины макромолекулы (рис. 2в), тем пик распределения линейной плотности атомов был выше при одинаковом значении дипольного момента сплюснутого наносфероида, что связано с адсорбцией большего количества заряженных звеньев Asp в противоположно заряженной приполярной области. Для полипептидов с меньшей в два раза длиной макроцепи (P1, P2 и P3) наблюдалась схожая картина распределений средней

линейной плотности их атомов вдоль оси сплюснутого наносфероиды (рис. 2г).

На рис. 3 изображены радиальные зависимости средней плотности атомов рассмотренных полипептидов при различных значениях дипольного момента сплюснутого поляризованного наносфероиды. Для полипептидов P1 (рис. 3а) и P4 (рис. 3б) по мере увеличения дипольного момента сплюснутого наносфероиды наблюдалось постепенное снижение плотности атомов в его экваториальной области и смещение профиля радиального распределения атомов полипептида в сторону от оси вращения наносфероиды. Это происходило вследствие того, что у таких полипептидов число заряженных звеньев на единицу их длины наиболее низкое, а петли макроцепи, состоящие из нейтральных остатков Ala, самые длинные. Поэтому при увеличении дипольного момента наносфероиды все большее количество отрицательно заряженных звеньев Asp смещается в положительно заряженную половину наносфероиды, а при этом многие петли макроцепи из нейтральных остатков Ala направлены в поперечном направлении к оси вращения наносфероиды. В случае полипептидов с наибольшим количеством заряженных звеньев на единицу их длины (рис. 3г) сначала при значении дипольного момента p_1 наблюдалось снижение кривой радиального распределения плотности атомов наносфероиды. Это было связано с выбросом звеньев заряженной макроцепи при ее смещении с отрицательно заряженного полюса в результате отталкивания отрицательно заряженных звеньев. При дальнейшем увеличении дипольного момента наносфероиды все отрицательно заряженные остатки постепенно заполняли всю положительно заряженную приполярную область поляризованного наносфероиды и происходило повышение кривой радиального распределения плотности атомов полипептида. Тем не менее, для всех рассмотренных полипептидов при различных значениях дипольного момента сплюснутого наносфероиды видно, что пик на кривой радиального распределения плотности их атомов всегда находится вблизи экватора на большом расстоянии от полюсов.

Также можно отметить роль энтропийного фактора в происходящих изменениях конформаций полипептидов во времени, начиная от стартовой конформации. Как известно [24], при воздействии внешней силы, которая приводит к уменьшению возможных конформаций макроцепи, возникают силы упругости, которые препятствуют такой перестройке макромолекулы. При этом, так как число возможных конформаций уменьшается, то уменьшается и конформационная энтропия макромолекулы, а сами силы, препятствующие конформационной перестройке макроцепи имеют энтропийную природу.

В данной работе анализировалась конечная установившаяся конформация полипептида после достижения термодинамического равновесия. Выделить энтропийный фактор сам-по-себе при выполнении МД-моделирования сложно, поскольку в ходе проведения такого моделирования помимо учета взаимодействия зарядов цепи с полем поляризованной наночастицы учитывались и объемные взаимодействия звеньев друг с другом. МД-моделирование дает результирующую картину без разложения на отдельные составляющие, связанные с энтропийным, либо силовыми факторами. Очевидно, что наблюдаемое смещение звеньев в область положительно заряженного фрагмента поверхности наносфероиды отражает и результат действия энтропийного фактора, препятствующего одностороннему смещению сегментов макроцепи в поле. То есть при воображаемом “отключении” энтропийного фактора указанные смещения звеньев были бы еще более ярко выраженными.

В предварительно полученной стартовой конформации (рис. 1а, а также рис. 2 и 3 – кривые 1) однородно заряженный полипептид, адсорбированный на поверхности противоположно заряженного сплюснутого наносфероиды. В этом случае большая часть звеньев макроцепи за счет электростатического и Ван-дер-Ваальсова притяжения располагались на поверхности. Это привело к тому, что по сравнению со свободной макромолекулой у адсорбированной макроцепи уменьшилось число микросостояний. Поэтому энтропийный фактор препятствует адсорбции макромолекулы, что выражается в неоднородных распределениях плотностей (рис. 2 и 3). В дальнейшем, при МД-моделировании на поверхности поляризованного сплюснутого золотого наносфероиды по мере увеличения дипольного момента наночастицы происходило появление все большей неоднородности в распределениях, в частности, линейной плотности атомов полипептида (рис. 2), что говорит об уменьшении конформационной энтропии макроцепи. Поэтому, для того чтобы макромолекула сместились на противоположно заряженную половину наносфероиды нужно было прикладывать все большее внешнее электрическое поле, так как силы энтропийной природы, препятствующие этому, увеличивались.

Таким образом, в работе предложена математическая модель системы “сплюснутый сфероид-полиэлектролит”, которая учитывает энтропийный эффект образования конформаций адсорбированной гауссовой цепи на криволинейной поверхности, а также взаимодействие ее заряженных сегментов с полем заряженного или поляризованного проводящего наносфероиды. На основе выражений аналитической модели формирования макромолекулярного опущенного

слоя на поверхности сплюснутого металлического наносфероиды были рассчитаны изменения конформационной структуры однородно заряженной макромолекулы полиэлектролита под воздействием внешнего электрического поля, направленного вдоль оси вращения наносфероиды. По мере увеличения напряженности внешнего электрического поля наблюдалось асимметричное вытягивание полиэлектролитной опухи в направлении дипольного момента поляризованного сплюснутого наносфероиды. При этом звенья полиэлектролита смещались к противоположно заряженному полюсу поляризованного наносфероиды.

В результате МД-моделирования однородно заряженных полипептидов на поверхности поляризованного вдоль оси вращения сплюснутого золотого наносфероиды также происходило смещение отрицательно заряженных аминокислотных остатков полипептида в положительно заряженную половину наносфероиды. При этом большинство заряженных звеньев были сосредоточены вблизи экватора на краю обширной положительно заряженной приполярной области и их количество снижалось при приближении к положительному полюсу наносфероиды. При увеличении дипольного момента наносфероиды положительно заряженная область наносфероиды постепенно заполнялась адсорбированными отрицательно заряженными аминокислотными остатками полипептида. В то же время отрицательно заряженная половина наночастицы как правило оставалась полностью свободной от звеньев макроцепи за исключением положительно заряженного N-конца полипептида.

Также по результатам МД-моделирования на поверхности сильно поляризованного сплюснутого металлического наносфероиды наблюдалось образование петель макроцепи в его положительно заряженной половине. Данные петли были образованы нейтральными звеньями полипептида, а концами петли были отрицательно заряженные аминокислотные остатки полипептида, адсорбированные в положительно заряженной приполярной области. Чем больше было расстояние между заряженными звеньями в полиэлектролите, тем большую длину имели образовавшиеся петли из нейтральных звеньев, которые вытягивались как вдоль оси вращения наносфероиды, так и в поперечном по отношению к оси направлению. Петли из нейтральных звеньев полипептида, у которых концы состояли из адсорбированных на поверхности заряженных звеньев, образовывали "венцы" вокруг противоположно заряженной половины сплюснутого наносфероиды.

Такие конформационные изменения однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности поляризованного сплюснутого металлического наносфероиды могут послужить основой

для создания и улучшения характеристик нанозондов различного предназначения, а также элементов некоторых устройств наноэлектроники. Другой смежной областью применения обнаруженных эффектов может рассматриваться разработка сенсоров на основе эффектов гигантского комбинационного рассеяния и поверхностного плазмонного резонанса, чувствительных к воздействию внешнего электрического поля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научно-го проекта № FSGU-2020-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franco D., De Plano L.M., Rizzo M.G. et al. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. V. 224. P. 117394. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117394>
2. Fuller M.A., Köper I. // *Nano Convergence*. 2019. V. 6. P. 11. <https://doi.org/10.1186/s40580-019-0183-4>
3. Ahmed H.B. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. V. 140. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.138>
4. Szekeres G.P., Montes-Bayón M., Bettmer J., Kneipp J. // *Analytical Chemistry*. 2020. V. 92. P. 8553. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01404>
5. Bavelaar B.M., Song L., Jackson M.R. et al. // *Molecular Pharmaceutics*. 2021. V. 18. P. 3820. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.1c00442>
6. Sujai P.T., Shamjith S., Joseph M.M., Maiti K.K. // *ACS Applied Bio Materials*. 2021. V. 4. P. 4962. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00241>
7. Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Burov A.M. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. P. 10647. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00991>
8. Norton S.J., Vo-Dinh T. // *J. of Nanophotonics*. 2008. V. 2. P. 029501. <https://doi.org/10.1117/1.3001731>
9. Penninkhof J.J., Moroz A., van Blaaderen A., Polman A. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 4146. <https://doi.org/10.1021/jp710780j>
10. Firoozi A., Khordad R., Mohammadi A. et al. // *Eur. Phys. J. Plus*. 2021. V. 136. P. 1073. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-02094-4>
11. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. № 7. P. 1433. <https://doi.org/10.1134/S0036024420070171>
12. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid Journal*. 2020. V. 82. № 4. P. 392. <https://doi.org/10.1134/S1061933X20040067>
13. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G., Neyasov P.P. // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. № 2. P. 362. <https://doi.org/10.1134/S003602442102014X>
14. Kruchinin N.Yu. // *Colloid Journal*. 2021. V. 83. № 3. P. 326. <https://doi.org/10.1134/S1061933X2102006X>

15. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *Ibid.* 2021. V. 83. № 1. P. 79.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X20060083>
16. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *Eurasian Physical Technical Journal.* 2021. V. 18. № 1. P. 16.
<https://doi.org/10.31489/2021No1/16-28>
17. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *Surfaces and Interfaces.* 2021. V. 27. P. 101517.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101517>
18. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *Colloid Journal.* 2021. V. 83. № 5. P. 591.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X21050070>
19. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *High Energy Chemistry.* 2021. V. 55. № 6. P. 442.
<https://doi.org/10.1134/S0018143921060084>
20. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. № 3. P. 622.
21. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
22. *Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю.* Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. М. Наука. 1976.
23. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *Polymer Science Series A.* 2022. V. 64. № 3. P. 240.
24. *Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
25. *Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М.* // *Вестник ОГУ.* 2010. № 5. С. 124.
26. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* // *Colloid Journal.* 2022. V. 84. № 2. P. 169.
27. *Абрамовиц М., Стиган И.* Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979.
28. *Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2005. V. 26. P. 1781.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20289>
29. *MacKerell A.D. Jr., Bashford D., Bellott M. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 3586.
<https://doi.org/10.1021/jp973084f>
30. *Huang J., Rauscher S., Nawrocki G. et al.* // *Nature Methods.* 2016. V. 14. P. 71.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.4067>
31. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. P. 17281.
<https://doi.org/10.1021/jp801931d>
32. *Darden T., York D., Pedersen L.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 10089.
<https://doi.org/10.1063/1.464397>
33. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // *Ibid.* 1983. V. 79. P. 926.
<https://doi.org/10.1063/1.445869>
34. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // *J. Molec. Graphics.* 1996. V. 14. P. 33.
[https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 542.8

**ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНОГО
ГРАФИТА И СПОСОБА СИНТЕЗА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ
ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА**© 2022 г. А. В. Кравцов^{а,*}, О. Н. Шорникова^а, А. И. Булыгина^а, А. Б. Солопов^б, В. В. Авдеев^а^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*e-mail: aleksei.kravtsov@chemistry.msu.ru

Поступила в редакцию 24.01.2022 г.

После доработки 17.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Изучено влияние степени окисления графитовой матрицы в широком диапазоне значений номера ступени интеркалированных соединений графита, приготовленных из природного чешуйчатого графита одной марки, используемого интеркалянта и размера частиц исходного графита на параметры микро-, мезо- и макропористой структуры с применением более точного метода описания 2D-NLDFT-HS изотерм низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Ключевые слова: графит, соединения внедрения графита, NLDFT, пористая структура, удельная поверхность, порометрия

DOI: 10.31857/S0044453722120172

Окисленный (ОГ) и терморасширенный (ТРГ) графит представляют собой сырье для производства целого ряда функциональных материалов: огнезащитных покрытий, электродов, уплотнительных материалов, сорбентов [1–5] и т.д. ОГ стандартно получают, обрабатывая водой акцепторные интеркалированные соединения графита (ИСГ) с неорганическими кислотами, например, азотной, серной, или же анодной поляризацией графита в водных растворах неорганических кислот [6–8]. Непосредственно ИСГ можно получить как химическим способом [9–11], так и электрохимическим [12–15]. ТРГ в свою очередь получают резким нагреванием ОГ.

Известно, что физико-химические свойства материалов на основе ТРГ, такие как газопроницаемость, сорбционная емкость, напрямую связаны с их плотностью и параметрами пористой структуры ТРГ [16–19]. Поэтому умение управлять этими характеристиками важно как при разработке новых материалов, так и при усовершенствовании уже существующих. В литературе можно найти немало исследований на этот счет. В серии работ Inagaki, Kang и сотр. изучали влияние условий электрохимического синтеза ОГ на основе бисульфата природного чешуйчатого графита, температуры и продолжительности термоудара на ряд характеристик ТРГ: удельную поверхность, насыпную плотность, объем макропор [20–24]. Они установили ряд закономерностей.

При увеличении степени окисления матрицы графита насыпная плотность ТРГ падает, а удельная поверхность и объем макропор, измеренные методом ртутной порометрии, растут. Изучение внутренней макропористой структуры частиц ТРГ путем обработки фотографий, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), выявило ее инвариантность относительно степени окисления матрицы графита. Однако такая зависимость наблюдается для макропор, находящихся между червеобразными частицами ТРГ. А именно объем таких пор возрастает при увеличении количества электричества, затрачиваемого на синтез соответствующих ИСГ.

Есть также результаты работы по изучению влияния химического и электрохимического способа получения ОГ на удельную поверхность и объем микро- и мезопор ТРГ. Goudarzi и Motlagh изучали влияние размера частиц ОГ на его степень расширения, удельную поверхность и объем макропор ТРГ [25]. Используя метод ртутной порометрии, они показали, что значения отмеченных параметров растут с увеличением размера частиц ОГ. Анализ работ касательно пористой структуры ТРГ показывает наличие множества результатов относительно зависимости параметров макропористой структуры ТРГ от степени окисления графитовой матрицы. Однако ясно, что разные группы исследователей использовали различные марки исходного графита, но ведь его

Таблица 1. Условия синтеза нитрата и бисульфата графита

Номер ступени ИСГ	Нитрат графита		Бисульфат графита
	$w(\text{HNO}_3)$, %	$m(\text{p-ра HNO}_3)$, г	$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, мг
1	—	—	850.44
2	92.9	4.02	425.22
3	86.7	4.31	283.48
4	81.2	4.60	182.00
5	77.8	4.80	155.00

Примечание. Количества реагентов приведены в расчете на 5 г исходного графита.

природа также может повлиять на полученный результат.

В своей работе Goudarzi и Motlagh получали фракции ОГ с различным размером частиц путем помола более крупной фракции [25]. Известно, что при такой операции ОГ становится более дефектным, что может также привести к искажению полученных результатов [26]. Кроме того, ТРГ получали главным образом из бисульфата графита. Не совсем понятно, будут ли обнаружены закономерности наблюдаться для ТРГ из ИСГ с другим интеркалятом и как они будут меняться в зависимости от используемого интеркалята. Подобные исследования касательно микро- и мезопористой структуры представлены в куда меньшем объеме. При этом в большинстве таких работ для описания пористой структуры используют метод Varet–Joynner–Halena (ВЖ), который применим, вообще говоря, для мезопор цилиндрической формы. Однако ТРГ содержит, как известно, микро- и мезопоры щелевидной формы, что однозначно повлияло на точность полученных данных методом ВЖ.

Цель данной работы – изучение влияния степени окисления графитовой матрицы в широком диапазоне значений номера ступени ИСГ, приготовленных из природного чешуйчатого графита одной марки, используемого интеркалята и размера частиц исходного графита на параметры микро-, мезо- и макропористой структуры с применением более точного метода описания изотерм низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

В качестве исходного вещества был выбран природный чешуйчатый графит GK China +597 (зольность 2.5%). Путем просеивания через набор сит с различным размером отверстий сеток ис-

ходный графит был разделен на три фракции: 160–250 мкм (S-фракция), 250–315 мкм (M-фракция) и 400–500 мкм (L-фракция). Из каждой фракции графита были синтезированы однофазные соединения нитрата и бисульфата графита с различным номером ступени: 2–5 ступень нитрата и 1–5 ступень бисульфата графита. Номера ступеней ИСГ подтверждены при помощи рентгенофазового анализа (РФА).

Нитрат графита получали по следующей методике. К 5 г графита добавляли раствор азотной кислоты, перемешивали смесь и оставляли на 1 ч (2–3 ступень) или 3 ч (4–5 ступень), периодически перемешивая. Диапазон концентраций азотной кислоты, в котором происходит образование однофазного ИСГ с данным номером ступени, брали из работы [15]. Растворы кислоты необходимой концентрации готовили путем разбавления дымящей азотной кислоты дистиллированной водой. Точную концентрацию кислоты в полученных растворах устанавливали по таблице соответствия концентрации и плотности раствора, которую, в свою очередь, определяли при помощи ареометра. Количества и концентрации растворов кислот, используемых для синтеза ИСГ с данным номером ступени, приведены в табл. 1.

Бисульфат графита синтезировали следующим образом. К 5 г графита добавляли навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (табл. 1) и 15 мл 94%-й H_2SO_4 . Смесь перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 1 ч (1–3 ступень) или оставляли на ночь (4–5 ступень).

Далее полученные образцы ИСГ превращали в ОГ. Для этого в реакционную смесь добавляли 180 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 30 мин. Полученный ОГ отделяли на стеклянном пористом фильтре и промывали дистиллированной водой 3 раза по 75 мл. Для промывания ОГ из бисульфата графита использовали воду с температурой 60°C для более полного удаления солей хрома. Продукт затем сушили на воздухе в течение нескольких суток. ТРГ получали из ОГ путем термоудара при 900°C в течение 10 с.

Методы исследования

Фазовый состав ИСГ, а также межплоскостное расстояние в исходном графите определяли методом РФА на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Cu-K_α -излучение). Пористую структуру ТРГ изучали методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и ртутной порометрии на приборах Micromeritics ASAP 2020 и AutoPore V 9600, соответственно. Обработку экспериментальных изотерм проводили с использованием программного обеспечения MicroActive 5.01. Макропористую структуру ТРГ изучали также методом сканирующей

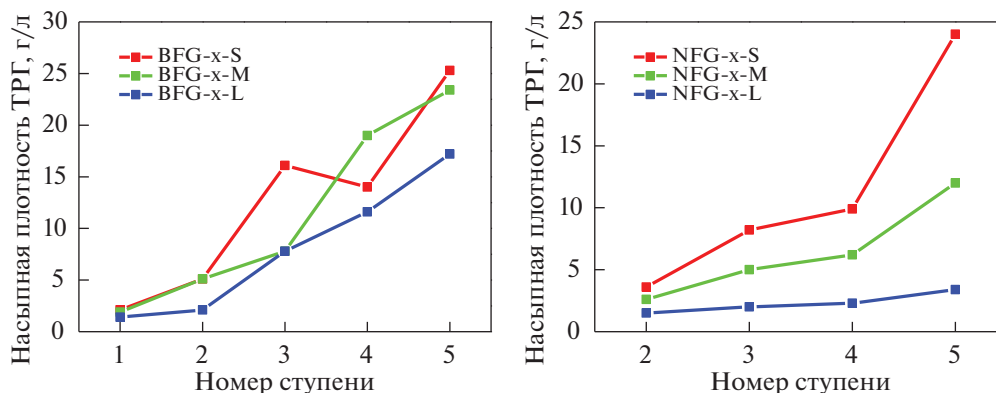


Рис. 1. Насыпная плотность ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

шей электронной микроскопии на микроскопе TESCAN VEGA3 LMU. Обработку полученных изображений осуществляли, используя программное обеспечение ImageJ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез терморасширенного графита

Межплоскостное расстояние в образцах каждой фракции исходного графита определяли при помощи РФА. Для расчета использовали рефлекс 002 и получили $d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$ для каждой фракции. На основании этого можно утверждать, что структура исходного графита является совершенной: в ней отсутствует фаза турбостратного графита. При помощи РФА исследовали фазовый состав образцов нитрата и бисульфата графита. Показано, что образцы представлены одной фазой, т.е. получены ИСГ с целевыми значениями номера ступени. Рассчитанная толщина заполненного слоя $d_i \approx 7.80$ и 7.98 \AA для нитрата и бисульфата графита, соответственно, что находится в соответствии с приведенными в литературе данными.

Для всех образцов ТРГ определена насыпная плотность (рис. 1). Каждая экспериментальная точка представляет собой среднее значение пяти параллельных измерений. Видно, что с ростом размера частиц исходного графита и номера ступени соответствующего ИСГ насыпная плотность ТРГ растет, что совпадает с литературными данными. Кроме того, насыпная плотность ТРГ из нитрата графита оказывается выше, чем для ТРГ из бисульфата графита при условии равенства номера ступени соответствующих ИСГ. Также заметно ускорение роста насыпной плотности с номером ступени при переходе от крупной фракции графита к мелким. Это, вероятно, связано с более компактной упаковкой мелких частиц ТРГ и, следовательно, с меньшей объемной долей пустот между частицами.

