Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Новгородский государственный университет
имени Ярослава Мудрого

Тверской государственный университет

Донецкий национальный технический университет

Донецкий национальный университет

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

*Сборник научных трудов*
*XIII Международной научной конференции*
*г. Великий Новгород, 15–19 мая 2023 г.*

**Великий Новгород**
**2023**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Новгородский государственный университет
имени Ярослава Мудрого
Тверской государственный университет
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

*Сборник научных трудов*
*XIII Международной научной конференции*
*г. Великий Новгород, 15–19 мая 2023 г.*

Великий Новгород
2023

УДК 544.3:544.4
ББК 24.53+24.54
Х46

Печатается по решению
РИС НовГУ

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **Ю. Д. Орлов**
(Тверской государственный университет, г. Тверь)

доктор физико-математических наук, профессор **А. Ю. Захаров**
(Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, г. Великий Новгород)

**Химическая термодинамика и кинетика:** сб. науч. тр. Х46 XIII Междунар. науч. конф., г. Великий Новгород, 15–19 мая 2023 г. / Новгородский гос. ун-т им. Ярослава Мудрого. – Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2023. – 380 с.
ISBN 978-5-89896-877-9
DOI: 10.34680/978-5-89896-877-9/2023.thermodynamics

Сборник содержит тезисы 144 докладов, включенных в программу XIII Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», проходившей с 15 по 19 мая 2023 г. в Новгородском государственном университете имени Ярослава Мудрого.

Тематика докладов охватывает обширный спектр проблем, относящихся к термодинамике материалов, кинетике процесса переноса в конденсированных системах, разработке математического аппарата для исследования фазовых равновесий, компьютерного моделирования эволюции наносистем. Материалы сборника представляют интерес для широкого круга ученых, работающих в областях физики, химии, материаловедения.

УДК 544.3:544.4
ББК 24.53+24.54

ISBN 978-5-89896-877-9

© Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, 2023
© Авторы докладов, 2023

# ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

**Председатель: Ефременков Андрей Борисович**, д-р техн. наук, профессор, проректор по научной работе, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

**Заместитель председателя: Захаров Анатолий Юльевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор, проф. кафедры общей и экспериментальной физики, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

**Заместитель председателя: Орлов Юрий Димитриевич**, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой общей физики, Тверской государственный университет

**Секретарь конференции: Ананьева Ирина Ивановна**, программист кафедры общей и экспериментальной физики, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

**Члены комитета:**

- **Шульцев Владимир Александрович**, канд. юрид. наук, доцент, директор Института электронных и информационных систем, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

- **Гаврушко Валерий Владимирович**, д-р техн. наук, проф. кафедры общей и экспериментальной физики, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

- **Захаров Максим Анатольевич**, д-р физ.-мат. наук, доц. кафедры физики твердого тела и микроэлектроники, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

# ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

**Председатель: Захаров Анатолий Юльевич**, д-р физ.-мат. наук, профессор, проф. кафедры общей и экспериментальной физики, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

З**аместитель председателя: Орлов Юрий Димитриевич**, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой общей физики, Тверской государственный университет

- **Зайцев Сергей Юрьевич**, д-р хим. наук, д-р биол. наук, профессор, зав. кафедрой органической и биологической химии, Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К. И. Скрябина
- **Карташинская Елена Сергеевна**, д-р хим. наук, доц. кафедры физической и органической химии, Донецкий национальный технический университет
- **Михальчук Владимир Михайлович**, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической химии, Донецкий национальный технический университет
- **Опейда Иосиф Алексеевич**, д-р хим. наук, профессор, зам. директора по научной работе, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко
- **Каплунов Иван Александрович**, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой прикладной физики, Тверской государственный университет, председатель Тверского отделения Российского профессорского собрания
- **Филиппов Владимир Михайлович**, д-р физ.-мат. наук, профессор, председатель Наблюдательного совета Российского профессорского собрания, академик РАО
- **Веревкин Сергей Петрович**, д-р хим. наук, проф. Ростокского университета (Universität Rostock, Deutschland)
- **Самсонов Владимир Михайлович**, д-р физ.-мат. наук, проф. кафедры общей физики, Тверской государственный университет

## СОДЕРЖАНИЕ

*Агафонова В. Р.*, *Старовойтова Н. Ю.*
Исследование влияния микросфер на свойства
и процесс гелеобразования ПВХ-пластизолей ..... 18
*Алейникова А. А.*, *Блохин А. В.*
Термодинамические свойства производных этилового
эфира 2-циано-[2-фуран] акриловой кислоты ..... 21
*Александрова О. А.*, *Мараева Е. В.*, *Сухорученков К. В.*
Разработка программы для расчета параметров процесса эпитаксии
полупроводниковых материалов в среде LabView ..... 23
*Аливердиев А. А.*, *Алиев Р. М.*, *Амирова А. А.*, *Бейбалаев В. Д.*,
*Григорьев Б. А.*, *Заричняк Ю. П.*, *Эфендиева М. Р.*
Анализ температурных и барических зависимостей эффективной
теплопроводности гранитов ..... 25
*Алишаев М. Г.*, *Аливердиев А. А.*, *Бейбалаев В. Д.*
Асимптотика прогрева горных пород добычной скважиной ..... 27
*Андрианова Я. В.*, *Хижняк С. Д.*, *Пахомов П. М.*
О процессах самоорганизации цистеин-серебряного гидрогеля под
влиянием солей одно-, двух- и трехзарядных металлов ..... 29
*Ахмедов Э. Н.*, *Магомедов Р. А.*
Расчёт изотерм уравнения состояния $CO_2$ в диапазоне температур
от $T = 400$ K до $T = 1700$ K..... 32
*Ахметьянова А. И.*, *Исмагилова А. С.*
Разработка программного обеспечения для моделирования
гомодесмических реакций органических соединений ..... 35
*Бахвалова Е. С.*, *Сапунов В. Н.*, *Никошвили Л. Ж.*
Кинетические аспекты протекания реакции кросс-сочетания Сузуки
в присутствии палладий содержащего полимерного катализатора ..... 37
*Безбожная Т. В.*
Квантовохимические DFT-индексы реакционной способности комплексов
платины как дескрипторы их эффективности в реакциях С-С сочетания ..... 39
*Белая Н. И.*, *Белый А. В.*, *Будникова Е. А.*, *Тихонова Г. А.*
Влияние полярности среды на эффекты синергизма в реакциях
радикального окисления природных фенолов
в присутствии мальтотриозы..... 41

*Белов А. Н.*, *Орлов Ю. Д.*
Учёт распределения торсионных состояний при конформационных переходах ..... 44
*Белоусова И. А.*, *Прокопьева Т. М.*, *Котенко А. А.*, *Разумова Н. Г.*, *Михайлов В. А.*
Процессы «turnover» в реакциях разложения ацилсодержащих субстратов в организованных микрогетерогенных системах ..... 46
*Большакова Н. Н.*, *Педько Б. Б.*, *Богословский М. В.*
Процессы переключения ниобийсодержащих кристаллов титаната бария ..... 48
*Большакова Н. Н.*, *Дорогушина А. Д.*, *Дунаева Г. Г.*, *Семенова Е. М.*
Доменные процессы в монокристаллах молибдата гадолиния ..... 51
*Большакова Н. Н.*, *Дружинина Н. Ю.*, *Иванова А. И.*, *Иванов Д. А.*
Гистерезисные явления в монокристаллических твердых растворах PIN-PMN-PT ..... 54
*Большакова Н. Н.*, *Иванова А. И.*, *Румянцев В. С.*, *Шипилов С. С.*
Процессы переключения и доменная структура аланинсодержащих кристаллов триглицинсульфата ..... 57
*Бондарь А. А.*, *Ширялин И. М.*, *Лагусева Е. И.*, *Чалов К. В.*
Исследование пиролизного газа при термической переработке отходов стеклопластика ..... 60
*Васильев А. Д.*, *Иванова А. И.*, *Мусабиров И. И.*, *Карпенков А. Ю.*
Влияние деформационно-термической обработки сплавов Гейслера на температуру магнитоструктурного перехода ..... 62
*Васильев Д. А.*, *Купавцев М. В.*
Квантово-механические расчеты упругих и термических свойств σ-фазы $Fe_7Mo_8$ ..... 63
*Вердиев Н. Н.*, *Магомедов М. М.*, *Алхасов А. Б.*, *Вердиева З. Н.*
Триангуляция системы $Li^+$, $Na^+$ ||$F^-$, $Br^-$, $WO_4^{2-}$ ..... 66
*Вересов С. А.*, *Серов С. В.*, *Колосов А. Ю.*, *Соколов Д. Н.*, *Сдобняков Н. Ю.*
Поиск стехиометрических соотношений для идентификации кристаллизации в четырехкомпонентных наночастицах ..... 69
*Виноградова М. Г.*, *Барсукова В. В.*
Феноменологический подход в изучении корреляций структура – свойство карбоновых кислот ..... 72

*Воропай Е. С.*, *Коваленко М. Н.*, *Алексеенко Н. А.*, *Зажогин А. П.*
Исследование процессов напыления газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов цинка легированных медью при лазерном распылении цинка и меди в атмосфере воздуха ..... 75
*Воропай Е. С.*, *Коваленко М. Н.*, *Алексеенко Н. А.*, *Зажогин А. П.*
Исследование процессов напыления газочувствительных нанопленочных резисторов из оксидов меди легированных железом при лазерном распылении меди и железа в атмосфере воздуха ..... 78
*Воропай Е. С.*, *Коваленко М. Н.*, *Алексеенко Н. А.*, *Маркова Л. В.*, *Зажогин А. П.*
Исследования особенностей процессов в лазерном факеле при формировании специальных нанопорошков при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на двухслойные металлические мишени в атмосфере воздуха ..... .81
*Воропай Е. С.*, *Коваленко М. Н.*, *Алексеенко Н. А.*, *Маркова Л. В.*, *Зажогин А. П.*
Исследования процессов синтеза нанопорошков-прекурсоров для получения нанокерамик типа $MgAl_2O_4$ допированных Fe при воздействии на сплавы АМг2 и Мг95 сдвоенными лазерными импульсами в атмосфере воздуха ..... 84
*Гребенников В. А.*, *Желаннов А. В.*, *Захаров М. А.*
Формирование омических контактов к гетероструктурам AlGaN/GaN по технологии Au-Free ..... 87
*Гридчин С. Н.*, *Никольский В. М.*
Термодинамика процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования в растворах аминокислот и моноаминных комплексонов ..... 89
*Гузов Е. А.*, *Кужин М. Б.*, *Копыткова М. П.*, *Моисеев А. А.*, *Казин В. Н.*
Квантово-химическое исследование механизма элиминирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлор-этана и его нитрозамещенных в среде NaOH – ДМФА ..... 90
*Гузов Е. А.*, *Казин В. Н.*
Механизм трансформации 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4´-динитробензофенон ..... 93

*Гусев Е. С.*, *Сосипатрова А. М.*, *Кокорина К. А.*, *Дегтева О. Б.*, *Карпенков А. Ю.*, *Семенова Е. М.*, *Иванова А. И.*
Формирование микро- и наноструктуры сплавов $Sm(Co_{1-x}Cu_x)_5$ в условиях высокотемпературного отжига ..... 96
*Дмитриева А. А.*, *Степачёва А. А.*, *Матвеева В. Г.*
Определение кинетических параметров деоксигенирования анизола в сверхкритических условиях ..... 98
*Драгуть М. В.*, *Захаров М. А.*, *Смирнов Ю. Ю.*, *Орлова Д. А.*
Исследование процесса плазмохимического осаждения $Si_3N_4$ для МДМ конденсаторов СВЧ МИС ..... 101
*Дунаев А. М.*, *Говоров Д. Н.*, *Моталов В. Б.*, *Коробов М. А.*, *Кудин Л. С.*
Энтальпии образования нейтральных ионных пар ионных жидкостей на основе алкилимидазолия с $PF_6^-$ И $BF_4^-$анионами ..... 104
*Ежов В. П.*, *Талызин И. В.*, *Самсонов В. М.*
Эффект спонтанной трансформации бислоя германия в германен: атомистическое моделирование ..... 106
*Емельянова С. Д.*, *Степачёва А. А.*, *Матвеева В. Г.*
Определение кинетических параметров совместной конверсии соединений нефти и биомассы ..... 108
*Емельянова С. Д.*, *Степачёва А. А.*, *Луговой Ю. В.*, *Косивцов Ю. Ю.*
Кинетика термического разложения древесных отходов ..... 110
*Ересько А. Б.*, *Муратов А. В.*, *Ракша Е. В.*, *Попов В. Ю.*, *Белова И. В.*
Экспериментальные и рассчитанные в приближении DFT химические сдвиги ядер $^1H$ ряда гетероконденсированных 1,2-диазепинов ..... 113
*Жигунов Д. В.*, *Романов А. А.*, *Самсонов В. М.*
Два альтернативных подхода к термодинамическому моделированию поверхностной сегрегации в наносплавах Pt-Pd ..... 115
*Заворотнев Ю. Д.*, *Страумал Б. Б.*, *Томашевская Е. Ю.*
Поведение сдвиговой деформации при наложении кручения под высоким давлением ..... 118
*Зайцев С. Ю.*
Каталитическая активность ферментных систем крови сельскохозяйственных животных ..... 121
*Зайцев С. Ю.*
Методы анализа биологических жидкостей сельскохозяйственных животных ..... 124

*Зайцев С. Ю., Воронина О. А.*
Методологические основы анализа равновесных тензиометрических показателей крови на примере гибридов свиней ..... 126
*Заречная О. М., Михайлов В. А.*
Внутримолекулярная водород-водородная связь в дикатионах 1,1-БИС-метиленимидазолия..... 129
*Захаров А. Ю.* О конфликте между механикой и необратимостью и путях его разрешения..... 131
*Зуев И. А., Ширялин И. М., Лагусева Е. И.*
Морфологические особенности полимеров, синтезированных газожидкостной поликонденсацией..... 134
*Кабиров Ю. В., Затульский Г. З., Вьюненко Ю. Н., Утоплов А. А., Летовальцев А. О., Толстунов М. И., Пруцакова Н. В., Топорков Н. В.*
Эффекты памяти формы в медно-цинковых сплавах ..... 136
*Карташинская Е. С.*
Оценка площади, приходящейся на молекулу ПАВ в 2D-монослоях на границе вода/воздух..... 138
*Ковалёва Е. В., Гарист И. В., Степурко Е. Н., Блохин А. В.*
Термодинамические свойства 2,2,4-триметилдиоксолана-1,3 в конденсированном состоянии ..... 139
*Козликова Е. Е., Никольский В. М.*
Определение йода модифицированным методом по Кольтгофу ..... 142
*Козлова Р. Р., Виноградова М. Г.*
Топологический подход в изучении корреляций структура – свойство гликолей..... 144
*Колосов А. Ю., Соколов Д. Н., Савина К. Г., Митинев Е. С., Галузин И. Р., Сдобняков Н. Ю.*
Влияние парного и многочастичного взаимодействия на процесс структурообразования в бинарных наночастицах Pd-Pt..... 147
*Комаров П. В., Малышев М. Д., Бабуркин П. О.*
Мезомасштабное моделирование процесса коагуляции прядильного раствора на основе полиакрилонитрила и диметилсульфоксида ..... 150
*Конюхов В. Ю., Дорджева А. В., Ярыкин Д. И., Спицын Б. В.*
Исследование адсорбционных свойств наноалмаза с восстановленной поверхностью методом обращенной газовой хроматографии ..... 151

*Коптелов А. А.*, *Коптелов И. А.*, *Матвеев А. А.*, *Рогозина А. А.*
Тепловой взрыв энергетического материала, содержащего нитрэфиры: сравнение данных расчета и эксперимента ..... 153
*Коробов М. А.*, *Дунаев А. М.*, *Моталов В. Б.*, *Кудин Л. С.*
Масс-спектрометрическое исследование ионной жидкости $EMImBF_4$ ..... 156
*Котомкин А. В.*, *Орлов Ю. Д.*
Квантово-механический расчет энтальпий образования фторалканов..... 158
*Кравченко В. В.*, *Алемасова Н. В.*, *Савоськин М. В.*
Влияние пробоподготовки активированных углей на результаты исследования их сорбционных характеристик ..... 160
*Ксенофонтов Я. А.*, *Старовойтова Н. Ю.*
Исследование влияния дисперсных наполнителей на прочностные свойства и огнестойкость полиэфирных стеклопластиков ..... 163
*Кудряшов Н. И.*, *Кривобородов Ю. Р.*
Термодинамический анализ реакций гидратации железистых минералов специальных цементов..... 165
*Кукушкин С. А.*, *Осипов А. В.*
Карбид кремния с кремниевыми вакансиями: новый материал спинтроники ..... 167
*Кукушкин С. А.*, *Осипов А. В.*
Термодинамика, кинетика и технология синтеза эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов и его уникальные свойства ..... 169
*Кулишова Т. П.*
Влияние методов статистической обработки экспериментальных данных на интерпретацию результатов..... 171
*Лакина Н. В.*, *Долуда В. Ю.*, *Белоусова Ю. А.*
Исследование процесса трансформации алифатического спирта на цеолитном катализаторе..... 174
*Локтионов И. К.*
Асимптотическое уравнение состояния жидкости с двойным экспоненциальным потенциалом ..... 176

*Луговой Ю. В.*, *Чалов К. В.*, *Косивцов Ю. Ю.*, *Сульман М. Г.*
Каталитический крекинг летучих продуктов быстрого пиролиза отходов переработки льна ..... 179
*Луцай А. В.*, *Жигунов Д. В.*, *Пуйтов В. В.*
Паттерны самосборки сложных трёхоболочечных наноструктур в бинарных наносплавах: молекулярно-динамическое моделирование ..... 182
*Любимова А. К.*, *Лобачев В. Л.*, *Безбожная Т. В.*
Кинетика и механизм окисления диэтилсульфида пероксоборатом натрия в системе вода – ацетонитрил ..... 185
*Магницкая М. В.*, *Боков А. В.*, *Саламатин Д. А.*, *Щелкачев Н. М.*, *Цвященко А. В.*
Исследование соединений 3d-металлов с ЩЗМ и РЗМ синтезированных при высоких давлениях и температурах ..... 188
*Магомедов М. Н.*
Изучение барической зависимости температуры плавления для макро- и нанокристалла ..... 191
*Магомедов М. Н.*
О применимости приближения Берча для нанокристалла ..... 194
*Майфат Д. А.*, *Зубков В. В.*, *Зубкова А. В.*
Детерминистические функции распределения в теории мягкой материи ..... 197
*Малашенко В. В.*, *Малашенко Т. И.*
Особенности высокоскоростной деформации состаренных сплавов ..... 198
*Малец М. А.*, *Чинь Н. Х.*, *Жлобич А. Н.*, *Трокайло А. П.*, *Патапович М. П.*
Послойный анализ медь- и оловосодержащих образцов при лазерной абляции многокомпонентных сплавов ..... 201
*Манаенков О. В.*, *Кислица О. В.*, *Матвеева В. Г.*, *Косивцов Ю. Ю.*
Кинетика процесса гидролитического окисления целлобиозы на Pt-содержащем полимерном катализаторе ..... 203
*Мараева Е. В.*, *Пермяков Н. В.*
Особенности получения гидроксиапатит-содержащих покрытий методами аддитивной технологии ..... 205
*Маркова М. Е.*, *Емельянова С. Д.*, *Лакина Н. В.*, *Степачёва А. А.*, *Сульман М. Г.*
Формально-кинетическая модель жидкофазного синтеза Фишера–Тропша ..... 207

*Маркова М. Е.*, *Емельянова С. Д.*, *Степачёва А. А.*, *Сульман М. Г.*
Кинетические аспекты проведения жидкофазного синтеза Фишера–Тропша ..... 210
*Матвиенко В. Г.*
Растворы диэтаноламина в N-метилпирролидоне как абсорбенты кислых компонентов природного газа ..... 212
*Мбванче Р. К.*, *Мазинг Д. С.* Автоматизированный проточный микрофлюидный реактор для синтеза коллоидных нанокристаллов ..... 215
*Метлов Л. С.* Полная симметрийная теория фазовых переходов порядок-беспорядок в сплавах типа $Fe_3Al$ ..... 217
*Милёхин Ю. М.*, *Коптелов А. А.*, *Коптелов И. А.*, *Рогозина А. А.*
Роль диффузии в явлениях самовоспламенения энергетических материалов, содержащих нитроэфирные пластификаторы ..... 220
*Мишурина Т. Р.*, *Дунаева Г. Г.*, *Синкевич А. И.*, *Семенова Е. М.*
Динамика доменной структуры поверхности соединений Tb-Fe-Ti со структурой $ThMn_{12}$ ..... 223
*Моталов В. Б.*, *Коробов М. А.*, *Дунаев А. М.*, *Кудин Л. С.*
Термодинамика сублимации L-серина и L-цистеина ..... 225
*Мошарева В. А.*, *Гузов Е. А.*, *Казин В. Н.* Роль магнитного эффекта в процессе автоокисления адреналина ..... 227
*Муратова Е. Н.*, *Мошников В. А.*, *Врублевский И. А.*, *Тучковский А. К.*, *Лушпа Н. В.*, *Ковалева О. А.*
Получение тонких пленок меди с развитой морфологией поверхности при высоких плотностях тока ..... 230
*Мясниченко В. С.*, *Ершов П. В.*, *Базулев А. Н.*, *Вересов С. А.*, *Сдобняков Н. Ю.*
Размерный эффект при кристаллизации тернарных наночастиц сплава Ti6Al4V ..... 232
*Налимова С. С.*, *Мошников В. А.*
Композитные газочувствительные слои на основе наностержней оксида цинка ..... 235
*Небывалова К. К.*, *Васильев С. А.*, *Самсонов В. М.*
Оценка избыточной энергии ребер и вершин икосаэдрических металлических нанокластеров ..... 237
*Немов С. А.*, *Михайлис М. Ю.*
О зонной структуре и оптических переходах в $Bi_2Te_3$ ..... 239

*Николаева Е. В.*, *Аристов И. В.*, *Храпковский Г. М.*, *Шамов А. Г.*
Влияние температуры на барьеры реакций термодеструкции
N-метил-N’-метоксидиазен-N-оксида по данным
квантово-химических расчетов ..... 241
*Одарюк И. Д.*, *Одарюк В. В.* Кинетические закономерности реакции
одноэлектронного восстановления кислорода в водной среде ..... 244
*Орехова Н. А.*, *Пухтеев А. О.*, *Харитончик Р. А.*, *Зажогин А. П.*
Изучение распределения минеральных фаз в метеорите брагин методом
лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии..... 247
*Парфенова М. Д.*, *Зеленая А. Э.*, *Луцык В. И.*
О Т-х-у диаграмме А. Принса с конгруэнтным соединением
и без квазибинарного разреза ..... 250
*Петрик Г. Г.*
150 лет уравнению состояния Ван-дер-Ваальса..... 253
*Петров А. А.*, *Ракипов И. Т.*, *Соломонов Б. Н.*
Особенности нековалентных взаимодействий неэлектролитов
в бинарных азеотропах ..... 256
*Покинтелица Е. А.*, *Сухорада Ю. Л.*
Влияние термовременной выдержки расплава м-Терфенила
на предкристаллизационные переохлаждения ..... 258
*Радайкин Д. Г.*
Исследование способов повышения фотокаталитической активности
оксида цинка..... 260
*Ракша Е. В.*, *Осколкова О. Н.*, *Сухов П. В.*, *Гнатовская В. В.*,
*Давыдова А. А.*, *Глазунова В. А.*, *Волкова Г. К.*, *Бурховецкий В. В.*,
*Ткаченко А. М.*, *Берестнева Ю. В.*, *Савоськин М. В.*
Соинтеркалат нитрата графита с уксусной и лимонной кислотами:
структура и свойства..... 262
*Рихмайер А. М.*, *Чернова Е. М.*, *Орлов Ю. Д.*, *Мирошниченко Е. А.*
Квантовомеханический расчет запрещенной зоны бензола, нафталина
и антрацена ..... 264
*Русакова Н. П.*, *Шелестова С. С.*, *Туровцев В. В.*
Кислые *L*-аминокислоты и их амидные производные
в квантовой теории атомов в молекулах..... 266

*Рыжкова Д. А.* Структурные модификации бинарных сплавов серебра при вариации темпа охлаждения из жидкой фазы ..... 269
*Рюмин М. А.*, *Тюрин А. В.*, *Хорошилов А. В.*, *Гавричев К. С.* Термодинамические свойства станнатов состава $Ln_2Sn_2O_7$..... 272
*Рябко А. А.*, *Овезов М. К.*, *Максимов А. И.*, *Алешин А. Н.*, *Мошников В. А.* Конкурирующие механизмы роста при формировании поликристаллической пленки $MAPbI_3$ ..... 274
*Рябкова В. А.*, *Тихонов И. В.*, *Бородин Л. И.* Антиоксидантная активность фенольных кислот при окислении тетрагидрофурана в водном растворе ..... 277
*Савина К. Г.*, *Григорьев Р. Е.*, *Сдобняков Н. Ю.*, *Базулев А. Н.*, *Мясниченко В. С.* О проблеме стабилизации нанопористой структуры в бинарных наночастицах ..... 280
*Савина А. А.*, *Царькова М. С.*, *Зайцев И. С.*, *Милаева И. В.*, *Зайцев С. Ю.* Изучение многокомпонентных систем на основе фосфатидилхолина, холестерола и наночастиц серебра..... 283
*Самсонов В. М.*, *Романов А. А.*, *Талызин И. В.*, *Луцай А. В.*, *Жигунов Д. В.*, *Пуйтов В. В.* Загадки поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd: молекулярная динамика и термодинамическое моделирование ..... 285
*Севрюков В. Е.*, *Дегтева О. Б.*, *Карпенков А. Ю.*, *Иванова А. И.*, *Семенова Е. М.* Влияние микроструктуры на гистерезисные характеристики сплавов (Gd, Sm)$Co_3Cu_2$ ..... 287
*Соболь О. В.*, *Соболев А. Ю.*, *Ожегова Л. Д.* Изменение температуры плавления при термоциклировании кристаллогидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ..... 289
*Стариков Г. П.*, *Борисенко Э. В.*, *Гузеев О. А.*, *Корвякова Н. П.*, *Подрухин А. А.* О термодинамических процессах, протекающих в самонагревающихся породных отвалах..... 292
*Тихонов Б. Б.*, *Лисичкин Д. Р.*, *Матвеева В. Г.*, *Сульман М. Г.* Магнитоотделяемые биокатализаторы на основе глюкозооксидазы и хитозана ..... 295

*Тихонов И. В.*, *Петрова Ю. М.*, *Рябкова В. А.*
Антиоксидантная активность флавоноидов при окислении тетрагидрофурана в водном растворе ..... 298
*Труш Е. Н.*, *Михайлов В. А.*
Альтернирование свойств дигалогенидов БИС-имидазолия с алкильными заместителями ..... 301
*Туровская М. К.*, *Прокопьева Т. М.*, *Котенко А. А.*, *Гайдаш Т. С.*, *Михайлов В. А.*
α-нуклеофилы – основа супернуклеофильных организованных микрогетерогенных систем для разложения фосфорорганических соединений ..... 303
*Туровский Н. А.*, *Туровская М. К.*, *Бидулько Э. В.*, *Сямиуллина А. А.*
Молекулярное моделирование реакции распада $H_2O_2$ . Эстафетный Н-перенос ..... 306
*Туровцев В. В.*
Определение энтропии и свободной энергии веществ в ангармоническом приближении ..... 309
*Тюрина Т. Г.*, *Крюк Т. В.*, *Кудрявцева Т. А.*, *Романенко Н. А.*
Исследование параметров сшивки гидрогелей на основе крахмала, КМЦ и ПВС ..... 312
*Тюрина Т. Г.*, *Заречная О.М.*, *Крюк Т. В.*
Теоретическое исследование амидирования янтарного ангидрида бензокаином ..... 315
*Уварова С. С.*, *Никольский В. М.* Инновационный способ анализа соотношения кальций : магний в растворах ..... 317
*Филатова А. Е.*, *Сульман А. М.*, *Михайлов С. П.*, *Шиманская Е. И.*, *Гребенникова О. В.*, *Монжаренко М. А.*
Исследование кинетики процесса каталитической переработки растительной биомассы ..... 319
*Фролова С. А.*
Неравновесная диаграмма состояния системы галлий-индий ..... 322
*Хилько С. Л.*, *Шелест В. С.*, *Макарова Р. А.*, *Семенова Р. Г.*
Влияние pH среды на реологические характеристики солей аминогуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ ..... 325