Микро- и мезопористая структура терморасширенного графита

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота исследовали образцы BFG-1, 2, 5 и NFG-2, 5, полученные из бисульфата графита 1, 2, 5-й ступеней и нитрата графита 2, 5-й ступеней, соответственно, полученных из трех различных фракций исходного графита. На рис. 2 представлена типичная экспериментальная изотерма.

Полученные изотермы принадлежат ко 2-му типу с петлей гистерезиса типа H3 по классификации ИЮПАК, что свидетельствует о макропористом характере образцов и о наличии пор щелевидной формы. Эти качественные результаты находятся в соответствии с литературными данными. С использованием теории Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) и критерия Rouquerol'a рассчитаны величины удельной поверхности для обозначенных выше образцов (рис. 3). Видно, что с ростом номера ступени ИСГ удельная поверхность уменьшается. Более того, в случае ТРГ из нитрата графита рост размера частиц исходного

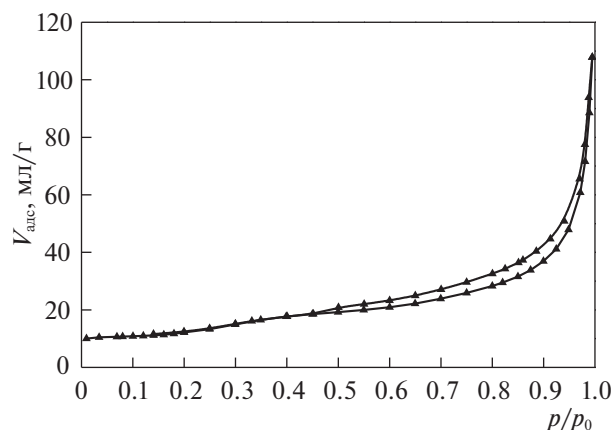


Рис. 2. Изотерма низкотемпературной адсорбции/десорбции азота NFG-2-L.

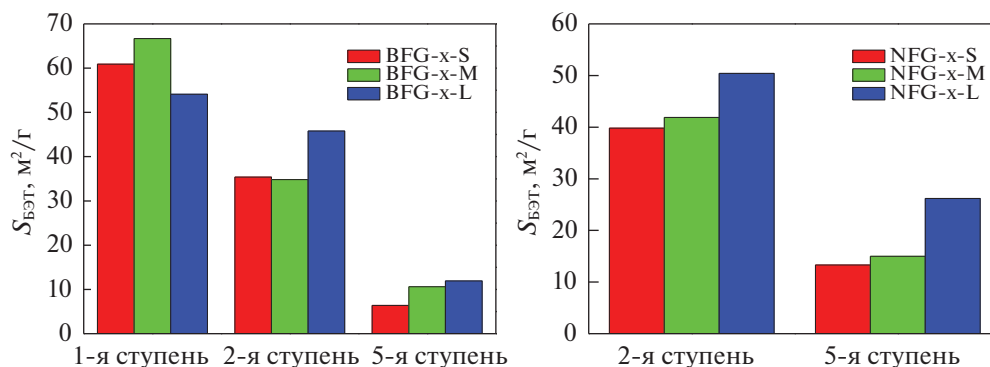


Рис. 3. Удельная поверхность по БЭТ образцов ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

графита приводит к получению материала с более развитой пористой структурой, в то время как для ТРГ из бисульфата графита такая тенденция отсутствует.

Адсорбционную ветвь изотерм обработали современным методом 2D-NLDFT-HS, реализованным в программном обеспечении MicroActive 5.01, чтобы извлечь распределения по размеру (ширине) и удельный объем микро- и мезопор (рис. 4). Применение данного метода обусловлено его способностью описать одновременно как микро-, так и мезопористую структуру в отличие, например, от метода Barrett–Joyner–Halenda (ВЖН). Более того, используемая модель предполагает щелевидную форму пор и предназначена для описания пористой структуры исключительно углеродных материалов, где стенки пор имеют графитоподобную структуру.

Сравнивая полученные распределения пор по размеру, можно отметить сходство значений характеристических размеров пор. В то же время сопоставление удельных объемов микро- и мезопор ТРГ (рис. 5, 6) приводит к выводу, сделанному в отношении удельной поверхности: удельный

объем уменьшается при увеличении номера ступени соответствующих ИСГ, а отдельно для ТРГ из нитрата графита – также при уменьшении размера частиц исходного графита. Дополнительно можно отметить, что значения удельного объема микро- и мезопор ТРГ, полученного из нитрата и бисульфата графита с одним и тем же номером ступени, очень близки, т.е. выбор окислительной системы при синтезе ИСГ, по крайней мере, из рассмотренного множества, не оказывает значительного влияния на параметры микро- и мезопористой структуры.

В отношении адсорбционных ветвей изотерм ТРГ мы применили модифицированную теорию функционала плотности (MDFТ), реализованную в программном обеспечении MicroActive 5.01. При помощи данной теории вычислили распределение адсорбционного потенциала, т.е. распределение по энергии взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом (молекулы N₂). Из теории известно, что значение адсорбционного потенциала <50 К соответствует центрам адсорбции на боковой поверхности пачек графеновых слоев, а значение потенциала, находящееся в диапазоне 50–60 К, – центрам на базальной поверхности. Есть еще один случай, когда адсорбционный потенциал >60 К, который соответствует адсорбции на дефектах структуры. Однако в нашем случае значение потенциала не превышает 60 К, т.е. мы имеем дело лишь с двумя типами адсорбционных центров. Используя полученные распределения потенциала, мы рассчитали соотношение двух типов центров (рис. 7). Выяснилось, что с уменьшением номера ступени ИСГ доля адсорбционных центров на базальной поверхности возрастает. Важно отметить, что эта тенденция косвенно совпадает с литературными данными, согласно которым, с уменьшением номера ступени ИСГ размер кристаллитов вдоль оси *c* в соответствующих образцах ТРГ постепенно уменьшается, в соответствии с увеличением числа базальных по-

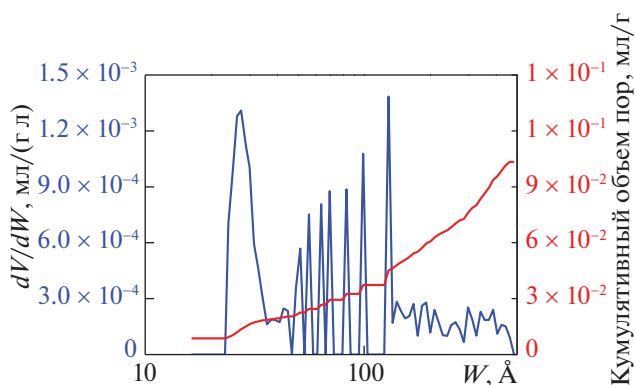


Рис. 4. Распределение микро- и мезопор NFG-2-L по размеру.

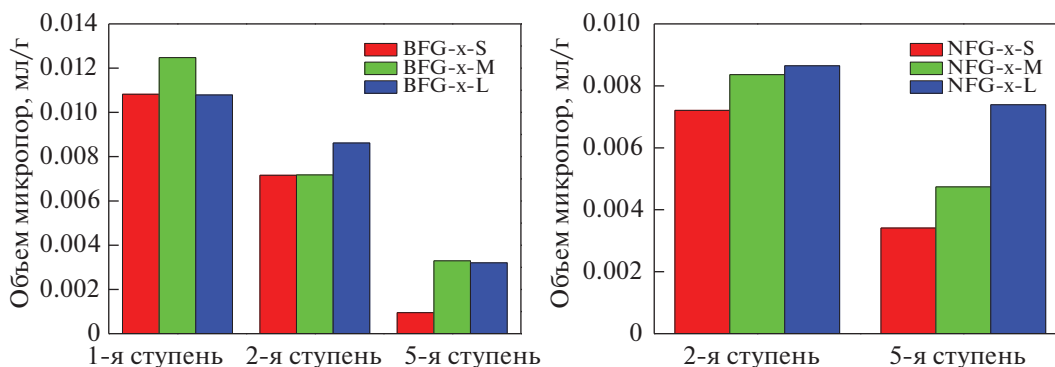


Рис. 5. Удельный объем микропор образцов ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

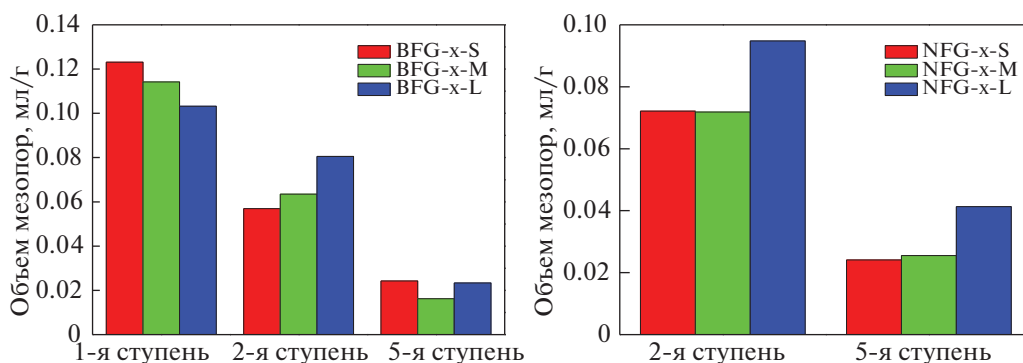


Рис. 6. Удельный объем мезопор ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

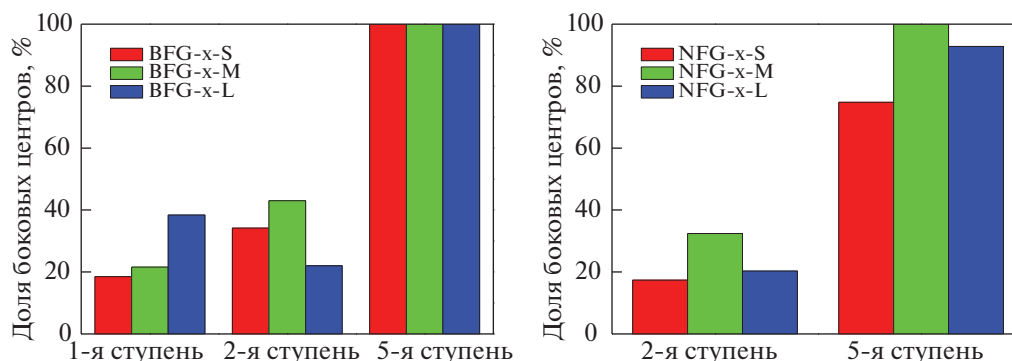


Рис. 7. Доля боковых центров адсорбции ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

верхностей по отношению к боковым поверхностям кристаллитов.

Макропористая структура ТРГ

Ртутная порометрия. Методом ртутной порометрии исследовали образцы BFG-1, 2, 5 и NFG-2, 5, полученные из бисульфата графита 1, 2, 5-й ступени и нитрата графита 2, 5-й ступени, соответственно, из трех различных фракций исходно-

го графита (рис. 8). Мы установили, что, как и ранее, рост номера ступени ИСГ способствует уменьшению удельного объема макропор соответствующих образцов ТРГ. А в случае нитрата графита наблюдается также зависимость от размера частиц исходного графита – чем крупнее частицы, тем больше удельный объем макропор. Однако следует заметить, что выбор окислительной системы на стадии получения ИСГ оказывает значительное влияние на рассматриваемый пара-

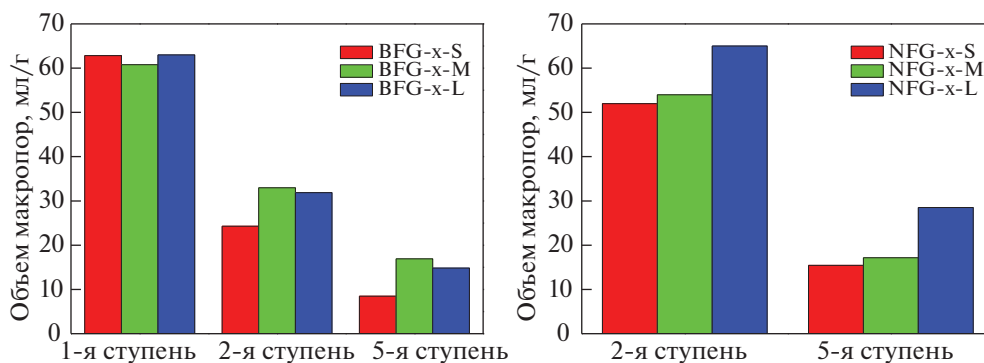


Рис. 8. Удельный объем макропор ТРГ из бисульфата (слева) и нитрата (справа) графита.

метр макропористой структуры, как и в случае с насыпной плотностью ТРГ. А именно, ТРГ из нитрата графита демонстрирует в 1.5–2 раза больший удельный объем макропор, чем ТРГ из бисульфата графита. Также для рассматриваемых образцов ТРГ из данных по интрузии ртути мы рассчитали распределения макропор по размеру (рис. 9). Для этого мы аппроксимировали экспериментальные точки при помощи кубических сплайнов и применили уравнение Washburn'a (угол смачивания 130°).

Сравнивая распределения макропор по размеру, можно отметить, что характеристические размеры примерно одинаковы, что наблюдалось и в случае микро-, мезопористой структуры. Поэтому мы решили прибегнуть к изучению макропористой структуры ТРГ, применив метод СЭМ.

Сканирующая электронная микроскопия. Все полученные образцы ТРГ изучили при помощи количественной обработки фотографий сечений частиц ТРГ. Сечение частицы ТРГ получали путем ее разрыва между двумя кусочками скотча, один из которых — углеродный проводящий скотч, предварительно закрепленный на столике

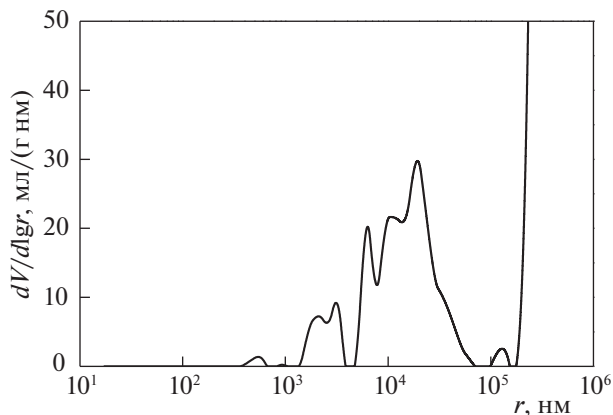


Рис. 9. Распределение макропор NFG-2-L по размеру.

СЭМ. Напряжение ускорения электронного пучка микроскопа составляло 10 кВ. Таким образом, мы получили по 10 фотографий для каждого образца ТРГ. Далее мы обработали изображения следующим образом. Сначала установили масштаб изображения, т.е. количество пикселей, приходящееся на единицу длины. Далее выбрали приемлемый уровень яркости и контрастности изображения так, чтобы поры и их стенки как можно сильнее различались визуально. Затем изображении преобразовывали в бинарную маску путем выбора оптимального граничного значения. Таким образом, отделили поры от стенок (рис. 10), измерили площадь каждого сечения пор и получили для каждого образца ТРГ свой массив значений площадей. В каждом таком массиве исключали из рассмотрения значения $< 5 \text{ мкм}^2$ из тех соображений, что области с такой площадью представлены всего лишь несколькими пикселями и могут быть связаны с несовершенством обработки исходных изображений. Далее каждый массив преобразовывали в частотное распределение с шириной сегмента 1 мкм^2 , которое показывает, какую долю от всех пор в массиве, т.е. в данном образце ТРГ, занимают, к примеру, поры с площадью сечения $50\text{--}51 \text{ мкм}^2$. Таким образом, мы представили данные о порах ТРГ в виде массива $(s_i; n_i)$, где s_i — площадь сечения пор, численно равная центру каждого сегмента частотного распределения (для примера выше $s_i = 50.5 \text{ мкм}^2$), n_i — доля пор с площадью сечения, заключенной в сегмент $[s_i - 0.5; s_i + 0.5)$. Далее — переход к массиву вида $(r_i; S_i)$, где r_i — меньшая главная полуось эллипса с площадью, равной площади сечения s_i , и соотношением длин главных осей, равным двум, S_i — кумулятивная площадь сечения, которая показывает, какую площадь сечения составляют суммарно все поры с размером $\leq r_i$. Аппроксимацией полученного массива данных кубическими сплайнами мы перешли к функции $S(r)$, проинтегрировав которую, получили рас-

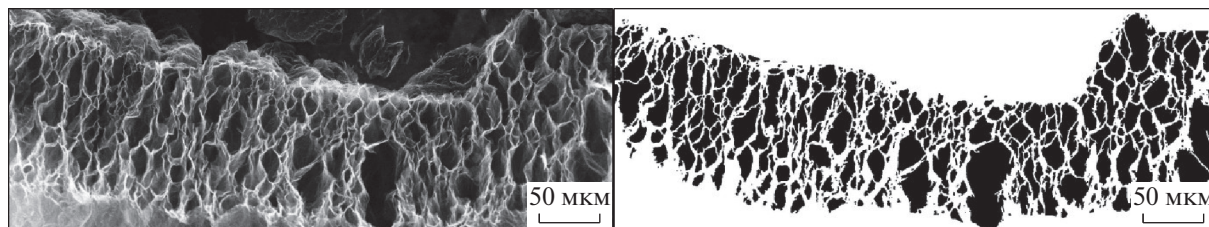


Рис. 10. Исходное (слева) и обработанное (справа) СЭМ-изображение сечения частицы ТРГ.

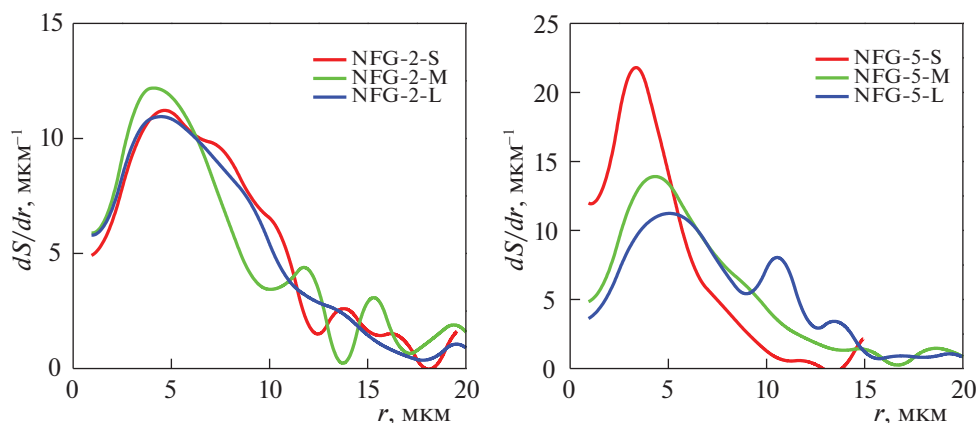


Рис. 11. Распределения пор NFG-2-S, M, L и NFG-5-S, M, L по размеру, полученные обработкой СЭМ-изображений сечений частиц.

пределения пор по размеру для всех образцов ТРГ (рис. 11).

Проанализировав полученные распределения по размеру, мы пришли к выводу, что номер ступени соответствующих ИСГ не оказывает значимого влияния на распределения пор ТРГ, в то время как использование исходного графита с большим размером частиц приводит к сдвигу распределения в сторону больших значений размера. Иными словами, чем более крупный исходный графит мы используем для получения ТРГ, тем больше доля крупных пор в ТРГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние степени окисления графитовой матрицы, используемого интеркалята и размера частиц исходного графита на параметры микро-, мезо- и макропористой структуры. Методами азотной и ртутной порометрии продемонстрировано, что удельный объем микро-, мезо- и макропор и удельная поверхность ТРГ растут с уменьшением номера ступени ИСГ. Установлено, что в случае ТРГ из нитрата графита рост размера частиц исходного графита приводит к получению материала с более развитой пористой структурой, в то время как для ТРГ из бисульфата графита такая тенденция отсутствует. Использо-

вание азотной кислоты приводит к получению ТРГ с меньшей насыпной плотностью и большим объемом макропор, но не отражается на параметрах микро- и мезопористой структуры ТРГ. При обработке изотерм низкотемпературной адсорбции азота методом MDFT выявлено уменьшение доли боковых адсорбционных центров ТРГ с уменьшением номера ступени ИСГ независимо от фракционного состава исходного графита. При анализе СЭМ-изображений сечений частиц ТРГ показано, что размер макропор растет с увеличением размера частиц исходного графита, но не зависит от номера ступени ИСГ.