*Хилько С. Л.*, *Макарова Р. А.*, *Семенова Р. Г.*, *Невечеря О. И.*
Влияние кислотных свойств бензойных кислот на процесс
их этоксилирования ..... 328
*Хилько С. Л.*, *Котенко А. А.*
Тензиометрические характеристики дикатионного ПАВ
в водно-спиртовых растворах на границе раздела раствор-воздух ..... 331
*Хилько С. Л.*, *Макарова Р. А.*, *Семенова Р. Г.*
Механохимический синтез нитрогуминовых кислот ..... 334
*Хурсан С. Л.*
Определение стандартной изобарной теплоемкости
органических соединений гомодесмотическим методом ..... 336
*Чалов К. В.*, *Луговой Ю. В.*, *Никитин П. А.*, *Косивцов Ю. Ю.*, *Сульман М. Г.*
Влияние алюмосиликатов на процесс термодеструкции
сшитого полиэтилена ..... 339
*Череповская А. А.*, *Гафнер С. Л.* Компьютерный анализ строения
Ag наночастиц ..... 342
*Чернова Е. М.*, *Чернов А. П.*, *Орлов Ю. Д.*
Изучение внутреннего строения кислородсодержащих групп
гомологического ряда $CH_3(CH_2)nOC(O)H$ ..... 345
*Чернова Е. М.*, *Орлов М. Ю.*, *Русакова Н. П.*, *Орлов Ю. Д.*,
*Мирошниченко Е. А.* Сравнительный анализ электронного строения
органических молекул в ряду S-, N- и O- содержащих H-алканов
и их радикалов ..... 347
*Чинь Н. Х.*, *Лапцевич Н. А.*, *Фокина М. А.*, *Петюль Д. В.*, *Патапович М. П.*
Изучение процессов образования нанопленок при воздействии
на поверхность металлов серии сдвоенных лазерных импульсов ..... 350
*Шажко Я. В.*, *Ожегова Л. Д.*
Особенности окисляемости углей складированных отходов в отвалах
угледобычи ..... 352
*Шамов А. Г.*, *Николаева Е. В.*, *Чачков Д. В.*, *Егоров Д. Л.*, *Храпковский Г. М.*
Анализ точности оценок энтальпий образования моно-
и полинитросоединений, рассчитанных различными методами
функционала плотности ..... 355
*Шебеченкова А. Н.*, *Русакова Н. П.*, *Орлов Ю. Д.*
Конформеры пропанола-1 в QTAIM ..... 358

*Шевкопляс В. Н.*, *Семенова Р. Г.*, *Макарова Р. А.*
Анализ первичных смол пиролиза углей разного генетического типа по восстановленности ..... 361
*Шеретов Ю. В.*
О суперпозиции решений кальдонаццо и страховича для квазигидродинамической системы ..... 364
*Ширялин И. М.*, *Бондарь А. А.*, *Лагусева Е. И.*
Исследование кинетики синтеза ненасыщенных полиэфирных смол ..... 367
*Ширялин И. М.*, *Бондарь А. А.*, *Колобков В. В.*, *Лагусева Е. И.*
Влияние процессов деструкции на прочностные свойства полиэфирных стеклокомпозитов ..... 368
*Шостак М. С.*, *Нефедова И. А.*, *Русакова Н. П.*
QTAIM заряды бензолзамещённых сульфонов ..... 370
*Щебетовская Н. В.*, *Притыка А. А.*
Анализ механизма взрывной кристаллизации переохлажденных расплавов ..... 373
*Chtchelkatchev N. M.*, *Menshikova S. G.*, *Brazhkin V. V.*
Solidification of the glass-forming $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ melt under high pressure ... 375
*Юркштович Я. Н.*, *Блохин А. В.*, *Вербило К. М.*, *Зураев А. В.*
Температурные зависимости теплоемкостей 1-бензил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-1*H*-1,2,3-триазола, 1-бензил-4-(*m*-толил)-1*H*-1,2,3-триазола и 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола в температурном интервале (0 – 370) К ..... 378

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОСФЕР НА СВОЙСТВА И ПРОЦЕСС ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПВХ-ПЛАСТИЗОЛЕЙ

Агафонова В. Р., Старовойтова Н. Ю.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *with.sorrow@mail.ru*

ПВХ-пластизоли представляют собой дисперсию поливинилхлорида в пластификаторе. Благодаря способности при нагревании переходить в гель и, при дальнейшем охлаждении, в твердое агрегатное состояние, пластизоли на основе поливинилхлорида получили широкое применение, а использование полых частиц позволяет модифицировать теплофизические свойства, улучшить условия переработки композиции и обеспечить стабильность готовых изделий [1].

В данной работе изучалось влияние микросфер на некоторые свойства системы: вязкость, плотность, стабильность, а также характер гелеобразования. Для получения композиций использовались эмульсионная смола ПВХ с константой Фикентчера К = 70, пластификатор диоктиладипинат (ДОА) и стеклянные микросферы с диапазоном размеров частиц $45 \leq D \leq 65$.

Были изготовлены образцы с соотношением ПВХ: ДОА 1:1 и 6:4, и в дальнейшем для каждого изготовлены пробы с микросферами так, чтобы их доля от общей массы составляла 10%: М15 с D = 65, плотность 0,15 г/см$^3$; М20 с D = 55, плотность 0,20 г/см$^3$; М37 с D = 45, плотность 0,37 г/см$^3$.

Стабильность проб оценивалась визуально по отсутствию видимых изменений (расслоения, осадка, цвета) в процессе хранения. Плотность измерялась по ГОСТ 31992.1-2012, вязкость – по ГОСТ 9070-75.

Гелеобразование осуществлялось при помещении формы с пластизолем в желировочную камеру в диапазоне температур от 150 до 190 °С. При температуре около 120 °С наступает стадия преджелирования, в результате которой получается твердый продукт со слабыми механическими свойствами. Если образец не имеет изменения цвета или очагов деструкции, не рвется, не крошится, отходит от формы без затруднений и не трескается, его можно считать желированным.

Проведенные испытания показали, что при длительном хранении на протяжении двух месяцев стабильными остались все образцы.

Эксперимент показал, что для всех образцов оптимальные параметры гелеобразования лежат в пределах температур от 150 до 180 °С и времени от 5 до 10 минут, как можно заметить из таблицы.

Как видно на рисунке, введение микросфер значительно снижает плотность пластизоля, которая находится в прямой зависимости от плотности данного наполнителя.

Таблица. Оптимальные параметры гелеобразования образцов пластизолей

| Наименование | t °С | τ, мин | Наименование | t °С | τ, мин |
|---|---|---|---|---|---|
| 1:1 ПВХ1+ДОА | 150 | 10 | 6:4 ПВХ1+ДОА | 150°10′ | 10 |
| 1:1 ПВХ1+ДОА М15 10% | 180 | 5 | 6:4 ПВХ1+ДОА М15 10% | 180°5′ | 5 |
| 1:1 ПВХ1+ДОА М20 10% | 180 | 5 | 6:4 ПВХ1+ДОА М20 10% | 180°5′ | 5 |
| 1:1 ПВХ1+ДОА М37 10% | 170 | 15 | 6:4 ПВХ1+ДОА М37 10% | 180°5′ | 5 |

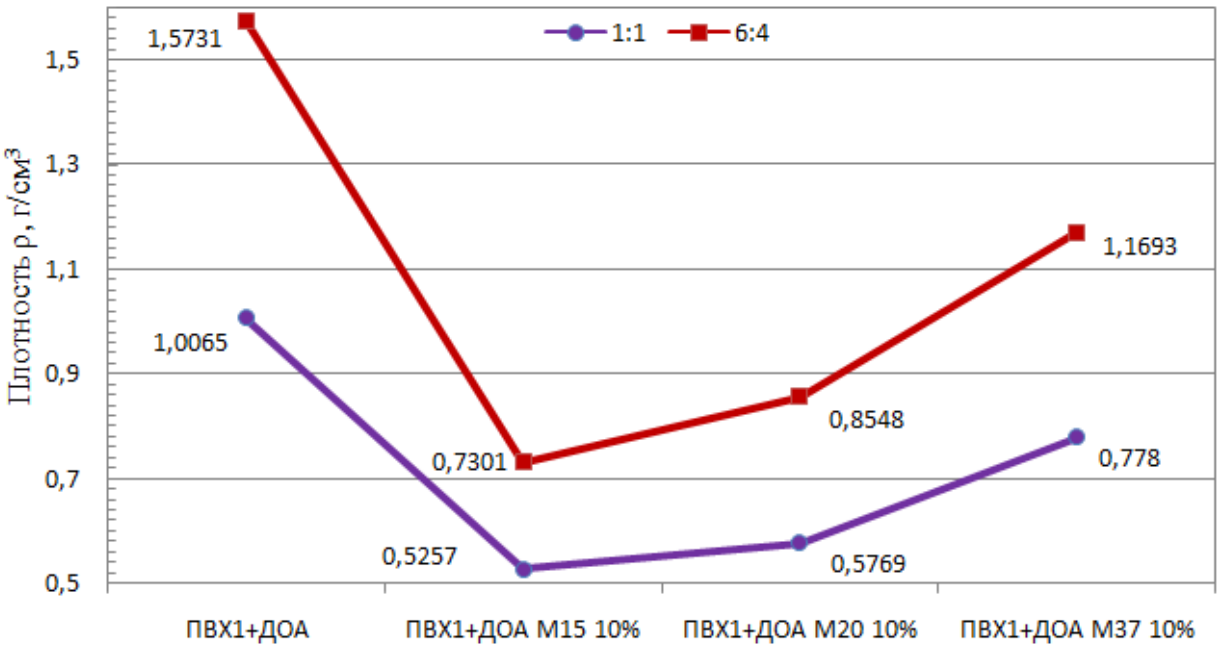



Рисунок. Зависимость плотности пластизоля от типа микросфер

Результаты исследования показали, что микросферы оказывают значительное влияние на вязкость, плотность и процесс гелеобразования пластизоля. Так, введение в систему наполнителя в виде стеклянных микросфер значительно увеличивает температуру гелеобразования. Вязкость увеличивается в несколько раз в сравнении с образцами без

микросфер, а плотность уменьшается с уменьшением плотности и увеличением диаметра микросфер. Последнее может быть связано с тем, что от размера частиц и их формы зависит плотность упаковки частиц (доля пустот между частицами). Чем ниже плотность упаковки, тем меньше плотность и больше удельный объем, выше коэффициент уплотнения.

---

1. Агафонова В. Р. Влияние состава ПВХ-пластизолей на реологические свойства // XXIX Каргинские чтения: тезисы докладов Всерос. науч.-техн. конф. молодых учёных. Тверь, 30–31 марта 2023 г. / Тверской гос. ун-т. Тверь, 2023. С. 17.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2-ЦИАНО-[2-ФУРАН] АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Алейникова А. А., Блохин А. В.

Белорусский государственный университет (г. Минск, Республика Беларусь)
E-mail: *sashaleinikova@gmail.com*

Методами низкотемпературной адиабатической калориметрии, статистической термодинамики и изодесмических реакций исследованы термодинамические свойства этилового эфира 2-циано-3-[4-(4-метилфенил)-2-фуран] акриловой кислоты (I) и этилового эфира 2-циано-3-[5-(2-нитрофенил)-2-фуран] акриловой кислоты (II) в конденсированном и газообразном агрегатных состояниях.

Образцы I и II синтезированы по реакции Кнёвенагеля. Очистка полученных продуктов выполнена многократной перекристаллизацией. Для подтверждения структуры образцов использовались методы ИК-спектроскопии и ПМР-спектроскопии [1].

Теплоемкости образцов I ($m$ = 0,6823 г) и II ($m$ = 0,7814 г) в конденсированном состоянии в интервале (80–370) К измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской обл.) [2]. Погрешность измерения теплоемкости не превышает ± 0,4%, воспроизводимость значений – не менее ± 0,1%.

Экспериментальные значения теплоемкости I и II представлены на рисунках 1 и 2. На основании сглаженных значений теплоемкости и параметров плавления I рассчитаны стандартные термодинамические функции I и II в конденсированном состоянии в интервале (80–370) К, их значения при T = 298,15 К приведены в таблице.

Стандартные энтальпии образования исследуемых соединений в состоянии идеального газа при $T$ = 298,15 К получены в рамках метода изодесмических реакций. Оптимизация геометрий молекул и расчет наборов частот нормальных колебаний выполнены на уровне теории DFT B3LYP/6–311G+(3df, 2p), расчет энергий наиболее устойчивых конформаций проведен с помощью композитного метода G3MP2.

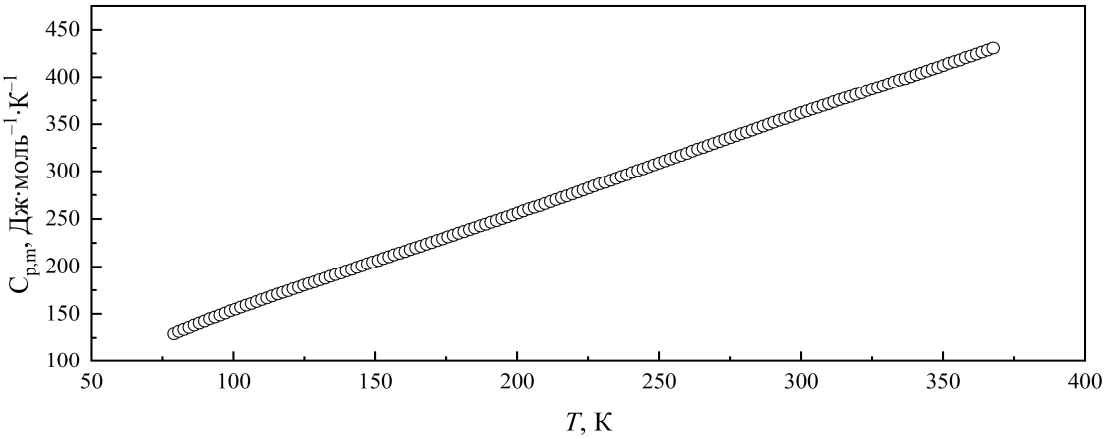



Рисунок 1. Температурная зависимость этилового эфира 2-циано-3-[4-(4-метилфенил)-2-фуран] акриловой кислоты в конденсированном состоянии

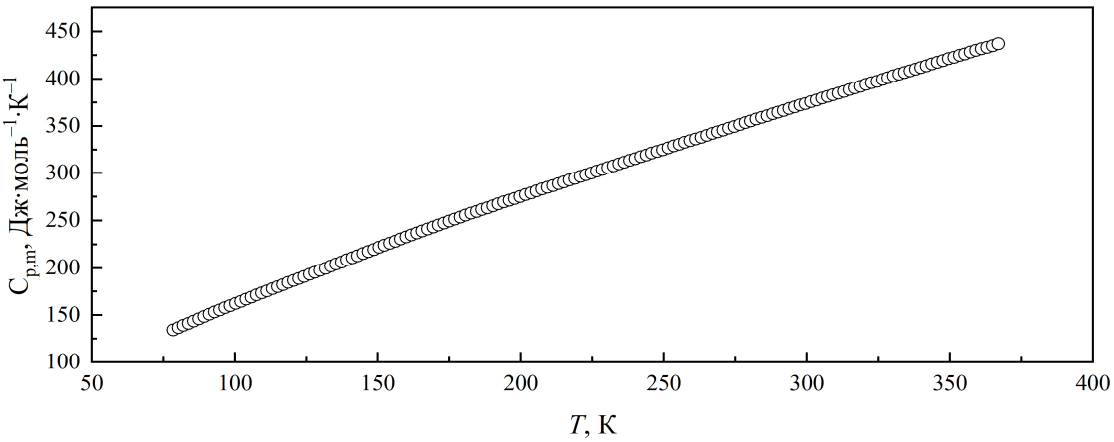



Рисунок 2. Температурная зависимость теплоемкости этилового эфира 2-циано-3-[5-(2-нитрофенил)-2-фуран] акриловой кислоты в конденсированном состоянии

Таблица. Стандартные термодинамические функции I и II в конденсированном состоянии в интервале (80–370) К, их значения при Т = 298,15 К

| Соединение | $C^{\circ}_{p,\mathrm{m}}$ | $\Delta_0^T H^{o}_{m} / T$ | $\Delta_0^T S^{o}_{m}$ | $-\Delta_0^T G^{o}_{m} / T$ |
|---|---|---|---|---|
| | Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ | | | |
| I | 360,0 ± 1,4 | 179,8 ± 0,8 | 367,4 ± 1,5 | 187,7 ± 1,6 |
| II | 372,7 ± 1,5 | 190,7 ± 0,8 | 309,7 ± 1,2 | 118,9 ± 1,5 |

1. Kos R., Sobechko I., Horaak Y., Sergeev V., Dibrivnyi V. (2017). Thermodynamic Characteristics of Ethyl-2-cyano-3-(furan-2-yl)-prop-2-enoate Derivatives. *Modern Organic Chemistry Research*. Vol. 2, no. 2. P. 74–80.
2. Blokhin A. V., Paulechka Y. U., Kabo G. J. (2006). *Journal of Chemical & Engineering Data*. Vol. 51, no. 4. P. 1377–1388.

# РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭПИТАКСИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ LABVIEW

Александрова О. А., Мараева Е. В., Сухорученков К. В.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: *oaaleksandrova@gmail.com*

Согласно [1–3], виртуальные приборы, создаваемые в среде LabView, позволяют проводить моделирование технологических процессов с помощью интуитивно понятного потокового программирования, что значительно упрощает вычислительный процесс, а также дает возможность провести моделирование при варьировании различных параметров, задаваемых самостоятельно студентом [4, 5].

Целью настоящей работы являлось создание программы, позволяющей производить моделирование процесса эпитаксии монокристаллов в зависимости от технологических параметров. Рассматривается процесс ориентированного роста одного кристалла на поверхности другого.

В качестве исходных данных используется информация об основных свойствах соединений $A^3B^5$. В частности, требуются данные о параметрах решетки, коэффициентах теплового расширения, энергетических параметрах в точках Г, X и L [6].

Перед запуском программы пользователю предлагается выбрать состав твердого раствора двух соединений $A^3B^5$ (с компонентами AC и BC). Твердый раствор должен быть выбран по принципу $A_xB_{1-x}C$ или $AB_yC_{1-y}$. В программе используются экспериментальные данные, приведенные в [6].

Таким образом, в ходе данной работы был разработан виртуальный прибор, позволяющий смоделировать процесс эпитаксии. В качестве исходных данных используется информация об основных свойствах соединений $A^3B^5$, а именно данные о параметрах решетки, коэффициентов теплового расширения, энергетических параметрах. Виртуальный прибор предназначен для использования студентами и преподавателями в условиях дистанционного обучения и в очном режиме (для бакалавров, обучающихся по направлению 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника» и 28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»).

1. Тревис Д. LabVIEW для всех. Москва: ДМК Пресс; ПриборКомплект, 2005. 544 с.
2. Сухорученков К. В., Мараева Е. В., Александрова О. А. Моделирование процесса выращивания полупроводниковых монокристаллов методом Чохральского // Компьютерные инструменты в образовании. 2021. № 4. С. 99–108.
3. Сухорученков К. В., Мараева Е. В., Александрова О. А. Моделирование условий очистки и процесса выращивания полупроводниковых монокристаллов методом зонной плавки // Компьютерные инструменты в образовании. 2022. № 2. С. 19–31.
4. Максимов А. И., Налимова С. С., Мараева Е. В., Мошников В. А. Особенности фазового анализа полупроводниковых систем и твердых растворов: учеб. пособие / под ред. А. И. Максимова. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. 76 с.
5. Александрова О. А., Давыдов С. Ю., Мошников В. А. Физика и химия материалов оптоэлектроники и углеродной наноэлектроники. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. 120 с.
6. Александрова О. А., Лебедев А. О., Мараева Е. В. Введение в технологию материалов микроэлектроники. Т. 3. Эпитаксиальный рост. Санкт-Петербург: Лань, 2023. 212 с.

# АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И БАРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГРАНИТОВ

Аливердиев А. А.[1, 2], Алиев Р. М.[1, 3], Амирова А. А.[4], Бейбалаев В. Д.[1, 2], Григорьев Б. А.[5], Заричняк Ю. П.[6], Эфендиева М. Р.[2]

[1] Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур РАН (г. Махачкала, Дагестан, Россия)
[2] Дагестанский государственный университет (г. Махачкала, Дагестан, Россия)
[3] Дагестанский государственный технический университет (г. Махачкала, Дагестан, Россия)
[4] Институт физики имени Х. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН (г. Махачкала, Дагестан, Россия)
[5] ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (п. Развилка, Московская обл., Россия)
[6] Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (г. Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: *aliverdi@mail.ru*

В докладе обсуждаются результаты комплексных исследований температурно-барических зависимостей эффективной теплопроводности гранитов. Для подробного анализа нами были выбраны опубликованные экспериментальные результаты температурных и барических зависимостей эффективной теплопроводности ряда гранитов (а также гранитоидов) в температурном и барическом диапазонах ~273-900 К и 0.1-1500 МПа [1–6]. Перекрытие диапазонов различных экспериментальных методик делает возможным непосредственное сравнение результатов и обобщение выводов.

Предложено описание температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности $\lambda(T,P)$, достаточно хорошо согласующееся с экспериментальными данными, по меньшей мере, в температурном диапазоне ~273-600 К при отсутствии необратимых изменений в образцах в результате термобарического воздействия:

$$\lambda(T,P)=\lambda_0\cdot\left(1+\delta(P)\right)\cdot\left(\frac{T}{T_0}\right)^{-N\cdot\chi\cdot\left(1-\delta(P)\right)}, \qquad (1)$$

$$\delta(P)=A\cdot P\frac{1+D\cdot\chi}{P_0+D\cdot P\cdot\chi}, \qquad (2)$$

$$\chi=\frac{\lambda_0}{\lambda_0^*}-1, \qquad (3)$$

где $\lambda_0$ – значение эффективной теплопроводности при $T_0$=455 К и околонулевом (атмосферном) давлении, $P_0$=445 МПа, $\lambda_0^*$=1.6 Вт/(м·К),

$A$=0.29, $N$=1.3 (в ряде случаев лучшее соответствие наблюдалось при $N$=1.8).

Коэффициент $D$ в барической составляющей (2) варьировался для разных образцов от ~1 до 3. На температурное поведение при атмосферном давлении он влияния не оказывает. Уточнение величины и вариации найденных коэффициентов возможно с анализом большего количества экспериментальных зависимостей.

Связь между значениями эффективной теплопроводности при $T_0$=455 K ($\lambda_0$) и при 300 K при атмосферном давлении табулируется посредством (1). Таким образом, значение эффективной теплопроводности гранита при атмосферном давлении и комнатной температуре даёт возможность оценить ее температурно-барическую зависимость в достаточно широком диапазоне температур и давлений.

Физический смысл найденных коэффициентов, а также границы применимости предложенной аппроксимации как в температурно-барическом диапазоне, так и относительно состава пород, обсуждаются в докладе.

---


1. Emirov S., Aliverdiev A., Beybalaev V., Amirova A. (2021). On the temperature and pressure dependences of the effective thermal conductivity of granites. *Thermal Science*. Vol. 25, no. 4A. P. 2493–2501. URL: https://doi.org/10.2298/TSCI200408176E

2. Kant M. A. et al. (2017). Thermal properties of Central Aare granite for temperatures up to 500 C: Irreversible changes due to thermal crack formation. *Geophys. Res. Lett.* 44, 771–776. URL: https://doi.org/10.1002/2016GL070990

3. Ki-iti Horai (1989). The effect of pressure on the thermal conductivity of silicate rocks up to 12 kbar. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 55, 292–305.

4. Huangfei Fu et al. (2019).Thermal diffusivity and thermal conductivity of granitoids at 283–988 K and 0.3–1.5 GPa. *American Mineralogist.* 104, 11, pp. 1533–1545. URL: https://doi.org/10.1007/s00603-019-01956-9

5. Miao S.Q. et al. (2014). Temperature Dependence of Thermal Diffusivity, Specific Heat Capacity, and Thermal Conductivity for Several Types of Rocks. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 115, pp. 1057–1064. URL: https://doi.org/10.1007/s10973-013-3427-2

6. Miranda M. M. et al. (2019). Effect of Temperature on the Thermal Conductivity of a Granite with High Heat Production from Central Portugal. *Journal of Iberian Geology.* 45, pp. 147–161. URL: https://doi.org/10.1007/s41513-018-0096-9

# АСИМПТОТИКА ПРОГРЕВА ГОРНЫХ ПОРОД ДОБЫЧНОЙ СКВАЖИНОЙ

Алишаев М. Г.[1], Аливердиев А. А.[1, 2], Бейбалаев В. Д.[1, 2]

[1] Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур РАН (г. Махачкала, Дагестан, Россия)
[2] Дагестанский государственный университет (г. Махачкала, Дагестан, Россия)
E-mail: *alishaev@rambler.ru*

Добыча нефти, газа и термальной воды, как правило, происходит со значительных глубин, порядка 2–5 км. На таких глубинах горные породы и содержащаяся в проницаемых пластах нефть, вода и газ прогреты до температур 70–160 °С. Отток тепла в горную породу меняется в начальный период значительно, затем убывает и выходит на асимптоту. Нарастание температуры в элементе ствола скважины происходит за счет притока новых более горячих порций воды и оттока тепла в горную породу.

Ось скважины примем за вертикальную координатную ось $Oz$, направим её вверх от забоя. В переходный период, когда ещё нет выхода на асимптотику, приходится считаться с необходимостью решения задачи в полной постановке, сначала решать задачу методом преобразования Лапласа в изображениях, а затем пользоваться методами численного обращения. В этой задаче такой подход удобнее, нежели применение разностных методов.

В размерном виде дифференциальное уравнение для неустановившейся температуры в стволе задачи выглядит как:

$$\pi R_c^2 c_к \frac{\partial T_c}{\partial t} + c_в q_в \frac{\partial T_c}{\partial z} = -q_T, \quad q_T = -2\pi R_c \lambda_г \left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R_c}, \quad 0 \le z \le H, \quad t > 0,$$

где $c_к$ – удельная объемная теплоёмкость на 1 м длины колонны скважины, она включает в себя теплоёмкость воды и металла; $R_c$ – внешний радиус обсадной колонны; ($R_c$-$\delta$) – внутренний радиус скважины; $c_в$ – объёмная теплоёмкость воды; $q_в$ – дебит скважины; $q_T$ – отток тепла в горную породу; $\lambda_г$ – теплопроводность горной породы.

Начальные и граничные условия задачи следует принять в виде

$$T_c(z,0) = T_г(z) = T_{пл} - \Gamma z, \quad T_c(0,t) = T_{пл},$$

причём температура горной породы будет участвовать неявно и при определении оттока тепла $q_T$ от колонны скважины в горную породу.

Задачу решаем с применением преобразованием Лапласа, предварительно приводя её к безразмерному виду. Линейные размеры по координатам выбираем разные, равные соответственно $R_c$ по радиусу и $H$ (глубина залегания продуктивного пласта) по вертикали. В качестве температурного масштаба естественно принять разность температур пласта и нейтрального слоя $T_{пл}–T_0$, в качестве безразмерного времени – число Фурье $\tau$, определяемое как отношение $at/R_c^2$, $a$ – температуропроводность. В итоге получим:

$$\frac{T_y - T_0}{T_{пл} - T_0} = \frac{1}{\pi}\left( \int_0^{\pi/2} \mathrm{Re}\left\{ \frac{e^{e^{i\varphi}}\left(1 - e^{-\omega_\varphi(\varphi,\tau)}\right)}{\omega_\varphi(\varphi,\tau)} \right\} d\varphi - \int_0^{\infty} \mathrm{Im}\left\{ \frac{e^{-x+i}\left(1 - e^{-\omega_x(x,\tau)}\right)}{(-x+i)\omega_x(x,\tau)} \right\} dx \right),$$

где

$$\omega_x(x,\tau) = \alpha_к \frac{-x+i}{\tau} + \alpha_г \sqrt{\frac{-x+i}{\tau}} \frac{K_1\left(\sqrt{\frac{-x+i}{\tau}}\right)}{K_0\left(\sqrt{\frac{-x+i}{\tau}}\right)},$$

$$\omega_\varphi(\varphi,\tau) = \alpha_к \frac{e^{i\varphi}}{\tau} + \alpha_г \sqrt{\frac{e^{i\varphi}}{\tau}} \frac{K_1\left(\sqrt{\frac{e^{i\varphi}}{\tau}}\right)}{K_0\left(\sqrt{\frac{e^{i\varphi}}{\tau}}\right)}.$$

Решение задачи определяется двумя безразмерными параметрами: $\alpha_к = \frac{\pi a c_к H}{c_в q_в}$, $\alpha_г = \frac{2\pi\lambda_г H}{c_в q_в}$. Для $H$=3000 м и $q_в$=1000 м$^3$/сутки при $a$=20 м$^2$/год и $\lambda_г$=2,5 Вт/м·К $\alpha_к \approx 0{,}5$ и $\alpha_г \approx 1$.

Результаты расчётов обсуждаются в докладе. Они показывают, что по истечении долгого времени температура на устье сходится к значению пластовой температуры, но сходимость является весьма слабой для горных пород с высоким значением температуропроводности.

# О ПРОЦЕССАХ САМООРГАНИЗАЦИИ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОГО ГИДРОГЕЛЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ СОЛЕЙ ОДНО-, ДВУХ- И ТРЕХЗАРЯДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Андрианова Я. В., Хижняк С. Д., Пахомов П. М.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *nuri-chan-87@mail.ru*

Структурирование в молекулярных растворах с низким содержанием растворенных веществ – явление редкое и недостаточно изученное. Супрамолекулярный гидрогель на основе низкоконцентрированного водного раствора L-цистеина и нитрата серебра (~0,01%), так называемый цистеин-серебряный раствор (ЦСР), представляет уникальную модельную систему для изучения процессов самоорганизации. Наличие в водном растворе аминокислоты L-цистеина, нитрата серебра и электролита (соли металла) запускает процесс формирования супрамолекулярного ансамбля и образование пространственной гель-сетки. Было обнаружено, что хлориды металлов являются инициаторами процесса гелеобразования в ЦСР. Целью работы является комплексное кинетическое изучение процессов самоорганизации в ЦСР под воздействием солей металлов.

Гидрогели получали на основе ЦСР при соотношении L-цистеин/$AgNO_3$ 1,00/1,27 и концентрации дисперсной фазы 0,03 М путем введения в созревший раствор хлоридов металлов ($Na^{+}$, $Cu^{+2}$, $Al^{+3}$) с концентрацией 0,02 М. Для изучения процессов самоорганизации и гелеобразования в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) в работе используются реологические методы (вискозиметрия, изменение электропроводности и др.), а на микроуровне такие структурные методы, как метод динамического светорассеяния, УФ и ИК спектроскопия, электронная микроскопия и др. Для оценки прочностных свойств гидрогелей использовали пятибалльную шкалу. Электропроводность гидрогелей и ЦСР определяли на кондуктометре «Seven Go PRO SG7» фирмы «Metler Toledo». Динамическую вязкость гидрогелей измеряли на вибрационном лепестковом вискозиметре SV-10 фирмы «A&D Company». Изучение процесса самоорганизации в ЦСР на молекулярном уровне, а также оценку дзета-потенциала на образующихся агрегатах осуществляли методом динамического светорассеяния (ДСР) на приборе Zetasizer Nano

фирмы «Malvern». Кинетику созревания ЦСР и формирования на его основе геля проводили на УФ-спектрометре фирмы «Evolution Array».

Установлено, что при добавлении в ЦСР электролита образуется тиксотропный гидрогель. Исследование прочностных свойств гидрогелей показало, что наивысшая прочность геля в 5 баллов наблюдается при концентрации NaCl – 3.10–4.07, $CuCl_2$ – 0.63–1.78 и $AlCl_3$ – 3.6–4.1 мМ. Прочностные характеристики гидрогеля в 5 баллов для $AlCl_3$ сохраняются в течение 3 дней, NaCl – 1 нед. и $CuCl_2$ –1 мес. Но для того, чтобы корректно выяснить влияние катиона на процесс самосборки в данной системе, была выбрана единая концентрация каждого электролита – 2,7 мМ. Методом вибрационной вискозиметрии установлено количественное соответствие между прочностными и реологическими свойствами системы. Значения вязкости гидрогеля существенно зависят от заряда вводимого в раствор электролита. Так, при введении в ЦСР электролитов одинаковой концентрации ($7{,}97 \cdot 10^{-5}$ М) для NaCl вязкость через 1 час составляла 8,5; $CuCl_2$– 9,5 и $AlCl_3$– 7,0 отн.ед., по сравнению с вязкостью 4,5 отн.ед. – для созревшего ЦСР. Возрастание вязкости в гидрогеле объясняется формированием пространственной супрамолекулярной сетки в ЦСР, а различие в прочностных и реологических свойствах гелей – разной силой комплексообразования вводимых солей металлов. В результате измерений дзета-потенциала для гелей установлено, что это значение значение дзета-потенциала падает: +40, +48, +54 мВ для систем с NaCl, $AlCl_3$ и $CuCl_2$ соответственно. Электропроводность же уменьшается: ($\chi$(NaCl)=939,34, $\chi$($CuCl_2$)=639,31 и $\chi$($AlCl_3$)=875,54 μСм/см). Уменьшение электропроводности гелей по сравнению с ЦСР напрямую зависело от значений их прочности и вязкости. Это может быть обусловлено встраиванием катиона металла в структуру гель-сетки. Анализ влияния электролита на размер частиц в момент гелеобразования методом ДСР показал, что кластеры из супрамолекулярных цепей МС созревшего ЦСР имеют характерный размер ≤ 100 нм, а при добавлении электролита происходит рост размеров кластеров: NaCl~150, $CuCl_2$~1300, $AlCl_3$~650 нм. Методом УФ спектроскопии было показано, что для ЦСР характерно образование полос поглощения при 310 и 390 нм, отвечающих супрамолекулярным цепям из молекул МС. Однако, при введении исследуемых хлоридов металлов происходило уменьшение интенсивности данных полос и образование новой полосы (350 нм), что

обусловлено разрушением супрамолекулярных цепей в ЦСР и координированием катионов металлов с молекулами МС (наибольшее смещение характерно гелю с $CuCl_2$, что, вероятно, обусловлено его силой комплексообразования по сравнению с NaCl и $AlCl_3$). Таким образом, в работе показано, что введение хлоридов металлов в ЦСР ведет к разрушению супрамолекулярных цепей и формированию пространственной гель-сетки за счет координации молекул МС относительно катионов металлов (рисунок), предложена схема взаимодействия. Установлено, что заряд катиона металла существенно влияет на процессы самоорганизации и гелеобразования в ЦСР.

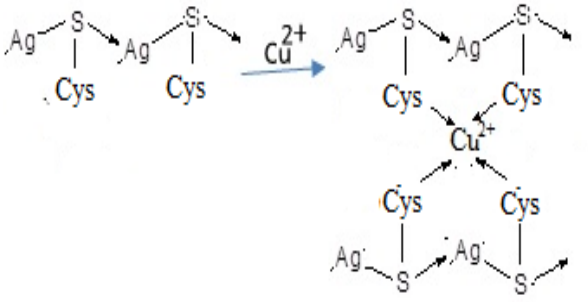



Рисунок. Схема взаимодействия $Cu^{2+}$ с МС

# РАСЧЁТ ИЗОТЕРМ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ $CO_2$ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ $T = 400$ K ДО $T = 1700$ K

Ахмедов Э. Н., Магомедов Р. А.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур РАН (г. Махачкала, Дагестан, Россия)
E-mail: *aen-code@yandex.ru*

На основе ранее предложенной методики [1, 2] рассчитано уравнение состояния диоксида углерода $CO_2$ в диапазоне температур от $T = 400$ K до $T = 1700$ K. Выражение, использованное для расчёта, имеет следующий вид:

$$P = \rho RT\left\{1 + \rho B + (1-\alpha)\left[\ln\left(\frac{eM}{\rho N_A}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right) + \psi(1) - \psi(2-\alpha) - \rho B\right]\right\}, \quad (1)$$

Здесь $P$ – давление, $\rho$ – плотность, $R$ – универсальная газовая постоянная, $T$ – температура, $B$ – второй вириальный коэффициент, $e$ – экспонента, $M$ – молярная масса, $N_A$ – число Авогадро, $m$ – молекулярная масса, $k$ – постоянная Больцмана, $\hbar$ – постоянная Планка, $\psi(x) = \Gamma'(x)/\Gamma(x)$ – логарифмическая производная Гамма-функции.

На рисунке 1 представлены расчётные изотермы уравнения состояния диоксида углерода в диапазоне температур от $T = 400$ K до $T = 1700$ K. Символами показаны экспериментальные значения из [3]. Пунктирными линиями показаны расчетные значения для соответствующих температур. Для температур $T = 1500$ K (штрихпунктирная линия) и $T = 1700$ K (два штриха два пунктира) показан только расчёт, так как экспериментальные значения в [3] для данных температур не представлены.

Как видно из рисунка, расчётные результаты хорошо согласуются с экспериментом. Следует отметить, что в нашей модели подгоночным является только показатель производной дробного порядка $\alpha$. Однако он зависит не только от температуры, но и от плотности. То есть, $\alpha$ нужно подгонять для каждой экспериментальной точки изотермы. В результате для каждой температуры мы имеем целое семейство немного отличающихся расчётных изотерм. Примечательным является тот факт, что характер зависимости $\alpha$ от плотности и температуры меняется в зависимости от исследуемого вещества.

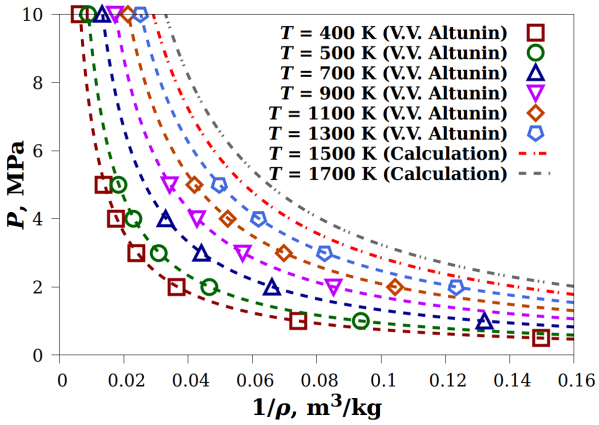



Рисунок 1. Расчётные изотермы уравнения состояния $CO_2$ для различных температур в сравнении с экспериментальными данными

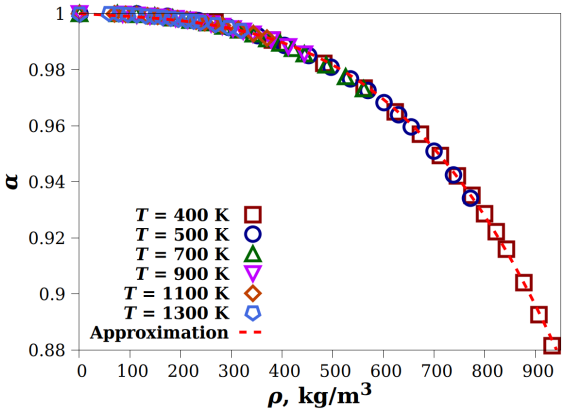



Рисунок 2. Зависимость показателя производной дробного порядка $\alpha$ от плотности $\rho$

На рисунке 2 представлена зависимость параметра $\alpha$ от плотности $\rho$ диоксида углерода. Символами показаны значения, полученные путём подгона $\alpha$ под экспериментальные точки изотермы для различных температур.

Как видно из рисунка, все значения $\alpha$ вне зависимости от температуры ложатся на одну линию, то есть $\alpha$ зависит только от плотности. Такое поведение параметра $\alpha$ является уникальным для $CO_2$. Например, в случае расчёта уравнения состояния воды [4] было выяснено, что $\alpha$ зависит не только от плотности, но и от температуры.

Исходя из предположения, что для $CO_2$ $\alpha$ не зависит от температуры, зависимость $\alpha(\rho)$ можно аппроксимировать полиномом, и затем использовать его при расчете изотерм уравнения состояния в широком диапазоне температур. Для аппроксимации зависимости $\alpha(\rho)$ использован полином следующего вида: $f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^{b_0}$. Здесь переменная $x$ означает плотность $\rho$, а $f(x)$ – показатель производной дробного порядка $\alpha(\rho)$. На рисунке 2 расчёт полинома с данными коэффициентами показан пунктирной линией. Как видно из рисунка 2, предложенный полином с высокой точностью описывает зависимость $\alpha(\rho)$, что позволяет с высокой точностью рассчитать изотерму уравнения состояния.

Таким образом, произведён расчёт изотерм уравнения состояния $CO_2$, в том числе для температур $T = 1500$ K и $T = 1700$ K, не представленных в таблицах ГССД [3]. Полученные расчётные результаты для температур от $T = 400$ K до $T = 1300$ K хорошо согласуются с экспериментальными данными. Показано, что для $CO_2$ подгоночный

параметр $\alpha$ фрактального уравнения состояния не зависит от температуры. Предложенное уравнение состояния подходит для исследования веществ, таких как диоксид углерода.

1. Мейланов Р. П., Магомедов Р. А. // Инженерно-физический журнал. 2014. Т. 87, № 6. С. 1455–1465.
2. Magomedov R. A., Meilanov R. R., Meilanov R. P., Akhmedov E. N., Beybalaev V. D., Aliverdiev A. A. (2018). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 133, no. 2. P. 1189–1194.
3. ГСССД 96-86 Таблицы стандартных справочных данных. Диоксид углерода жидкий и газообразный / канд. техн. наук В. В. Алтунин.
4. Магомедов Р. А., Ахмедов Э. Н. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. Вып. 14. С. 298–306.

# РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ГОМОДЕСМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ахметьянова А. И., Исмагилова А. С.

Уфимский университет науки и технологий (г. Уфа, Башкортостан, Россия)
E-mail: *ai-albina@mail.ru*

Основной нашей задачей является разработка алгоритмов конструирования базиса гомодесмических реакций для различных типов химических соединений. Для реализации алгоритмов все соединения представляются в виде графов. Из данных графа составляется матрица смежности для того, чтобы правильно задать его на языке программирования. При выборе пользователем соединения, программа считывает с базы данных информацию о групповом составе и матрицу смежности [1, 2].

Разработано математическое и программное обеспечение, для оценки энергетических характеристик химических соединений [3]. Применен метод сравнительного расчета, основанный на использовании гомодесмических реакций (ГДР). В общем случае для произвольного химического соединения существует неоднозначность в выборе ГДР. Эта проблема решена с помощью процедуры декомпозиции молекулярного графа исследуемого соединения и соответствующей матрицы связи термохимических групп.

Результатом декомпозиции является базис независимых гомодесмических реакций. Определение базиса ГДР позволяет осуществлять независимые оценки энергии молекул, контролировать воспроизводимость результатов и повышать надежность теоретического определения энергетических характеристик.

Результатом выполнения работы является новая разработанная система для оценки молекулярной энергетики химических соединений: совокупность математических методов, моделей и алгоритмов; комплекс различных по функциям и взаимосвязанных программ, а также программные документы, необходимые для эксплуатации этих программ. Получены надежные количественные данные по величинам энергосодержания циклических органических соединений, рассчитаны энергии напряжения циклов различного строения. Будет продемонстрирован универсализм оригинальной теоретической методики

исследования молекулярной энергетики, не имеющей аналогов в мировой науке.

Сформированный массив количественных данных важен для понимания закономерностей разнообразных химических реакций, идущих с образованием или разрывом циклов [4]. Помимо фундаментального значения, эти знания могут быть применены при анализе технологических схем промышленно важных химических процессов современной нефтехимии.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2023-0002).*

---

1. Зиганшина Ф. Т., Ахметьянова А. И., Исмагилова А. С., Хурсан С. Л., Ахмеров А. А. // Системы управления и информационные технологии. 2018. № 4 (74). С. 72–77.
2. Зиганшина Ф. Т., Исмагилова А. С., Ахметьянова А. И., Юнусова Д. С. // Системы управления и информационные технологии. 2020. № 4 (82). С. 47–50.
3. Ахметьянова А. И., Зиганшина Ф. Т., Исмагилова А. С., Ахмеров А. А. Энергетические характеристики органических соединений для расчета стандартной энтальпии образования и энергии напряжения циклов // Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2020621607 02.09.2020.
4. Khursan S. L., Ismagilova A. S., Akhmet'yanova A. I., Ziganshina F. T. (2021). *Russian Journal of Physical Chemistry A.* Vol. 95, no. 7. P. 1386–1393.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Бахвалова Е. С.[1], Сапунов В. Н.[2], Никошвили Л. Ж.[3]

[1] Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
[2] Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева (г. Москва, Россия)
[3] Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *nlinda@science.tver.ru*

Результаты многочисленных исследований кросс-сочетания Сузуки показывают, что в каталитическом цикле могут одновременно участвовать несколько форм палладия, взаимно превращающиеся друг в друга в ходе реакции [1]. Это приводит к нестационарности их концентраций и усложняет исследование кинетических закономерностей реакции [2, 3], а также определение лимитирующей стадии и пути протекания механизма (гомогенный или гетерогенный) [2]. В связи с этим изучение кинетики реакции кросс-сочетания Сузуки с использованием гетерогенных безлигандных катализаторов затруднено.

Кинетике реакций кросс-сочетания посвящено очень ограниченное число работ [4–6]. В настоящее время в литературе отсутствуют данные по изучению кинетики реакции Сузуки в присутствии безлигандных полимерных катализаторов, содержащих наночастицы Pd. Данная работа посвящена изучению кинетических особенностей реакции Сузуки на примере кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты с использованием безлигандного палладий содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола. Тестирование Pd-содержащего катализатора на основе нефукционализированного сверхсшитого полистирола марки MN270 проводили в термостатируемом стеклянном реакторе качания периодического действия при варьировании концентрации Pd, количества субстратов, интенсивности перемешивания, температуры реакции, состава растворителя (смеси этанол-вода), а также природы основания и его количества.

Было показано, что исходный (невосстановленный), а также обработанный водородом Pd-содержащий катализатор на основе MN270 проявляют высокую активность (конверсия превышает 99%) и селективность (97–99%) в реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой. При этом использование

более сильного основания (NaOH) предпочтительно. Кроме того, требуется молярный избыток NaOH, что указывает на то, что образование тригидроксибората является ключевым этапом.

Также было сделано предположение, что в условиях реакции при использовании невосстановленного Pd(II)/MN270 происходит быстрое образование «горячей» формы катализатора, который далее подвергается превращению в Pd(0)/MN270, и равновесие Pd(II) ↔ Pd(0) сдвигается вправо. Таким образом, стадия окислительного присоединения была выбрана в качестве лимитирующей, а Pd(0) – в качестве активной формы.

Для описания наблюдаемых экспериментальных зависимостей были применены методы «преобразования времени» и «сдвига времени», использование которых позволило определить порядок реакции по отношению к катализатору и кажущуюся энергию активации. Хотя полученные выражения являются эмпирическими, такой подход прост и может быть применен к широкому спектру безлигандных каталитических систем. Важно отметить, что указанные методы «неформальной кинетики» могут быть использованы для изучения сложных многостадийных процессов, когда классические кинетические подходы либо неэффективны, либо очень трудоемки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00604).*

1. Hosseini M.-J., Jafarian I. (2016). *Metallomics*. 8. P. 252–259.
2. Kurokhtina A. A. (2009). *ARKIVOC*. Vol. 11. P. 185–203.
3. Schmidt A. F., Kurokhtina A. A., Larina E. V. (2012). *Kinetics and Catalysis.* Vol. 53. P. 84–90.
4. Eremin D. B., Ananikov V. P. (2017). *Coord. Chem. Rev.* 346, 2–19.
5. Reay A. J., Fairlamb I. J. S. (2015). *Chem. Commun.* 51, 16289–16307.
6. Narayanan R., El-Sayed M. A. (2003). *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8340–8347.

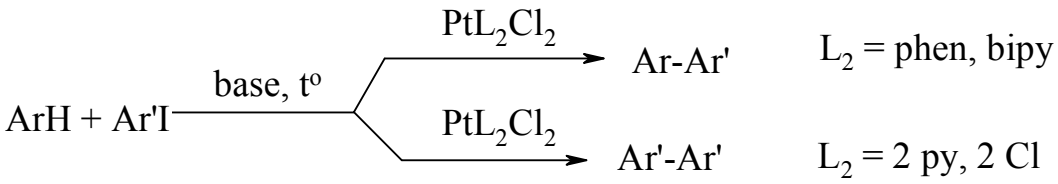
# КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ DFT-ИНДЕКСЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ КАК ДЕСКРИПТОРЫ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ В РЕАКЦИЯХ С-С СОЧЕТАНИЯ

Безбожная Т. В.

Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *b.t.v.57@rambler.ru*

Металлоорганическая химия открывает большие возможности для развития эффективных методов создания новых С-С связей и на их основе синтеза органических соединений сложного молекулярного строения. В последние годы наряду с классическими методами образования связи арил-арил, основанными на реакциях, аналогичных кросс-сочетанию по Кумада – Кори, Сузуки, Стилле, Неджиши и др., активно развиваются методы прямого арилирования ароматических субстратов, не требующие предварительного синтеза и выделения металлоорганического соединения.

Мы нашли, что эффективность платинового катализатора в реакциях прямого арилирования неактивированных аренов является лиганд-контролируемой, зависящей от дизайна координационной сферы платины.




Образование несимметричных биарилов Ar-Ar’ начинается с электрофильного присоединения арена ArH к комплексу платины, в результате которой образуется активная к дальнейшим превращениям форма платины $ArPt^{II}$. Здесь важна электрофильность исходного комплекса платины. Далее следует стадия присоединения молекулы арилиодида к $ArPt^{II}$, эффективность которой определяется нуклеофильностью генерируемого «in situ» комплекса $ArPt^{II}$.

Ключевой стадией образования симметричных биарилов Ar’-Ar’ является стадия окислительного присоединения арилиодида Ar’I к комплексу $Pt^{II}$, которая, как принято считать, протекает по механизму нуклеофильного замещения $S_NAr$. Поэтому важную роль здесь должна играть нуклеофильность исходного комплекса платины.

Реакционная способность комплексов платины в этих реакциях может быть оценена в рамках представлений об общих (глобальных) индексах реакционной способности (ИРС), которые определяются

квантовохимическим расчетом и которые позволяют оценить нуклеофильность / электрофильность реагентов.

В работе проведен расчет методом DFT в приближении B3LYP/SBKJC с использованием квантовохимического пакета программ FIREFLY версия 7.1.G для комплексов $PtL_2Cl_2$ ($L_2$ = phen, bipy, 2 py, 2 Cl) и $PtL_2(Ph)Cl$ ($L_2$ = phen, 2 Cl), $PtL_2$(*n*-ксилил)Cl ($L_2$ = phen, 2 Cl) зарядов на атоме платины по Малликену, энергии граничных орбиталей, значения электрофильности, нуклеофильности, силы электронодонорности, химического потенциала, абсолютной жесткости и мягкости.

Установлено, что комплексы $Pt(phen)Cl_2$, $Pt(bipy)Cl_2$ имеют наибольший заряд на атоме платины, наибольшие значения индексов глобальной электрофильности, силы электронодонорности, т.е. проявляют относительно более высокую электрофильность, чем комплексы $Pt(py)_2Cl_2$ и $PtCl_4^{2-}$. Высокие значения химического потенциала и низкое значение глобальной жесткости также характеризуют эти комплексы как сильные электрофилы. Это означает, что эти комплексы целесообразно использовать в реакциях металлирования аренов.

Близкие значения рассчитанных ИРС для комплексов $Pt(phen)Cl_2$ и $Pt(bipy)Cl_2$ согласуются с сопоставимыми выходами продуктов кросс-сочетания в системе комплекс платины – основание – 18-краун-6 – *n*-ксилол – *n*-иоднитробензол.

На примере фенантралинового комплекса платины показано, что замена одного из хлоридных лигандов в координационной сфере на σ-арильный (Ar = Ph, *n*-ксилил) приводит к росту их нуклеофильности (увеличению значений нуклеофильности, уменьшению значений заряда на атоме платины, электрофильности, электронодонорности) по сравнению с комплексами-предшественниками, что, по-видимому, и делает возможным протекание реакции окислительного присоединения *n*-иоднитробензола к этим комплексам, т.е. преимущественной становится активация связи C-I.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для тетрахлоридного комплекса платины при замене одного из хлоридных лигандов на σ-арильный. Рост нуклеофильности этих комплексов обеспечивает более быстрый перехват второй молекулы арилиодида с последующим образованием биарила.

Таким образом, проведенные расчеты согласуются с представлениями о природе лимитирующей стадии реакции C-C сочетания аренов и арилиодидов, индексы реакционной способности хорошо коррелируют с экспериментальными результатами по составу продуктов и могут быть удобным инструментом для выбора эффективного катализатора в таких реакциях.

# ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА ЭФФЕКТЫ СИНЕРГИЗМА В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ МАЛЬТОТРИОЗЫ

Белая Н. И., Белый А. В., Будникова Е. А., Тихонова Г. А.

Донецкий национальный университет
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *nbelaya@donnu.ru*

В области ингибирования радикально-цепных процессов окисления органических субстратов большое значение имеет явление синергизма – усиления действия ингибитора либо в сочетании с другим антиоксидантом, либо с веществом-синергистом, которое не обладает антиоксидантными свойствами. На сегодняшний день в области химии, биологии, фармации востребован и актуален так называемый «природный синергизм» в смесях растительных фенолов с сахарами, аминокислотами и фосфолипидами.

Цель работы – исследование эффектов синергизма в реакциях окисления различных групп природных фенолов (ArOH) радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом ($DPPH^{\bullet}$) в присутствии трисахарида – мальтотриозы (Maltr) в апротонных средах (бензол, диметилсульфоксид) с разной полярностью.

По величинам начальных скоростей реакции (таблица), полученным методом фотоколориметрии из кинетических кривых расходования $DPPH^{\bullet}$, установлено, что фенольные соединения **1–14** активно реагируют с радикалом, превращая его в неактивное молекулярное соединение – 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразин (DPPH–H), и тем самым проявляют выраженную антирадикальную активность.