Работа сделана при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № АААА-А16-116053110012-5 и в рамках программы развития межфакультетской научно-образовательной школы “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chung D.D.L. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 554. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9284-6>
2. Nayak S.K., Mohanty S., Nayak S.K. // High Perform. Polym. 2019. V. 32. P. 506. <https://doi.org/10.1177/0954008319884616>

3. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1202.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.048>.
4. Inagaki M., Kang F., Toyoda M. et al. // Advanced Materials Science and Engineering of Carbon. Butterworth-Heinemann. 2014. P. 313.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407789-8.00014-4>
5. Wang Z., Han E., Ke W. // Corros. Sci. 2007. V. 49. P. 2237.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.024>.
6. Ivanov A.V., Maksimova N.V., Kamaev A.O. et al. // Mater. Lett. 2018. V. 228. P. 403.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.072>.
7. Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A. et al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 1862.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.055>.
8. Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V. // Inorg. Mater. 2001. V. 37. P. 360.
<https://doi.org/10.1023/A:1017575710886>
9. Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 167.
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-1930-2>
10. Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. P. 564.
<https://doi.org/10.1023/A:1015857317487>
11. Forsman W.C., Vogel F.L., Carl D.E. et al. // Carbon. 1978. V. 16. P. 269.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223\(78\)90040-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(78)90040-4).
12. Gurzęda B., Buchwald T., Krawczyk P. // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 1363.
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04642-x>
13. Dunaev A.V., Arkhangel'sky I.V., Zubavichus Y.V. et al. // Carbon. 2008. V. 46. P. 788.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.003>.
14. Leshin V.S., Sorokina N.E., Avdeev V.V. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. P. 649.
<https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000032001.86743.00>
15. Sorokina N.E., Monyakina L.A., Maksimova N.V. et al. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. P. 482.
<https://doi.org/10.1023/A:1015423105964>
16. Ivanov A.V., Manylov M.S., Maksimova N.V. et al. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 4457.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-3151-1>
17. Efimova E.A., Syr'tsova D.A., Teplyakov V.V. // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 179. P. 467.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.023>
18. Bodzenta J., Mazur J., Kaźmierczak-Bałaeta A. // Appl. Phys. B. 2011. V. 105. P. 623.
<https://doi.org/10.1007/s00340-011-4510-7>
19. Afanasov I.M., Makarenko I.V., Vlasov I.I. et al. // Compact. Expand. Graph. with a Low Therm. Conduct., Curran Associates, Inc., Clemson, South Carolina, USA, 2010. P. 645.
20. Inagaki M., Saji N., Zheng Y.-P. et al. // TANSO. 2004. V. 2004. P. 258.
<https://doi.org/10.7209/tanso.2004.258>
21. Inagaki M., Tashiro R., Toyoda M. et al. // Ceram. Soc. Jpn. 2004. V. 112-1. P. S1513.
<https://doi.org/10.14852/jcersjsuppl.112.0.S1513.0>
22. Inagaki M., Tashiro R., Washino Y. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. P. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.007>
23. Kang F., Zheng Y.-P., Wang H.-N. et al. // Carbon. 2002. V. 40. P. 1575.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00023-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00023-4).
24. Inagaki M., Suwa T. // Carbon. 2001. V. 39. P. 915.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00199-8)
25. Goudarzi R., Hashemi Motlagh G. // Heliyon. 2019. V. 5. P. e02595.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02595>
26. Guerin K., Fevrier-Bouvier A., Flandrois S. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. P. 3660.
<https://doi.org/10.1149/1.1392530>

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 536.75:66.08:669.3.5.24:661.183

**АДСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ**© 2022 г. А. В. Свиридов^{a,*}, Г. И. Мальцев^a, К. Л. Тимофеев^b^aУральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург, 620100, Россия^bТехнический университет “УГМК-Холдинг”, Верхняя Пышма, 624091, Россия

*e-mail: asv1972@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 20.12.2021 г.

Сорбент ОДМ-2Ф на основе диатомита с пористостью ~75% использован в качестве фильтрующего материала при эффективной очистке сточных вод на тепловой электрической станции. Неорганические сорбенты, в частности монтмориллонит (ММ) состава $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получены на основе слоистых алюмосиликатов с расширяющейся структурной ячейкой. Установлено, что при модификации монтмориллонита происходит его переход в форму геля с ослаблением межчастичных взаимодействий отдельных элементов структуры за счет приобретения ими дополнительного отрицательного заряда. При значениях pH 6.0–8.0, когда металлы Ni, Zn, Cu находятся в виде катионов Me^{2+} и MeOH^+ , процесс их выделения на ММ описывается двумя видами изотерм адсорбции – ленгмюровскими и S-образными. Для немодифицированных ММ в Ca-форме характерны S-образные изотермы. Для ММ, частично и полностью переведенных в Na-форму, изотермы адсорбции металлов приобретают ленгмюровский вид. Увеличение солевого фона раствора (100–800 мг/дм³ NaCl) не снижает сорбционную емкость по меди (120–130 мг/г) в отличие от органических смол. Адсорбция катионов никеля, цинка и меди при pH 7–8 на ММ в Ca-форме (11–46 мг/г) ниже, чем в Na-форме (17–75 мг/г), что обусловлено большими энергетическими затратами при замещении Ca^{2+} на противоионы металлов, по сравнению с Na^+ .

Ключевые слова: монтмориллонит, интеркаляция, электрокинетический потенциал, изотерма адсорбции, уравнение Ленгмюра

DOI: 10.31857/S0044453722120263

Сорбционные технологии широко применяются для очистки и разделения компонентов сложных по составу растворов. При этом изначально использовали синтетические ионообменные смолы. Для выделения ионов Cd^{2+} в системе твердофазной экстракции в качестве сорбента была использована полимерная смола Amberchrom CG-300m, представляющая собой стирол-акриловый сложный эфир, модифицированный путем пропитки дитизоном (3.5 мг/г) для повышения его эффективности на ~47%. Емкость модифицированной смолы зависит от pH, начальной концентрации металла, температуры и продолжительности, не превышая 0.55 мг Cd^{2+} /г или 0.055 мас. %/г, что является низким показателем [1]. При сорбции ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} на хелатной смоле (P-DETATA) в Na-форме, полученной закреплением на исходной DETATA полисилоксанового материала, равновесная адсорбция $\text{Pb}/\text{Cd} = 0.25/0.17$ мг/г или 0.025/0.017 мас. %/г достигается за продолжительный промежуток времени (100 мин) в узком интервале pH 6.1/6.5 для

обоих исследуемых ионов [2]. Для придания селективности и улучшения сорбционных характеристик поликонденсационной тиомочевиноформальдегидной (TF) смолы в ее состав включили предварительно сформированные частицы магнетита (MTF) с последующей ультразвуковой обработкой (UT) для извлечения анионных форм красителей: желтый титан (TY) и бенгальская роза (RB), что удорожает производство реагента. UT сокращает продолжительность достижения равновесия (с 240 до 30 мин) и увеличивает сорбционную емкость (с 0.3 до 0.6 до 0.9–1 ммоль красителя/г) при pH 3. Однако наличие магнитного компонента не улучшает кинетику процесса, и стабильность сорбционных характеристик подтверждается только в течение пяти циклов [3]. Гафний-амино-трис-метилен фосфонат (Hf-AT-MP), являющийся органо-неорганическим гибридным сорбентом для актинидов, подвергался воздействию гамма-лучей ⁶⁰Co дозой 2.4 MGy для увеличения на 58% сорбционной емкости по Th(IV), благодаря преобразованию групп P–O–H

в Р–О–Нf. Сорбент Нf-АТМР характеризует сложная технология производства и ограниченная область использования [4].

Для сорбции двух редкоземельных элементов La^{3+} (легкий) и Dy^{3+} (тяжелый) используют амидоксимированные шарики из водорослей/полиэтиленimina. В бинарных растворах Dy^{3+} проявляет несколько более высокое сродство к сорбенту, чем La^{3+} , без существенных различий в селективности. С помощью комплексообразователя ЭДТА коэффициент селективности La/Dy , можно увеличить до 40–50 при постепенном уменьшении сорбционной емкости в течение 3 циклов, что снижает практическую значимость реагента [5].

Альтернативой органическим ионообменным смолам служат минеральные сорбенты, в состав которых могут входить неорганические соединения различных классов (оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, алюмосиликаты, гетерополикислоты и их соли, ферроцианиды и др.), обеспечивающие необходимую селективность. Тяжелые металлы извлекаются активированными углями, цеолитами, глинистыми минералами, твердыми отходами. Сорбент ОДМ-2Ф на основе диатомита с пористостью ~75% используется вместо активированного угля БАУ в качестве фильтрующего материала при эффективной очистке сточных вод на тепловой электрической станции. Реагент обладает повышенной длительностью использования ввиду высокой механической и химической стойкости, обладает высокой сорбционной емкостью по железу, марганцу, тяжелым металлам [6]. Мелкие частицы глины с диаметром <1 мкм (EDCM) эффективно иммобилизуют тяжелые металлы. Процесс сорбции контролировался внутренней диффузией, преобладающей за счет хемосорбции. Максимальная сорбционная емкость Pb^{2+} составила 263–588 мг/г или 26–59 мас. % в зависимости от размера частиц глины, площади поверхности, органо-минерального состава и активных функциональных групп [7]. На отрицательно заряженных глинистых минералах (иллит) сорбируют катионы радионуклидов $^{134}\text{Cs}^+$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$.

Для описания равновесного распределения катионов между раствором и глиной пригодна модель неэлектростатического поверхностного комплексообразования и катионного обмена с двумя участками протолиза (2SPNE-SC/CE) [8]. Сочетание глинистых минералов (гетит, каолинит и монтмориллонит) и тяжелых металлов (Cd^{2+}) способствовало развитию биопленки *Serratiamarcescens* S14, увеличивающей адсорбцию $\text{Cd}(\text{II})$. В составе биопленки выявлены функциональные группы –ОН, –NH, –CH₂, –SH, –COO, участвовавшие в иммобилизации $\text{Cd}(\text{II})$ [9]. Исследована сорбция таллия(I) на Mn(IV)-бирнеси-

тах при pH 4–8, при этом преобладает механизм необратимого окисления с удержанием Tl(III), образующегося, главным образом, на свободных участках слоя, с последующим образованием минерального авиценнита (Tl_2O_3) при высоких значениях pH [10]. Проанализирована сорбция перфторалкильных веществ (PFASs): карбоксилатов (PFCA) и сульфонатов (PFSA) на минеральных реагентах с содержанием органического углерода (OC) в диапазоне от 1.6 до 41%. Показано, что механизмы сорбции в каждой фазе зависят, главным образом, от длины цепи PFAS, содержащей от 3 до 11 фторированных углеродов. Степень извлечения PFASs зависит от содержания OC, соотношения ил/глина и длины цепи PFAS [11]. Для извлечения фосфора (P) использовали композитные биочары – биоуголь, пропитанный FeCl_3 или MgCl_2 , поскольку минеральные профили играют важную роль во взаимодействии с хлоридами металлов и определяют сорбцию и осаждение P. Интеркаляция $\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2$ обеспечивала скорость извлечения P приблизительно 60–100/50–100% соответственно за счет электростатического притяжения или обмена лигандами PO_4^{3-} с –ОН/–COOH, (что объяснялось усилением положительных зарядов) и –ОН/–COOH на материалах этими хлоридами металлов. Минералы ингибировали превращение FeCl_3 в Fe_3O_4 при пиролизе и способствовали образованию $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ при сорбции P [12].

Исследована совместная сорбция нескольких радионуклидов (RN) из цепи распада урана: ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb и ^{210}Po на минералах (халькопирит, борнит, пирит и барит). Выявлена селективная сорбция RN различными минералами: ^{226}Ra и ^{210}Po количественно поглощаются всеми веществами; пирит и барит показали повышенное сродство к ^{226}Ra . Поведение ^{210}Po было обнаружено аномальным: как в сульфатных, так и в нитратных растворах ^{210}Po обладал небольшим сродством к бариту по сравнению с сульфидами. Выявлены ряды селективности RN к минералам из различных сред [13]. Сметтит, обработанный Fe(III), значительно усиливал сорбцию атразина (АТ) и прометрина (PУ) при pH 4.0 и 6.0, но уменьшал – при pH 8.0. Интеркаляция Cu(II) способствовала сорбции АТ и PУ в щелочных условиях, но подавлялась при pH 4.0. Для иллита и каолинита Fe(III) и Cu(II), как правило, усиливают сорбцию АТ и PУ [14]. Сорбция гербицидов (атразин, метрибузин, аметрин, прометрин) на природных цеолитах (клиноптилит, и Fe-морденит) и глинах (каолин, аттапульгит) с микропористостью позволила выявить ряды селективности для цеолитов/глин, соответствующие порядку увеличения гидрофобности/основности сорбата, вследствие значительного вклада гидрофобного

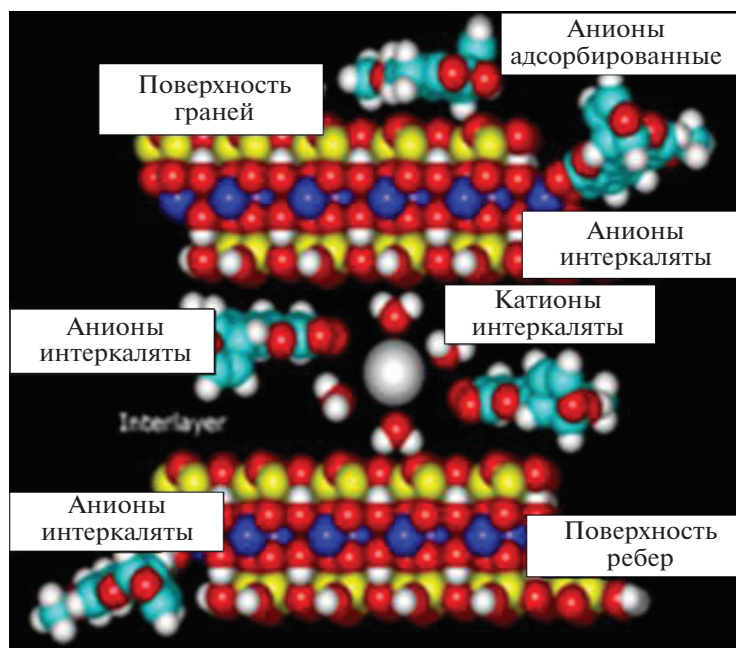


Рис. 1. Схематическое изображение интеркаляционной модификации монтмориллонита.

эффекта/катионного обмена и электростатических взаимодействий [15].

Таким образом, модифицированные для придания селективности неорганические сорбенты позволяют избирательно извлекать ионы переходных и цветных металлов из сложных по составу производственных растворов и сточных вод.

Цель данной работы – исследование влияния ионной формы и природы прекурсоров на адсорбционную активность исходных и модифицированных монтмориллонитов, а также значений рН на эффективность очистки растворов от никеля, цинка, меди. Задачи исследований – выявление механизма взаимодействия ионов сорбатов между собой и с функциональными группами минеральных сорбентов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследованные модельные и реальные моно- и поликомпонентные растворы имели следующий химический состав, когда элементы и их концентрацию варьировали для различных объектов исследований, мг/дм³: 9.5–11.5 Si; 1.0–250.0 Mn; 0.2–250.0 Ni; 90–500 Ca; 55–150 Na; 30–150 Mg; 0.1–1.5 Cu; 0.01–100 Zn; 0.01–0.2 Fe; рН 4.5–12.5.

Неорганические сорбенты были получены на основе слоистых алюмосиликатов с расширяющейся структурной ячейкой, образованной трехслойными пакетами, в которых одна сетка Al–Fe–Mg-октаэдров сочленяется с двумя сетками кремне-кислородных Si–O-тетраэдров. Для син-

теза сорбентов оптимальными характеристиками обладает монтмориллонит состава $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – диоктаэдрическое образование с толщиной трехслойного пакета 0.94 нм (рис. 1).

При модификации монтмориллонита происходит его переход в форму геля с ослаблением межчастичных взаимодействий отдельных элементов структуры за счет приобретения ими дополнительного отрицательного заряда до $-(70-100)$ мВ. При разбавлении гель самопроизвольно диспергируется до элементарных пакетов толщиной ~ 10 нм. Процесс “раскрытия” поверхности минерала увеличивает долю его внешней области, которая участвует во взаимодействии с адсорбирующимися ионами из раствора. Введение отдельных видов модификаторов приводит к появлению в структуре и на поверхности элементарных пакетов монтмориллонита активных адсорбционных центров, создающих высокую сорбционную емкость.

Синтезирован ряд модифицированных образцов коллоидного монтмориллонита. В ходе синтеза направленно регулировались сорбционные, электроповерхностные, реологические и гидрофильно-олеофильные свойства природных алюмосиликатов. Интеркалятами (модификаторами), определяющими сорбционные свойства реагента, служили взятые в определенных соотношениях Na_2CO_3 и органические вещества с эфирными и карбоксильными активными группировками в своем составе.

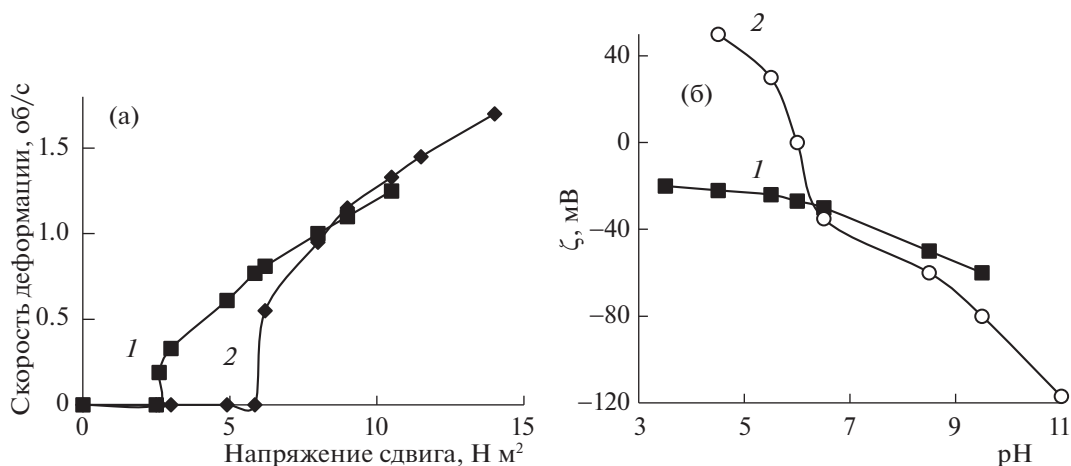


Рис. 2. Зависимости скорости деформации от напряжения сдвига (а) и дзета-потенциала от рН (б) для природного (1) и модифицированного (2) монтмориллонита.

Коллоидный модифицированный монтмориллонит, дозируемый в обрабатываемую воду, представляет собой достаточно густую гелеобразную дисперсию, проявляющую тиксотропные свойства. После суточного набухания вязкость 5% коллоидной дисперсии составляла 2.1–2.3 сП. Образование тиксотропной гелеобразной структуры в дисперсиях монтмориллонита можно рассматривать как соединение ребер одних слоев с плоскими поверхностями других слоев с образованием трехмерной решетчатой системы. Эти структуры разрушаются в различной степени при перемешивании системы, но образуются снова практически мгновенно, когда перемешивание прекращается. Последнее свойство коллоидных дисперсий монтмориллонита оказывается особенно ценным при коагуляционной очистке воды вследствие возможности укрупнения хлопьев загрязнений воды и коагулянтов путем включения их в трехмерные структуры реагента.

Смесь высокодисперсного нерастворимого алюмосиликата с органическими модификаторами представляет собой нерастворимую коллоидную структуру (золь), содержащую в своем составе карбоксильные группы и обладающую развитой поверхностью за счет малого радиуса частиц реагента, обеспечивающих высокую суммарную площадь поверхности частиц.

Химический состав анализируемых растворов определен методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Orbita 4300 DV) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (S4 Explorer).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовали опытные образцы сорбентов различных месторождений: ЧБ – Черкасское (Са-

форма); ЧБС – Черкасское (Na-форма); КБ – Зырянское (Са-форма); КБС – Зырянское месторождение (Na-форма), полученных при модификации природных монтмориллонитов Черкасского/Зырянского месторождений состава, %: 51.9/54.9 SiO₂; 17.1/16.1 Al₂O₃; 7.9/6.3 Fe₂O₃; 1.2/1.6 MgO; 1.5/2.2 CaO; 0.2/0.4 Na₂O; 0.3/0.7 K₂O; 8.8/8.5 H₂O, предусматривающей несколько этапов:

- обработка растворами Na₂CO₃ для замещения Ca²⁺ на Na⁺ с окончательным содержанием, %: 1.6–2.3 Na₂O; 0.25–0.45 CaO (рис. 2а);

- интеркаляция монтмориллонитов в Na-форме (ИКБС) с помощью анионных и амфотерных прекурсоров органической и неорганической природы, в частности алюминатом натрия (рис. 2б), с последующей проверкой прочности закрепления интеркалятов в тонкопористой структуре монтмориллонита.

В соответствии со значениями констант устойчивости гидроксокомплексов рассчитано содержание ионных форм меди (рис. 3) и ранее никеля, цинка в зависимости от рН раствора.