Мальтотриоза не окисляется радикалом ( $\upsilon_{(0)\mathrm{Maltr}} = 0$ моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$), но при этом в определенной концентрации в смеси с фенольными соединениями способна усиливать их антирадикальное действие, проявляя тем самым функции синергиста.

Для определения наиболее эффективных композиций варьировали соотношение ArOH и Maltr в широком диапазоне при постоянной суммарной концентрации смеси. Величину синергического эффекта (SE) оценивали по усилению антирадикального действия смеси по сравнению с аддитивным действием фенола и углевода:

$$\mathrm{SE} = \left(\left(\upsilon_{(0)\mathrm{mix}} - \upsilon_{\mathrm{add}}\right)/\upsilon_{\mathrm{add}}\right) = \left(\Delta\upsilon/\upsilon_{\mathrm{add}}\right) \cdot 100\%\,,$$

где $\upsilon_{(0)mix}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ со смесью фенола и сахарида, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{add} = \upsilon_{(0)ArOH} + \upsilon_{(0)Maltr} = \upsilon_{(0)ArOH}$ – величина начальной скорости в предположении, что действие смеси аддитивно Эффект считается зафиксированным, если SE > 0.

Величина практического синергизма ($S_p$), который характеризует способность данной смеси достичь эффекта, превышающего действие наиболее активного компонента, определялась как

$$S_p = \upsilon_{(0)mix}/\upsilon_{(0)ArOH(100)},$$

где $\upsilon_{(0)mix}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ со смесью фенола и сахарида, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{(0)ArOH(100)}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ с фенолом при его концентрации, равной суммарной молярной концентрации смеси, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$. Эффект считается зафиксированным, если $S_p > 1$.

Таблица. Практический синергизм ($S_p$), синергические эффекты (SE в %) смесей ArOH–Maltr [a] и начальные скорости ($\upsilon_{(0)}$ в моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$) их реакции с DPPH$^{\bullet}$ в диметилсульфоксиде

| Фенольное соединение | Мальтотриоза | | | | $\upsilon_{(0)}$ ArOH(100) |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\upsilon_{(0)ArOH}$ | $\upsilon_{(0)mix}$ | $SE_{max}$ | $S_p$ | |
| Фенольные кислоты | | | | | |
| **1** – пирокатеховая | $2.40\cdot10^{-6}$ | $3.45\cdot10^{-6}$ | 43.7±1.7 [b] | 1.15 | $3.01\cdot10^{-6}$ |
| **2** – протокатеховая | $4.09\cdot10^{-6}$ | $6.35\cdot10^{-6}$ | 55.3±2.5 [b] | 1.24 | $5.11\cdot10^{-6}$ |
| **3** – гентизиновая | $4.64\cdot10^{-6}$ | $7.48\cdot10^{-6}$ | 61.2±1.0 [b] | 1.29 | $5.80\cdot10^{-6}$ |
| **4** – 3-пирогаллолкарбоновая | $6.00\cdot10^{-6}$ | $1.01\cdot10^{-6}$ | 68.2±2.7 [b] | 1.35 | $7.50\cdot10^{-6}$ |
| **5** – галловая | $6.80\cdot10^{-6}$ | $1.11\cdot10^{-6}$ | 63.5±2.5 [b] | 1.31 | $8.50\cdot10^{-6}$ |
| **6** – сиреневая | $2.00\cdot10^{-6}$ | $2.80\cdot10^{-6}$ | 40.1±1.6 [b] | 1.12 | $2.50\cdot10^{-6}$ |
| **7** – кофейная | $3.87\cdot10^{-6}$ | $5.68\cdot10^{-6}$ | 46.7±1.9 [b] | 1.17 | $4.84\cdot10^{-6}$ |
| **8** – феруловая | $3.22\cdot10^{-6}$ | $5.35\cdot10^{-6}$ | 65.9±1.8 [b] | 1.33 | $4.03\cdot10^{-6}$ |
| **9** – синаповая | $2.52\cdot10^{-6}$ | $3.99\cdot10^{-6}$ | 58.2±2.3 [b] | 1.27 | $3.15\cdot10^{-6}$ |
| Флавоноиды | | | | | |
| **10** – кемпферол | $2.83\cdot10^{-6}$ | $4.38\cdot10^{-6}$ | 54.6±2.2 [c] | 1.24 | $3.54\cdot10^{-6}$ |
| **11** – кверцетин | $9.24\cdot10^{-7}$ | $1.20\cdot10^{-6}$ | 30.3±1.2 [c] | 0.91 | $1.32\cdot10^{-6}$ |
| **12** – дигидрокверцетин | $2.24\cdot10^{-6}$ | $3.19\cdot10^{-6}$ | 42.4±1.7 [c] | 0.99 | $3.20\cdot10^{-6}$ |
| **13** – морин | $1.71\cdot10^{-6}$ | $2.55\cdot10^{-6}$ | 48.8±2.0 [c] | 1.04 | $2.45\cdot10^{-6}$ |
| **14** – мирицетин | $9.87\cdot10^{-7}$ | $1.30\cdot10^{-6}$ | 32.1±1.3 [c] | 0.93 | $1.41\cdot10^{-6}$ |

Примечание: [a] суммарная концентрация смеси ArOH–Maltr составляет $1\cdot10^{-4}$ моль·л$^{-1}$; [b] соотношение ArOH–Maltr 80:20%; [c] соотношение ArOH–Maltr 70:30%.

Установлено, что с ростом полярности апротонного растворителя эффекты синергизма в исследуемых системах возрастают. Величина синергического эффекта, определенная по начальным скоростям реакции, увеличивается в среднем в 2–3 раза при переходе от бензола к диметилсульфоксиду, достигая 68% (таблица). Синергический эффект больший, чем 60% проявили композиции мальтотриозы с гентизиновой (**3**), 3-пирогаллолкарбоновой (**4**), галловой (**5**) и феруловой (**8**) кислотами в соотношении ArOH–Maltr 80:20%. Эти же смеси проявили практический синергизм $S_{\text{p}} > 1$. Менее активны композиции с участием флавоноидов.

Причина установленного синергического эффекта в реакциях фенольно-сахаридных композиций с $DPPH^{\bullet}$ заключается в образовании между реагентами продукта, более эффективно взаимодействующего с радикалами, чем исходные индивидуальные вещества. Методом ЯМР-спектроскопии показано, что такими продуктами могут быть межмолекулярные водородные комплексы ArOH и Maltr донорного типа, когда в качестве протонодонора выступает фенол.

# УЧЁТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОРСИОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДАХ

Белов А. Н., Орлов Ю. Д.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *belov.an@tversu.ru*

Значимой энергетической характеристикой для вращательных конформеров является энергия активации мономолекулярной реакции конформационного перехода. В ряде упрощений, эта энергия принимается равной высоте потенциального барьера $E_{bar}$, как схематично показано на рисунке 1. Однако, строгий подход в [1] определяет эту величину как

$$E_{act} = E_n - E_0 , \qquad (1)$$

где $E_0$ – энергия основного уровня для соответствующего конформера, $E_n$ – энергия первого уровня над барьером. Классически, в случае энергии ниже $E_{act}$, реакция не идет. Для применения (1) в переходе А→В необходимо знать распределение энергетических уровней по вращательным конформерам (т.е. по соответствующим им потенциальным ямам). При этом, считается, что состояние с уровнем $E_{0A}$ находится в диапазоне торсионного угла, соответствующего яме А с вероятностью, близкой к 1.

Проиллюстрируем это на примере внутреннего вращения в молекуле $FC_2H_4$-$C_2H_5$, где рассмотрим конформационный переход А→В (рисунок 2) через точку перевала «среза» поверхности потенциальной энергии вдоль координаты – торсионный угол, значение энергии которой соответствует $E_{bar}$ =1018 см$^{-1}$.

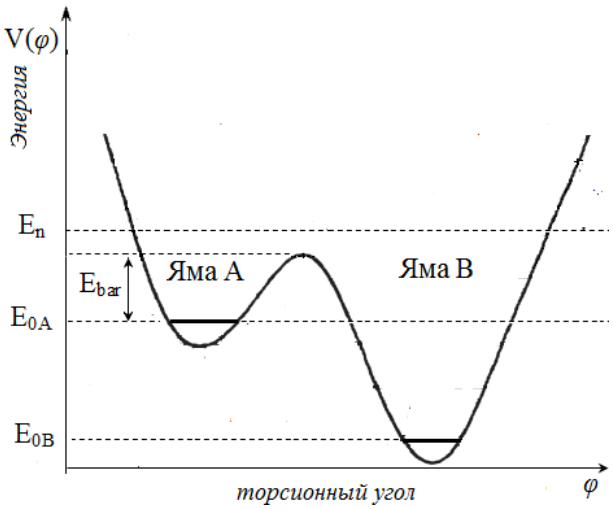



Рисунок 1. Энергетические уровни и энергии конформационного перехода

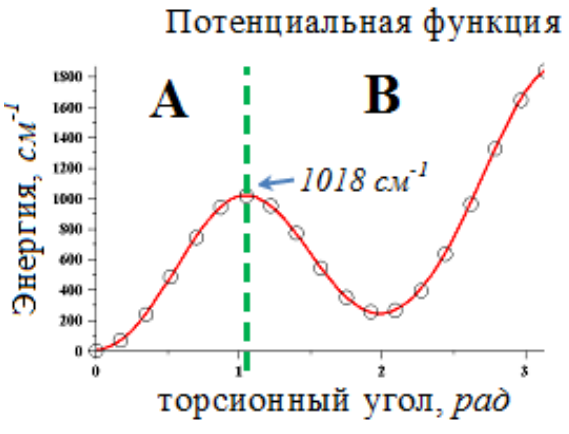



Рисунок 2. Преодоление потенциального барьера при конформационном переходе

Значения торсионных уровней для данной молекулы рассчитаны нами путем решения торсионного уравнения Шредингера в базисе функций Матье. Для этого примера, первым из уровней, чья энергия выше точки перевала, является $E_{30}$=1018,3 $см^{-1}$. Это значение лишь незначительно превышает $E_{пер}$ и не «гарантирует» конформационный переход. Следующий уровень $E_{31}$ =1030,8 $см^{-1}$ по значению выше $E_{пер}$, но вероятность состояния, соответствующее яме А (вращательному конформеру А) $p_{A\ 30}$ =0.04, что весьма незначительно для перехода в данное состояние. Это означает, что в конформации А лишь 4%молекул с указанной энергией всего. Состояние с энергией $E_{32}$ =1051,2 $см^{-1}$, вероятность которого 0.59 обеспечивает протекание с заметной скоростью мономолекулярной реакции конформационного превращения А → В с энергией активации 1051,2 $см^{-1}$.

Приведенный пример демонстрирует необходимость подробного анализа возможности конформационного перехода на основе учета вероятностей торсионных состояний для различных конформеров.

---

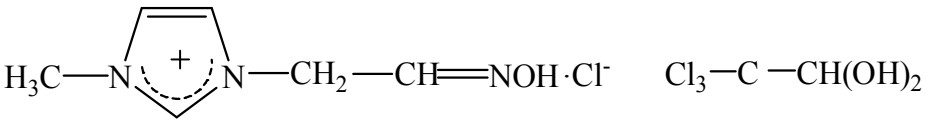
1. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. Москва: Мир, 1975. 380 с.

# ПРОЦЕССЫ «TURNOVER» В РЕАКЦИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ АЦИЛСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ В ОРГАНИЗОВАННЫХ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Белоусова И. А., Прокопьева Т. М., Котенко А. А.,
Разумова Н. Г., Михайлов В. А.

Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *alla.a.kotenko@yandex.ru*

Одни из возможных путей конструирования систем для разложения экотоксикантов – создание поликомпонентных композиций, обеспечивающих высокие скорости нуклеофильных реакций, эффективную солюбилизацию реагентов и каталитическое «turnover» поведение (catalytic turnover behaviuor – каталитическое обновление) реагентов в присутствии избытка субстрата – нуклеофильный катализ. Кинетические закономерности поведения оксима (OxH), хлораля и смеси двух катализаторов изучены в присутствии избытка субстрата 4-нитрофенилацетата (PNPA) в воде и растворах CTAB для установления возможности реализации «turnover» [CTAB] > [PNPA] > [катализатор]).



Эксперименты выполнялись при температуре 25 °C, pH = 9,0, [CTAB] = $10^{-2}$ M и соотношении концентраций катализаторов к концентрации PNPA составляли 10 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5 и 1 : 10 (таблица 1). Для обоих катализаторов: 1) общее количество PNPA в каждом опыте гидролизовано; 2) исследования проводились в условиях псевдопервого порядка, таким образом, концентрация катализаторов оставалась постоянной в течение реакции. В таблице 1 представлены данные кинетики расщепления PNPA оксимом и хлоралем в присутствии CTAB. Для хлораля, независимо от соотношения субстрат : катализатор, величины $k_{obs.}$ практически одинаковы, следовательно, процесс деацилирования протекает быстро.

Таблица 1. Расщепление избытка PNPA оксимом и хлоралем при 25 °C, $\mu = 0{,}044$, $[CTAB]_0 = 10^{-2}$ M, [трис] = 0,05 M, pH = 9,0

| $[Ox^-] = 7{,}25 \cdot 10^{-5}$ M | | | [хлораль] $= 7{,}28 \cdot 10^{-5}$ M | | |
|---|---|---|---|---|---|
| [PNPA] / $[Ox^-]$ | [PNPA]$\cdot 10^4$, M | $k_{obs.} \cdot 10^3$, $s^{-1}$ | [PNPA] / [хлораль] | [PNPA]$\cdot 10^4$, M | $k_{obs.} \cdot 10^4$, $s^{-1}$ |
| 1 : 10 | 0,0721 | 6,20 | 1 : 10 | 0,0721 | 6,35 |
| 1 : 1 | 0,721 | 5,62 | 1 : 1 | 0,721 | 6,28 |
| 2 : 1 | 1,44 | 4,75 | 2 : 1 | 1,44 | 6,38 |
| 5 : 1 | 3,61 | 4,05 | 5 : 1 | 3,61 | 6,50 |
| 10 : 1 | 7,21 | 3,80 | 10 : 1 | 7,21 | 6,80 |

Для оксима значения $k_{obs.}$ при увеличении концентрации PNPA от 1 : 10 к 10 : 1 уменьшаются на 40% (таблица 1). Общая активность восстанавливается при добавлении 1 эквивалента хлораля к 1 эквиваленту оксима. Например, отношение $k_{obs.}$ увеличилось от 60 % для соотношения [PNPA] : $[Ox^-]$: [хлораль] при 10 : 0 : 1 (табл. 1) до 100 % при 10 : 1 : 1 (таблица 2).

Таблица 2. Расщепление избытка PNPA смесью оксима и хлораля при 25 °C; $[CTAB]_0 = 10^{-2}$ M, $\mu = 0{,}044$, [трис] = 0,05 M, pH = 9,0

| [PNPA] : [хлораль] : $[Ox^-]$ | [PNPA]$\cdot 10^4$, M | $k_{obs} \cdot 10^3$, $s^{-1}$ |
|---|---|---|
| 1:10:10 | 0,0721 | 6,25 |
| 1:10:1 | 0,721 | 6,20 |
| 1:100:10 | 0,0721 | 6,22 |
| 1:1:1 | 0,721 | 6,11 |
| 10:1:1 | 7,21 | 6,18 |

Следовательно, при избытке катализатора добавление хлораля к оксиму несущественно увеличивает каталитический эффект оксима самого по себе. Таким образом, можно предположить, что хлораль значительно увеличивает скорость деацилирования ацетилоксима, приводя к реакции «turnover». В заключение следует отметить, что исследованные смеси катализаторов в растворах CTAB позволяют превратить субстрат в продукты реакции при 10-ти кратном избытке PNPA.

# ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ

Большакова Н. Н., Педько Б. Б., Богословский М. В.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *mrmuxah4uk1904@mail.ru*

Большая часть пьезоэлементов, которые сейчас применяются в технике, изготовлены из кристаллов титаната бария, так как он наиболее удобен для исследований и применения в данной области. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о диэлектрических и переполяризационных свойствах ниобийсодержащих монокристаллов титаната бария ($BaTiO_3$: $Nb^{5+}$). Исследования процессов переключения кристаллов проведены методом диэлектрического гистерезиса. Электроёмкость образцов измерена с помощью универсального моста ВМ-509. Кристаллы отжигались при температуре 423 К в течение 6 часов с последующим медленным охлаждением.

На рисунке 1 представлены осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса для исследованных кристаллов. Видно, что петли гистерезиса не имеют искажений. Их смещения по координатным осям свидетельствуют об униполярности и наличии полей смещения.

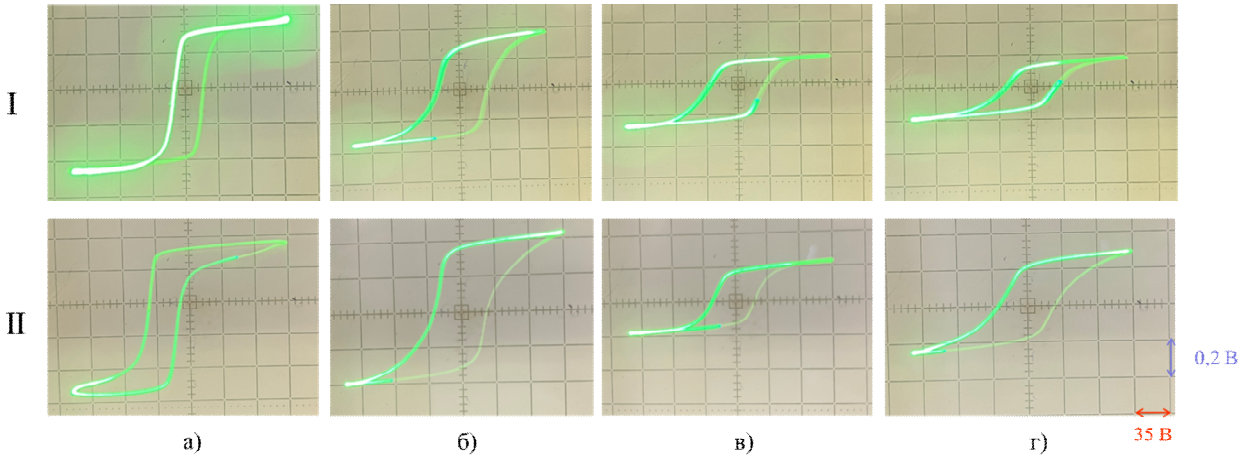



Рисунок 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов $BaTiO_3$: $Nb^{5+}$ до (I) и после (II) их отжига: *а*) С = 0,0 мол. %; *б*) С = 0,1 мол. %; *в*) С = 0,3 мол. %; *г*) С = 0,9 мол. %

В таблице приведены характеристики переключения кристаллов при температуре 293К: относительная (ε) и эффективная ($\varepsilon_{эф}$) диэлектрические

проницаемости, переключаемая поляризация (P), коэрцитивное ($E_c$) и поле смещения ($E_{см}$), коэффициенты прямоугольности (K) и униполярности(η) петли, тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ). Из приведённых результатов следует, что в после отжига кристаллов $BaTiO_3$: $Nb^{5+}$ относительная и эффективная диэлектрические проницаемости возрастают от 6% до 19%.

Таблица. Характеристики переключения кристаллов при температуре 293K

| $Nb^{5+}$, мол. % | $\varepsilon_{эф}$, $10^4$ до, после отжига | P, $10^{-2}$ Кл · м$^{-2}$ до, после отжига | $E_c$, $10^4$ В · м$^{-1}$ до, после отжига | $E_{см}$, $10^4$ В · м$^{-1}$ до, после отжига | η до, после отжига | tgδ до, после отжига | K до, после отжига | ε до, после отжига |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 3,5<br>3,7 | 14<br>15 | 6,8<br>6,9 | 2,7<br>13,8 | 0,19<br>0,44 | 0,03<br>0,06 | 0,8<br>0,8 | 160<br>340 |
| 0,1 | 3,3<br>3,9 | 12<br>14 | 11,0<br>10,0 | 2,5<br>1,3 | 0,11<br>0,07 | 0,06<br>0,08 | 0,8<br>0,8 | 260<br>210 |
| 0,3 | 2,5<br>2,4 | 14<br>14 | 19,0<br>14,5 | 1,0<br>3,0 | 0,40<br>0,20 | 0,07<br>0,05 | 0,7<br>0,7 | 300<br>320 |
| 0,9 | 1,6<br>2,8 | 10<br>18 | 19,0<br>19,5 | 2,1<br>1,1 | 0,20<br>0,11 | 0,05<br>0,07 | 0,6<br>0,6 | 270<br>310 |

Существенное увеличение значений ε и $\varepsilon_{эф}$ наблюдается для беспримесного кристалла (112%) и содержащего 0,9 мол. % ниобия (75%). Переключаемая поляризация имеет тенденцию к росту, наибольшего значения (80%) она достигает для кристаллов, содержащих 0,9 мол. % ниобия. Отжиг вызывает также увеличение тангенса угла диэлектрических потерь от 30% до 50%. Значения коэрцитивного поля (от 9% до 24%), поля смещения (от 14% до 48%), коэффициента униполярности (от 14% до 50%) для отожжённых примесных кристаллов ниже аналогичных до отжига.

На рисунке 2 представлены типичные полевые зависимости переключаемой поляризации и эффективной диэлектрической проницаемости для примесных кристаллов титаната бария, на примере образца с концентрацией ниобия 0,9 мол. %.

Видно, что зависимость P(E) монотонно возрастает практически во всём исследованном интервале полей. Кривая $\varepsilon_{эф}$ (E) проходит через максимум при значении переполяризующего поля порядка $2 \cdot 10^5$ В/м. Полученные результаты обусловлены поведением примеси ниобия в кристаллах $BaTiO_3$. Ионы $Nb^{5+}$ замещают ионы $Ti^{4+}$, что изменяет ионный состав решетки и влияет на физические свойства кристалла.

*а* *б*

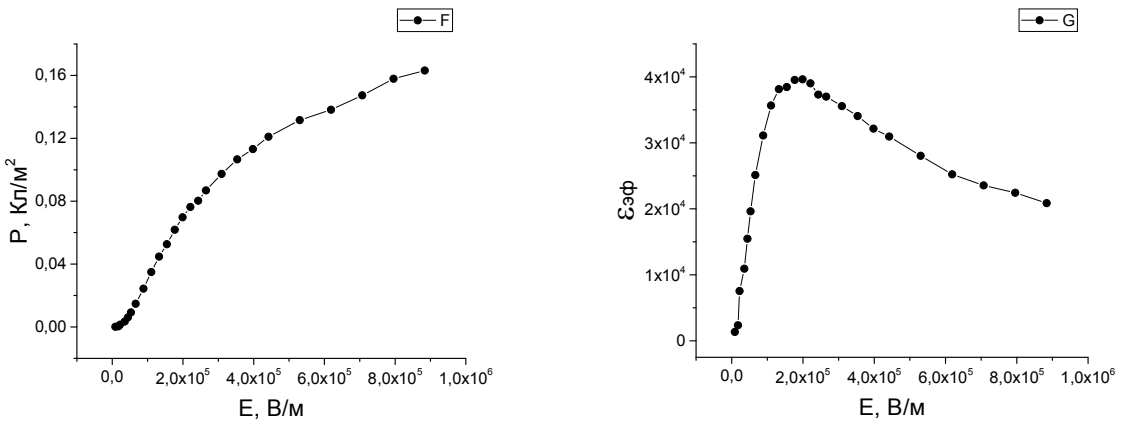



Рисунок 2. Полевые зависимости переключаемой поляризации (*а*) и эффективной диэлектрической проницаемости (*б*), полученные для образца титаната бария, содержащего 0,9 мол. % примеси ниобия

# ДОМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ МОЛИБДАТА ГАДОЛИНИЯ

Большакова Н. Н., Дорогушина А. Д., Дунаева Г. Г., Семёнова Е. М.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *dorogushina.an@yandex.ru*

Монокристалл молибдата гадолиния является типичным представителем полных смешанных сегнетоэластиков. Он относится к несобственным сегнетоэлектрикам и при T = 159 $^{o}$C испытывает фазовый переход первого рода, близкий ко второму, который сопровождается движением фазовой границы. Спонтанная поляризация в кристалле возникает вследствие смещения подрешёток $Gd^{3+}$ и $(MoO4)^{2-}$. В квазиравновесных условиях фазовая граница на монодоменном участке кристалла оказывается всегда параллельной оси b, отвечающей большему параметру ячейки ромбической фазы. 180$^{o}$ доменные границы разбивают кристалл на положительно и отрицательно заряженные области, различающиеся знаком спонтанной деформации. Их можно наблюдать в поляризованном свете на срезах (001).

Целью настоящей работы явилось исследование доменной структуры кристаллов молибдата гадолиния и её трансформации, обусловленной изменением температуры, поляризационно-оптическим методом.

Исследования проведены на монокристаллах молибдата гадолиния, выращенных в Институте кристаллографии РАН. Из кристаллов перпендикулярно оси [001] вырезались образцы в виде плоскопараллельных пластин, которые подвергались оптической полировке. Однородность и повторяемость доменной структуры изучалась на пяти образцах, изготовленных из одного монокристалла. Визуализация доменов осуществлялась в отражённом поляризованном свете, с помощью микроскопа Neophot 30.

На рисунке 1 показано, что в результате фазового перехода в кристаллах образуется система 180$^{o}$ доменов, проекция которых на плоскость даёт картину в виде взаимно перпендикулярных пересекающихся полос (ac и bc-домены) с доменными границами, параллельными плоскости (110). Средние размеры ac-доменов составляют 15 мкм, bc-доменов – 11 мкм. Объёмы, ханимаемые в образце bc-доменами, в 2,5 раза превосходят аналогичные для ac-доменов.

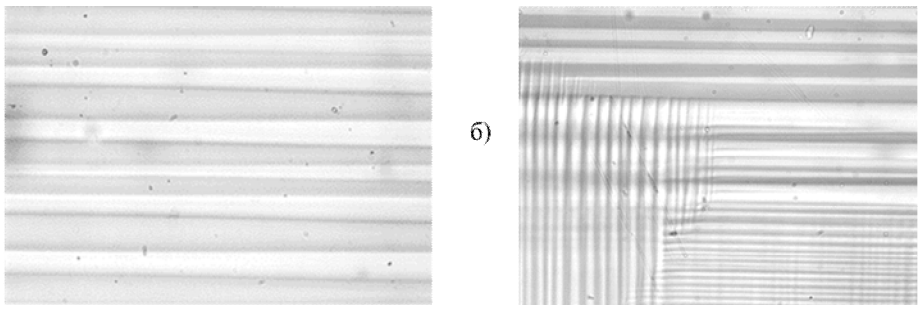



Рисунок 1. Изображения доменной структуры различных участков образца молибдата гадолиния: *а*) bc-домены; *б*) система ac и bc-доменов

На рисунке 2 представлены видеокадры изменений доменной структуры монокристаллов молибдата гадолиния, обусловленных непрерывным нагреванием со скоростью 0,1К/с. Видно, что при нагревании образца до температур порядка 350К bc-доменная структура в некоторых областях укрупняется (рисунок 2, *б*). С дальнейшим увеличением температуры до 400К объёмы, занимаемые bc-доменами, существенно уменьшаются (рисунок 2, *в–д*). При температуре 430К в образце формируется фазовая граница, и происходит фазовый переход в параэлектрическую фазу (рисунок 2, *е–ж*). Рисунок 2, *з* соответствует параэлектрическому состоянию образца.

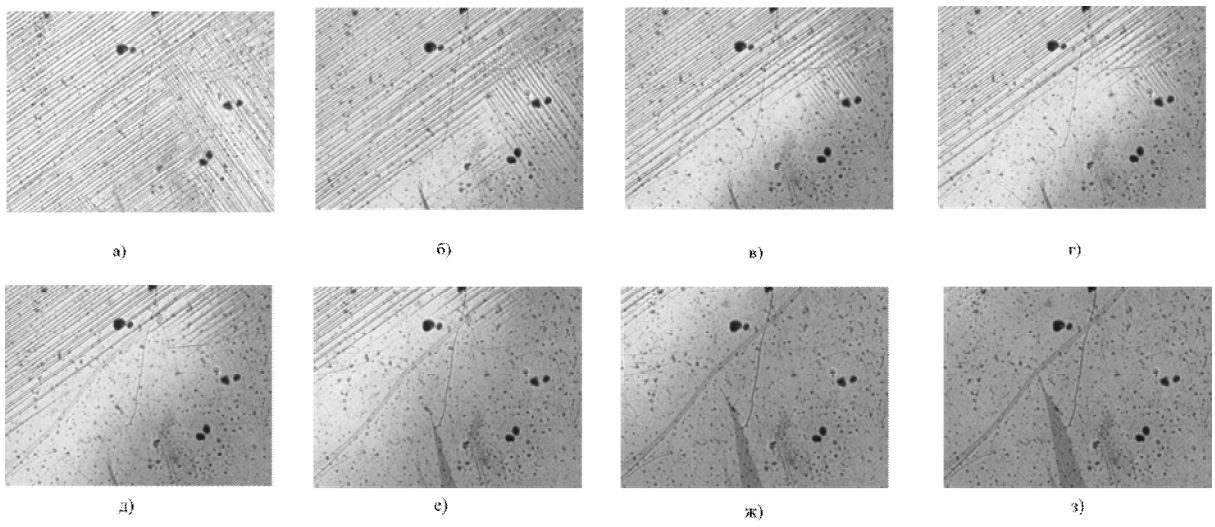



Рисунок 2. Изменение доменной структуры кристалла молибдата гадолиния в процессе его нагревания со скоростью 0,1К/с: *а*) Т = 293К; *б*) Т = 350К; *в*) Т = 370К; *г*) Т = 380К; *д*) Т = 400К; *е*) Т = 430К; *ж*) Т = 430К; *з*) Т = 440К

Процессы переключения сегнеоэлектрических кристаллов определяются поведением их доменной структуры. В отсутствие внешнего электрического поля изменение температуры вызывает перестройку

доменной структуры сегнетоэлектриков. Градиентное изменение температуры механически и электрически свободного сегнетоэлектрического кристалла приводит к неоднородному распределению поляризации в образце и возникновению внутреннего деполяризующего поля, которое и воздействует на доменную структуру. Величина поля $E_3$ может быть оценена из выражения:

$$E_3 = \frac{\gamma \cdot \beta}{2\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_3 \cdot к_3}\left(x^2 - \frac{h^2}{3}\right),$$

где $\varepsilon_3$ – компонента диэлектрической проницаемости; $\varepsilon_0$ – электрическая постоянная; x – направление теплового потока; $к_3$ – коэффициент тепловой диффузии; $\gamma$ – пироэлектрический коэффициент; $\beta$ – скорость изменения температуры образца. При нагревании кристалла молибдата гадолиния со скоростью 0,1 К/с возникает внутреннее деполяризующее поле порядка 2,3 кВ/см, которое способно вызвать перестройку доменной структуры.

# ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ PIN-PMN-PT

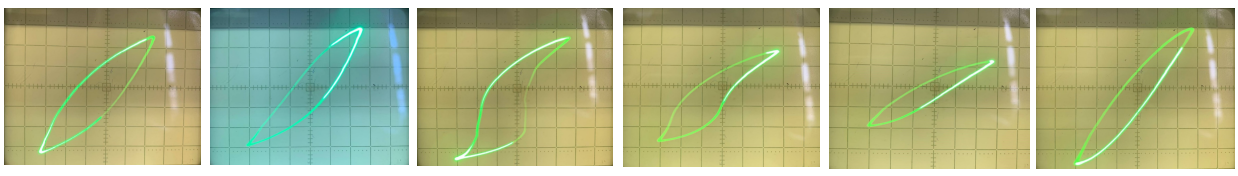
Большакова Н. Н.[1], Дружинина Н. Ю.[2], Иванова А. И.[1], Иванов Д. А.[1]

[1] Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
[2] Военная академия воздушно-космической обороны
имени Маршала Советского Союза Г. К. Жукова (г. Тверь, Россия)
E-mail: *daivanov@gmail.com*

Свинецсодержащие монокристаллические твердые растворы, лежащие вблизи морфотропной области диаграммы состояния, обладают хорошими механическими свойствами и широко используются в твердотельных актюаторах. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о процессах переключения тройных систем свинецсодержащих монокристаллических твердых растворов $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ – $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ – $PbTiO_3$ (PIN-PMN-PT). Образцы в виде плоскопараллельных пластин металлизировались серебряными электродами. Исследования проведены в интервале температур (293–430) K. Монокристаллы PIN-PMN-PT выращивались из расплава модифицированным методом Бриджмена–Стокбаргера.

Электроемкость образцов измерена с помощью универсального моста ВМ-509, петли диэлектрического гистерезиса исследованы методом Сойера–Тауэра. Изучение доменной структуры кристаллов проводилось с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM6610LV в режиме вторичных электронов. Погрешности при определении характеристик переключения кристалла не превышали 10%.

На рисунке 1 представлены осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов PIN-PMN-PT при различных температурах.



*а* *б* *в* *г* *д* *е*

Рисунок 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов PIN-PMN-PT при напряженности переполяризующего поля $E = 2{,}1 \cdot 10^5$ В·м$^{-1}$ и различных температурах: *а*) T = 293K, *б*) T = 378K, *в*) T = 383K, *г*) T = 395K, *д*) T = 399K, *е*) T = 430K

Видно, что в интервале температур (293–378)K происходит частичное переключение образца (*а*, *б*). Тенденция к насыщению петли диэлектрического гистерезиса появляется при температуре 383K, соответствующей области фазового перехода кристалла из сегнетоэлектрической фазы с преимущественным ромбоэдрическим искажением решетки в тетрагональную (*в*). При температурах, превышающих 390K, петли вновь становятся частными, но величины переключаемой поляризации в тетрагональной фазе кристалла выше аналогичных для ромбоэдрической фазы (T = 293K) практически в 2 раза (*г*–*е*).

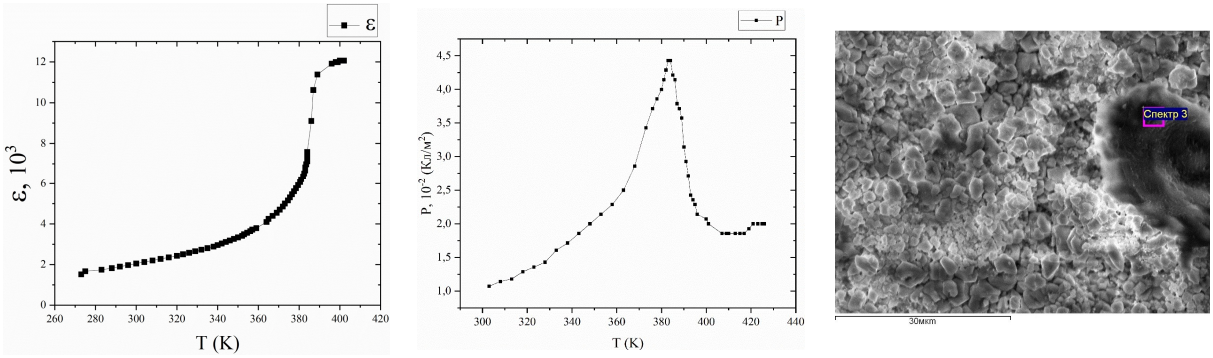
Вблизи фазового перехода характеристики переключения имеют достаточно высокие значения (таблица). Диэлектрическая проницаемость возрастает практически в 6 раз, по сравнению с её величиной при температуре 293 K. Петли диэлектрического гистерезиса существенно отличаются от прямоугольных (k = 0,63), и обладают униполярностью (η = 0,32). Достаточно высокие значения имеют переключаемая поляризация, коэрцитивное поле и поле смещения, о чем свидетельствуют как вид петель диэлектрического гистерезиса, так и приведенные при T = 383K в таблице характеристики: диэлектрическая проницаемость (ε), переключаемая поляризация (P), коэрцитивное ($E_c$) и поле смещения ($E_{см}$), коэффициенты прямоугольности (k) и униполярности (η) петли, тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ).

Таблица. Характеристики переключения вблизи фазового перехода

| ε, $10^4$ | P,$10^{-2}$ Кл·м$^{-2}$ | $E_c$,$10^4$ В·м$^{-1}$ | $E_{см}$,$10^4$ В·м$^{-1}$ | H | tgδ | k |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,2 | 4,4 | 70,4 | 47,6 | 0,32 | 0,07 | 0,63 |

На рисунке 2 приведены температурные зависимости, диэлектрической проницаемости, переключаемой поляризации и визуализированной с помощью РЭМ структуры исследуемых кристаллов. Видно, что в интервале температур (293–383)K кривые ε(T) и P(T) монотонно возрастают. При дальнейшем увеличении температуры до 400K рост значений диэлектрической проницаемости практически прекращается, а температурная зависимость переключаемой поляризации проходит через максимум в районе фазового перехода при T = 383K. Величина

поляризации при этом возрастает и составляет $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ Кл·м$^{-2}$, а диэлектрическая проницаемость − $12 \cdot 10^{3}$.




*а* *б* *в*

Рисунок 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (*а*), переключаемой поляризации (*б*) и изображение участка поверхности (001) образца PIN-PMN-PT, полученное с помощью РЭМ (*в*)

На рисунке 2, *в* показано изображение поверхности образца PIN-PMN-PT, содержащего неоднородность, полученное с помощью РЭМ на плоскости (001). Для установления природы неоднородностей проведен энергодисперсионный рентгеновский микроанализ элементного состава образца. Установлено, что массовый процент основной матрицы представлен кислородом и свинцом, а в элементный состав неоднородности (спектр 3) входит титан.

# ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА АЛАНИНСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

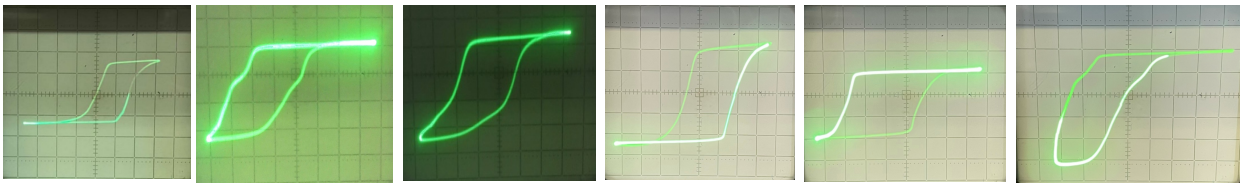
Большакова Н. Н. [1], Иванова А. И.[1], Румянцев В. С.[2], Шипилов С. С.[1]

[1] Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
[2] Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева (г. Орел, Россия)
E-mail: *ggggfffffff33333456@gmail.com*

Настоящая работа поставлена с целью получения информации о влиянии легирования аланинсодержащих кристаллов триглицинсульфата (АТГС) марганцем и фосфором на их диэлектрические свойства, гистерезисные явления и доменную структуру. Исследуемые образцы в виде плоских конденсаторов, металлизированных серебром, содержали 10 мол. % L-α-аланина в растворе, а также марганец и фосфор. Они подвергались отжигу при температуре 90 °С в течение 6 часов с последующим медленным охлаждением.

Электроемкость образцов определена с помощью измерителя иммитанса Е7-30. Петли диэлектрического гистерезиса получены методом Сойера–Тауэра. Изучение доменной структуры кристаллов группы АТГС осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM6610LV в режиме вторичных электронов. Наблюдение проводилось на свежих сколах полярной поверхности. Погрешности при определении характеристик переключения не превышали 10%.

На рисунке 1 представлены осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов группы АТГС при комнатной температуре



*а* *б* *в* *г* *д* *е*

Рисунок 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов группы АТГС при комнатной температуре: до отжига *а*) АТГС, *б*) АТГС : $Mn^{2+}$ , *в*) АТГСР; после отжига *г*) АТГС, *д*) АТГС : $Mn^{2+}$ , *е*) АТГСР. Одна клетка по вертикали соответствует 0,2 В, по горизонтали – 37 В

Видно, что петли диэлектрического гистерезиса кристаллов АТГС униполярны и смещены по координатным осям, что свидетельствует о преимущественной ориентации доменов одного из направлений вектора поляризации и наличии полей смещения. В результате отжига искажения петель уменьшаются.

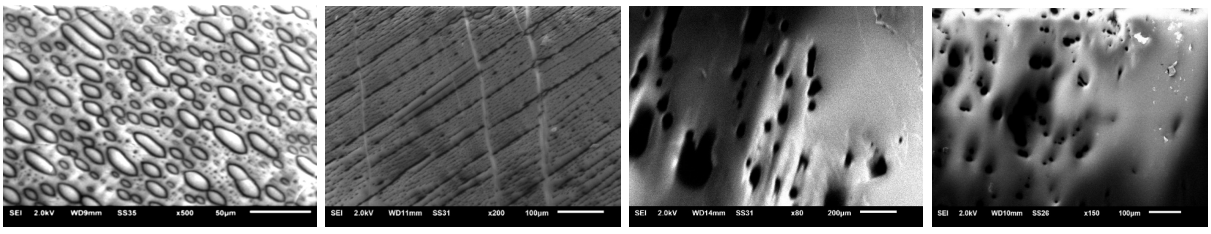
В таблице приведены основные характеристики переключательных свойств кристаллов: относительная (ε) и эффективная ($\varepsilon_{эф}$) диэлектрические проницаемости; переключаемая поляризация (P); коэрцитивное ($E_c$) и поле смещения ($E_{см}$); тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ) и коэффициент униполярности (η).

Таблица. Основные характеристики переключательных свойств кристаллов

| Кристалл | отжиг | ε | $\varepsilon_{эф}$ $10^3$ | P, $10^{-2}$ Кл·м$^{-2}$ | $E_c$, $10^4$ В·м$^{-1}$ | $E_{см}$, $10^4$ В·м$^{-1}$ | η | tgδ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| АТГС | до | 44 | 20 | 1,2 | 5,3 | 5,3 | 0,14 | 0,08 |
| АТГС | после | 36 | 7 | 1,5 | 9,0 | 3,9 | 0,20 | 0,10 |
| АТГС:$Mn^{2+}$ | до | 27 | 18 | 2,3 | 5,4 | 5,4 | 0,86 | 0,10 |
| АТГС:$Mn^{2+}$ | после | 31 | 14 | 1,3 | 5,0 | 4,6 | 0,54 | 0,11 |
| АТГСР | до | 48 | 4 | 1,5 | 4,1 | 3,2 | 0,74 | 0,08 |
| АТГСР | после | 40 | 8 | 1,3 | 6,0 | 12,0 | 0,90 | 0,08 |

Видно, что величины ε, $\varepsilon_{эф}$, P после отжига кристаллов имеют тенденцию к уменьшению, а η, $E_c$ и $E_{см}$ – к росту.

Процессы переключения сегнетоэлектрических кристаллов определяются их доменной структурой. На рисунке 2 представлены изображения доменных структур исследованных кристаллов, полученные с помощью РЭМ.



*а* *б* *в* *г*

Рисунок 2. Изображения доменных структур беспримесного кристалла ТГС (*а*); АТГС (*б*); АТГС : $Mn^{2+}$ (*в*); АТГСР (*г*), полученные с помощью РЭМ при комнатной температуре

Доменные структуры исследованных кристаллов группы АТГС (*б–г*) существенно отличаются от аналогичной для беспримесного ТГС (*а*). Линзовидные домены в чистом кристалле ТГС занимают практически 50% объема образца. При введении в кристаллы ТГС примесей L-α аланина, марганца и фосфора формируется основная матрица, внутри которой располагаются линзовидные зародыши доменов с противоположной ориентацией вектора спонтанной поляризации. Это соответствует стабилизированному униполярному состоянию.

Молекулы L-α аланина в решетке ТГС создают большое число необратимых диполей. Нетрадиционное замещение сульфатной группы $(SO_4)^{2-}$ на $(PO_4)^{3-}$ и части глицина на аланин приводит к получению в ТГС устойчивого униполярного состояния.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗНОГО ГАЗА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ СТЕКЛОПЛАСТИКА

Бондарь А. А.[1, 2], Ширялин И. М.[1], Лагусева Е. И.[1], Чалов К. В.[1]

[1] Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
[2] ООО «Ключевые системы и компоненты» (г. Тверь, Россия)
E-mail: *aleksa.karaseva2010@yandex.ru*

В современном мире тенденция к сокращению, повторному использованию и переработке отходов стеклопластика все больше приобретает популярность. Являясь неразлагаемым материалом, стеклопластик оказывает негативное воздействие на окружающую среду, загрязнения почву и водоемы.

Захоронение или сжигание отходов полиэфирных стеклокомпозитов являются неэффективными способами утилизации, так как не несут в себе возможности получения дополнительных продуктов, таких как стекловолокна, топлива или химических веществ, газов.

В связи с данной проблемой все большую популярность приобретают способы вторичной переработки армированных стекловолокнами пластмасс, прежде всего, пиролиз, заключающийся в термическом разложении полимерной матрицы в диапазоне температур от 450 °С до 700 °С в среде инертного газа.

В процессе разложения полимерной матрицы, под действием высоких температур, образуются твердые, маслянистые и газообразные продукты [1]. Маслянистые и твердые продукты состоят из низкомолекулярных соединений. Низкое содержание серы и галогенов в сочетании с полным отсутствием тяжелых металлов делают полученные пиролизные масла пригодными для использования в качестве топлива, не требуя какой-либо дополнительной очистки.

Состав пиролизного газа, в зависимости от температур проведения процесса пиролиза, может варьироваться [2].

В данной работе проведены исследования газа, полученного с помощью вторичной переработки отходов полиэфирных стеклокомпозитов методом пиролиза при различных температурах, с целью исследования его состава и потенциального использования в качестве альтернативного источника энергии.

1. Бондарь А. А., Ширялин И. М., Яковлев Б. А. Перспективные методы переработки стеклонаполненных полимерных материалов // II Всероссийская молодежная научная школа: сборник тезисов докладов / под ред. М. Г. Сульмана. Тверь, 2022. С. 11–12.
2. Бондарь А. А. Пиролиз как перспективный метод рециклинга отходов полиэфирных стеклокомпозитов // XXIX Каргинские чтения: тезисы докладов Всерос. науч.-техн. конф. молодых учёных. Тверь, 2023. С. 37.

# ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА НА ТЕМПЕРАТУРУ МАГНИТОСТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА

Васильев А. Д.[1], Иванова А. И.[1], Мусабиров И. И.[2], Карпенков А. Ю.[1]

[1] Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
[2] Институт проблем сверхпластичности металлов РАН (г. Уфа, Башкортостан, Россия)
E-mail: *Ivanova.AI@tversu.ru*

Сплавы Гейслера – уникальные функциональные материалы, обладающие эффектом памяти формы и магнитокалорическим эффектом, которые наблюдаются в сплавах в области существования мартенситного превращения. В настоящей работе представлены результаты исследований влияния деформационно-термической обработки, а именно, метода всесторонней изотермической ковки (ВИК), на магнитоструктурный переход в сплаве $Ni_{56,2}Mn_{18.8}Ga_{23.2}Si_{1,8}$. Известно, что всесторонняя изотермическая ковка сплавов системы NiMnGa приводит к формированию бимодальной зеренной структуры, что способствует улучшению механических свойств сплава

Анализ влияния ВИК на температуры фазовых превращений исходного и деформированного сплавов был проведен методом вибрационной магнитометрии. На рисунке 1 представлены температурные зависимости удельной намагниченности, измеренные при нагревании и охлаждении в магнитном поле 1 Тл, для исходного образца (сплошные кривые) и образца после ВИК (пунктирные кривые).

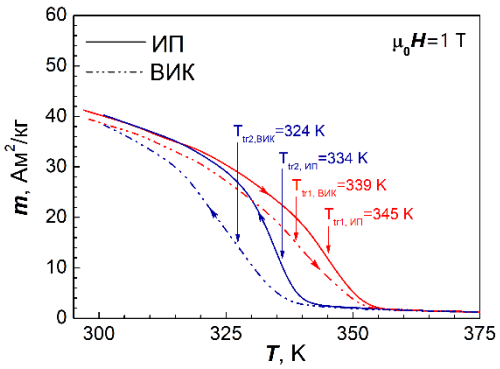



Рисунок 1. Температурные зависимости удельной намагниченности сплавов $Ni_{56,2}Mn_{18.8}Ga_{23.2}Si_{1,8}$. Стрелками на графике показаны температуры прямого $T_{tr1}$ и обратного $T_{tr2}$ магнитоструктурного перехода

При прямом и обратном магнитоструктурном превращении в области температур 325–350 К наблюдается гистерезис с шириной 11 К для исходного и 15 К для деформированного образца. Можно утверждать, что применение ВИК к сплаву $Ni_{56,2}Mn_{18.8}Ga_{23.2}Si_{1,8}$ приводит к смещению температуры фазового перехода в сторону низких температур.

*Исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.*

# КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ УПРУГИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ σ-ФАЗЫ $Fe_7Mo_8$

Васильев Д. А., Купавцев М. В.

Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН
(г. Москва, Россия)
E-mail: *dvasilyev@imet.ac.ru*; *vasilyev-d@yandex.ru*

Соединение $Fe_7Mo_8$ со структурой σ-фазы и стехиометрическим составом Fe 53.33 ат. % Mo, рассмотренным в данной работе, является одной из топологически плотноупакованных фаз (ТПФ), которые могут образовываться в ферритных сталях или суперсплавах в результате длительной эксплуатации изделий при высоких температурах и облучении. σ-фаза представляет собой соединение, выделение которого вызывает локальное напряжение ферритной матрицы или суперсплавов, появление σ-фазы в матрице стали может легко инициировать разрыв и влиять, в частности, на сопротивление ползучести, предел текучести и пластичность. Поэтому выделение σ-фазы необходимо тщательно контролировать. Для этого необходимо исследовать диапазон стабильности σ-фазы, рассчитать потенциалы Гиббса, термодинамические свойства и траекторию теплового расширения σ-фазы для построения межфазных границ и моделирования свойств жаропрочных сплавов. Для решения этой задачи и прогнозирования влияния выделившихся ТПФ на упрочнение (охрупчивание) ферритных сталей и суперсплавов были рассчитаны упругие и термические свойства соединения $Fe_7Mo_8$ со структурой σ-фазы.

Расчеты в настоящей работе проводились с помощью программы WIEN2k [1] методом полного потенциала линеаризованных плоских волн [2]. Для моделирования кристаллической решетки $Fe_7Mo_8$ была использована сетка с 6x6x12 *k*-точками в первой неприводимой зоне Бриллюэна. Структурная оптимизация проводилась до выполнения следующих условий: 1) максимальная сила, действующая на атом ниже $5x10^{-3}$ эВ/Å; 2) максимальное давление, действующее на атом ниже 0.02 Гпа; 3) сходимость полной энергии ниже $5x10^{-6}$ эВ/атом.

Таблица 1. Коэффициенты упругости $C_{ij}$ тензора деформации (в ГПа) σ-фазы $Fe_7Mo_8$, рассчитанные для основного состояния (Т = 0 К)

| | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{66}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_7Mo_8$ | 433.7 | 154.7 | 122.7 | 446.4 | 82.4 | 115.4 |

Таблица 2. Объемный $B$ сдвиговой $G$ модули, модуль Юнга $E$ (ГПа) и коэффициент Пуассона ν, рассчитанные для поликристаллического соединения $Fe_7Mo_8$

| | $B_V$ | $B_R$ | $B$ | $G_V$ | $G_R$ | $G$ | $E$ | $\nu$ | $B/G$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_7Mo_8$ | 234.9 | 234.8 | 234.8 | 112.1 | 103.0 | 107.6 | 280.0 | 0.30 | 2.18 |

В таблице 1 приведены коэффициенты упругости $C_{ij}$ тензора деформации $Fe_7Mo_8$, которые были рассчитаны с помощью применения матриц искажений к кристаллической решетке по методике, описанной в работах [3, 4].

Как видно из таблицы 1, $C_{ij}$ удовлетворяют критерию механической стабильности для тетрагональных кристаллов при нулевом давлении [5]

$$C_{11} - |C_{12}| > 0;\ (C_{11} + C_{12})\ C_{33} > 2C_{13}^2;\ C_{44} > 0,\ C_{66} > 0 \qquad (1)$$

и, как следствие, $Fe_7Mo_8$ является механически стабильным. Величины коэффициентов упругости $C_{11}$ и $C_{33}$ отражают жесткость при изменении основных нагрузок, величина $C_{66}$ означает сопротивление сдвиговым нагрузкам в плоскости {100} и в направлении <110>, в то время как $C_{44}$ является величиной сопротивления сдвигу в плоскости {010} или {100} в направлении <001>. Большие значения величин $C_{11}$ и $C_{33}$ для этого соединения могут отражать факт, что его сжатие при одноосном напряжении вдоль осей $a$- ($\varepsilon_{11}$) или $c$- ($\varepsilon_{33}$) может быть затруднено. Из полученных $C_{ij}$ для монокристалла с помощью приближения Voigt-Reuss-Hill были рассчитаны параметры упругости для поликристаллов: объемный $B$, сдвиговой $G$ модули, модуль Юнга $E$ и коэффициент Пуассона $v$, которые представлены в таблице 2.

Таблица 3. Рассчитанные средние ($V_m$), сдвиговые ($v_s$) и продольные ($v_l$) скорости упругих волн (в м/с); температура Дебая $\theta_D$ (в К) и скорости упругих волн в направлениях [001] и [100] (в м/с) для соединения $Fe_7Mo_8$

| | $v_s$ | $v_l$ | $V_m$ | $\theta_D$ |
|---|---|---|---|---|
| $Fe_7Mo_8$ | 3379 | 6336 | 3775 | 471 |

| [001] | |
|---|---|
| $V_l$ | $V_s$ |
| 6882 | 2957 |

| [100] | | |
|---|---|---|
| $V_l$ | $V_{s1}$ | $V_{s2}$ |
| 6785 | 3500 | 2957 |

В таблице 3 представлены рассчитанные по формулам [6] средние ($V_m$), сдвиговые ($v_s$) и продольные ($v_l$) скорости упругих волн; предсказанная температура Дебая $\theta_D$ и скорости упругих волн в

направлениях [001] и [100] для σ-фазы $Fe_7Mo_8$. Температура Дебая $\theta_D$ является фундаментальным параметром термодинамики и находится в уравнениях, описывающих физические процессы, такие как теплоемкость, термическое расширение, упругие свойства, колебательную энтропию и температуру плавления, которая следует из теорий, включающих колебания атомов. $\theta_D$ необходима для использования квазигармонический теории Дебая–Грюнайзена для рассчетов термодинамичаских свойств $Fe_7Mo_8$.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530.*

---

1. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G. K. H. and Marks L. D. (2020). *J. Chem. Phys.* 152, p. 074101.
2. Kohn W. and Sham L. J. (1965). *Phys. Rev.* A 140, 4A, p. A1133.
3. Vasilyev D. (2021). *Physica B: Condensed Matter*. 621, p. 413307.
4. Vasilyev D. (2023*). Phys. Status Solidi B*. 260, p. 2200222.
5. Nye J. F. Physical Properties of Crystals. Oxford: Clarendron Press, 1964.
6. Anderson O. L. (1963). *J. Phys. Chem. Solids*. 24, p. 909–917.