На рис. 4 дополнительно представлены зависимости содержания гидроксидов металлов (Y_{Me} , мг/дм³) в зависимости от величины рН раствора (X_1) и исходной концентрации соответствующего металла (X_2 , мг/дм³), которые удовлетворительно описываются полиномами второй степени:

$$Y_{Ni} = -7.629 + 1.371X_1 + 0.056X_1X_2 - 0.060X_1^2 + 0.215X_2^2,$$

$$Y_{Zn} = -6.786 + 1.345X_1 + 0.058X_1X_2 - 0.066X_1^2 + 0.267X_2^2,$$

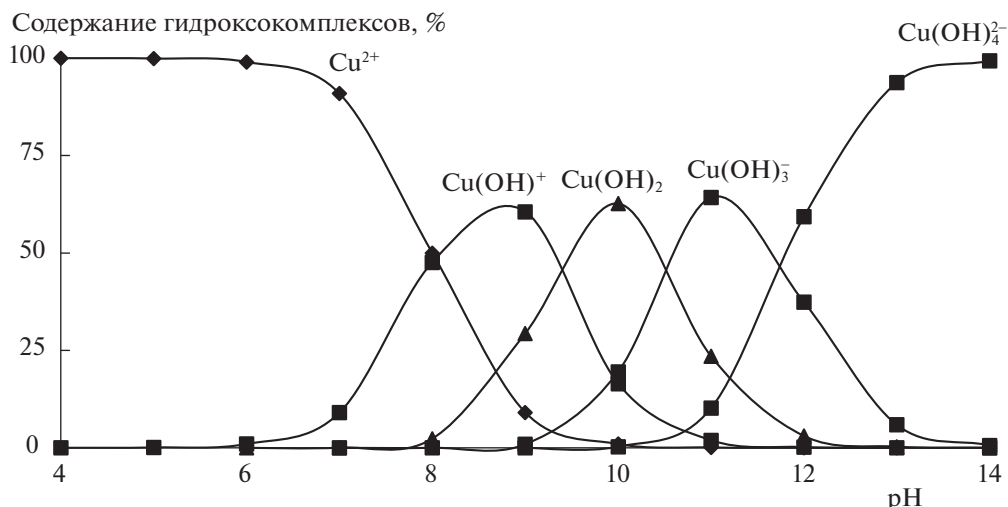


Рис. 3. Зависимости содержания гидроксокомплексов меди от pH раствора.

$$Y_{\text{Cu}} = -4.188 + 0.838X_1 + 0.011X_1X_2 - 0.041X_1^2 + 0.459X_2^2.$$

Согласно диаграммам распределения гидроксокомплексов, выявлены области pH существования катионных форм Me^{2+} и MeOH^+ : 6.0–8.0 Zn, Cu; 7.0–8.5 Ni. Сорбция катионных форм металлов на модифицированных монтмориллонитах соответствует различным типам изотерм, а именно, S-образные и ленгмюровские (рис. 5). Величина предельной адсорбции ионов металлов на монтмориллоните зависит от его формы нахождения (табл. 1).

Дальнейшие исследования сводились к интеркаляции Na-формы монтмориллонита прекурсо-

рами, в частности, модификацией смесью анионных ПАВ. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 5и–л.

Выявлен вид изотерм для натриевой и интеркалированной формы монтмориллонита при pH 6.0 (рис. 6).

При повышении pH ленгмюровский вид изотерм переходит в S-образный (рис. 7).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Na-форма монтмориллонита отличается от Ca-формы большим напряжением сдвига (рис. 2а), увеличением значений удельной поверхности

Таблица 1. Значения максимальной адсорбции (A_∞) и вид изотермы никеля

Сорбент	A_∞ , мг/г			Вид изотермы
	Ni	Zn	Cu	
КБ	14.0 (pH 7.0)	34.0 (pH 7.0)	11.2 (pH 7.0)	S-образная
	22.0 (pH 7.5)	44.0 (pH 7.5)	17.0 (pH 7.5)	
	22.0 (pH 8.0)	44.2 (pH 8.0)	19.3 (pH 8.0)	
ЧБ	12.5 (pH 7.0)	31.0 (pH 7.0)	10.4 (pH 7.0)	S-образная
	18.0 (pH 7.5)	41.0 (pH 7.5)	16.2 (pH 7.5)	
	27.0 (pH 8.0)	46.0 (pH 8.0)	23.7 (pH 8.0)	
КБС	33.0 (pH 7.0)	69.9 (pH 7.0)	27.5 (pH 7.0)	S-образная и ленгмюровская
	54.0 (pH 7.5)	74.4 (pH 7.5)	34.4 (pH 7.5)	
	71.0 (pH 8.0)	75.0 (pH 8.0)	40.2 (pH 8.0)	
	64.0 (pH 8.5)	67.0 (pH 8.5)	35.3 (pH 8.5)	
	57.0 (pH 9.0)	60.0 (pH 9.0)	31.1 (pH 9.0)	
ЧБС	18.0 (pH 7.0)	38.0 (pH 7.0)	16.7 (pH 7.0)	ленгмюровская
	25.0 (pH 7.5)	47.0 (pH 7.5)	22.3 (pH 7.5)	
	42.0 (pH 8.0)	52.0 (pH 8.0)	37.8 (pH 8.0)	

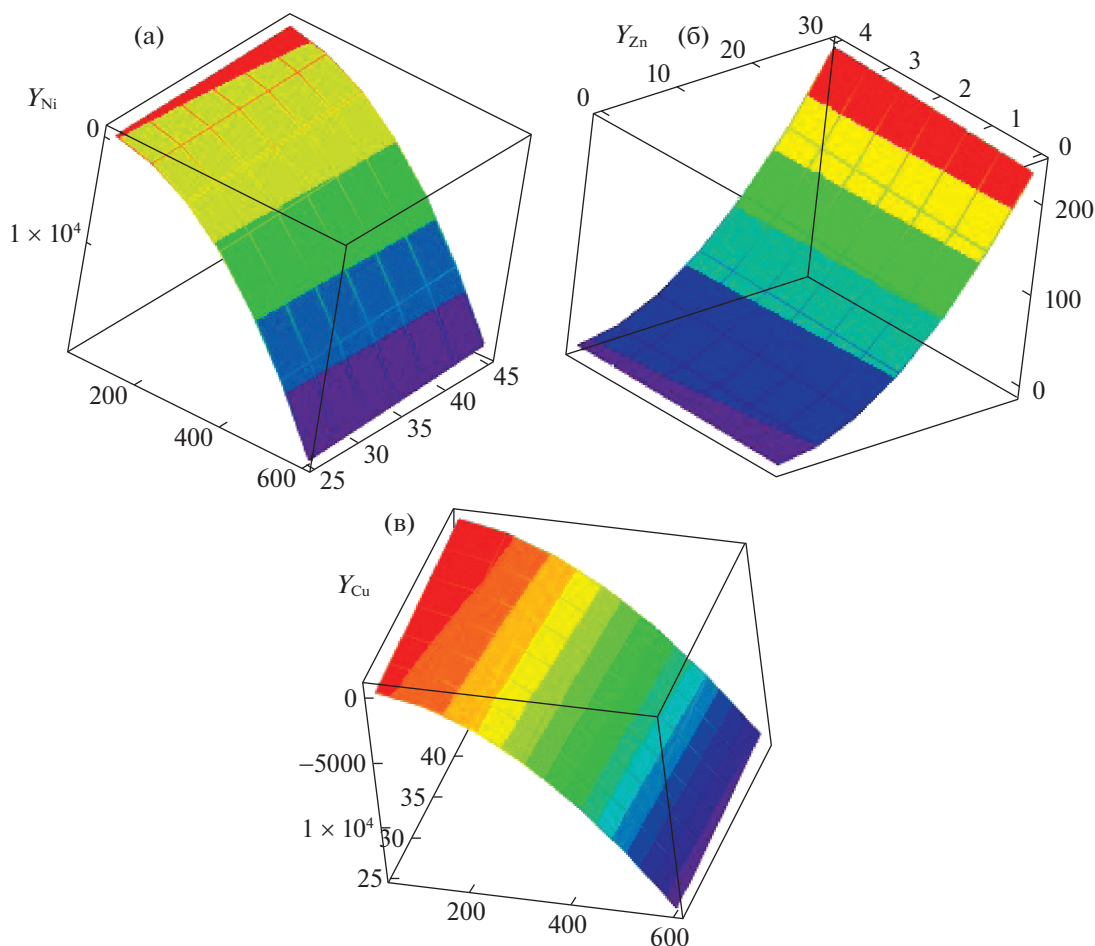


Рис. 4. Зависимости содержания гидроксидов металлов (Y_{Me} , мг/дм³): никеля (а), цинка (б), меди (в), от величины pH растворов (X_1) и исходной концентрации металлов (X_2 , мг/дм³).

и дзета-потенциала частиц и, как следствие, лучшими адсорбционными характеристиками.

Характер изотерм адсорбции определяется физико-химическими свойствами поверхности адсорбентов и формами нахождения металлов в растворе. Для природных немодифицированных монтмориллонитов (рис. 5а, 5б, 5д, 5е) характерны S-образные изотермы. Для монтмориллонитов, частично (рис. 5в, 5ж) и полностью (рис. 5г, 5з) переведенных в Na-форму, изотермы адсорбции металлов приобретают ленгмюровский вид. Из уравнения Ленгмюра в линейном виде в координатах “ $1/a-1/C$ ” графически определили величины предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия.

В случае S-образных изотерм, ввиду сложности математического определения величин предельной адсорбции, их определяли приближенно, как максимальную адсорбцию, полученную экспериментально (рис. 5а, 5д).

На примере меди изучено влияние солевого фона раствора на процесс извлечения ионов ме-

таллов (рис. 5л), увеличение которого ($C \leq 500-800$ мг/дм³ NaCl) не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость в сравнении с обычными ионообменными смолами. Для сравнения, при возрастании ионной силы раствора поглощение меди селективным сорбентом СТ-1 уменьшается с 30 до 10–16 мг/г. При Na-форме монтмориллонита поглощение элементов существенно больше, чем для Ca-формы (табл. 1). Это понятно, поскольку замещение противоионов кальция на ионы никеля, цинка и меди в структуре монтмориллонита протекает с большими энергетическими затратами, по сравнению с замещением противоионов натрия на ионы металлов.

Для минеральных монтмориллонитов в неодинаковой форме (Ca, Na) разный вид изотерм объясняется энергетической неравноценностью поверхности тонких пор, с неодинаковыми по природе адсорбционными участками. В результате модификации поверхности, заключающейся в полном замещении ионов кальция на натрий, она становится энергетически равноценной. Вслед-

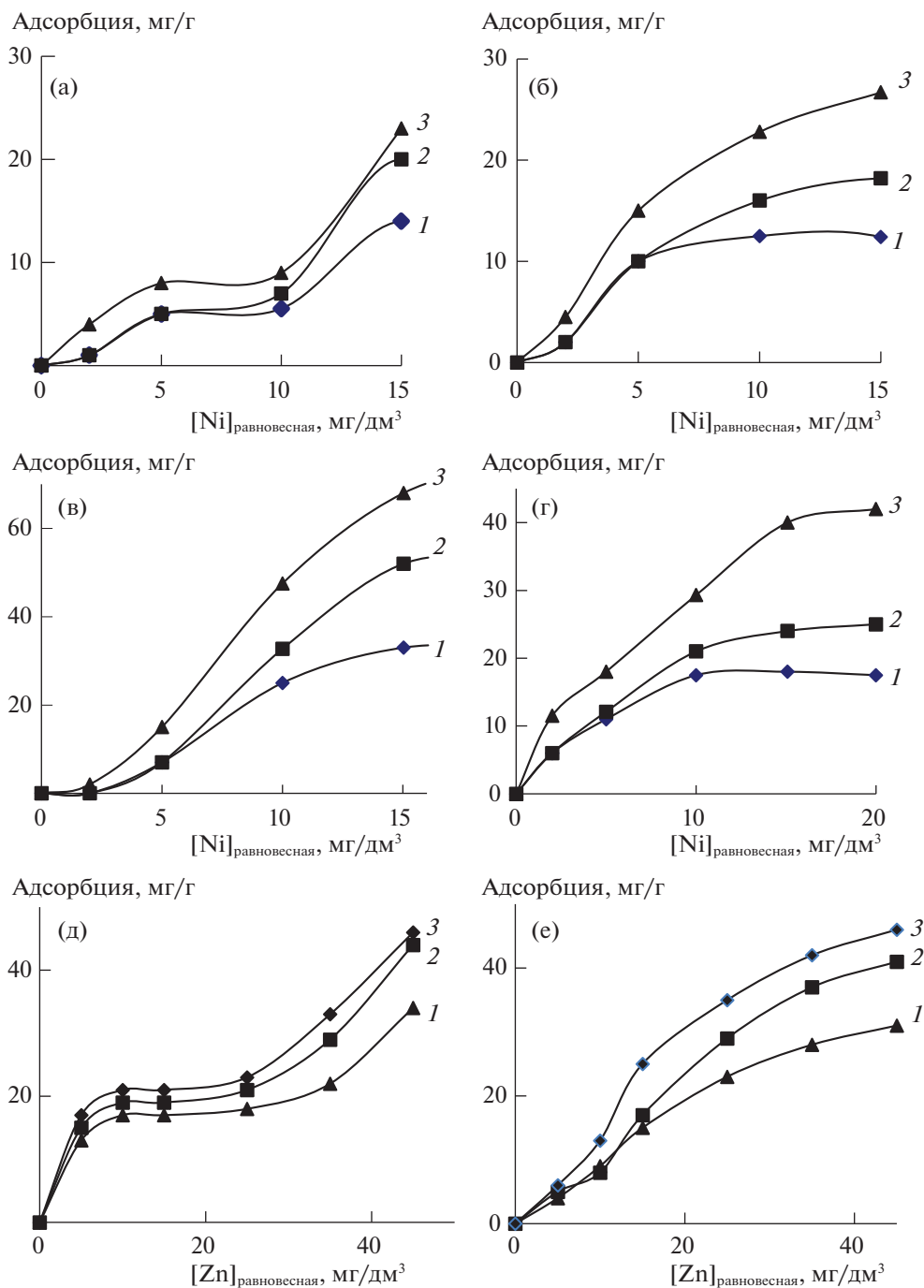


Рис. 5. Изотермы адсорбции никеля (а–г), цинка (д–з), меди (и–л) на образцах: КБ (а, д), ЧБ (б, е), КБС (в, ж, и), ЧБС (г, з), после интеркаляции – ИКБС (и, к, л) при pH: 6.0 (1); 6.5 (4–7); 7.0 (2); 8.0 (3); 9.0 (4), и концентрации NaCl, мг/дм³: 100 (5); 300 (6); 500 (7); 800 (8).

ствие этого при адсорбции катионов металлов образуются мономолекулярные поверхностные слои, что характерно для изотерм типа Ленгмюра.

При переводе бентонита из кальциевой в натриевую форму меняется не только вид изотерм адсорбции, но и увеличивается максимальная адсорбция A_{∞} с ростом pH до значения 8.0.

Показано, что в результате модификации поверхности монтмориллонита существенно увеличивается сорбционная емкость по сравнению с Na-формой монтмориллонита: предельная адсорбция металлов на сорбентах, подвергнутых интеркаляции, достигает 175 мг/г (5.96 мг–экв/г Ni), 152 мг/г (4.65 мг–экв/г Zn), 285 мг/г (8.9 мг–

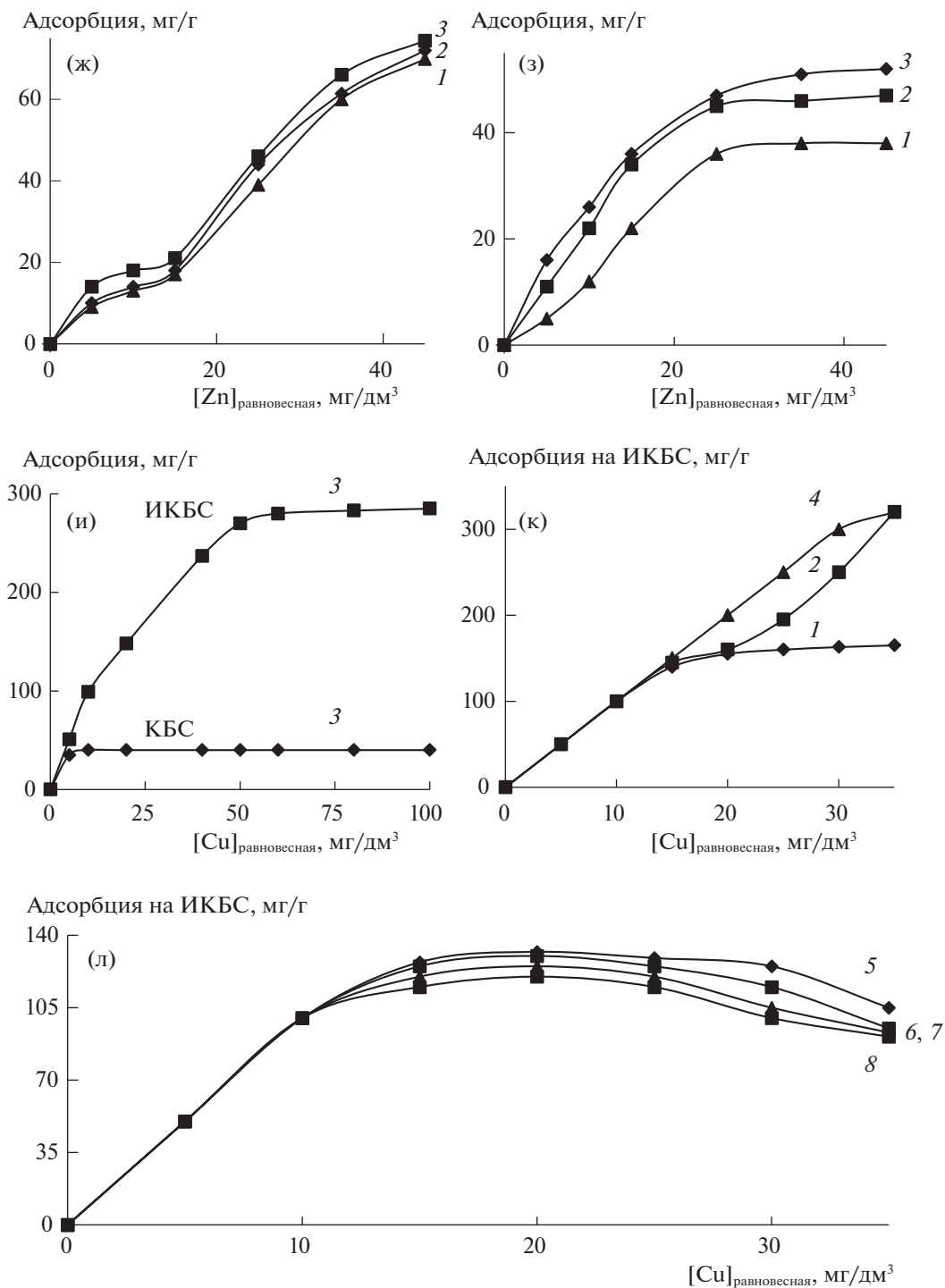


Рис. 5. Окончание.

экв/г Cu) в то время как предельная адсорбция на сорбентах в Na-форме составляет 71 мг/г (2.41 мг-экв/г Ni), 75 мг/г (2.30 мг-экв/г Zn), 40 мг/г (1.2 мг-экв/г Cu). В сравнении с органическими смолами синтезированные минеральные нанодисперсные сорбенты обладают соизмеримой или большей сорбционной емкостью, например,

максимальная СОЕ микропористого анионита АН-401 составляет 4.5–5.6 мг-экв/г.

Установлено, что ленгмюровский вид изотерм наблюдается как на натриевой, так и на интеркалированной форме монтмориллонита при pH 6.0 (рис. 6). Изменение вида изотерм с ленгмюровского на S-образный при повышении pH (рис. 7)

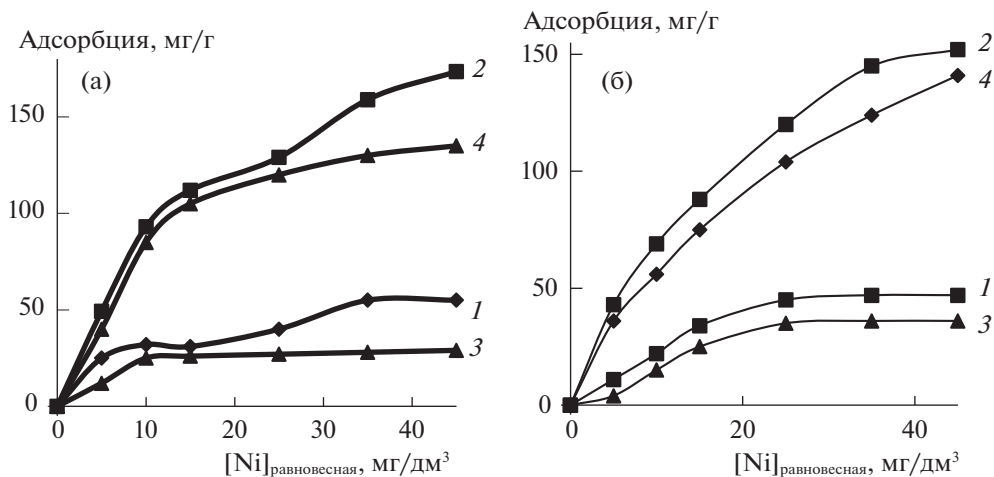


Рис. 6. Изотермы адсорбции металлов: никеля (а); цинка (б) из растворов на монтмориллоните: Na-форма (1, 3); модифицированном (2, 4) при значениях pH: 6.0 (3, 4) и 7.5 (1, 2).

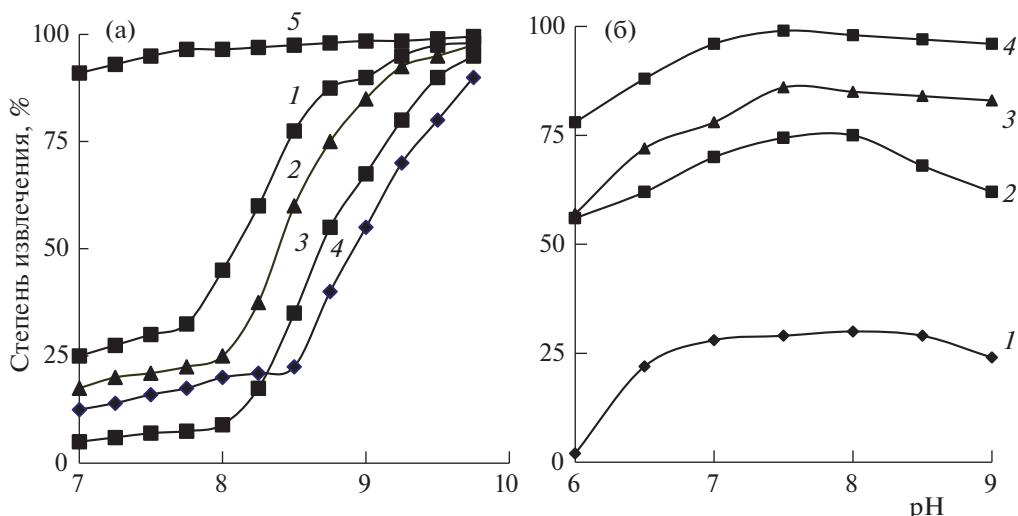


Рис. 7. Зависимости степени извлечения никеля (а), цинка (б) из раствора от pH для КБС (1); ЧБС (2); КБ (3); ЧБ (4) и после интеркаляции ИКБС (5).

может быть связано с переходом катионов металлов Me^{2+} в гидроксоформы $MeOH^+$, а также с интенсификацией процессов поликонденсации различных форм ионов металлов в тонких порах адсорбента и с возникновением полислоистой адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При значениях pH (7.0–8.5 Ni; 6.0–8.0 Zn, Cu), в которых металлы находятся в виде катионов Me^{2+} и $MeOH^+$ процесс их выделения из растворов на высокодисперсных монтмориллонитах описывается двумя различными видами изотерм адсорбции – ленгмюровскими и S-образными. Характер изотерм адсорбции определяется также

физико-химическими свойствами поверхности адсорбентов: для природных немодифицированных монтмориллонитов характерны S-образные изотермы. Для монтмориллонитов, частично и полностью переведенных в Na-форму, изотермы адсорбции металлов приобретают ленгмюровский вид.

2. Увеличение солевого фона раствора (100–800 мг/дм³ NaCl) не оказывает существенного влияния на сорбционную емкость при извлечении ионов меди (120–130 мг/г) в сравнении с обычными ионообменными смолами.

3. Адсорбция катионов никеля, цинка и меди при pH 7–8 на монтмориллоните в Ca-форме (11–46 мг/г) ниже, чем в Na-форме (17–75 мг/г),

что обусловлено большими энергетическими затратами при замещении Ca^{2+} на противоионы металлов, по сравнению с Na^+ .

4. При последующей интеркаляции Na-формы монтмориллонита прекурсорами, в частности, модификацией смесью анионных ПАВ, увеличивается емкость минерального сорбента с 40–71 до 152–285 мг/г, а также уширяется область значений pH, соответствующих высокой степени извлечения металлов, что обусловлено интенсификацией процессов адсорбции и поликонденсации в тонких порах сорбента за счет увеличения энергетического сродства между активными участками поверхности и ионами адсорбтива.

5. Для слабощелочной области ($\text{pH} > 8.0$) выявлены:

– линейная изотерма адсорбции меди вследствие образования гидроксида $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и его последующей взаимной коагуляции с частицами адсорбента в режиме гетерокоагуляции (рис. 5к, кривая 1);

– при малых концентрациях никеля ($\sim 5 \text{ мг/дм}^3$) происходит процесс поликонденсации, приводящий к образованию в фазе сорбента гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и усиливающийся по мере дальнейшего повышения значений pH (рис. 7а);

– расширение области pH с высоким извлечением никеля (рис. 7а, кривая 5) вследствие интеркаляции монтмориллонита одним из амфотерных прекурсоров;

– некоторое снижение степени извлечения цинка (рис. 7б), связанное с образованием цинкат-ионов $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ в поверхностных слоях монтмориллонита, частицы которого обработаны щелочными прекурсорами, когда цинкат-ионы десорбируются из твердой фазы в жидкую подобно амфотерным металлам (медь, алюминий и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spies A.R.L., Wewers F.* // Arabian Journal of Chemistry. 2020. V. 13. Iss. 4. P. 5050. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.02.004>
2. *Saleh A.D., Sirhan M.M., Ismail A.S.* // The 6th International Conference on Power and Energy Systems Engineering (CPESE 2019), September 20–23, 2019, Okinawa, Japan. Energy Reports. 2020. V. 6. Supplement 2. P. 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.11.069>
3. *Elwakeel K.Z., Shahat A., Khan Z.A. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 392. P. 123635. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123635>
4. *Xiong L.-p., Gu M., Yang C.-t et al.* // Ibid. 2022. V. 430. Part 1. P. 132753. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132753>
5. *Zhang Y., Hamza M.F., Vincent T. et al.* // Ibid. 2021. Available online. 133214. In Press, Corrected Proof. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133214>
6. *Щенетова В.А., Карпина Т.А.* // Проблемы региональной экологии. 2019. № 1. С. 135. <https://doi.org/10.24411/1728-323X-2019-11135>
7. *Yin X., Yu L.* // Geoderma. 2019. V. 337. P. 1058. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.11.027>
8. *Glaus M.A., Frick S., Loon L.R.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2020. V. 274. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.01.054>
9. *Xu S., Xing Y., Liu S. et al.* // Environmental Pollution. 2020. V. 258. 113774. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113774>
10. *Cruz-Hernández Y., Villalobos M., Marcus M.A. et al.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2019. V. 248. P. 356. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.020>
11. *Fabregat-Palau J., Vidal M., Rigol A.* // Science of The Total Environment. 2021. V. 801. P. 149343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149343>
12. *Yang F., Chen Y., Nan H. et al.* // Chemosphere. 2021. V. 266. P. 128991. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128991>
13. *Ram R., Kalnins C., Pownceby M.I. et al.* // Journal of Hazardous Materials. 2021. V. 409. P. 124989. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124989>
14. *Wu J., Zhang W., Li C. et al.* // Ibid. 2021. V. 418. 126232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126232>
15. *Cheng H., Zhang R., Chen G.* // Fundamental Research. 2021. V. 1. Iss. 3. P. 285. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2021.03.004>

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ
ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ**

УДК 544.034:544.032.1

**КОМПЬЮТЕРНОЕ ИСПЫТАНИЕ “СИЛИЦЕН/КАРБИД КРЕМНИЯ” -
АНОДА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОЙ БАТАРЕИ**© 2022 г. А. Е. Галашев^{a,b,*}^aИнститут высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: galashev@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 19.05.2022 г.

Методом молекулярной динамики исследовано заполнение литием анода, представленного в виде дефектного двухслойного силицена, находящегося на тонкой подложке из карбида кремния (ионы лития запускали из различных мест над верхним листом силицена перпендикулярно его плоскости, дефектами в силицене служили би-, три- и гексавакансии). Установлено, что силиценовые листы деформировались при интеркаляции лития, однако структура силицена сохранялась, а дефекты каждого вида не сильно изменяли свою форму после завершения интеркаляции. Структура SiC-подложки исследована путем построения упрощенных многогранников отдельно для подсистем Si и C; в кристаллическом карбиде кремния C-подсистема оказывается более разупорядоченной, чем Si-подсистема. Показано, что тип вакансий в силицене не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на структуру подложки. Сделан вывод, что вертикальное заполнение анода литием допустимо в случае применения комбинации “силицен/карбид кремния” в качестве материала анода литий-ионной батареи.

Ключевые слова: многогранник, молекулярная динамика, силицен, карбид кремния, литизация, структура

DOI: 10.31857/S0044453722120123

Силицен имеет огромный потенциал для множества самых разных приложений. При этом в первую очередь принимаются во внимание его удивительные электронные свойства [1]. Чувствительность электронной структуры силицена к взаимодействию с подложкой, ее химическому составу и спин-орбитальной связи открывает перспективы для изготовления силиценовых топологических битов и квантовых датчиков. Однако силицен служит также материалом для производства высокоэффективных энергетических устройств.

В последнее время был выполнен ряд работ по подбору подложки для силицена, используемого в качестве материала анода для литий-ионного аккумулятора (ЛИА). Было установлено, что для этой цели следует использовать силицен, содержащий вакансионные дефекты. В этом случае емкость силиценового электрода заметно увеличивается, а нормальные напряжения, вызванные внедрением в силиценовый канал атомов лития, напротив, уменьшаются [2–4]. Однако сильная адгезия силицена к металлам (Ag, Al, Cu, Ni) отрицательно влияет на устойчивость дефектного силицена к выполнению циклов зарядки/разряд-

ки [5–7]. Так, силицен, содержащий крупные дефекты (гексавакансии), разрушается. В предыдущих молекулярно-динамических исследованиях возможности использования силиценового анода его заполнение литием проводилось в горизонтальном направлении, т.е. ионы Li^+ запускались в плоский силиценовый канал параллельно его стенкам, точно так же под действием электрического поля ионы выводились из канала [8–10]. Однако при таком способе интеркаляции лития в канал и деинтеркаляции ионов Li^+ существует большая вероятность сминания не имеющих поддержки листов силицена. Вертикальный способ зарядки силиценового анода, т.е. когда ионы Li^+ направлялись в силиценовый канал перпендикулярно его стенкам, ранее детально не рассматривался.

В настоящее время материал SiC нашел широкое применение в электронике [11]. Он используется для изготовления высокотемпературных выпрямительных диодов и полевых транзисторов, светодиодов и детекторов ультрафиолетового излучения. Карбид кремния (SiC) — потенциальный материал для применения в термо- и радиа-

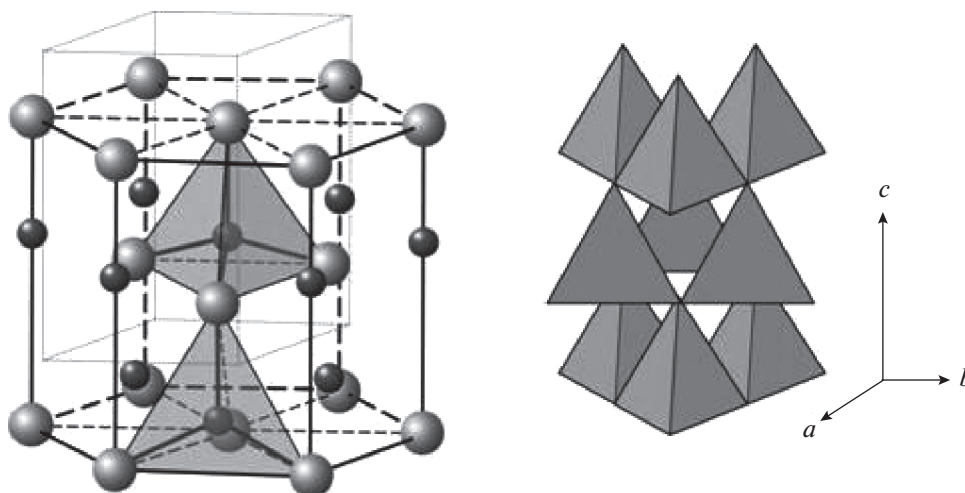


Рис. 1. Общий вид структуры вюрцита (слева), которую имеет α -SiC-модификация карбида кремния; справа выделены тетраэдрические узлы, занятые одним из видов атомов и представлена система координатных осей.

ционностойких интегральных схемах и для создания мощных СВЧ-приборов. Он может быть использован в качестве анода самостоятельно, однако его емкость по отношению к литию оказывается недостаточно высокой [12]. Увеличение емкости электрода может быть достигнуто за счет соединения SiC-пленки с двухслойным силицином, т.е. за счет использования комбинированного анода “силицен/SiC”.

Цель настоящей работы – исследование поведения комбинированного “силицен/SiC”-анода при его заполнении вертикально направляемыми ионами лития. При этом основное внимание будет уделяться структурным изменениям, которые происходят в исследуемом аноде.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Тонкая пленка карбида кремния (α -SiC), поддерживающая двухслойный дефектный силицен при его заполнении литием, имела структуру вюрцита (рис. 1). Гексагональная поверхность α -SiC-пленки или катионная базальная поверхность (0001) ориентирована параллельно листам силицена, образующим плоский канал с зазором 0.75 нм. Пленка была образована 6000 атомами Si и C. В структуре вюрцита каждый атом одного элемента окружен четырьмя атомами другого элемента. Замена атомов Si в этой структуре атомами C превращает α -SiC полиморфной модификации в гексагональный алмаз, который может быть получен из кубической структуры алмаза с помощью незначительной модификации. В природе гексагональный алмаз встречается в некоторых метеоритах. В каждом листе силицена содержалось по девять поливакансий, которые пред-

ставлялись в виде би-, три- и гексавакансий. В зависимости от типа присутствующих вакансионных дефектов лист силицена мог содержать 510, 501 и 474 атомов Si. При этом соответствующий лист совершенного силицена был образован 528 атомами Si.

Первоначально заданное расстояние между нижним листом силицена и SiC-подложкой составляло 0.27 нм. Взаимодействия между атомами Si внутри листов силицена и атомами Si и C в соединении SiC представлялись с помощью потенциала Терсоффа [13, 14]. Взаимодействие между атомами Si, принадлежащими разным листам силицена, а также между атомами Si силицена и атомами подложки (C and Si) описывалось посредством потенциала Морзе с параметрами из работы [15]. Потенциал Леннарда-Джонса был применен для описания взаимодействий Li–Li, Li–Si, Li–C с параметрами из работы [16].

Запуск ионов Li^+ в силициновый канал производился поочередно через каждые 10 пс при величине временного шага $\Delta t = 10^{-16}$ с. По прошествии этого времени новый ион Li^+ запускался с новой позиции, в то время как предыдущий ион лишался электрического заряда, т.е. становился нейтральным атомом. Всего был запущен 151 ион. Последние пять попыток были безуспешными, т.е. выпущенный ион так и не адсорбировался системой. Во время зарядки батареи ион лития приобретает электрон на аноде, так как этот электрод имеет отрицательный электрический потенциал. Запускаемые в модели ионы Li^+ двигались в электрическом поле E , имеющем напряженность 10^4 В/м. Все расчеты выполнены при температуре ~ 300 К в NVE-ансамбле. Для расширенной системы SiC + Li в совокупности использовались свободные граничные условия.

Естественный прием компьютерного исследования структуры наноразмерных систем — использование метода построения многогранников Вороного (МВ). МВ выступают непосредственным геометрическим образом ближнего окружения атома. Статистически устанавливаемыми топологическими характеристиками служат распределения МВ по числу граней и распределение граней по числу содержащихся в них сторон. Существуют разные подходы к использованию метода статистической геометрии, основанного на построении МВ или их модификаций. Если система состоит из атомов двух и более сортов, можно строить “парциальные” многогранники, в построении которых участвуют только атомы одного сорта. Часто тепловое движение атомов затрудняет расшифровку локальной структуры. В случае построения МВ оно проявляется в том, что в многогранниках появляются мелкие геометрические элементы, т.е. мелкие грани и ребра. Чтобы увеличить эффективность метода статистической геометрии, разумно исключить из рассмотрения мелкие элементы в многогранниках. Такой подход в действительности приводит к рассмотрению огрубленных или упрощенных многогранников (УМ) [17]. В настоящей работе для детального анализа структуры SiC-подложки используются оба указанных выше приема, т.е. проводится анализ “парциальных” упрощенных многогранников.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дефектный силицен, находящийся на SiC-подложке, проявляет достаточную устойчивость при вертикальном заполнении системы “силицен/SiC” литием. На рис. 2 показаны горизонтальные проекции фрагментов обоих листов силицена, имеющих поливакансии, после запуска и продвижения к системе 151 иона Li^+ . Рисунок также отражает атомы Li, адсорбированные на каждом из фрагментов силиценовых листов. Видно, что дефекты в силицене к моменту времени 1.51 нс достаточно хорошо сохранили свою форму, особенно в верхнем листе силицена. Как видно из рисунка, независимо от типа вакансионных дефектов, атомы Li, присутствующие снаружи на верхнем листе, стремятся в первую очередь разместиться по его периметру. В то же время атомы Li, попавшие в канал, размещаются на нижнем листе силицена либо в форме кластера, расположенного в окрестности поливакансии, либо рассеиваются в средней части листа, в том числе располагаясь на границах поливакансий.

Верхний лист и силиценовый канал пока еще не полностью заполнены литием. При вертикальном осаждении атомов Li верхний лист силицена прогибается, а нижний, напротив, становится выпуклым. Таким образом, силиценовый канал

сужается, что затрудняет проникновение внутрь него новых атомов Li. Но небольшая часть атомов Li все же проходит под нижний лист. Однако внутрь SiC-подложки литий не попадает. Происходящая деформация силиценовых листов в значительной форме подобна деформации, наблюдаемой, когда канал, располагаемый на графитовой подложке, горизонтально заполняется литием [18].

Подложка, выполненная из плотного материала (карбида кремния), не прогибается при вертикальном заполнении системы литием. Однако структура используемого SiC-материала подложки изменяется. Эти структурные перестройки можно описать, проводя структурный анализ, основанный на построении упрощенных многогранников (УМ).

Исключение мелких геометрических элементов (граней и ребер), т.е. переход от многогранников Вороного к упрощенным многогранникам, позволяет упростить структурный анализ исследуемых упаковок атомов. Распределения (рис. 3 и 4), полученные при вертикальном заполнении системы литием, относятся к моменту времени 1.51 нс. Чтобы проверить надежность полученных результатов, мы продлили МД-расчет еще на 1 млн временных шагов (на 0.1 нс) без добавления ионов лития к системе. При этом распределения, представленные на рис. 3 и 4, не претерпели сколько-нибудь существенных (отклоняющихся более, чем на 1%) изменений. Следовательно, рассчитанные распределения УМ по числу граней (n -распределения) и граней по числу сторон (m -распределения) достоверны. Каждая из подсистем SiC-подложки имеет специфические n -распределения. Так, для n -распределений Si-подсистемы характерно наличие максимума при $n = 5$, тогда как для C-подсистемы максимум таких распределений приходится на $n = 7$. Чтобы прояснить совокупный эффект, производимый присутствием дефектов в силицене и заполнением канала литием, мы рассчитали n -распределения УМ для Si- и C-подсистем объемного карбида кремния с идентичной структурой и SiC-подложки, когда находящийся на ней силиценовый канал не имел дефектов и не заполнялся литием. Каждый из этих расчетов имел длительность 0.15 нс. Результаты этих расчетов представлены на вставках к рис. 3 и 4. В целом n -распределения для Si- и C-подсистем в отсутствие заполнения системы литием оказались во много подобными распределениям, полученным для заполняемых литием систем с дефектами в силиценовом канале. Небольшие отличия между ними выразились в незначительно более высоком главном пике (при $n = 5$) в распределении для Si-подсистемы и более “ровном спуске” (после прохождения максимума при $n = 7$) в распределении для C-подсистемы в отсутствие заполнения литием. Более существенные отличия появляются в n -распределениях, по-

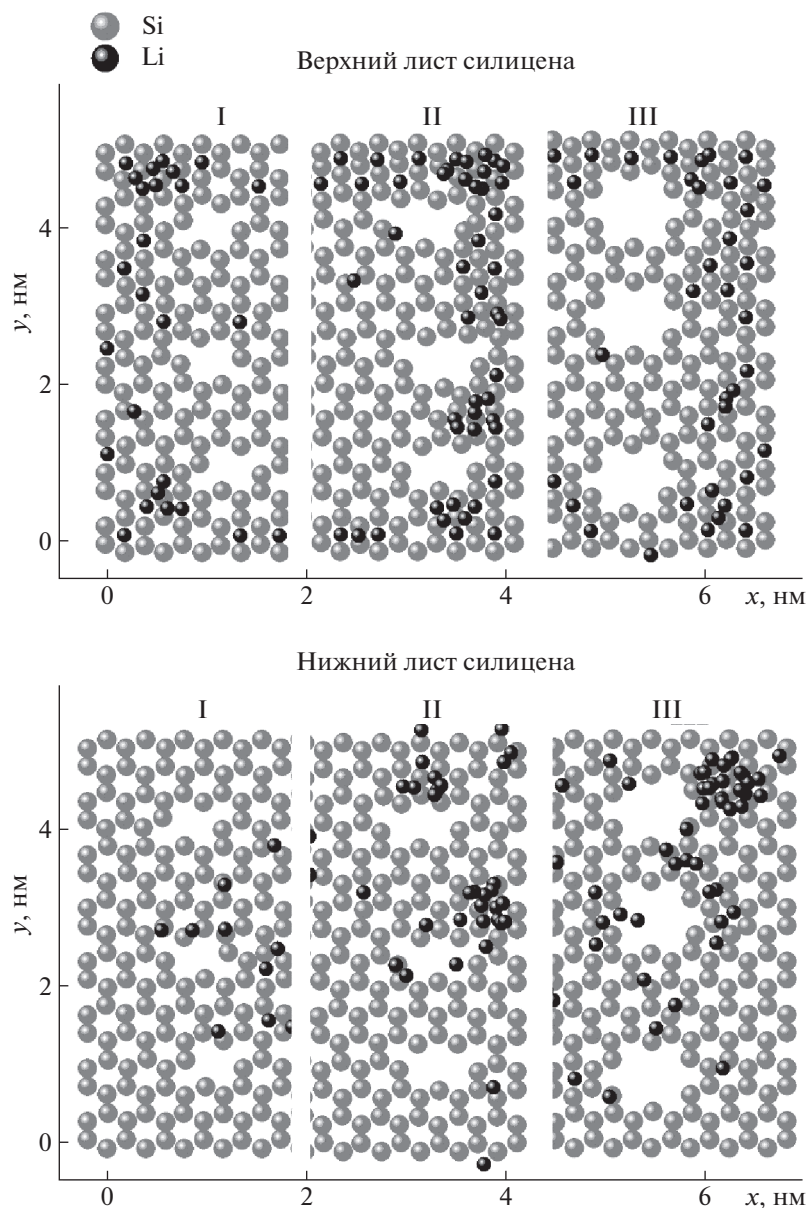


Рис. 2. xy -Проекции фрагментов верхнего и нижнего листов силицена с би-(I), три-(II) и гексавакансиями (III) при размещении силицевого канала на подложке SiC после адсорбции лития ($t = 1.51$ нс); цифры на координатных осях отражают длину и ширину всего силицевого листа.