# ТРИАНГУЛЯЦИЯ СИСТЕМЫ $Li^+$, $Na^+$ ||$F^-$, $Br^-$, $WO_4^{2-}$

Вердиев Н. Н.[1, 2], Магомедов М. М.[1], Алхасов А. Б.[1], Вердиева З. Н.[1]

[1] Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур РАН (г. Махачкала, Дагестан, Россия)
[2] Дагестанский государственный университет (г. Махачкала, Дагестан, Россия)
E-mail: *verdiev55@mail.ru*

Расплавы многокомпонентных эвтектических расплавов из неорганических солей используются во многих отраслях промышленности и науки. В настоящее время во многих странах конструируются солнечные электростанции, где необходимо предусматривать генерирующие устройства, позволяющие стабилизировать подачу и потребление электроэнергии. Солевые эвтектические смеси являются наиболее подходящими теплонакопителями, теплоносителями для устройств, генерирующих тепловую энергию, так, на их основе можно выбрать нужный температурный диапазон для аккумулирования тепловой энергии. Большое значение при этом имеет и выбор сочетания ингредиентов, из которых сформирована многокомпонентная система, так как теплоаккумулирующие солевые смеси должны соответствовать ряду требований (малая стоимость, нетоксичность, высокие значения энтальпий фазовых превращений и т.д.).

В этой связи нами для экспериментального исследования выбрана система $Li^+$, $Na^+$ ||$F^–$, $Br^–$, $WO_4^{2–}$. Выбор данного сочетания солей обоснован наличием в системе солей с высокими значениями энтальпий фазовых превращений.

Эксперимент по выявлению фазовых равновесных состояний в многокомпонентных системах целесообразнее проводить в соответствии с алгоритмами комплексной методологии [1], которыми пользуются многие исследователи. Метод позволяет оптимизировать сложный и многоэтапный процесс экспериментального исследования многокомпонентной системы и связан с рядом предварительных теоретических этапов.

Изначально с учетом термодинамических констант индивидуальных ингредиентов исследуемой системы, в соответствии с методикой [2], произведено разбиение системы $Li^+$, $Na^+$ ||$F^–$, $Br^–$, $WO_4^{2–}$ на фазовые ячейки, между составляющими которых не должно быть химического взаимодействия. С этой целью построена матрица смежности вершин

системы $Li^+$, $Na^+$ $||F^-$, $Br^-$, $WO_4^{2-}$ (таблица). Матрица построена на базе данных о стабильном секущем комплексе исследуемой системы (рисунок).

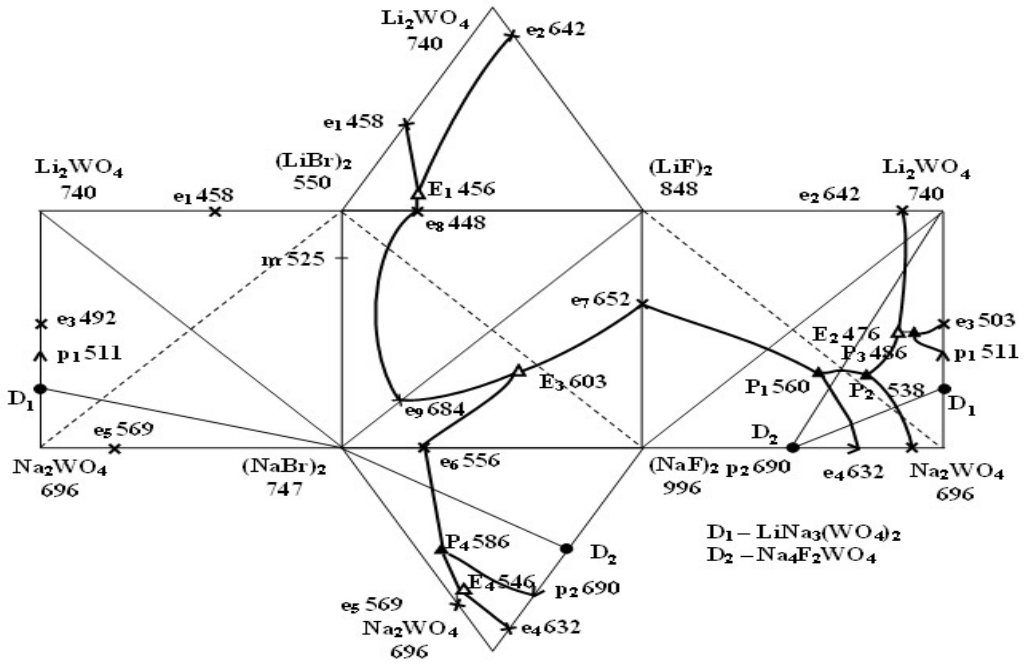



Рисунок. Развертка граневых элементов системы $Li^+$, $Na^+$ $||F^-$, $Br^-$, $WO_4^{2-}$

Таблица. Матрица смежности вершин системы $Li^+$, $Na^+$ $||F^-$, $Br^-$, $WO_4^{2-}$

| Ингредиенты | символы вершин | LiBr $X_1$ | $Na_2WO_4$ $X_2$ | LiF $X_3$ | NaF $X_4$ | $LiNa_3(WO_4)_2$ $X_5$ | $Na_4F_2WO_4$ $X_6$ | $Li_2WO_4$ $X_7$ | NaBr $X_8$ | $\Sigma^0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiBr | $X_1$ | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 4 |
| $Na_2WO_4$ | $X_2$ | – | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 3 |
| LiF | $X_3$ | – | – | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| NaF | $X_4$ | – | – | – | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $LiNa_3(WO_4)_2$ | $X_5$ | – | – | – | – | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $Na_4F_2WO_4$ | $X_6$ | – | – | – | – | – | 1 | 1 | 1 | 0 |
| $Li_2WO_4$ | $X_7$ | – | – | – | – | – | – | 1 | 1 | 0 |
| NaBr | $X_8$ | – | – | – | – | – | – | – | 1 | 0 |

Решением логического уравнения: $(X_1+X_2X_4X_5X_6)\cdot(X_2+X_3X_4X_7)\cdot(X_3+X_5X_6)\cdot(X_4+X_5)$, составленной на основе матрицы смежности вершин, получен набор однородных графов метастабильного комплекса системы $Li^+$, $Na^+$ $||F^-$, $Br^-$, $WO_4^{2-}$. Выписав из каждого графа недостающие вершины,

установлено, что призма составов системы $Li^+$, $Na^+$ $||F^-$, $Br^-$, $WO_4^{2-}$ четырьмя секущими треугольниками триангулируется на пять тетраэдров: $LiF–LiBr–NaBr–Li_2WO_4$ → $LiF–NaBr–Li_2WO_4$ → $LiF–Li_2WO_4–NaF–NaBr$ → $Li_2WO_4–NaF–NaBr$→$Li_2WO_4–Na_4F_2WO_4–NaF–NaBr$ → $Li_2WO_4–Na_4F_2WO_4–NaBr$→ $Li_2WO_4–LiNa_3(WO_4)_2–Na_4F_2WO_4–NaBr$ → $LiNa_3(WO_4)_2–Na_4F_2WO_4–NaBr$ → $Na_2WO_4–LiNa_3(WO_4)_2–Na_4F_2WO_4–NaBr$. Из выявленных секущих треугольников и тетраэдров сформировано фазовое древо, являющееся основой для выявления древа кристаллизации и планирования экспериментальных исследований в системе $Li^+$, $Na^+$ $||F^-$, $Br^-$, $WO_4^{2-}$.

---

1. Трунин А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: СамГТУ, 1997. 308 с.
2. Краева А. Г., Давыдова Д. С., Первикова В. Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202, № 4. С. 850–853.

# ПОИСК СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

Вересов С. А., Серов С. В., Колосов А. Ю., Соколов Д. Н., Сдобняков Н. Ю.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *nsdobnyakov@mail.ru*

Металлические наночастицы широко используются в химической промышленности, нефтяной промышленности, зеленой энергетике и экологии. Среди этих наночастиц системы на основе благородных металлов привлекают всё большее внимание благодаря своей превосходной каталитической активности и стабильности. Сплавы представляют собой комбинации различных металлических элементов, свойства которых часто сильно отличаются от свойств их отдельных составляющих. Новые или уникальные свойства получаются путем изменения либо составляющих элементов, либо состава [1]. Гипотеза о том, что случайный сплав, образованный из равных долей многих компонентов, часто называемый композиционно сложным сплавом или высокоэнтропийным сплавом, будет проявлять медленную диффузию, привела к тому, что в различных исследованиях удавалось получать такие сплавы, причем с интересными и практически значимыми свойствами. Однако к настоящему времени существует небольшое количество работ, посвященных моделированию многокомпонентных наночастиц (например, [2]), по сравнению с биметаллическими или даже тернарными.

Ранее в работе [3] нами исследовался процесс структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах Au-Cu-Pd-Pt. Так же, как и раньше [1, 3], в данной работе применялся метод Монте–Карло [4] в реализации схемы Метрополиса [5]. В качестве потенциала сильной связи использовался потенциал Гупта [6], параметры которого были взяты из [7]. Для вычисления перекрестных параметров использовалось правило Лоренца–Бертло. Целью данной работы является поиск стехиометрических соотношений для обнаружения кристаллизации в четырехкомпонентных наночастицах
Au-Cu-Pd-Pt.

На рисунке 1 представлен процесс кристаллизации четырехкомпонентной наносистемы Au-Cu-Pd-Pt из расплава, содержащей 3925 атомов при начальной температуре 1200 K. Количество шагов МК

$10^8$. Процентное соотношение атомов составляло: Au-15%, Cu-10%, Pd-50%, Pt-25%.

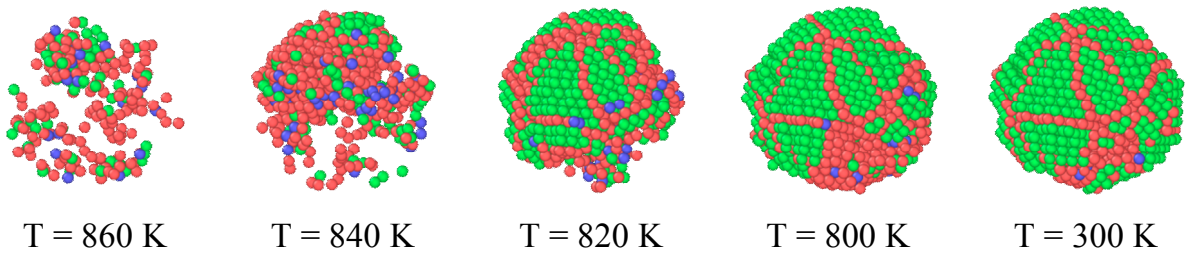



Рисунок 1. Процесс кристаллизации наносистемы Au-Cu-Pd-Pt. Зеленые атомы – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК

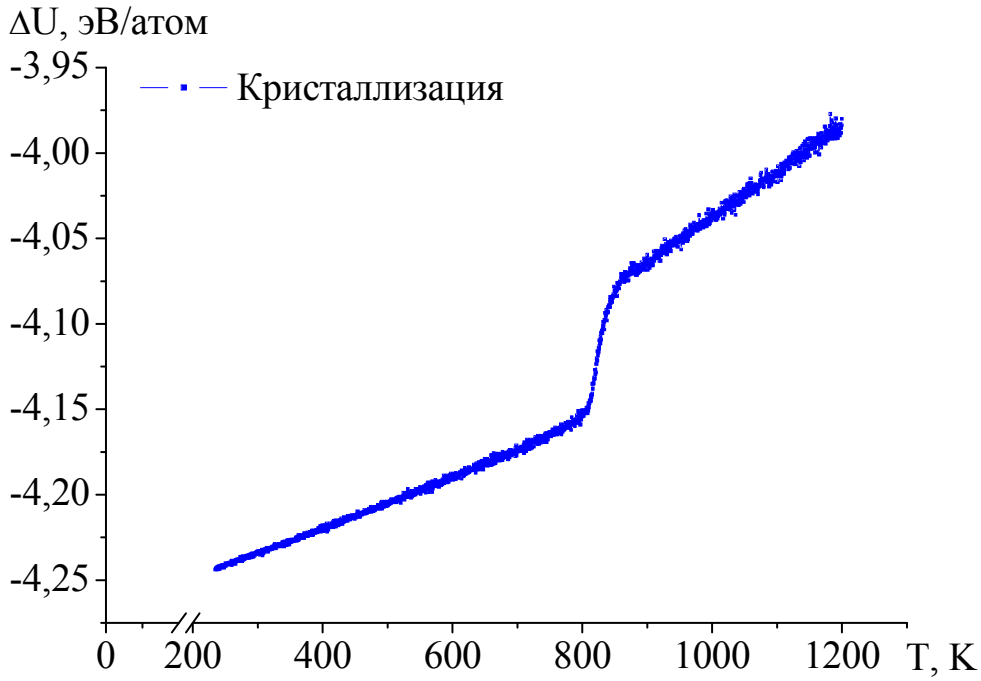



Рисунок 2. Типичная кривая для калорической зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии для наночастицы Au-Cu-Pd-Pt, в составе которой: Au-15%, Cu-10%, Pd-50%, Pt-25%

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

1. Сдобняков Н. Ю., Колосов А. Ю., Богданов С. С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2021. 168 с.
2. Lu X.-Z., Shao G.-F., Xu L.-Y. et al. (2016). *Chinese Physics B.* Vol. 25, no. 5. P. 053601-1-053601-8.

3. Вересов С. А., Савина К. Г., Веселов А. Д., Серов С. В., Колосов А. Ю., Мясниченко В. С., Сдобняков Н. Ю., Соколов Д. Н. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. Вып. 14. С. 371–382.
4. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis / Д. Н. Соколов, Н. Ю. Сдобняков, А. Ю. Колосов, П. М. Ершов, С. С. Богданов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. 1 с.
5. Metropolis N., Ulam S. (1949). *Journal of the American Statistical Association.* Vol. 44. I. 247. P. 335–341.
6. Gupta R. P. (1981). *Physical Review B.* Vol. 23. I. 12. P. 6265–6270.
7. Cleri F., Rosato V. (1993). *Physical Review B.* Vol. 48. I. 1. P. 22–33.

# ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Виноградова М. Г., Барсукова В. В.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *Vinogradova.MG@tversu.ru*

**Актуальность работы.** Карбоновые кислоты применяются в органическом синтезе, химической промышленности, металлургии и т.д. Экспериментальных сведений по физико-химическим свойствам данных соединений немного. Поэтому развитие расчетных методов и получение с их помощью новой информации в настоящее время актуально.

**Цель работы** – установление количественных корреляций «структура-свойство» в карбоновых кислотах.

**Методы.** В данной работе изучаются корреляции структура – свойство карбоновых кислот с использованием феноменологических методов, основанных на концепции попарных и более сложных взаимодействий атомов. В работе также применяются методы линейной алгебры, методы статистической обработки численных данных, методы регрессионного анализа, метод наименьших квадратов (МНК), методы теории графов и др.

**Методика.** Методика изучения зависимостей «структура – свойство» нами была разработана ранее [1–4]. Она включает в себя: генерирование и систематизацию изомеров; вывод рабочих формул; определение параметров схем расчёта; проведение численных расчётов; сопоставление результатов расчёта с экспериментальными данными; получение расчётным путём новой количественной информации [4].

**Результаты исследования.** Феноменологический метод базируется на аддитивных схемах расчёта. Для исследуемых соединений нами были выведены расчётные схемы в разных приближениях. Проведены численные расчёты, хорошо согласующиеся с экспериментом.

Так, в четвёртом приближении средняя абсолютная ошибка расчета ($|\bar{\varepsilon}|$) энтальпии образования карбоновых кислот составила 0,3 кДж/моль, а максимальное отклонение ($\varepsilon_{max}$) соответственно 1,2 кДж/моль. Таким образом, это позволило нам предсказать недостающие значения свойств членов исследуемого ряда.

Анализируя экспериментальные данные [5, 6] по физико-химическим свойствам карбоновых кислот, можно выявить определенные

закономерности: энтальпия образования зависит от длины цепи молекулы; при увеличении длины цепи молекулы $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ уменьшаются; разности энергий между структурными изомерами карбоновых кислот малы – 5 кДж/моль, причем наибольшие значения $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ имеют неразветвленные кислоты; энергии разрыва связей $D_{298}$ в выбранных соединениях изменяются в широких пределах; они уменьшаются при появлении фенольной группы, гетероатома в цепи молекулы, числа заместителей.

Например (в кДж/моль [5]):

| | $CH_3 – COOH$ | $PhCH_2 –COO H$ | $CH_2Br – COOH$ |
|---|---|---|---|
| $D_{298}$ | 384,9±8,4 | 282,3 | 358,2±8,4 |

| | $CH_3 – COOH$ | $CClH_2 – COOH$ | $CCl_3 – COOH$ |
|---|---|---|---|
| $D_{298}$ | 384,9±8,4 | 357,7±8,7 | 310,5±12,6 |

В работе представлена теоретико-графовая интерпретация аддитивных схем расчёта, построены матрицы расстояний и рассчитаны некоторые топологические индексы ТИ (таблица).

Таблица. Топологические индексы ряда карбоновых кислот

| Молекула | *W* | *W'* | *H* | *J* |
|---|---|---|---|---|
| HCOOH | 2,75 | 2,09 | 41,68 | 2,694 |
| $CH_3COOH$ | 6,88 | 8,05 | 43,53 | 15,344 |
| $CH_3CH_2COOH$ | 12,06 | 26,11 | 45,09 | 31,761 |
| $CH_3CH_2CH_2COOH$ | 28,13 | 65,70 | 46,61 | 78,829 |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ | 47,25 | 137,41 | 38,13 | 130,633 |
| $CH_3(CH_2)_4COOH$ | 73,38 | 254,36 | 49,66 | 207,670 |
| $CH_3(CH_2)_5COOH$ | 107,50 | 431,56 | 51,20 | 298,674 |
| $CH_3(CH_2)_6COOH$ | 150,63 | 686,02 | 52,75 | 440,172 |
| $CH_3(CH_2)_7COOH$ | 203,75 | 1036,72 | 54,30 | 598,918 |
| $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ | 433,13 | 2886,33 | 59,01 | 1327,622 |

В работе были также найдены аналитические зависимости вида $P = f$(ТИ), наиболее точно коррелирующие с рядом физико-химических свойств карбоновых кислот.

---

1. Папулов Ю. Г., Виноградова М. Г. Расчётные методы в атом-атомном представлении: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2002. 232 с.

2. Виноградова М. Г., Папулов Ю. Г. Теоретико-графовые методы в химии: учеб. пособие. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2013. 96 с.
3. Vinogradova M. G., Fedina Yu. A. and Papulov Yu. G. (2016). Graph Theory in Structure–Property Correlations. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 90, no. 2, pp. 411–416.
4. Виноградова М. Г. Расчётные методы исследования взаимосвязи «структура-свойство» в атом-атомном представлении: дис. д-ра … хим. наук. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2004. 440 с.
5. Lange's Handbook of Chemistry / ed.: J. A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. URL: http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf (дата обращения: 21.01.2023).
6. Yu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic com-pYu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic com-pounds. Florida: CRCPress. 2003. 380 p. Florida: CRCPress. 2003. 380 p.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ ЦИНКА ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ ЦИНКА И МЕДИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Воропай Е. С.[1], Коваленко М. Н.[1], Алексеенко Н. А.[2], Зажогин А. П.[1]

[1] Белорусский государственный университет (г. Минск, Республика Беларусь)
[2] Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа
(г. Минск, Республика Беларусь)
E-mail: *zajogin_an@mail.ru*

Для создания датчиков контроля состава атмосферного воздуха большой интерес представляют такие материалы, как оксиды металлов, в частности оксид цинка [1]. Самой главной проблемой к настоящему времени остается получение *p*-тина проводимости пленок ZnO. Сложность процесса легирования для получения проводимости *p*-типа заключается в том, что оксид цинка обладает большим количеством природных точечных дефектов, обуславливающих проводимость *n*-типа. Эту природную электронную проводимость очень трудно подавить, так как при легировании ZnO акцепторные примеси проявляют естественную тенденцию связываться с собственными дефектами кристалла или имеющимися включениями, чтобы сформировать электрически неактивные комплексы. Для того чтобы получить пленки оксида цинка с дырочным типом проводимости, необходимо, во-первых, ввести в пленку достаточное количество акцепторных примесей, во-вторых, активировать их, и, в-третьих, обеспечить их временную стабильность.

Разрабатываемый в данной работе подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени из состоящей из последовательно склеенных пластинок из цинка и меди непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до

80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0–100 мкс) излучения. Частота импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс.

Исследована динамика процессов образования атомов Zn и Cu при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящей из последовательно склеенных пластинок из цинка и меди, толщиной по 0,2 мм. Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс цинк распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Zn (481,05 нм) и Cu (448,036 нм) от количества импульсов при воздействии лазерных импульсов под углом $65^0$ на мишень при энергии импульсов 53 мДж и интервале между импульсами 10 мкс, приведены на рисунке 1. Изменяя количество лазерных импульсов в серии, возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

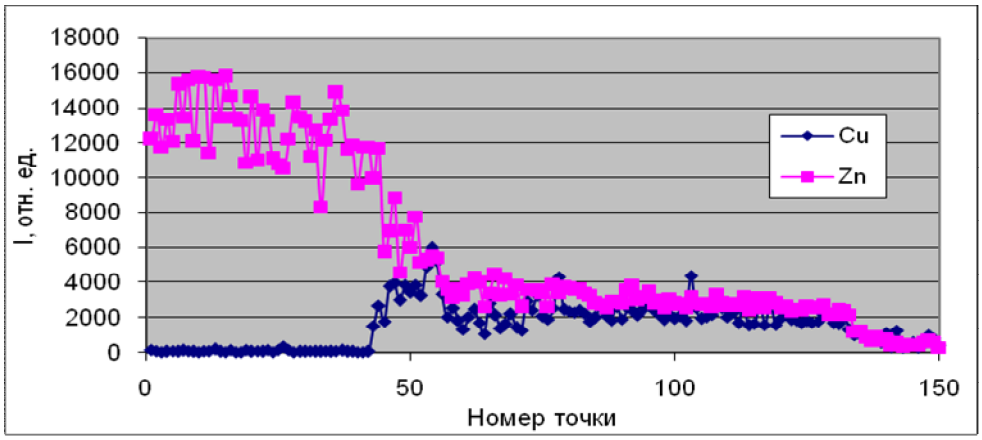



Рисунок 1. Зависимость интенсивности линий Zn и Cu
от количества импульсов

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками шириной 0,3 мм, наночастиц оксидов цинка и меди проводилось при воздействии серии из 75 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную

под углом 65 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой и изображения пленки на поверхности стекла, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рисунках 2, *а* и 2, *б*.



*а* *б*

Рисунок 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов цинка легированных медью: *а* – образец элемента; *б* – напыление на стекле, увеличение 375 раз

Начальное сопротивление пленки 2, *а* более 200 Мом, при комнатной температуре. Пленка хорошо реагирует на пары $NH_3$.

---

1. Обвинцева Л. А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. LII, № 2. С. 110–118.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Воропай Е. С.[1], Коваленко М. Н.[1], Алексеенко Н. А.[2], Зажогин А. П.[1]

[1] Белорусский государственный университет (г. Минск, Республика Беларусь)
[2] Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа
(г. Минск, Республика Беларусь)
E-mail: *zajogin_an@mail.ru*

Для создания датчиков контроля состава атмосферного воздуха большой интерес представляют такие материалы, как оксиды металлов, в частности оксиды меди CuO и $Cu_2O$ (с шириной запрещенной зоны 1.2 эВ и 2.1 эВ соответственно). Преимуществами оксидов меди является их низкая стоимость и химическая стойкость. В литературе сообщалось о ряде методов синтеза материалов для разработки газовых датчиков с использованием полупроводниковых наноструктур *p*-CuO, легированных цинком, оловом, железом и т.д., таких как сольватермическое, термическое испарение, гидротермический и микроволновый гидротермальный синтез [1].

Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) гибридной мишени, состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди и железа непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку.

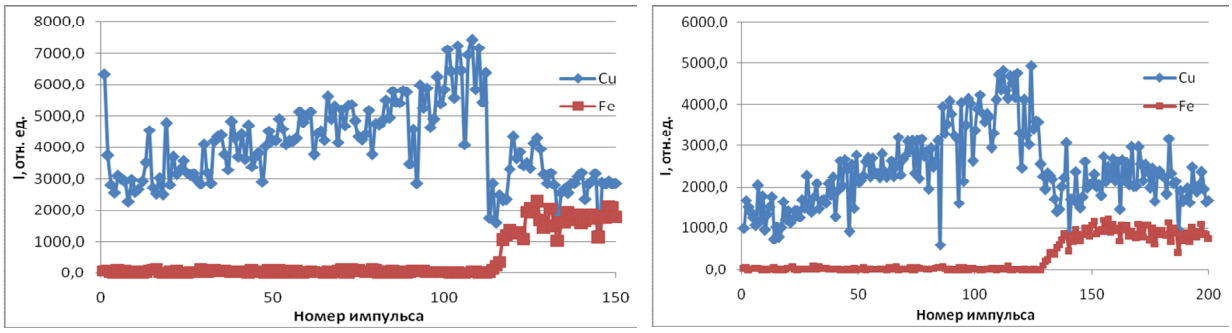
Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0–100 мкс) излучения. Частота импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс.

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс цинк распыляется, но

напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Cu при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящей из последовательно склеенных пластинок из меди, цинка и железа при энергии импульсов 53 и интервала между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (522,0 нм) и Fe (438,35 нм) от количества импульсов для различных углов воздействии лазерных импульсов на мишень приведены на рисунке 1. Толщина медной пластинки 0,23 мм. Изменяя количество лазерных импульсов в серии, возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

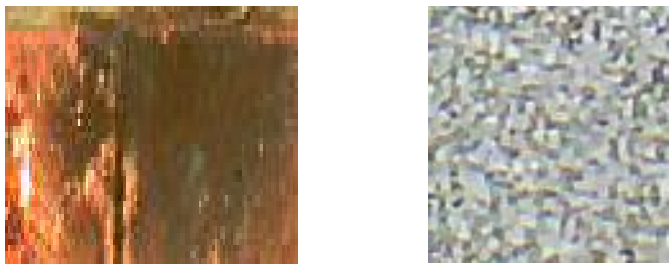



*а* *б*

Рисунок 1. Зависимость интенсивности линий Cu Fe
от количества импульсов: *а* – угол 70°; *б* – угол 50°

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов меди и железа проводилось при воздействии серии из 150 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 50 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой и изображения пленки на поверхности стекла, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рисунках 2, *а* и 2, *б*.



*а* *б*

Рисунок 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов цинка легированных медью: *а* – образец элемента; *б* – напыление на стекле, увеличение 375 раз

На рисунке 2, *б* – черная пленка – оксид меди CuO, средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. Островки CuO состоят из кристаллитов размеров 20–30 нм. Светлые участки поверхности можно отнести к оксидам железа.

Начальное сопротивление пленки 2, *а* более 200 Мом, при комнатной температуре. Пленка хорошо реагирует на пары $NH_3$.

# ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ В ЛАЗЕРНОМ ФАКЕЛЕ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СПЕЦИАЛЬНЫХ НАНОПОРОШКОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА ДВУХСЛОЙНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МИШЕНИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Воропай Е. С.[1], Коваленко М. Н.[1], Алексеенко Н. А.[2], Маркова Л. В.[2], Зажогин А. П.[1]

[1] Белорусский государственный университет (г. Минск, Республика Беларусь)
[2] Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа (г. Минск, Республика Беларусь)
E-mail: *zajogin_an@mail.ru*

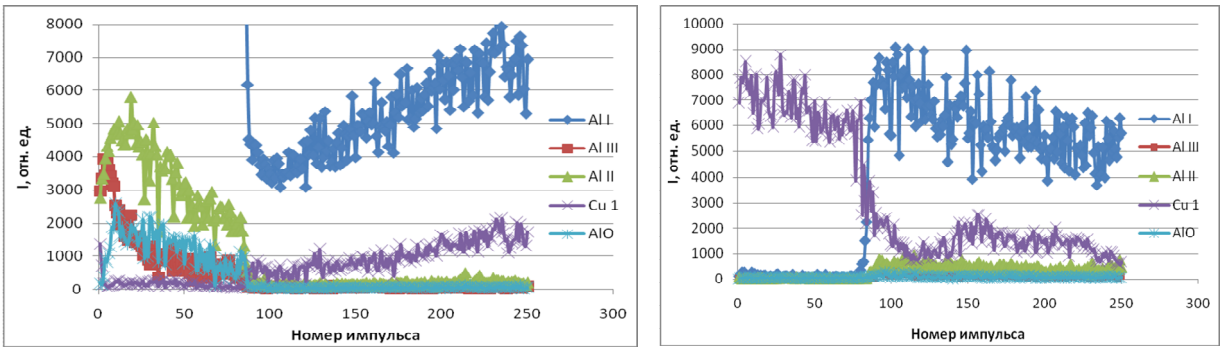
Алюминат меди $CuAlO_2$ является полупроводником, прозрачным для видимого света. $CuAlO_2$ имеет широкую полосу пропускания ~3,5 эВ. Несмотря на значительное количество работ по изучению методов синтеза алюминатов меди, отработка методик получения нанопорощков-прекурсоров для синтеза нанокерамик $CuAlO_2$ остается актуальной задачей. Большинство методов включают в себя многостадийные сложные рабочие процессы.

Цель работы состояла в том, чтобы изучить возможность и определить условия для получения смешанных нанопорошков Al, оксидов Cu и Al методом абляции сериями сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов двухслойной мишени, состоящей из алюминиевой и медной пластинок в воздушной атмосфере для использования в технологиях получения нанокерамик типа $CuAlO_2$. Образование нанопорошков $CuAlO_2$ происходит за счет реакции слипания различных оксидов Al и Cu.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0–100 мкс) излучения. Частота повторения импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс.

Проведено изучение особенностей формирования состава лазерной плазмы при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридные мишени, состоящие из пластинок алюминиевого сплава типа АД1 и меди М2 от порядка воздействия на ту или иную пластинку. На рисунке 1, *а* приведены результаты, полученные при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на гибридную

мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок сплава АД1 (0,23 мм) и М2 (0,23 мм) при энергии импульсов 52 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. На рисунке 1, *б* представлены результаты при воздействии на мишень, состоящую из пластинок, склеенных в обратном порядке.




*а* *б*

Рисунок 1. Зависимости интенсивности линий атомов Cu 1 (510,554 нм), Mg 1 (518,4 нм), ионов Al III (452,918 нм), Al II (466,305 нм) и полос AlO (484,5 нм) в спектрах от порядка установки пластинок: *а* – Al+Cu; *б* – Cu+Al

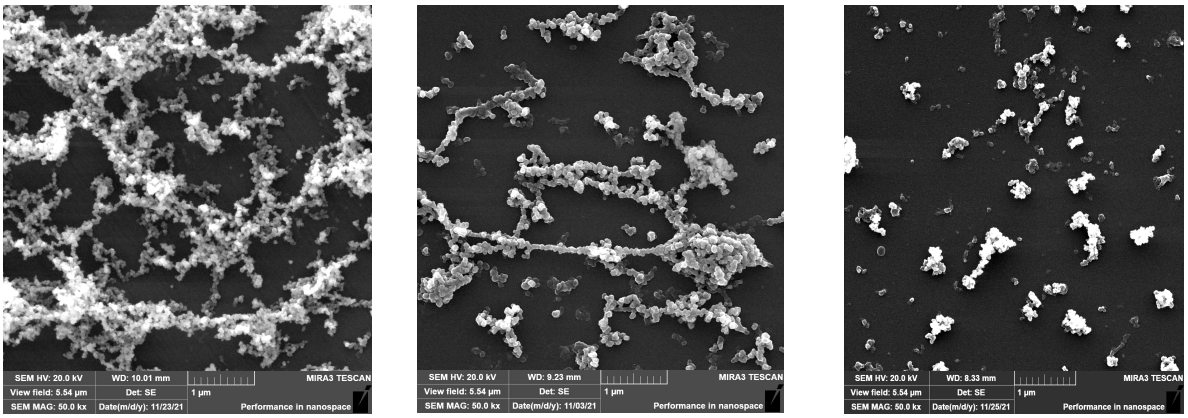
Как видно из анализа графиков, порядок установки пластинок Al и Cu существенно влияет на количественное соотношение продуктов, поступающих в лазерный факел.

Используя полученные результаты, мы провели исследования процессов получения нанопорошков-прекурсоров из сложных гибридных мишеней Al+Cu сериями сдвоенных (СЛИ) и одиночных (ОЛИ) последовательных импульсов. Абляцию осуществляли сериями из 110 сдвоенных лазерных импульсов, всего 100 точек. Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон стеклянной кюветы), использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max.

Из анализа снимков видно, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов обеспечивает более чем стократное увеличение количества получаемого нанопорошка-прекурсора, по сравнению с воздействием на мишень моноимпульсами.

Процесс осаждения слоя фракталов на подложках занимает достаточно большее время и проходил в два этапа: первоначально сразу

после прекращения действия лазерного излучения появляется налет и затем постепенное наращивание слоя за слоем со временем, зависящее от материала и массы вынесенного вещества. При этом экспериментальные данные (рисунок 2, *б*) показывают, что тенденция к образованию цепочечных структур наиболее ярко проявляется в системах с диффузионным механизмом переноса нанокластеров из лазерного факела. Полное время осаждения составляло несколько десятков минут.




*а* *б* *в*

Рисунок 2. Изображения частиц и фракталов:
СЛИ *а* – дно; *б* – бок; *в* – ОЛИ

# ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ-ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА $MgAl_2O_4$ ДОПИРОВАННЫХ Fe ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА СПЛАВЫ АМг2 И Мг95 СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Воропай Е. С.[1], Коваленко М. Н.[1], Алексеенко Н. А.[2],
Маркова Л. В.[2], Зажогин А. П.[1]

[1] Белорусский государственный университет (г. Минск, Республика Беларусь)
[2] Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа
(г. Минск, Республика Беларусь)
E-mail: *zajogin_an@mail.ru*

Одно из актуальных на сегодняшний день применений нанопорошков – изготовление различных видов керамик, включая оптические и так называемые лазерные керамики, которые служат активными средами твердотельных лазеров. Важное требование, предъявляемое к таким материалам – максимально близкая к теоретически возможной прозрачность на длине волны генерируемого излучения (как правило, это инфракрасный диапазон). Нанокерамики обладают рядом преимуществ, по сравнению с монокристаллами, таких как относительная быстрота изготовления, возможность введения больших концентраций активных центров, а также равномерное распределение их по объёму, большие размеры получаемых образцов и возможность синтеза многослойных керамик.

Перспективным материалом для активных элементов лазеров с длиной волны излучения 2−5 $\mu$m является нанокерамика на основе магний-алюминиевой шпинели $MgAl_2O_4$, прозрачная в диапазоне 2.5−6.5 $\mu$m, допированная двухвалентными ионами железа $Fe^{2+}$. Хорошим прекурсором для изготовления образцов нанокерамик являются нанопорошки, синтезированные в лазерном факеле.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения прекурсоров для изготовления нанокерамики типа $MgAl_2O_4$, допированной ионами железа методом последовательной абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов в воздушной атмосфере гибридной мишени, состоящей из пластинок сплавов алюминия АМг2 (Fe – 0,5%) и магния Мг95, склеенных между собой. Образование кластеров $Fe_xMgAl_2O_4$ происходит за счет реакции слипания различных субоксидов AlO, оксидов Fe и Mg при их

турбулентном перемешивании на выходе из микроканала. В этом случае наличие наночастиц Al в порошке позволяет значительно снизить температуру спекания и улучшить качество нанокерамики.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер обладает широкими возможностями для регулировки как энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0–100 мкс) излучения. Частота импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс.

Динамика процессов образования атомов и ионов Al, Cu, радикалов AlO исследовалась методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из алюминиевого сплава типа АД1 и меди М2 от энергии (20–60 мДж) и интервала между импульсами от 0 до 50 мкс. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм.

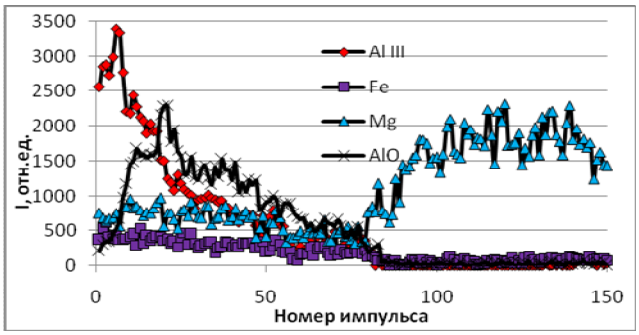
Исследования процессов абляции металлических мишеней от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс интенсивность линий в спектрах мала. С увеличением интервала наблюдается заметный рост интенсивности линий, примерно пропорциональный количеству паров металла, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала интенсивность линий существенно уменьшается.

На рисунке 1, *а*, в качестве примера, представлены результаты по зависимости интенсивности линий атомов Fe и Mg, ионов Al и полос AlO от количества импульсов. Энергия импульсов 53 мДж, межимпульсный интервал 10 мкс. Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела на дне стеклянной кюветы, использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max. Изображение СЭМ представлено на рисунке 1, *б*.

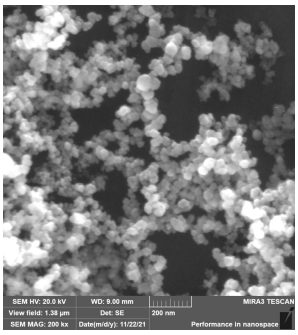
Общая картина, описывающая динамику и механизм формирования кластеров и фракталов, достаточно запутанна и порой противоречива. На ранней стадии коагуляции частиц, которая, как правило, протекает в газокинетическом режиме, большое внимание на структуру первичных кластеров оказывает ионизационное состояние среды. При этом экспериментальные данные показывают, что тенденция к образованию

цепочечных структур наиболее ярко проявляется в системах с высокой температурой, когда высока плотность заряженных частиц.

Процесс осаждения слоя фракталов на подложке занимает достаточно большое время. Полное время осаждения образующейся пылевой плазмы составляло нескольких десятков минут.




*а*



*б*

Рисунок 1: *а* – зависимость интенсивности линий от количества импульсов; *б* – изображения наночастиц и агломератов из алюминия, оксидов алюминия, магния и железа

# ФОРМИРОВАНИЕ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ К ГЕТЕРОСТРУКТУРАМ AlGaN/GaN ПО ТЕХНОЛОГИИ Au-Free

Гребенников В. А.[1, 2], Желаннов А. В.[1], Захаров М. А.[2]

[1] АО «ОКБ-Планета» (г. Великий Новгород, Россия)
[2] Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (г. Великий Новгород, Россия)
E-mail: *GrebennikovVA@okbplaneta.ru*

В настоящее время полупроводниковые соединения A3B5 с широкой запрещенной зоной, такие как нитрид галлия (GaN), считаются наиболее многообещающими материалами для силовых электронных устройств нового поколения [1]. Их исключительные физические свойства дают возможность изготавливать микроэлектронные устройства, работающие при гораздо более высоких напряжениях, температурах и частотах, чем при использовании кремния или германия. В связи с этим современная полупроводниковая промышленность переориентируется на разработку транзисторов на основе GaN, особенно HEMT-транзисторов [2, 3]. В частности, HEMT-транзисторы AlGaN/GaN на кремниевых подложках считаются преемниками силовой кремниевой электроники [4]. При этом кремниевая подложка, на которой выращивается гетероэпитаксиальная структура, позволяет использовать уже хорошо отработанные линии производства кремниевых устройств.

Как известно, получение качественных омических контактов к GaN затруднено из-за большой ширины запрещенной зоны (3.39 эВ при 300K) [5, 6]. Кроме того, традиционно используемые системы омической металлизации для GaN содержат в своем составе золото, которое из-за своей высокой диффузионной способности в кремнии является нежелательной примесью, создающей глубокие примесные центры в зоне проводимости [7]. Следовательно, для полупроводниковых гетероструктур AlGaN/GaN с золотыми омическими контактами в качестве альтернативы требуется создание омических контактов, не содержащих золото.

В данной работе рассмотрены основные системы тугоплавких металлов для формирования омических контактов к GaN и роль отдельных металлов (тантал, титан, вольфрам) в этих системах. Тугоплавкие металлы в качестве верхнего слоя системы омической металлизации улучшают морфологию поверхности и повышают термостабильность контактов. Эти параметры особенно важны при создании мощных полупроводниковых

приборов, стабильность работы которых в значительной мере определяется надежностью омических контактов.

---

1. Mishra U. K., Parikh P., Yi-Feng Wu. (2002). AlGaN/GaN HEMTs-an Overview of Device Operation and Applications. *Proceedings of the IEEE*. Vol. 90. P. 1022–1031.
2. Kim N., Yu J., Zhang W. (2020). Current Trends in the Development of Normally-OFF GaN-on-Si Power Transistors and Power Modules. *A Review. J. Electron. Mater.* Vol. 49. P. 6829–6843.
3. He J., Cheng W., Wang Q., Cheng. K. (2021). Recent Advances in GaN-Based Power HEMT Devices. *Advanced Electronic Materials.* Vol. 7.
4. Yoshida T., Egawa T. (2018). Improvement of Au-Free, Ti/Al/W Ohmic Contact on AlGaN/GaN Heterostructure Featuring a Thin-Ti Layer and Low Temperature Annealing. *Phys. Status Solidi*. Vol. 215(13).
5. Ravikirthi P. (2014). Au-Free Ohmic Contacts to Gallium Nitride and Graphene. *Master of science*. P. 1–68.
6. Корнеев В. Е., Пашков М. В., Шамхалов Ф. И. Особенности контроля технологии создания омических контактов GaN СВЧ транзисторов // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. Вып. 2 (245). 2017. С. 14–17.
7. Greco G., Lucolano F., Roccaforte F. (2016). Ohmic Contacts to Gallium Nitride Materials. *Applied Surface Science*. Vol. 383. P. 324–345.

# ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ АМИНОКИСЛОТ И МОНОАМИННЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

Гридчин С. Н.[1], Никольский В. М.[2]

[1] Ивановский государственный химико-технологический университет (г. Иваново, Россия)
[2] Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *sergei_gridchin@mail.ru*

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических, спектрофотометрических и калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и образования комплексов цинка(II), меди(II), никеля(II) и кобальта(II) в растворах аланина, серина, гомосерина, треонина, аспарагиновой, глицил-аспарагиновой, глицил-глутаминовой, иминодиуксусной, метилиминодиуксусной, гидроксиэтилиминодиуксусной и нитрилотриуксусной кислот.

При 298.15 K в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 моль/л определены величины констант и тепловых эффектов исследованных равновесий. Проанализировано влияние природы и концентрации «фонового» электролита на реализацию протолитических и координационных равновесий. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\lg K°$, $\Delta G°$, $\Delta H°$, $\Delta S°$) соответствующих реакций.

Полученные результаты сопоставлены с данными для ряда родственных амино- и карбоксилсодержащих соединений (аминокислот, диаминных комплексонов, дипептидов и диаминов), исследованных в нашей лаборатории ранее при идентичных экспериментальных условиях.

Рассмотрены возможные причины изменения энтальпийного и энтропийного вкладов в устойчивость комплексов в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда (дентатность и способ координации лиганда, наличие гидрофобных и гидрофильных заместителей, особенности сольватации цвиттер-ионов, степень гидратации исходных реагентов и продуктов реакции).

*Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2023-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

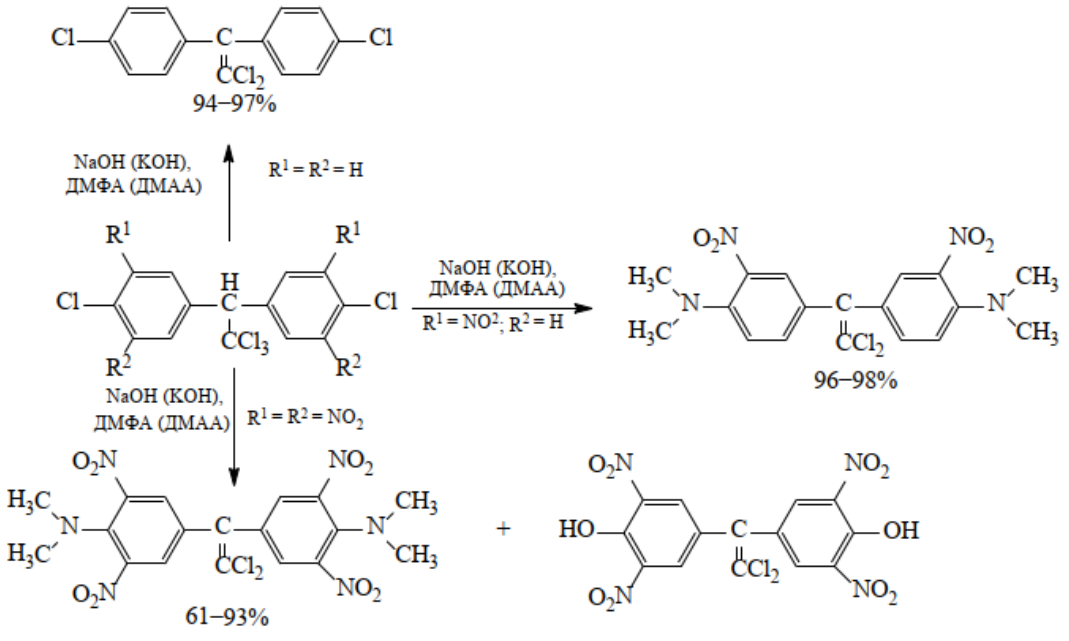
# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛИМИНИРОВАНИЯ 2,2-ДИ(4-ХЛОРФЕНИЛ)-1,1,1-ТРИХЛОРЭТАНА И ЕГО НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ В СРЕДЕ NaOH – ДМФА

Гузов Е. А.[1], Кужин М. Б.[2], Копыткова М. П. [2], Моисеев А. А.[1], Казин В. Н.[2]

[1] АО «Р-Фарм» (г. Ярославль, Россия)
[2] Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова (г. Ярославль, Россия)
E-mail: *kaz@uniyar.ac.ru*

Несмотря на обилие информации по функционализации и преобразованию функций замещенных 2,2-дифенл-1,1,1-трихлорэтанов, число публикаций о реакционной способности 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии со щелочами в амидных растворителях ограничено. N,N-Диметилформамид (ДМФА) и N,N-диметилацетамид (ДМАА), не будучи полностью инертными растворителями, могут взаимодействовать с нуклеофильными реагентами. Образующиеся продукты щелочного гидролиза амидных растворителей, прежде всего, промежуточный анион и диметиламин, могут участвовать в качестве реагентов в процессах, протекающих наряду с основной реакцией [1].

Ранее нами изучены реакции 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов со щелочами в ДМФА (ДМАА). При взаимодействии 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с NaOH (KOH) в ДМФА (ДМАА) при 70–80 °С протекает только реакция дегидрохлорирования и образуется 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен с выходом 94–97%:



В присутствии активирующих нитрогрупп наряду с дегидрохлорированием 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана протекает реакция нуклеофильного замещения атомов хлора на N,N-диметиламиногруппы и образуется 2,2-бис(3-нитро-4-N,N-диметиламино-фенил)-1,1-дихлорэтен с выходом 96–98%.

При взаимодействии 2,2-бис(3,5-динитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана со щелочью в амидном растворителе протекают реакции нуклеофильного замещения активированных атомов хлора на диметиламино- и гидроксигруппы с образованием смеси продуктов: 2,2-бис(3,5-динитро-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтена и 2,2-бис-(3,5-динитро-4-гидроксифенил)-1,1-дихлорэтена. Соотношение продуктов реакции зависит от температуры: при 40–45 °С выход диметил-аминопроизводного составляет 61–64%, а при 100–110 °С – 90–93%, что можно объяснить увеличением скорости гидролиза ДМФА.

При всей имеющейся информации об идентификации полученных в ходе реакции продуктов в литературе не описан механизм превращений 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с участием системы щелочь – амидный растворитель.

Цель данной работы: квантово-химическое исследование процессов, протекающих при взаимодействии 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана и 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана со щелочью в амидном растворителе для установления наиболее вероятного дегидрохлорирующего реагента и механизма реакции.

Квантово-химические расчеты проведены с помощью FireFly 8.2 методом B3LYP с базисным набором 6-31++G(d,p) и сольватационной модели PCM-D.

Выполнено квантово-химическое исследование процесса щелочного гидролиза ДМФА, который протекает в две стадии: образование анионного комплекса между растворителем и гидроксид-анионом; последующее разложение интермедиата до диметиламина и формиат-аниона. В работе [1] показано, что гидроксид-анион, присутствующий первоначально в системе NaOH-ДМФА, безбарьерно образует с растворителем промежуточный анион. Стабильность аниона (энергетический барьер последующего разложения комплекса составляет 99,77 кДж/моль), что позволяет ему накапливаться в реакционной среде и выступать в качестве дегидрохлорирующего агента.

С учетом полученных результатов смоделировано взаимодействие 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана с промежуточным комплексом по

двум направлениям атаки на трихлорэтилиденовую мостиковую группу: атомом кислорода (O-атака) и атомом азота (N-атака). Установлено, что энергический барьер при O-атаке (18,37 кДж/моль) существенно ниже, чем при N-атаке (60,65 кДж/моль). Таким образом, можно заключить, что реакция дегидрохлорирования 2,2-бис(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана протекает путем O-атаки анионным комплексом.

Аналогичным образом выполнено моделирование O-атаки для 2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана. Показано, что в присутствии активирующих нитрогрупп энергетический барьер реакции снижается до 12,16 кДж/моль.

---

1. Гузов Е. А., Кужин М. Б., Копыткова М. П., Сибриков С. Г., Казин В. Н. // Журнал общей химии. 2021. Т. 91, № 3. С. 405–411.

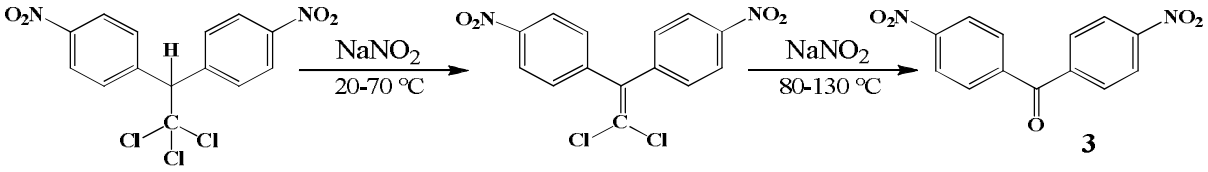
# МЕХАНИЗМ ТРАНСФОРМАЦИИ 2,2-ДИ(4-НИТРОФЕНИЛ)-1,1-ДИХЛОРЭТЕНА В 4,4′-ДИНИТРОБЕНЗОФЕНОН

Гузов Е. А.[1], Казин В. Н.[2]

[1] АО «Р-Фарм» (г. Ярославль, Россия)
[2] Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова (г. Ярославль, Россия)
E-mail: *kaz@uniyar.ac.ru*

Полимерные материалы, синтезированные на основе полифункциональных диаминосоединений ряда 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана и 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтена, характеризуются негорючестью, способностью к самозатуханию, однако, не отличаются высокой термостойкостью. К ее повышению приводит трансформация трихлорэтилиденовой группы в 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанах в карбонильную.

Нами изучено взаимодействие 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана с нитритами щелочных металлов в апротонных полярных растворителях. Показано, что в интервале температур 20–70 °С протекает только реакция дегидрохлорирования. При температурах 80–130 °С отмечено последующее превращение дихлорэтиленовой группы в карбонильную, при этом образуется 4,4′-динитробензофенон с выходом 95–97%. Однако, механизм данных превращений в литературе не описан.




В работе [1] приведены результаты кинетического и квантово-химического исследований реакции β-элиминирования 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1,1-трихлорэтана нитрит-ионом в апротонных диполярных растворителей с учетом процессов диссоциации и сольватации.

Для установления механизма последующего превращения 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4′-динитробензофенон изучена кинетика реакции и выполнены квантово-химические расчеты (B3LYP с базисным набором 6-31++G(d, p) в рамках континуальной сольватационной модели PCM-D).

В работе [2] предложена трансформация 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена в 4,4′-динитробензофенон, включающая четыре стадии (схема 1): нуклеофильное замещение атома хлора нитрит-ионом в

2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дихлорэтене (1) с образованием хлорид-аниона и 2,2-ди(4-нитрофенил)-1-хлор-1-нитритэтена (2). Последний посредством внутримолекулярного элиминирования трансформируется в 2,2-ди(4-нитрофенил)этенон (3). При атаке соединения (3) нитрит-ионом (N-атака) происходит нуклеофильное замещение с образованием карбаниона (4) и отщеплением оксида углерода (II). При разрушении сольватной оболочки апротонного растворителя возникает безбарьерная трансформация интермедиата (4) в 4,4´-динитробензофенон (5).

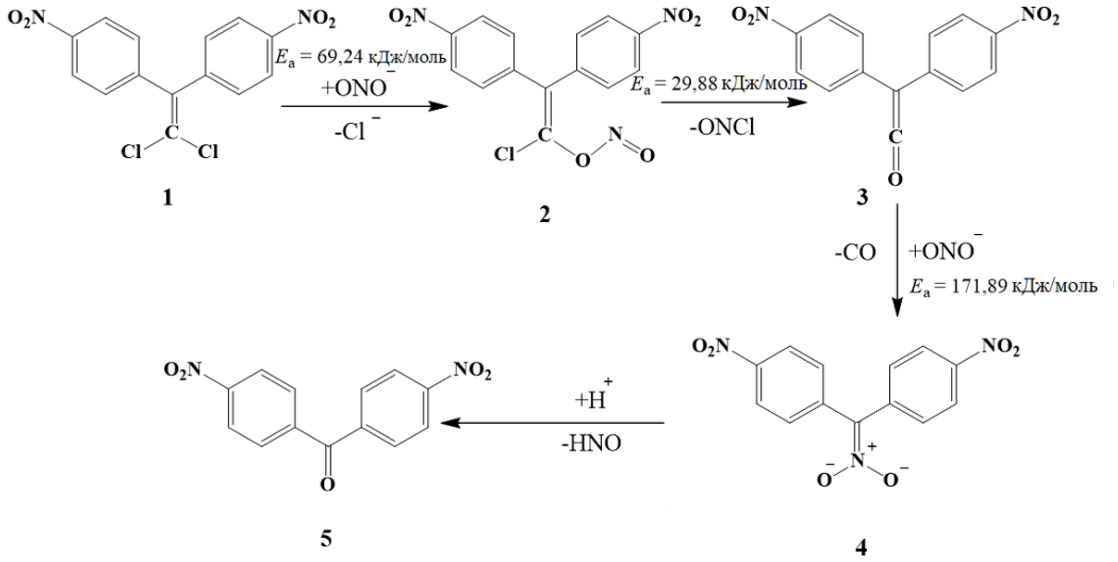



Схема 1

Известно, что кетены обладают высокой реакционной способностью и способны вступать в реакцию гидролиза. Реакционным центром в соединении (3) могут выступать оба углеродных атома мостикового фрагмента. В таком случае атака нитрит-аниона не является единственным путем превращения 2,2-ди(4-нитрофенил)этенона.