лученных для объемного SiC. Здесь происходит смещение основных пиков на $n = 4$ и $n = 5$ для n -спектров Si- и C-подсистем, соответственно.

Таким образом, изменения формы n -распределений свидетельствует о том, что основные структурные отличия между представленными здесь системами появляются при переходе от $3d$ -структуры к $2d$ -структуре SiC. Структурные изменения, связанные с присутствием дефектов в силицевом канале и влиянием лития, заполняющего канал, можно рассматривать как второстепенные. Вид n -распределений указывает на то, что C-подсистема в SiC-подложке разупорядоче-

на сильнее, чем Si-подсистема. Это связано с более высокой подвижностью C-атомов, масса которых в 2.3 раза уступает массе атомов Si. Кроме того, из полученных n -распределений видно, что структура SiC-подложки очень слабо зависит от типа вакансий, присутствующих в стенках силицевых каналов.

Распределения числа сторон в гранях УМ, полученные для Si- и C-подсистем SiC-подложки отличаются формой спектров и местоположением их максимумов. В случае Si-подсистемы максимум m -распределения приходится на $m = 4$, в то время как для C-подсистемы максимум распола-

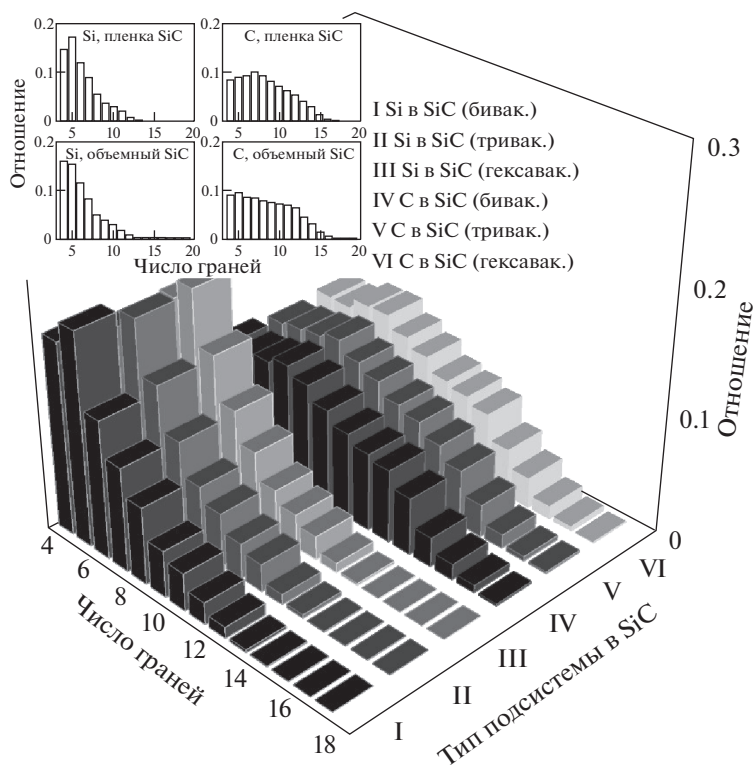


Рис. 3. Доля граней упрощенных многогранников, построенных для атомов Si и C в подложке из карбида кремния, несущей силициновый канал с дефектными стенками, вертикально заполняемый литием; на вставке – соответствующие распределения УМ, полученные для углеродной и кремниевой подсистем при наличии на SiC-подложке пустого бездефектного силицинового канала, а также *n*-распределения УМ, рассчитанные для объемного SiC.

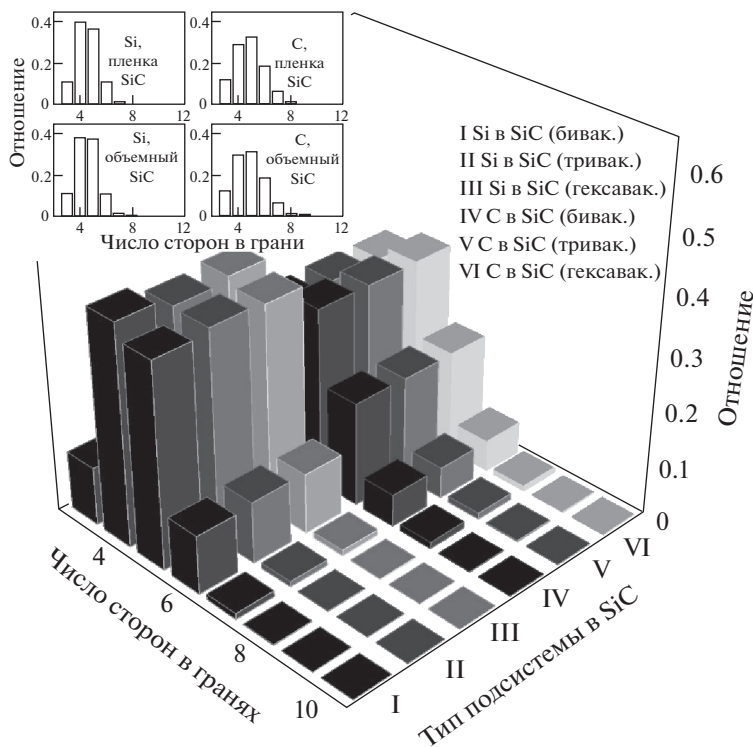


Рис. 4. Доля сторон в гранях упрощенных многогранников, построенных для атомов Si и C в подложке из карбида кремния, несущей силициновый канал с дефектными стенками, вертикально заполняемый литием; на вставке показаны *m*-распределения для SiC-подложки, поддерживающей бездефектный силициновый канал в отсутствие заполнения системы литием, а также соответствующие распределения для объемного SiC.

гается на $m = 5$. Присутствие значительной доли симметрии пятого порядка в структуре С-подсистемы указывает на ее более сильную разупорядоченность, чем в структурном устройстве Si-подсистемы. Можно видеть, что зависимость m -распределений от типа присутствующих в стенках силицевого канала вакансионных дефектов очень слабая. Местоположение максимумов m -распределений для Si- и С-подсистем не изменяется, если система не заполняется литием, а в стенках силицевого канала отсутствуют поливакансии (см. вставку на рис. 4). Это также справедливо в случае m -распределений, полученных для объемной системы SiC. Изменения в m -распределениях, происходящие при переходе к системам, не заполняемым литием (в том числе к объемному SiC), оказываются менее заметными, чем для n -распределений. Поэтому для исследуемых систем рассматриваемые n -распределения служат более точным индикатором структурных изменений, чем соответствующие m -распределения.

Таким образом, компьютерные испытания показывают, что двухслойный дефектный силицен вместе с поддерживающей его тонкой SiC-подложкой, может рассматриваться в качестве кандидата для материала анода литий-ионной батареи при вертикальной интеркаляции лития. При этом тип дефектов в стенках силицевого канала слабо влияет на структуру SiC-подложки.

Работа выполнена по теме гос. задания № 122020100205-5 (FUME-2022-0005) и в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Molle A., Grazianetti C., Tao L. et al.* // Chem. Soc. Rev., 2018. V. 47. P. 6370.
2. *Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Иваничкина К.А.* // Журн. структур. химии 2018. Т. 59. № 4. С. 914.
3. *Галашев А.Е., Иваничкина К.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 562.
4. *Galashev A.Y.* // Int. J. Comp. Meth. 2021. V. 18. № 09. P. 2150032.
5. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 050510.
6. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 12310.
7. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // ChemElectroChem 2019. V. 6. № 5. P. 1525.
8. *Галашев А.Е., Иваничкина К.А.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 601.
9. *Galashev A.Y.* // Solid State Ionics 2020. V. 357. P. 115463.
10. *Galashev A.Y., Rakhmanova O.R.* // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 2021. V. 126. P. 114446.
11. *Li Y.-J., Li Y.-L., Li S.-L. et al.* // Chinese Physics B 2017. V. 26. № 4. P. 047309.
12. *Huang X.D., Zhang F., Gan X.F. et al.* // RSC Adv., 2018. V. 8. P. 5189.
13. *Tersoff J.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 9902.
14. *Das D.K., Sarkar J.J.* // Appl. Phys. 2018. V. 123. P. 044304.
15. *Fang T.-E., Wu J.-H.* // Comput. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 785.
16. *Song M.K., Hong S.D., Kyoung T.N.* // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. P. A1159.
17. *Brostow W., Dussault J.-P., Fox B.L.* // J. Comput. Phys. 1978. V. 29. P. 81.
18. *Галашев А.Е., Иваничкина К.А.* // Журн. структур. химии. 2020. V. 61. № 4. P. 691.

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ
ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ**

УДК 544.6.018.42-16

**ФОРМИРОВАНИЕ ОДНО- И ДВУХСЛОЙНОГО ТВЕРДОГО
ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА
МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ ИЛИ ПЛАТИНОЙ АНОДНЫХ
ПОДЛОЖКАХ**© 2022 г. Е. Г. Калинина^{a,b,*}, Е. Ю. Пикалова^{b,c}^aИнститут электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия^cИнститут высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: jelen456@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.02.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 01.06.2022 г.

Рассмотрены возможности метода электрофоретического осаждения (ЭФО) одно- и двухслойного пленочного электролита на основе материалов $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) и $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3$ (BCSCuO) на пористой анодной подложке NiO–SDC, актуальной в технологии создания твердооксидных топливных элементов. Для создания электрической проводимости анода-подложки впервые предложен метод инфильтрации в ее пористую структуру водного раствора нитрата серебра с последующим центрифугированием и отжигом. Проведено сравнение предложенного метода с методом металлизации поверхности анода путем нанесения суспензии порошка мелкодисперсной платины. Для реализации метода ЭФО исследована дисперсность частиц SDC и BCSCuO в агрегативно устойчивых суспензиях. Показано влияние добавки йода в суспензии порошка BCSCuO на процесс осаждения. Металлизация анодной подложки слоем серебра может рассматриваться как вариант осуществления процесса ЭФО однослойных электролитов. Продемонстрировано формирование двухслойного электролита SDC/BCSCuO при однократной металлизации анода-подложки слоем платины. Установлено, что проводимость пленки SDC на анодной подложке с Pt-подслоем составляет 17 мСм/см при температуре 700°C с энергией активации проводимости равной 0.51 эВ.

Ключевые слова: CeO_2 , BaCeO_3 , двухслойный электролит, электрофоретическое осаждение (ЭФО), анодная подложка

DOI: 10.31857/S0044453722120147

В настоящее время разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) направлена на снижение рабочей температуры до 600°C, что в свою очередь инициирует как поиск новых материалов функциональных слоев [1, 2], так и создание конструкций ячейки с тонкопленочным твердым электролитом на несущих пористых анодах, катодах, инертных или металлических подложках [3–7]. Переход к конструкции с тонкопленочным электролитом влечет за собой поиск недорогих и производительных методов их формирования, среди которых привлекает особое внимание технологически простой метод электрофоретического осаждения (ЭФО) [8–10], позволяющий с высокой скоростью (до 1 мкм в минуту) осаждавать покрытия на подложках различного состава, пористости, размера и любой формы. Основным требованием успешной ре-

ализации ЭФО является наличие проводимости подложки, на которую происходит осаждение электролитного покрытия [9]. Катодные подложки обладают высоким уровнем проводимости (10–100 См/см и более) при комнатной температуре, что обеспечивает непосредственное проведение ЭФО на их поверхности [11–13]. Однако, при низких температурах эксплуатации ТОТЭ, неблагоприятное влияние активационной поляризации катода на снижение мощности ТОТЭ увеличивается более существенно по сравнению с другими функциональными слоями [14–16]. Таким образом, несущая катодная подложка в значительной степени способствует снижению электрической кинетики и ухудшению производительности ячейки [17]. В этом смысле предпочтительнее использовать конструкции ТОТЭ с несущим пористым анодом, для формирования которого используют в ос-

новном керметы на основе твердого электролита и оксида никеля [18–21]. Однако непосредственное формирование плотного тонкослойного покрытия электролитного материала методом ЭФО на поверхности невосстановленного никель-керметного анода невозможно ввиду отсутствия поверхностной электрической проводимости [22]. В литературе упоминаются различные способы решения данной проблемы, а именно, предлагается создание на поверхности непроводящей подложки проводящего подслоя, например, графита [23, 24] или проводящего полимера – полипиррола [25, 26]. Также используют осаждение на керметных подложках с предварительным их восстановлением в атмосфере водорода [27, 28]. Другим вариантом выступает непосредственное ЭФО на поверхность анодных подложек с высокой пористостью до ~70% [29], в том числе с применением нанесения платины с противоположной стороны подложки [30]. Особенности осаждения на непроводящих анодных подложках рассмотрены в ряде обзоров [22, 31, 32]. Актуальным является также развитие метода осаждения на плотной непроводящей электролитной подложке для формирования барьерных слоев на основе допированного CeO_2 для твердооксидных топливных элементов с ZrO_2 -электролитами [33], формирование многослойных керамических (электролитных и со смешанной проводимостью) мембран [26, 34–37], формирование анодных и катодных слоев для топливных элементов различного типа [38–42].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию применения метода электрофоретического осаждения тонкопленочного одно- и двухслойного твердого электролита на непроводящих анодных подложках при металлизации их поверхности слоем серебра или платины. Предложен вариант по созданию проводимости пористой непроводящей анодной подложки из никелевого кермета методом инфильтрации водного раствора нитрата серебра с последующим центрифугированием и отжигом для получения проводящего подслоя серебра, а также проведено сравнение с вариантом металлизации поверхности анодной подложки при модификации ее поверхности нанесением платинового подслоя на ее фронтальную поверхность, непосредственно под осаждаемую пленку. Рассмотрен вариант реализации ЭФО многослойного электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристика материалов

Порошок электролитного материала $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (SDC) был синтезирован глицин-нитратным (г/н) методом с использованием органического топлива – смеси глицина и лимонной

кислоты. Для синтеза порошка SDC использовались следующие исходные реагенты: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9 мас. %), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0 мас. %), глицин и лимонная кислота. Соли нитрата церия и самария растворяли в дистиллированной воде, полученные растворы смешивали, а затем добавляли необходимое количество глицина и лимонной кислоты (1.4 моль смеси топлива (0.6 глицина:0.8 лимонной кислоты) на 1 моль смешанного оксида) и перемешивали до полного растворения. Реакционный раствор нагревали до образования ксерогеля и его последующего воспламенения. Полученный порошок прокаливали на воздухе при температуре 900°C в течение 5 ч. Удельная поверхность порошка SDC, определенная методом БЭТ (СОРБИ N 4.1, Meta, Россия), составляла 12 м²/г. Согласно данным РФА (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC, Япония), образец порошка SDC был однофазным, имел кубическую структуру с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (225) с параметром решетки $a = 5.4305(1)$ Å.

В качестве исходных компонентов для синтеза электролита $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,19}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$ использовали BaCO_3 (99.2 мас. %), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9 мас. %), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0 мас. %) и CuO (99.0 мас. %). К порошкам, взятых в стехиометрическом количестве, добавляли лимонную кислоту и глицерин в мольном соотношении – сумма катионов металлов : лимонная кислота : глицерин = 1 : 0.5 : 1.5. В смесь исходных материалов и органических веществ добавляли небольшое количество дистиллированной воды, сосуд с раствором выдерживали при 80°C до полного растворения солей. После этого по каплям добавляли 10%-ный раствор аммиака до тех пор, пока среда раствора не становилась слабокислой или нейтральной (pH 6–7). Затем раствор выпаривали при температуре 200°C, в процессе чего последовательно происходило образование вязкого раствора, образование гелеобразной массы, ее воспламенение с получением высокодисперсного порошка. Полученные порошки перетирали в агатовой ступке в среде ацетона в течение 40 мин. После этого проводили двухстадийный обжиг при 1050°C (5 ч) и при 1150°C (5 ч) со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин. Удельная поверхность порошка BCSCuO составила 6.3 м²/г. По данным РФА, полученный порошковый материал BCSCuO был однофазным, с орторомбической структурой (пространственная группа $Pnma$ (62)) и параметрами решетки равными $a = 6.2305(9)$ Å, $b = 8.8010(14)$ Å и $c = 6.2268(11)$ Å.

Исследования морфологии порошков SDC и BCSCuO , проведенные методом СЭМ (сканирующий электронный микроскоп JSM-6390 LA, JEOL, Япония), показали, что порошки имеют практически одинаковый размер нерегулярных агрегатов

~2–4 мкм, состоящих из плотно связанных более мелких частиц. Однако порошок SDC имеет более развитую поверхность агрегатов частиц, что подтверждается значением удельной поверхности.

Для изготовления пористых анодных подложек порошок электролита SDC прокаливали при температуре 1100°C в течение 5 ч, чтобы снизить его удельную поверхность до значения 1.2 м²/г. Порошки NiO (98.4 мас. %) и электролита SDC смешивали в соотношении 56/44 мас. % с добавлением в качестве связующего поливинилбутирала (ПВБ), затем порошки были спрессованы одноосным полусухим прессованием при давлении 300 МПа. В работе использовали две партии пористых анодных подложек NiO–SDC (56/44 мас. %), отличающихся температурой спекания (печь Nabertherm LHT-04/18, Германия, скорость нагрева/охлаждения 150 К/ч): первая партия была спечена при температуре 1400°C, 2 ч на воздухе (пористость ~30%, определяли путем взвешивания и измерения геометрических размеров); вторая партия была спечена при температуре 1300°C, 2 ч на воздухе (пористость ~40%). Вторая партия анодных подложек была применена для инфльтрации водного раствора нитрата серебра для создания электрической проводимости. Спеченные анодные подложки полировали с помощью алмазного шлифовального круга, а затем обрабатывали в ультразвуковой ванне в изопропиловом спирте для очистки поверхности и отжигали при температуре 900°C в течение 1 ч.

Электрофоретическое осаждение

Для приготовления суспензий на основе электролитных материалов была выбрана смешанная дисперсионная среда изопропанол/ацетилацетон в соотношении 70/30 об. %. Суспензии на основе SDC и BCSCuO с концентрацией 10 г/л готовили по точной навеске порошков и обрабатывали ультразвуком (ультразвуковая ванна УЗВ-13/150-ТН, Россия) в течение 5–125 мин при температуре 25°C. В суспензию на основе порошка BCSCuO был добавлен молекулярный йод, концентрацией 0.4 г/л. Молекулярный йод был добавлен в суспензию в качестве зарядного агента, поскольку данная добавка способствует образованию положительного заряда на частицах в суспензии, увеличивает значение силы тока во время осаждения и следовательно повышает его эффективность [9, 43, 44].

Для исследования дисперсного состава методом динамического рассеяния света (ДРС) были приготовлены суспензии SDC и BCSCuO с концентрацией 1 г/л. Дисперсный состав и распределение частиц по размерам в суспензиях изучали с помощью анализатора размера частиц ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, Нью-Йорк, США). Электрокинетический дзета-потенциал и

pH в суспензиях измеряли электроакустическим методом с использованием анализатора DT-300 (Dispersion Technology, США). Микроструктуру покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 LA (JEOL, Япония).

Электрофоретическое осаждение однослойных SDC и двухслойных SDC/BCSCuO покрытий на пористых анодных подложках NiO–SDC выполняли на специализированной компьютеризированной установке (ИЭФ УрО РАН), обеспечивающей режим постоянства напряжения. Катодом служила пористая анодная подложка NiO–SDC диаметром 13 мм, в качестве анода использовали диск из нержавеющей стали аналогичного размера, расстояние между электродами составляло 10 мм.

Электрические свойства

Для исследования электрических свойств пленки SDC–электролита, нанесенного на керамическую подложку NiO–SDC с Pt-подслоем, на обе стороны полученного образца наносили симметрично Pt коллекторы, которые припекали при температуре 1000°C, 1 ч. Для уменьшения поляризации электродов они были активированы водными растворами Pt(NO₃)₃ (Pt коллектор–электрод с катодной стороны) и Ce(NO₃)₃ (Pt коллектор со стороны анода), как описано в [45]. Полученный образец приклеивали при помощи высокотемпературного клея (температура плавления 960°C) на торец трубки из стабилизированного диоксида циркония (YSZ). Измерения проводили на лабораторной автоматизированной установке (ИБТЭ УрО РАН), оборудованной прецизионным параметрическим анализатором Keysight B2901A Precision Source/Measure Unit (SMU) (США) и потенциостатом/гальваностатом PARSTAT 3000A (США), управление которыми в процессе измерений осуществлялось программой, написанной в LabVIEW. Подробная схема ячейки приведена в работе [46]. Восстановление несущего анода NiO–SDC осуществляли при температуре 650°C, постепенно замещая воздух в анодном канале аргонem, а затем смесью Ag + 10 об. % H₂. Во время измерений воздух подавался со скоростью 7.5 л/ч со стороны пленки SDC (внутри трубки YSZ с приклеенным образцом), со стороны анода подавалась смесь Ag + 10 об. % H₂ со скоростью 5 л/ч, расход газов контролировали при помощи расходомера Eltochpribor RRG-12 (Россия). Для сравнения значений электропроводности пленки с объемными образцами (компактами), методом полусухого прессования со связующим ПВБ изготавливали образец из исходного SDC (диск толщиной 1 мм и 10 мм в диаметре). Спекание SDC компакта проводили при температуре 1350°C (10 ч). Для измерения электропроводности мето-

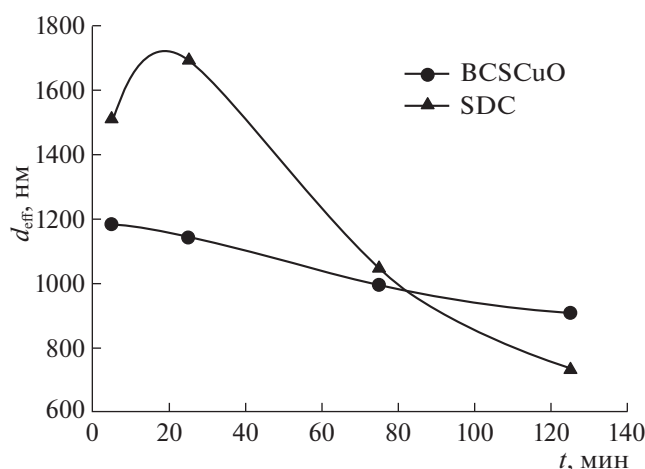


Рис. 1. Зависимости эффективного гидродинамического диаметра агрегатов в суспензиях порошков BCSCuO и SDC от времени непрерывной УЗО.

дом импедансной спектроскопии изготавливали симметричную ячейку, для чего на шлифованный и очищенный в ультразвуковой ванне диск наносили Ag-электроды и припекали при температуре 700°C, 2 ч. Для уменьшения поляризации электродов они были активированы водным раствором Pr(NO₃)₃. Измерения проводили в воздушной атмосфере с подачей воздуха 7.5 л/ч с использованием потенциостата/гальваностата PARSTAT 3000A в интервале частот от 4 МГц до 70 мГц, при амплитуде приложенного напряжения 30 мВ, 30 точек на декаду, в интервале температур 300–600°C.

Для оценки электропроводности SDC из спектров, полученных в описанных измерениях, выделяли сопротивление R_{hf} , включающее омическое сопротивление электролита и токоподводов. Использование четырехпроводной схемы подключения измерительной ячейки позволило свети значение омического сопротивления токоподводов к минимуму. Для детального анализа спектров, с целью проверки корректности определения R_{hf} , были использованы методы эквивалентных схем (ЕСМ) в программном пакете ZView и расчета функции распределения времен релаксации (DRT) в программном пакете ruDRT-tools методом регуляризации Тихонова с использованием типа функции Гауссиан [47]. Параметр регуляризации подбирался путем подгонки DRT функций измеренного и модельного спектров. При этом электропроводность электролита σ_{el} вычисляли по формуле:

$$\sigma_{el} = \frac{l}{R_{hf}S}, \quad (1)$$

где l – толщина электролита (SDC-пленки или SDC-диска), S – площадь симметричных электродов-коллекторов (Pt или Ag в измерениях на пленке и на компакте, соответственно).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Условия получения агрегативно устойчивых суспензий на основе электролитных материалов

Методом динамического рассеяния света была проведена оценка дисперсности агрегатов частиц в суспензиях на основе микроразмерных порошков SDC и BCSCuO в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %. На рис. 1 приведена зависимость эффективного гидродинамического диаметра агрегатов d_{eff} для суспензий порошков BCSCuO и SDC с концентрацией 1 г/л, в зависимости от времени ультразвуковой обработки (УЗО) с непрерывным охлаждением суспензии. Начальные значения d_{eff} для суспензий BCSCuO и SDC составили 1179 и 1503 нм, соответственно. После 25 мин УЗО d_{eff} увеличился для суспензии SDC и составил 1687 нм, однако при дальнейшем увеличении времени УЗО размер агрегатов уменьшался и после обработки ультразвуком в течение 125 мин d_{eff} снизился до 732 нм. Для суспензии порошка BCSCuO характерно плавное уменьшение d_{eff} , а именно после 125 мин УЗО размер агрегатов снизился и составил 900 нм.

Результаты определения фракционного состава для суспензий порошков BCSCuO и SDC представлены на рис. 2. Исходная суспензия порошка BCSCuO после 5 мин УЗО характеризовалась бимодальным распределением агрегатов по размерам: средний размер агрегатов крупной фракции и их доля составили 1372 нм (79%), мелкой фракции – 426 нм (21%). После УЗО в течение 125 мин распределение агрегатов стало мономодальным со средним размером агрегатов ~1058 нм (100%). Для суспензии порошка SDC наблюдалась иная картина: исходная суспензия после 5 мин УЗО характеризовалась мономодальным распределением со средним размером фракции агрегатов 755 нм (100%), после 125 мин УЗО произошло разделение на две фракции – крупная фракция со средним размером агрегатов 1662 нм (53%) и мелкая фракция со средним размером агрегатов 492 нм (47%).

Измерения дзета-потенциала в суспензиях порошков BCSCuO и SDC были проведены методом электроакустического анализа. Значения ζ -потенциала и pH для суспензий BCSCuO и SDC составили +11 мВ (pH 4.3) и +13 мВ (pH 2.9), соответственно. Для полученных суспензий микроразмерных порошков характерна агрегативная устойчивость, что подтверждается стабильностью фракционного состава суспензий (рис. 2). Стоит отметить, что процесс ЭФО из базовой суспензии BCSCuO не происходил, поэтому в суспензию был добавлен молекулярный йод (концентрация 0.4 г/л). Значение дзета-потенциала в суспензии BCSCuO с йодом не изменилось и составило

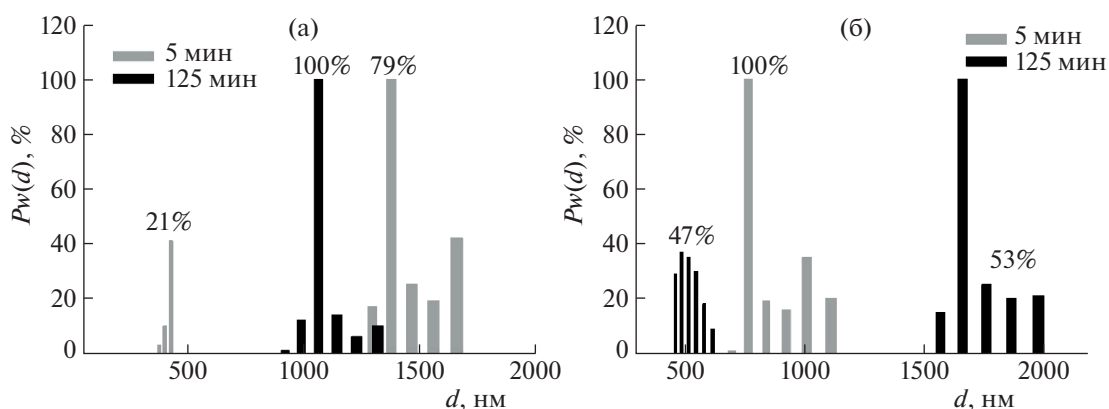


Рис. 2. Фракционный состав после ультразвуковой обработки в течение 5 и 125 мин в суспензиях: (а) BCSCuO; (б) SDC. $P_w(d)$ представляет собой массовую долю (%) агрегатов диаметром d .

+11 мВ, однако pH сместился в более кислую сторону (pH 3.7). Такая тенденция была отмечена нами при исследовании суспензии на основе микроразмерного порошка церато-цирконата бария $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY YbO) [43], где обсуждается механизм возможного влияния добавки йода на процесс ЭФО. Добавка йода в суспензию BCSCuO несколько снизила средний гидродинамический размер агрегатов до значения 871 нм, однако фракционный состав в суспензии все также характеризовался мономодальным распределением со средним значением фракции агрегатов 1153 нм. Полученные результаты исследования электрокинетических свойств и дисперсного состава суспензий порошков BCSCuO и SDC показывают их применимость для осуществления процесса ЭФО.

Электрофоретическое осаждение пленок электролита SDC на пористых анодных подложках NiO–SDC с металлизацией их поверхности платиной или серебром

Для проведения ЭФО слоя электролита SDC необходимо создать электрическую проводимость поверхности непроводящих анодных подложек NiO–SDC. Один из вариантов химической металлизации пористых непроводящих подложек допированного диоксида церия рассматривается в работе [48], в которой применен метод восстановления серебра из нитрата путем добавления органического восстановителя – декстрозы. В настоящей работе был исследован вариант металлизации поверхности анодной подложки серебром методом импрегнирования водного раствора нитрата серебра с концентрацией 500 г/л в пористую структуру анода-подложки с последующим центрифугированием со скоростью 2500 об./мин в течение 1 мин и отжигом при температуре 800°C (1 ч) для разложения инфильтрованного в пористой структуре нитрата серебра с образованием серебря-

ного покрытия. Было проведено три цикла импрегнирование–центрифугирование–отжиг, суммарная масса серебра составила 83.7 мг/см². Предложенный нами метод металлизации серебром пористой анодной подложки отличается более простой технологией реализации, в отличие от рассмотренного в работе [48] метода, в котором применяется реакция Толленса с участием органического восстановителя. На металлизированную серебром поверхность анодной подложки было проведено ЭФО слоя электролита из суспензии порошка SDC в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) в режиме постоянного напряжения 100 В в течение 2 мин. Проведена сушка покрытия при комнатной температуре в чашке Петри в течение 24 ч, далее проведено спекание слоя электролита при температуре 1500°C, 5 ч. В результате спекания сформировалось покрытие электролита SDC толщиной ~12 мкм, которое характеризовалось зеренной структурой (размер зерен от 2 до 8 мкм) с закрытыми порами между зернами и на границе с подложкой размером до 3 мкм (рис. 3).

По результатам EDX-анализа скола образца (рис. 3в,г) видно, что произошла диффузия катионов серебра по всему поперечному сечению подложки NiO–SDC, также можно предположить, что происходило испарение серебра при высокой температуре спекания. Серебро на поверхности пленки SDC не было обнаружено. При спекании не была получена достаточно плотная пленка электролита SDC, поэтому нами была сделана попытка проведения дополнительного цикла осаждение–спекание слоя SDC, однако ЭФО следующего слоя оказалось невозможным, поскольку подложка стала непроводящей в условиях ЭФО. Таким образом, было установлено, что инфильтрация нитрата серебра позволяет проведение однократного ЭФО и спекания.

Для сравнения был рассмотрен вариант создания электрической проводимости поверхности

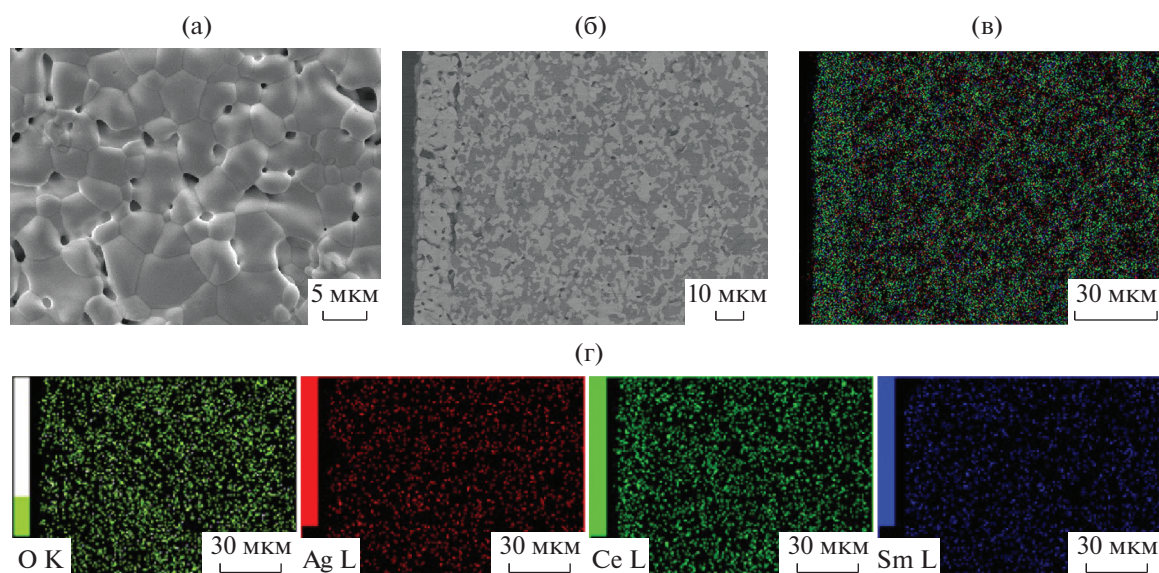


Рис. 3. Поверхность слоя электролита SDC (а) и поперечное сечение структуры SDC/Ag-NiO-SDC после финального спекания при температуре 1500°C, 5 ч на пористой анодной подложке с металлизацией серебром: (б) – изображение СЭМ; (в) – интегральная карта распределения элементов; (г) – карты отдельных элементов.

анода NiO-SDC путем нанесения проводящего подслоя мелкодисперсной платины с размером частиц ~2 мкм (рис. 4а) из суспензии в изопропанол с последующей сушкой при комнатной температуре и отжигом при температуре 900°C, 1 ч. Суммарная масса слоя платины составила ~13 мг/см² с толщиной ~20 мкм. ЭФО слоя электролита SDC было проведено циклами осаждение–спекание на поверхность анода NiO-SDC с подслоем платины. Суммарно было проведено 4 цикла осаждение–спекание с промежуточными температурами спекания 1400°C, 3 ч, с финальным спеканием слоя SDC при температуре 1500°C, 5 ч. Суммарная толщина спеченного электролита SDC по данным электронной микроскопии поперечного сечения составила ~40 мкм (рис. 4б). По данным электронной микроскопии и EDX-анализа (рис. 4в,г), платины в поперечном сечении спеченного слоя (1500°C, 5 часов) электролита SDC не обнаружено, также не произошла диффузия платины в подложку NiO-SDC. Подложка сохранила свою электрическую проводимость после спекания. Таким образом, однократное нанесение проводящего подслоя Pt на поверхность пористого анода NiO-SDC позволило проводить многократные циклы осаждение–спекание с предварительно спеченными слоями электролита SDC, в отличие от метода металлизации серебром поверхности анода (рис. 3).

Методом импедансной спектроскопии была изучена проводимость пленки SDC на анодной подложке NiO-SDC с Pt-подслоем, а также проводимость компакта SDC, изготовленного из материала, использованного для осаждения пленки. Примеры фитинга спектров в программе ZView и

расчета функции распределения времен релаксации (DRT) в программном пакете ruDRTtools представлены на рис. 5. Спектры импеданса представляют собой деформированные полуокружности, предполагающие несколько электрохимических процессов. Анализ спектров показал наличие трех электрохимических процессов для компактного образца и четырех процессов для пленки. Процессы с эквивалентными емкостями ~10⁻⁸ Ф см⁻² относятся к омическому сопротивлению (R_{hf}). Процессы с емкостями ~10⁻⁶–10⁻³ Ф см⁻², в частности, емкость 10⁻⁶ Ф см⁻² относится к процессу переноса заряда на границе электрод/электролит, а емкость 10⁻⁵–10⁻³ Ф см⁻² – к диффузионным процессам в структуре электродов, которые лимитируют все электрохимические реакции. Температурные зависимости электропроводности, рассчитанной по формуле (1), приведены на рис. 6. При температурах 700 и 600°C, для пленки получены значения электропроводности 17 и 8 мСм/см, значение энергии активации проводимости составило 0.51 эВ. Снижение энергии активации по сравнению с компактным образцом, характеристики которого измерялись на воздухе (0.73 эВ), обусловлено условиями измерения проводимости пленки на восстановленном керметном аноде, когда происходит частичное восстановление SDC-электролита в анодных условиях с появлением парциальной электронной проводимости, что, вероятнее всего, и сказывается на снижении энергии активации. Для полностью восстановленного SDC-электролита, при измерениях на компактах в среде увлажненного водорода, значения энергии ак-

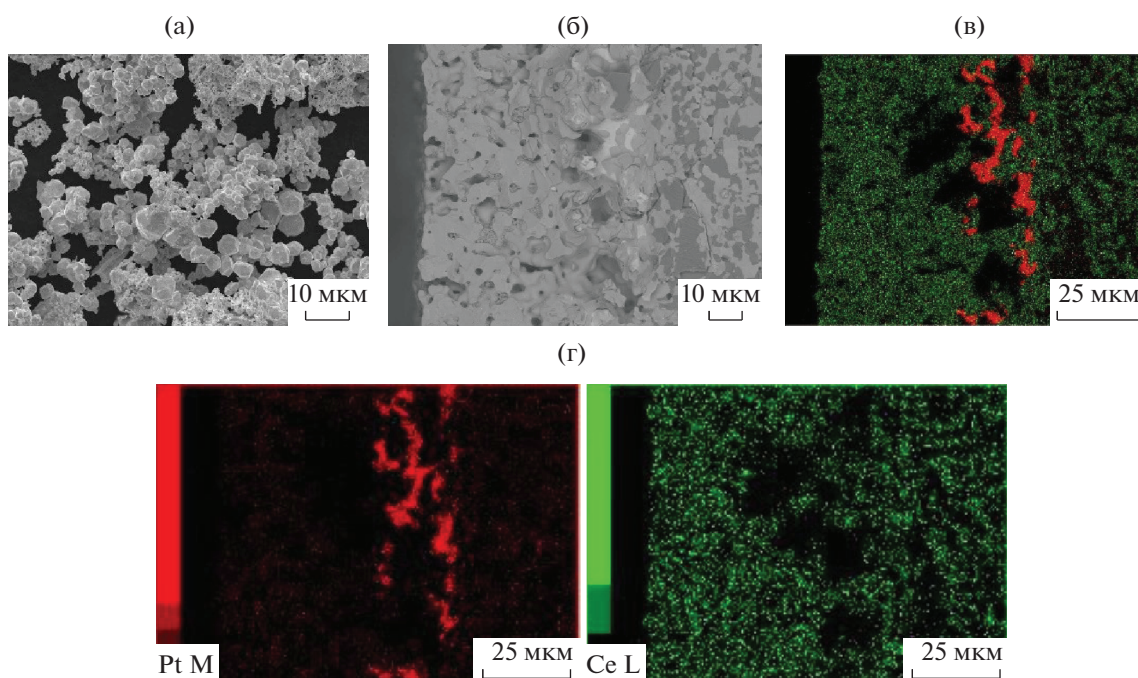


Рис. 4. Морфология частиц порошка платины (а) и поперечное сечение структуры SDC/Pt/NiO–SDC после финального спекания при температуре 1500°C в течение 5 ч на пористой анодной подложке NiO–SDC с платиновым подслоем: б – изображение СЭМ; в – интегральная карта распределения элементов; г – карты отдельных элементов.

тивации обычно достигают 0.29 эВ [49–51]. Таким образом, можно опосредованно судить о том, что пленка является газоплотной, и происходит лишь ее частичное восстановление со стороны пористого анода. Тем не менее, несмотря на присутствие электронного вклада, значение общей проводимости пленки, полученное в работе, ниже данных по электропроводности компакта SDC на воздухе, когда данный материал является ионным проводником (10 мСм/см), а также данных по электропроводности SDC на воздухе, приведенных в литературе для высокоплотных компактов [49, 50]. Одной из возможных причин снижения проводимости может быть наличие закрытых пор в пленке, количество которых может в дальнейшем регулироваться подбором режимов спекания. Кроме того, возможные диффузионные затруднения, возникающие при диффузии газа через несущий электрод к поверхности тонкослойного электролита, являются одной из причин поляризационных потерь на несущем электроде [52], которые также могут приводить к снижению измеряемых величин электропроводности пленки. При проведении дальнейших исследований необходимо дополнительное исследование по влиянию введения порообразователей в несущую подложку для улучшения газообмена и, соответственно, электрохимического отклика полученного полуэлемента Ni–SDC/SDC, в том числе, за счет снижения поляризации подложки.

Можно предположить, что внедрение серебра в пористую структуру анодной подложки благоприятно повлияет на каталитическую активность анода при использовании водорода в качестве топлива, как было, например, продемонстрировано в работе [53], в которой также было показано, что модификация анода серебром позволяет уменьшить деградацию производительности ячейки ТОТЭ при использовании углеводородного топлива, поскольку серебро уменьшает осаждение углерода при окислении топлива. Перспективность применения импрегнирования анодов благородными металлами, в том числе Pt, рассматривается в работе [54], тем самым, модификация анодных подложек серебром или платиной, может рассматриваться как вариант увеличения их электрохимической активности. Каталитические свойства полученных анодных материалов требуют дальнейших исследований.

Электрофоретическое осаждение пленок двухслойного электролита SDC/BCSCuO на пористых анодных подложках NiO–SDC с проводящим подслоем платины

В рамках данной работы мы провели эксперименты по совместимости пленок SDC и протонного электролита BCSCuO, который может применяться в качестве катодного или анодного барьерного слоя, или включаться в состав композитных электролитов на основе SDC [55–57] для блокирования электронного тока в элек-

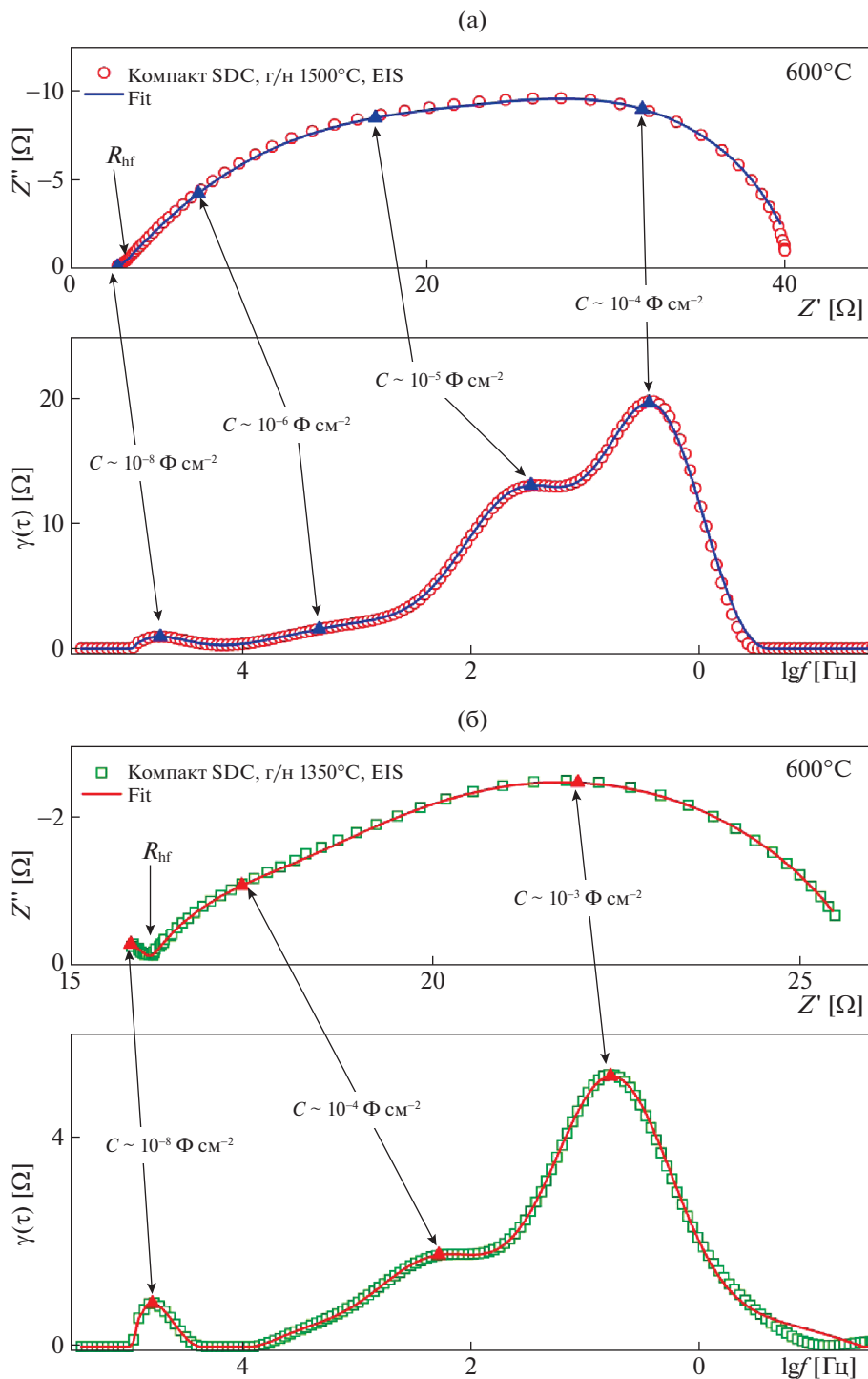


Рис. 5. Примеры спектров импеданса (600°C) с фитингом в программе ZView и анализом методом DRT для выделения омического сопротивления электролита: а – спектр, полученный для ячейки с пленкой SDC на восстановленной анодной подложке, Pt катод ($\text{Ag} + 10 \text{ об. } \% \text{H}_2/\text{воздух}$); б – спектр, полученный для симметричной ячейки с SDC электролитом и Ag электродами (измерения на воздухе).

тролитной мембране на основе CeO_2 в условиях функционирования твердооксидного топливного элемента [58]. Добавку меди в составе электролита использовали для снижения температуры спе-

кания пленки на основе протонного электролита. Данный метод широко используется для регулирования спекающих свойств протонных проводников [59, 60]. Для создания электрической про-

водимости анода-подложки NiO–SDC использовали вариант нанесения пористого проводящего подслоя мелкодисперсной платины. Нанесение платины на поверхность анода NiO–SDC проводили аналогично, как и в случае формирования однослойного электролита SDC. На поверхность анода с проводящим подслоем платины было проведено ЭФО слоя электролита SDC тремя циклами осаждение–спекание с промежуточными температурами спекания между циклами 1400°C, 5 ч (таблица 1). Суммарная толщина покрытия SDC составила ~23.4 мкм. Далее на предварительно спеченный слой электролита SDC было проведено ЭФО слоев электролита BCSCuO. ЭФО проводили при постоянном напряжении 80 В, время осаждения варьировали от 2 до 4 мин. Общее количество циклов осаждение–спекание – пять. Суммарная толщина покрытия BCSCuO после финального спекания при температуре 1500°C, 3 часа составила 14.5 мкм.

На рис. 7 представлены электронные микрофотографии поверхности двухслойной пленки SDC/BCSCuO на несущей пористой анодной подложке NiO–SDC. Поверхность (рис. 7б) двухслойного электролита характеризуется сформированной зеренной структурой, с размерами зерен 5–10 мкм. В составе поверхностного слоя электролита не было обнаружено платины. Изображение скола (рис. 7а) демонстрирует наличие крупных (до 5 мкм) закрытых пор в слое электролита, что может быть следствием слияния мелких пор в крупные при диффузионном перераспределении катионов бария в двухслойном электролите. Тенденция к испарению бария и диффузии его в подложку в составе барий-содержащего электролита состава $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ была показана в нашей недавней работе, при этом было отмечено, что диффузия является преобладающим фактором [61]. Необходимо проведение дальнейших работ, направленных на исследование спекаемости тонкопленочных многослойных покрытий и совместимости как отдельных электролитных слоев, так и всей структуры (электролит-анодная подложка) при их совместном спекании при расположении пленки на основе церата бария как со стороны анодной подложки под слоем SDC, так и снаружи. Тем не менее, в рамках данной работы, было продемонстрировано, что использование платинового подслоя позволяет проводить циклическое осаждение и формировать многослойные структуры заданного состава и толщины.

Таким образом, в результате настоящего исследования показана возможность приготовления агрегативно устойчивых суспензий на основе порошков электролитных материалов SDC и BCSCuO, применимых в технологии электрофоретического осаждения. Показано влияние УЗО

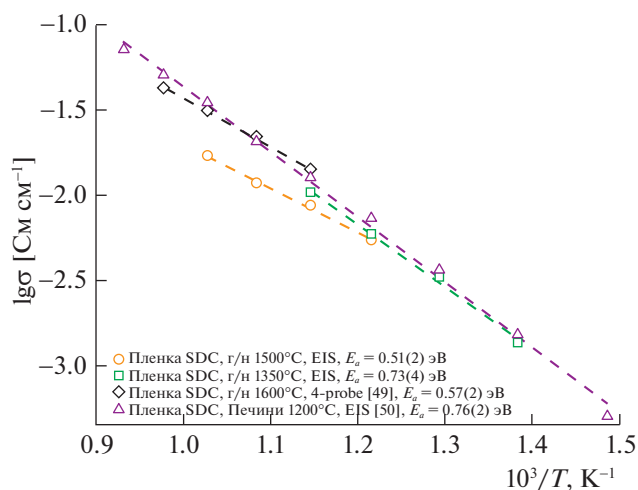


Рис. 6. Аррениусовские зависимости проводимости пленки SDC в сравнении с проводимостью компактных образцов SDC: EIS – метод импедансной спектроскопии, 4-probe – четырех-зондовый метод на постоянном токе, г/н – глицин-нитратный метод, т/ф – твердофазный метод.

на эффективный гидродинамический диаметр агрегатов $d_{\text{эф}}$ в суспензиях SDC и BCSCuO, наиболее выражена тенденция уменьшения $d_{\text{эф}}$ для суспензии SDC. Суспензии BCSCuO и SDC характеризовались невысокими положительными значениями ζ -потенциала, которые составляли +11 мВ и +13 мВ соответственно. Показано, что для успешного проведения ЭФО из суспензии BCSCuO необходима добавка йода, которая, од-

Таблица 1. Проведение циклов осаждение–спекание при формировании двухслойного электролита SDC/BCSCuO на пористой анодной подложке NiO–SDC с проводящим подслоем платины: толщина и режимы спекания

Стадия	l , мкм	L , мкм	Режим спекания на текущей стадии	
			T , °C	τ , ч
SDC				
1	12.3	12.3	1400	5
2	7.3	19.6	1400	5
3	3.8	23.4	1400	5
BCSCuO				
1	3.0	3.0	1400	5
2	1.6	4.6	1400	5
3	1.6	6.2	1400	5
4	2.0	8.2	1400	5
5	6.3	14.5	1500	3

Обозначения: l – толщина осажденного электролита на текущей стадии, L – суммарная толщина электролита.

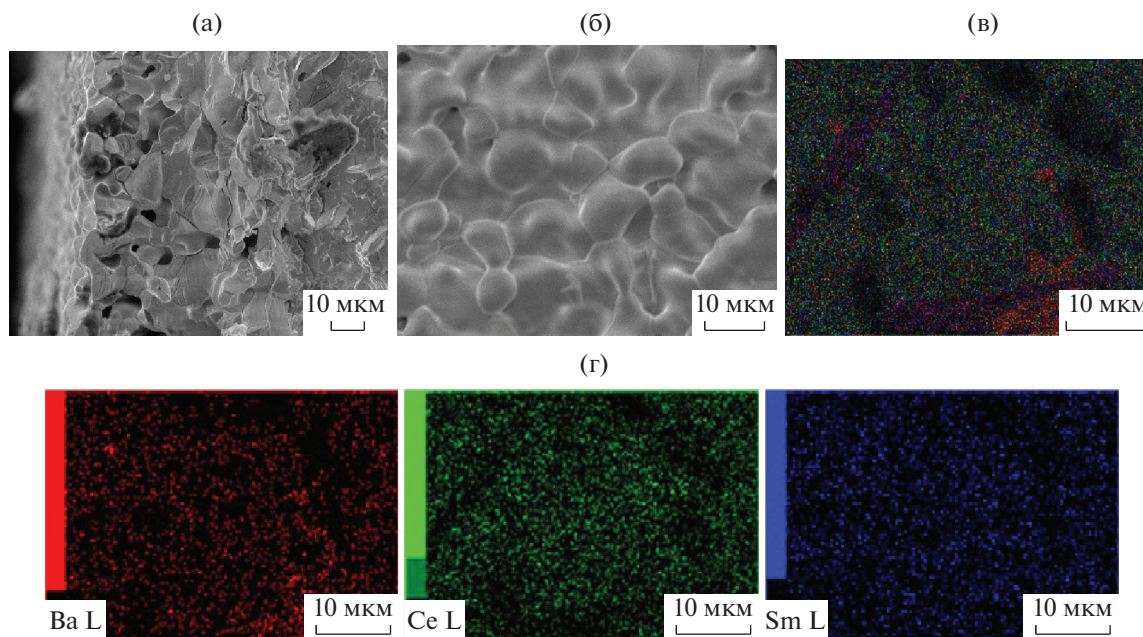


Рис. 7. СЭМ двухслойного покрытия SDC/BCSCuO после финального спекания при температуре 1500°C в течение 3 ч на пористой анодной подложке NiO–SDC с платиновым подслоем: а – изображение скола; б – изображение поверхности; в – интегральная карта распределения элементов на поверхности; г – карты отдельных элементов.

нако, не повлияла на значение дзета-потенциала. Определена возможность формирования однослойного тонкопленочного электролита SDC на пористой анодной подложке NiO–SDC с металлизацией ее поверхности платиной и серебром, а также возможность формирования двухслойного электролита SDC/BCSCuO при однократной металлизации подложки пористым слоем платины. Металлизация поверхности пористой подложки NiO–SDC серебром позволяет осуществить однократный процесс ЭФО, поскольку после спекания подложка теряет электрическую проводимость. Показано, что происходит диффузионное перераспределение ионов серебра в анодной подложке по всей ее толщине, однако в поверхностном слое электролита серебро не было обнаружено. В случае применения металлизации анодной подложки нанесением слоя мелкодисперсной платины не происходит диффузии платины ни в подложку, ни в нанесенный слой электролита при высокотемпературном спекании, в этом случае слой металлизации Pt на подложке после спекания сохраняет электрическую проводимость, что позволяет проводить многократные циклы осаждение–спекание и получать пленки заданного состава и толщины.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-03-00151. Исследование свойств суспензий на основе порошковых материалов выполнено в рамках государственного задания ИЭФ УрО РАН (тема № 122011200363-9). Углубленный анализ

спектров с применением метода DRT был выполнен в рамках государственного задания ИВТЭ УрО РАН (тема № 122020100324-3). Авторы благодарны Ермаковой Л.В., сотруднику ИХТТ УрО РАН за проведение микроструктурных исследований, Шубину К.С., сотруднику ИВТЭ УрО РАН, за исследование электрических свойств, Кольчугину А.А., сотруднику ИВТЭ УрО РАН, за помощь в интерпретации данных импедансной спектроскопии. Работа частично выполнена с использованием оборудования коллективных центров ИВТЭ УрО РАН (“Состав вещества”), ИЭФ УрО РАН и ИХТТ УрО РАН.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Su H., Hu Y.H.* // Chem. Engin. J. 2020. V. 402. P. 126235. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126235>
2. *Vostakola M.F., Horri B.A.* // Energies. 2021. V. 14. № 5. P. 1280. <https://doi.org/10.3390/en14051280>
3. *Nguyen X.V., Chang C.T., Jung G.B. et al.* // Renew. Energ. 2018. V. 129. P. 806. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.070>
4. *Koval'chuk A.N., Kuz'min A.V., Osinkin D.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. P. 541. <https://doi.org/10.1134/S1023193518060101>
5. *Dewa M., Yu W., Dale N. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. № 67. P. 33523. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.177>

6. *Magkoev T.T.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 1081. [*Магкоев Т.Т.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 825.].
<https://doi.org/10.1134/S0036024421060182>
7. *Zhang S.-L., Shang Y.-B., Li C.-X. et al.* // Mater. Today Energy. 2021. V. 21. P. 100815.
<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100815>
8. *Pikalova E.Yu., Kalinina E.G.* // Int. J. Energy Prod. Manag. 2019. V. 4. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.2495/EQ-V4-N1-1-27>
9. *Kalinina E.G., Pikalova E.Y.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 12. P. 1179.
<https://doi.org/10.1070/RCR4889>
10. *Hu S., Li W., Finklea H. et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 276. P. 102102.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102102>
11. *Kalinina E.G., Bogdanovich N.M., Bronin D.I. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. P. 191.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219020046>
12. *Ishihara T., Shimose K., Kudo T. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 8. P. 1921.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01491.x>
13. *Kalinina E.G., Pikalova E.Y., Kolchugin A.A. et al.* // Solid State Ion. 2017. V. 302. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.016>
14. *Istomin S.Ya., Antipov E.V.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 7. P. 686.
<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004390>
15. *Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C. et al.* // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1602.
<https://doi.org/10.1039/C5EE03858H>
16. *Li Z., Li M., Zhu Z.* // Electrochem. Energ. Rev. 2021.
<https://doi.org/10.1007/s41918-021-00098-3>
17. *Chelmehsara M.E., Mahmoudimehr J.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2018. V. 43. № 32. P. 15521.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.114>
18. *Liu Yu., Shao Z., Mori T. et al.* // Materials Reports: Energy. 2021. V. 1. № 1. P. 100003.
<https://doi.org/10.1016/j.matre.2020.11.002>
19. *Li M., Hua B., Luo J.-L. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 21609.
<https://doi.org/10.1039/C5TA06488K>
20. *Osinkin D.A.* // Electrochim. Acta. 2020. V. 330. P. 135257.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135257>
21. *Plekhanov M.S., Lesnichyova A.S., Stroeva A.Y. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2019. V. 23. P. 1389.
<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04233-5>
22. *Pikalova E.Yu., Kalinina E.G.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2019. V. 116. P. 109440.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109440>
23. *Hosomi T., Matsuda M., Miyake M.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 1. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.175>
24. *Boccaccini A.R., Dickerson J.H., Ferrari B. et al.* // Key Eng. Mater. 2015. V. 654. P. 83.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.654.83>
25. *Das D., Basu R.N.* // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 11. P. 3452.
<https://doi.org/10.1111/jace.13163>
26. *Suzuki H.T., Uchikoshi T., Kobayashi K. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2009. V. 117. № 1371. P. 1246.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.1246>
27. *Will J., Hruschka M.K.M., Gubler L. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 84. № 2. P. 328.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00658.x>
28. *Oskouyi O.E., Shahmiri M., Maghsoudipour A. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 785. P. 220.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.166>
29. *Besra L., Compson C., Liu M.* // J. Power Sources. 2007. V. 173. № 1. P. 130.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.061>
30. *Ishihara T., Sato K., Takita Y.* // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 4. P. 913.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08525.x>
31. *Siti Alwani Binti Ab.A., Amirnordin S.H., Abd. Rahman H. et al.* // Adv. Mater. Res. 2012. V. 488–489. P. 1358.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.488-489.1358>
32. *Kalinina E., Pikalova E., Ermakova L. et al.* // Coatings. 2021. V. 11. № 7. P. 805.
<https://doi.org/10.3390/coatings11070805>
33. *Hu S., Li W., Yao M. et al.* // Fuel Cells. 2017. V. 17. № 6. P. 869.
<https://doi.org/10.1002/fuce.201700122>
34. *Eba H., Anzai C., Ootsuka S. et al.* // Mater. Trans. 2018. V. 59. № 2. P. 244.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2017257>
35. *Kalinina E.G., Pikalova E.Yu., Kolchugin A.A.* // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 9. P. 723.
<https://doi.org/10.1134/S1023193518090045>
36. *Zehbe R., Mochales C., Radzik D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 2. P. 357.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.022>
37. *Zarabian M., Yazdan Yar A., Vafaeenezhad S. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 1815.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.032>
38. *Ishii K., Matsunaga C., Kobayashi K. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 41. № 4. P. 2709.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.024>
39. *Zhu D., Wang D.-B., Song T.-S. et al.* // Biotechnol. Lett. 2015. V. 37. P. 101.
<https://doi.org/10.1007/s10529-014-1671-6>
40. *Rehman S.U., Song R.-H., Lim T.-H. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 4. P. 5570.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.141>
41. *Kalinina E.G., Pikalova E.Yu.* // Materials. 2021. V. 14. № 19. P. 5584.
<https://doi.org/10.3390/ma14195584>
42. *Matsuda M., Hashimoto M., Matsunaga C. et al.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 16. P. 4077.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.043>
43. *Kalinina E.G., Pikalova E.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 9. P. 1942. [*Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю.* // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1426.].
<https://doi.org/10.1134/S0036024421090077>
44. *Dusoulier L., Cloots R., Vertruyen B. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 1075.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.008>

45. *Osinkin D.A., Bogdanovich N.M., Beresnev S.M. et al.* // *J. Power Sources*. 2015. V. 288. P. 20.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.098>
46. *Osinkin D.A., Kuzin B.L.* // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 282. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.039>
47. *Wan T.H., Saccoccio M., Chen C. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 184. P. 483.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.097>
48. *Jamil Z., Ruiz-Trejo E., Brandon N.P.* // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. P. D210.
<https://doi.org/10.1149/2.1081704jes>
49. *Pikalova E.Y., Bamburov V.G., Murashkina A.A. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2011. V. 47. № 6. P. 690.
<https://doi.org/10.1134/s10231935111060127>
50. *Arabaci A.* // *Emerg. Mater. Res.* 2020. V. 9. № 2. P. 296.
<https://doi.org/10.1680/jemmr.18.00082>
51. *Pikalova E.Yu., Maragou V.I., Demina A.N. et al.* // *J. Power Sources*. 2008. V. 181 (2). P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.003>
52. *Kurteeva A.A., Beresnev S.M., Osinkin D.A. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2011. V. 47. P. 1381.
<https://doi.org/10.1134/S102319351112007X>
53. *Wu X., Tian Y., Zhang J. et al.* // *J. Power Sources*. 2016. V. 301. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.006>
54. *Futamura S., Muramoto A., Tachikawa Y. et al.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2019. V. 44. P. 8502.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.223>
55. *Hirabayashi D., Tomita A., Teranishi S. et al.* // *Solid State Ion.* 2005. V. 176. № 9–10. P. 881.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.12.007>
56. *Ma Z.K., Song Z., Wang X.X. et al.* // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. № 5. P. 3142.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02168>
57. *Wang X.X., Zhang T., Kang J.H. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 248. P. 356.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.130>
58. *Pikalova E.Yu., Kalinina E.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 6. P. 703.
<https://doi.org/10.1070/RCR4966>
59. *Li J., Wang C., Wang X. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2020. V. 112. P. 106672.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106672>
60. *Ananyev M., Medvedev D., Gavriluk A. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 125. P. 371.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.161>
61. *Kalinina E.G., Pikalova E.Y., Kolchugin A.A. et al.* // *Materials*. 2019. V. 12. № 16. P. 2545.
<https://doi.org/10.3390/ma12162545>