Рассмотрены альтернативные пути превращений 2,2-ди(4-нитрофенил)этенона (схема 2):

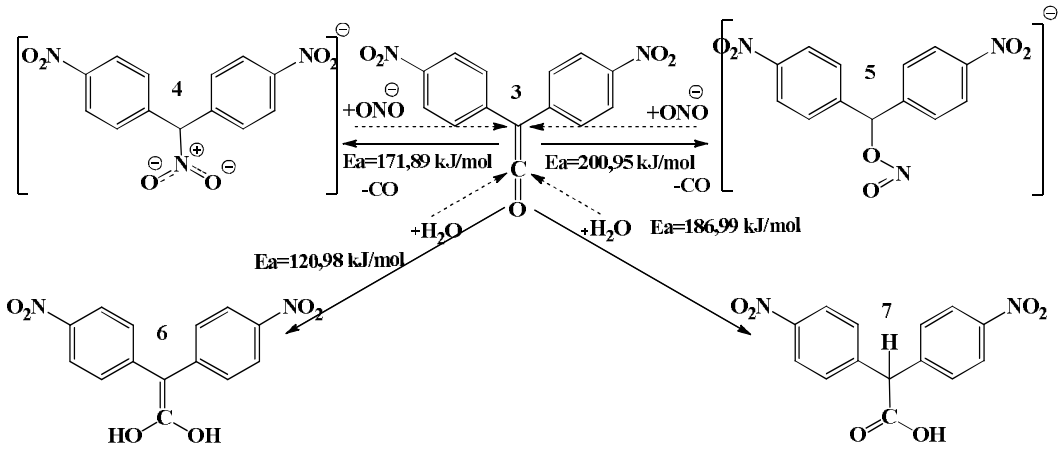



Схема 2

Анализируя представленные результаты квантово-химического исследования альтернативных путей превращения 2,2-ди(4-нитрофенил)этенона (схемы 1 и 2), можно сделать вывод, что гидролиз 2,2-ди(4-нитрофенил)этенона до 2,2-ди(4-нитрофенил)-1,1-дигидроксиэтена является наиболее энергетически выгодным направлением превращения, так как энергетический барьер составляет 120,98 кДж/моль, а тепловой эффект – 56,30 кДж/моль.

---

1. Гузов Е. А., Казин В. Н., Жукова А. А. // Журнал общей химии. 2018. Т. 88, № 10. С. 1595–1601.
2. Гузов Е. А., Казин В. Н. // Журнал общей химии. 2020. Т. 90, № 1. С. 18–30.

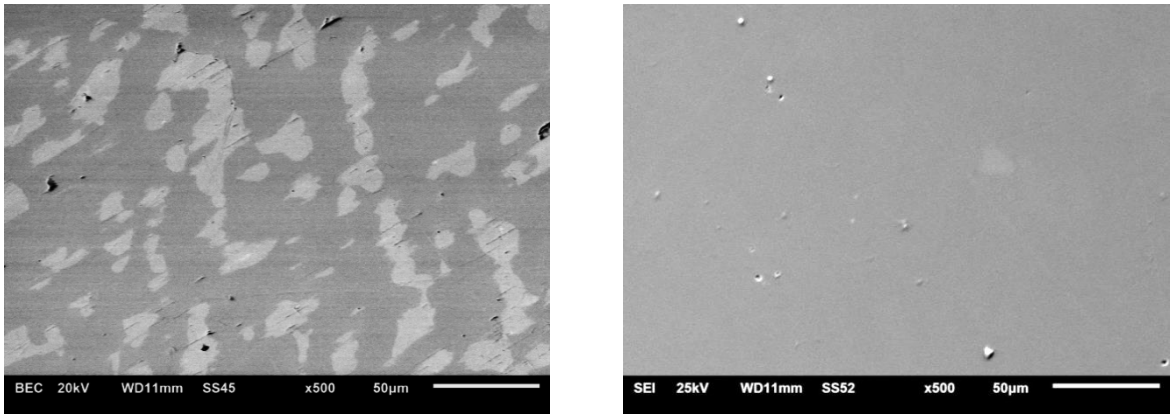
# ФОРМИРОВАНИЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРЫ СПЛАВОВ $Sm(Co_{1-x}Cu_x)_5$ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА

Гусев Е. С., Сосипатрова А. М., Кокорина К. А., Дегтева О. Б., Карпенков А. Ю., Семенова Е. М., Иванова А. И.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *semenova.em@tversu.ru*

Квазибинарные соединения $Sm(Co_{1-x}Cu_x)_5$ образуются по перитектической реакции и характеризуются гексагональной кристаллической структурой типа $CaCu_5$. Уникальной особенностью этих материалов является возможность формирования высококоэрцитивного состояния в литых образцах. Коэрцитивная сила магнетиков является структурно-чувствительной характеристикой, наибольшее значение которой достигается при оптимальной регулярной микро- и наноструктуре. Формирование микро- и наноструктуры данных материалов происходит в процессе отжигов, от температуры и длительности которых зависят параметры этой структуры.

В данной работе рассматриваются составы с x = 0.4, 0.5, 0.6. Исходные сплавы были получены методом индукционной плавки в атмосфере особо чистого аргона. Высокотемпературный отжиг осуществлялся в вакууме в печи сопротивления при температуре 1100 $^oC$ в течение 5 часов. Микроструктура выявлялась средствами оптической (Neophot30) и растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-6610LV). Исследование наноструктуры выполнялось на СЗМ (Solver Next, NT-MDT).




*а* *б*

Рисунок. Микроструктура исходного и отожженного сплава $SmCo_3Cu_2$, выявленная методом РЭМ

Показано, что исходные сплавы (после выплавки) имеют гетерогенную структуру, включающую не менее двух фаз. Однако высокотемпературный отжиг приводит сплав в состояние, близкое к однофазному (включение вторых фаз менее 5%). Обсуждается механизм формирования высококоэрцитивного состояния в сплавах $Sm(Co_{1-x}Cu_x)_5$ в процессе отжига.

*Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006) в лабораториях ЦКП ТвГУ.*

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ АНИЗОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Дмитриева А. А.[1], Степачёва А. А.[2], Матвеева В. Г.[1,2]

[1] Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
[2] Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *anastasia.dm.vip@yandex.ru*

Анизол – наиболее часто используемое модельное соединение при изучении процессов деоксигенирования био-нефти. Основными реакциями деоксигенирования анизола являются деметилирование, трансметилирование, деметоксилирование и гидрирование [1, 2]. Как правило, деоксигенирование био-нефти и ее модельных компонентов проводят в присутствии высококипящих углеводородов [3] в присутствии водорода при низком [4] или высоком давлении [5]. В последние годы интерес исследователей обращен на использование сверхкритических растворителей с относительно низкими значениями критической точки. Так были проведены эксперименты по использованию сверхкритических спиртов (метанола, этанола) в качестве растворителя при деоксигенировании анизола [6].

В данной работе в качестве растворителя для деоксигенирования анизола использовался н-гексан. Процесс деоксигенирования проводился в стальном шестиячеечном реакторе-автоклаве Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США). В качестве катализатора использовался палладий, нанесенный на сверхсшитый полистирол MN-270 методом пропитки по влагоемкости. Проведено исследование влияния температуры, парциального давления водорода, концентрации субстрата и катализатора на скорость расходования анизола, а также на выход и скорость образования основных продуктов. Перемешивание осуществлялось с помощью магнитной мешалки (скорость перемешивания – 1000 об/мин). Для сохранения фазового равновесия отбор проб в течение эксперимента не проводился. Пробы жидкой и газовой фазы отбирались после охлаждения реактора до комнатной температуры с варьированием времени эксперимента от 5 до 120 минут. Эксперименты проводились в диапазоне температур 240–300 °С, состава смеси азот-водород – 0–50 об.% водорода, начального давления – от 0,5 до 3,0 МПа, концентрации анизола в гексане – 1,5–65 г/л, соотношения анизол-катализатор –

20–80 г(анизола)/г(катализатора). Анализ газовой фазы проводился с использованием газового хроматографа Кристаллюкс 4000, снабженным пламенно-ионизационным детектором и катарометром. Анализ жидкой фазы осуществлялся с помощью газового хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Количественное определение состава катализата осуществлялось с использованием калибровочных кривых по индивидуальным веществам.

Оценка влияния условий проведения деоксигенирования анизола проводилась на основании относительной скорости расходования анизола при 50% конверсии, а также по селективности к ароматическим углеводородам (бензолу и толуолу). Относительная скорость расходования анизола рассчитывалась по уравнению 1.

$$W_{50} = \frac{C_0 \cdot 0.5}{\tau} \qquad (1)$$

где $W_{50}$ – относительная скорость расходования анизола, моль/л·мин; $C_0$ – начальная концентрация анизола, моль/л; $\tau$ – время достижения 50% конверсии, мин. Пример кинетических кривых расходования анизола и накопления продуктов деоксигенирования представлен на рисунке.

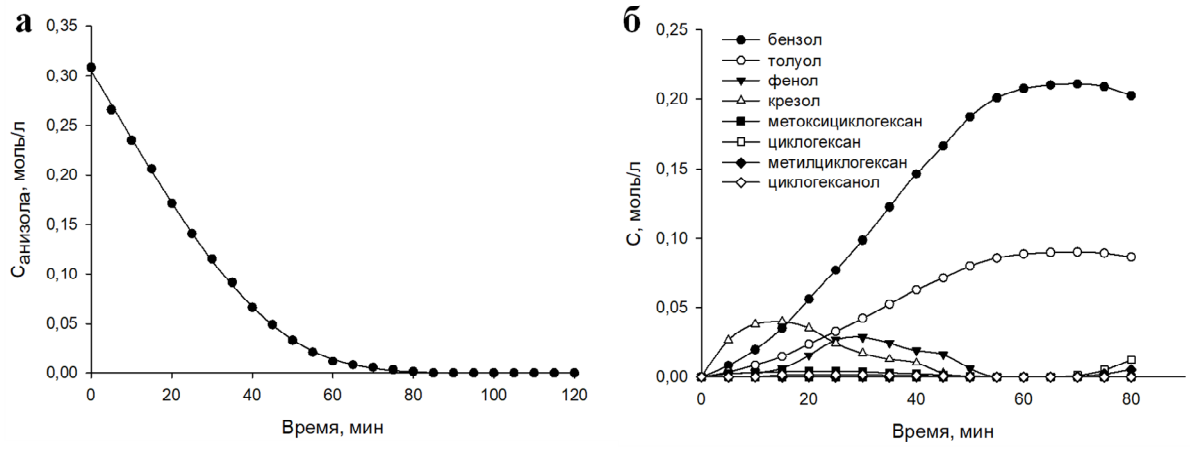



Рисунок. Кинетические кривые расходования анизола (*а*) и накопления продуктов деоксигенирования (*б*)

По результатам проведенных исследований было найдено, что порядок процесса по водороду равен 0,4, порядок реакции по анизолу составил 1,2, кажущаяся энергия активации процесса – 48 кДж/моль.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (программа У.М.Н.И.К., № 17259ГУ/2022 от 05.04.2022 г.).*

1. Li X., Chen G., Liu C., Ma W., Yan B., Zhang J. (2017). *Renewablr and Sustainable Energy Reviews.* Vol. 71. P. 296.
2. Zhang J., Fidalgo B., Kolios A., Shen D., Gu S. (2018). *Chemical Engineering Journal*. Vol. 336. P. 211.
3. Remón J., Ochoa E., Foguet C., Pinilla J. L., Suelves I. (2019). *Fuel Processing & Technology*. Vol. 191. P. 111.
4. Raikwar D., Munagala M., Majumdar S., Shee D. (2019). *Catalysis Today*. Vol. 325. P. 117.
5. Feng J., Hse C. Y., Yang Z., Wang K., Jiang J., Xu J. (2017). *Applied Catalysis A General*. Vol. 542. P. 163–173.
6. Cui K., Yang L., Ma Z., Yan F., Wu K., Sang Y., Chen H., Li Y. (2017). *Applied Catalysis B: Environment.* Vol. 219. P. 592.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ $Si_3N_4$ ДЛЯ МДМ КОНДЕНСАТОРОВ СВЧ МИС

Драгуть М. В.[1, 2], Захаров М. А.[1], Смирнов Ю. Ю.[2], Орлова Д. А.[1]

[1] Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (г. Великий Новгород, Россия)
[2] АО «ОКБ-Планета» (г. Великий Новгород, Россия)
E-mail: *dragutmv@okbplaneta.ru*

СВЧ монолитные интегральные схемы (МИС) на основе эпитаксиальных структур различных полупроводниковых соединений в настоящее время – это основной тип электронной компонентной базы передовых радиоэлектронных систем. В подавляющем большинстве случаев это аналоговые микросхемы. Их отличительной особенностью является небольшая степень интеграции и необходимость использования большого количества высокодобротных пассивных элементов.

В ряду пассивных интегральных элементов СВЧ конденсаторы занимают особое место. Это связано с их достаточно сложной конструкцией МДМ или МДМДМ типа, как правило, большой занимаемой площадью на кристалле МИС и сильной зависимостью параметров от технологических режимов и условий формирования структуры.

В силу этих обстоятельств, работа, посвященная исследованию процесса плазмо-химического осаждения (ПХО) диэлектрических пленок $Si_3N_4$ конденсаторных структур СВЧ МИС имеет практическую и научную ценность. Основной целью исследования было определение конкретных технологических режимов, позволяющих улучшить их параметры, в первую очередь, значение пробивного напряжения.

Процессы ПХО тонких пленок достаточно сложны для аналитического расчета и моделирования. Связано это с большим количеством различных реакционных химически активных частиц и ионов в плазме, а также с необходимостью учета значительного числа технологических параметров. В нашем случае, в качестве реакционных газов для синтеза пленок $Si_3N_4$ были использованы: 5%$SiH_4$/He, $N_2$ и Ar. Контролируемыми параметрами процесса ПХО являлись: расходы газов, давление в камере, мощности источников индуктивно связанной-плазмы (ИСП) и ВЧ-смещения, а также температура подложки.

Такое большое количество операционных параметров, вкупе со сложностью изучаемого технологического процесса, на практике, приводит к необходимости их разделения на основные и второстепенные,

и на первом этапе работы, к изучению влияния только основных. Предварительное изучение полученных образцов пленок $Si_3N_4$ методом эллипсометрии позволило установить, что они стехиометричны (коэффициент преломления равен (2.02–2.04)). Проблем с адгезией к используемой GaAs подложке также не наблюдалось во всем диапазоне толщин пленок $Si_3N_4$, которые были исследованы. Изучались пленки $Si_3N_4$ толщиной до 0,4 мкм. Косвенно, это свидетельствует об отсутствии критических внутренних механических напряжений. С учетом этого, в качестве основного параметра, влияние которого на свойства пленок $Si_3N_4$ было исследовано в предлагаемой работе, было выбрано давление в камере. Исходя из технических возможностей установки, величина давления варьировалась от 2 до 13 Па. Значения остальных операционных параметров приведены в таблице.

Таблица. Параметры процесса ПХО пленки $Si_3N_4$

| **Технологический параметр** | **Значение** |
|---|---|
| Расход моносилана ($SiH_4$ 5% в He) | 357 $см^3$/мин |
| Расход аргона (Ar) | 200 $см^3$/мин |
| Расход азота ($N_2$) | 7 $см^3$/мин |
| Мощность источника ИСП | 1000 Вт |
| Мощность ВЧ источника смещения | 0 Вт |
| Температура подложки | 250 ℃ |

Пленки $Si_3N_4$ были получены на установке ПХО SI-500D, ф. Sentech. Толщина пленок была выбрана исходя из задачи получения удельной емкости у МДМ конденсатора (600–660) пФ/$мм^2$ и составляла, в среднем, 100 нм. Образцы пленок $Si_3N_4$ изучались методами эллипсометрии и ИК-Фурье спектроскопии. Кроме того, оценивалась их химическая стойкость в HF 42% и при помощи специальных тестовых МДМ структур была установлена зависимость их электрической прочности от давления, рисунок, *а*. Важно так же отметить, что выявлена сильная зависимость пробивного напряжения полученных МДМ конденсаторов от площади верхней обкладки, как это показано на рисунке б).

Проведенные комплексные исследования диэлектрических пленок $Si_3N_4$ и интегральных МДМ конденсаторных структур на их основе позволили выявить зависимости их свойств и характеристик от основных операционных режимов процесса.

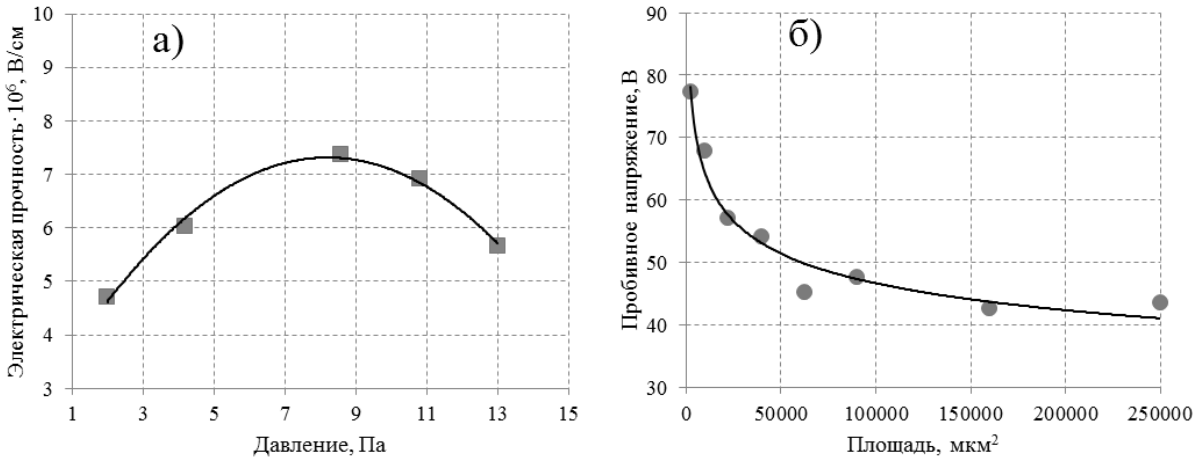



Рисунок. Зависимость: *а* – электрической прочности пленки $Si_3N_4$ от давления (S = 2500 мкм$^2$); *б* – пробивного напряжения МДМ структур от площади верхней обкладки (р = 8,6 Па)

# ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ ИОННЫХ ПАР ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ АЛКИЛИМИДАЗОЛИЯ С $PF_6^-$ И $BF_4^-$АНИОНАМИ

Дунаев А. М.[1], Говоров Д. Н.[2], Моталов В. Б.[1], Коробов М. А.[1], Кудин Л. С.[1]

[1] Ивановский государственный химико-технологический университет
(г. Иваново, Россия)
[2] Университет Цинциннати (Цинциннати, США)
E-mail: *amdunaev@ro.ru*

В настоящее время ионные жидкости (ИЖ) на основе алкилимидазолия находятся в фокусе внимания ученых благодаря перспективам их применения в различных отраслях промышленности. Для успешной разработки технологических процессов с использованием ИЖ необходима информация об их термодинамических свойствах, среди которых одним из наиболее важных является энтальпия образования нейтральных ионных пар (НИП). Из-за сложности экспериментального определения данной величины, ее чаще всего определяют теоретическими квантово-химическими методами, выполненными в различных приближениях. Среди современных методов расчета термохимических величин композитные методы выгодно отличаются высокой точностью (~4 кДж·моль$^{-1}$) и относительно высоким быстродействием. В сочетании с подходом, базирующимся на построении изодесмических реакций, этот метод способен давать надежные термодинамические величины.

В данной работе с использованием композитного метода G4 были произведены расчеты энтальпии образования НИП ИЖ на основе алкилимидазолия $C_n$MImX ($n$ = 2, 4, 6, 8, 10; X = $BF_4^-$, $PF_6^-$). Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица. Энтальпии образования ($\Delta_f H°$(298.15 K), кДж·моль$^{-1}$) НИП ИЖ на основе алкилимидазолия $C_n$MImX в зависимости от длины боковой цепи $n$ ($n$ = 2–10)

| 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | Прим. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_n$MImBF$_4$ | | | | | |
| –1462±4 | –1509±5 | –1551±6 | –1599±6 | –1644±6 | |
| –1462±6 | | | | | [1] DLNPO–CCSD(T) |
| –1472±5 | | | | | [1] Эксп. |
| –1692 | –1740 | | | | [2] G3MP2 |
| $C_n$MImPF$_6$ | | | | | |
| –1938±3 | –1985±3 | –2027±3 | –2076±3 | –2121±4 | |
| –1941 | –1990 | –2039 | –2087 | –2136 | [3] G3MP2 |
| –1909 | –1957 | | | | [2] G3MP2 |

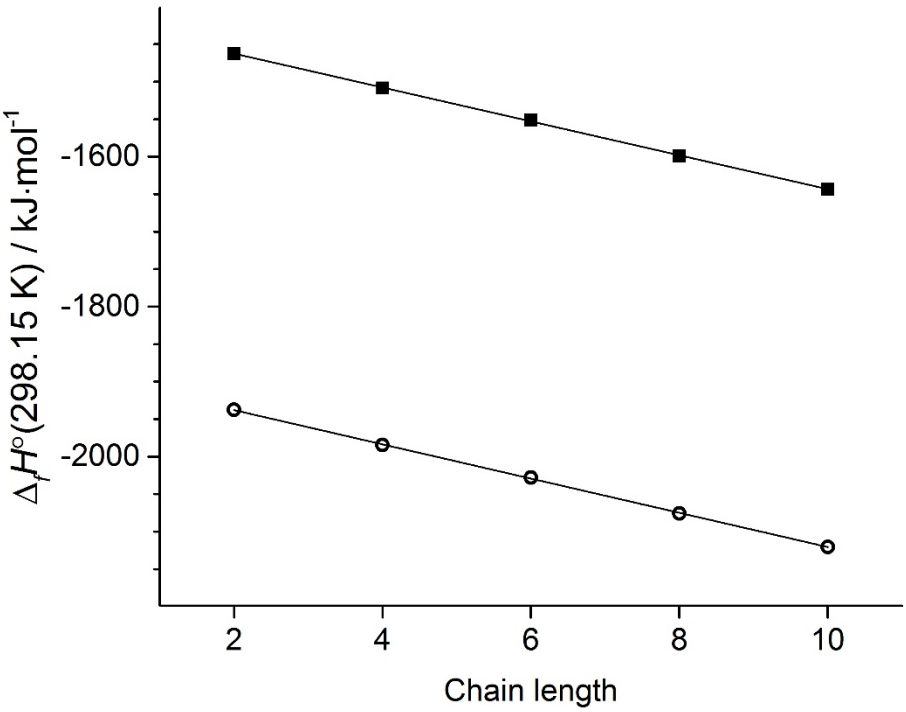



Рисунок. Зависимость энтальпии образования НИП ИЖ от длины алкильной цепи $n$ ($C_n$MImBF$_4$ – заполненные квадраты; $C_n$MImPF$_6$ – открытые кружки)

Полученные величины хорошо согласуются с работами [1, 2] и существенно отличаются от [3]. Это связано с использованием в работе [3] реакции атомизации для расчета энтальпий образования. Ранее [4] было показано, что такой подход приводит к большим отклонениям в $\Delta_f H°$. Анализ зависимости энтальпии образования НИП от длины алкильной цепи (рисунок) показывает, что она имеет линейный характер. Это позволяет провести прогностическую оценку для гомологических рядов:

$C_n$MImBF$_4$: $(-1417\pm1) - (22.60\pm0.19)\cdot n$ $\quad R^2=0.9997$
$C_n$MImPF$_6$: $(-1892\pm1) - (22.83\pm0.18)\cdot n$ $\quad R^2=0.9998$.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 21-73-00041.*

1. Zaitsau D. H., Yermalayeu A. V., Schubert T. J. S., Verevkin S. P. (2017). *J. Mol. Liq*. Vol. 242. P. 951–957.
3. Verevkin S. P., Emel'yanenko V. N., Zaitsau D. H., Heintz A., Muzny C. D., Frenkel M. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys*. Vol. 12. P. 14994–15000.
2. Zaitsau D. H., Yermalayeu A. V., Emel'yanenko V. N., Butler S., Schubert T., Verevkin S. P. (2016). *J. Phys. Chem. B*. 120, 32, 7949–7957.
4. Govorov D. N., Dunaev A. M., Motalov V. B., Kudin L. S. *J. Mol. Liq*. 2022, 364, 119996.

# ЭФФЕКТ СПОНТАННОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ БИСЛОЯ ГЕРМАНИЯ В ГЕРМАНЕН: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Ежов В. П., Талызин И. В., Самсонов В. М.

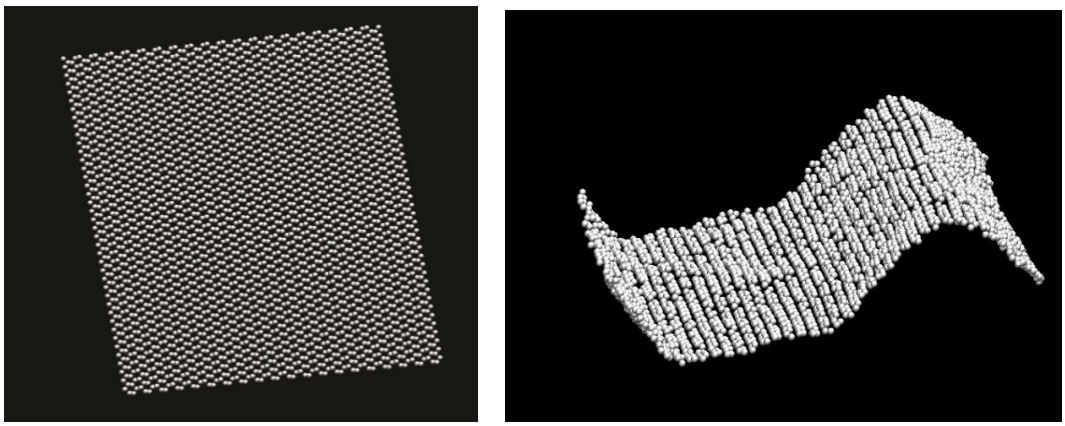
Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *samsonoff@inbox.ru*

Открытие и исследование графена, отмеченные Нобелевской премией 2010 года, привлекло внимание научного сообщества к его кремниевому аналогу – силицену, синтезированному в 2012 году. Германен, аналог графена и силицена, был предсказан Кахангировым и др. еще в 2009 г. [1], но синтез германена оказался более сложной задачей. В [2] представлены убедительные экспериментальные и теоретические доказательства его синтеза путем сухого эпитаксиального роста на грани золота (111).

В МД экспериментах нами обнаружен неожиданный эффект, отвечающий спонтанному переходу бислоя кристаллического Ge ориентации [100] в монослой германена. Для кристаллического слоя в три атомных монослоя и для кристаллических слоев Si такого рода эффект не наблюдался. Для МД моделирования нами использовались программа LAMMPS и потенциалы Терсоффа. Начальная конфигурация отвечала бислою германия с ориентацией [100] (рисунок 1, *а*). Размер ячейки моделирования по горизонтали составлял 20 параметров решётки, по толщине – 0,3 параметра решётки. На рисунке 1, *б* представлена конечная отрелаксированная конфигурация, отвечающая листу германена с сотовой структурой. Один из интересных аспектов полученных результатов связан с тем, что потенциал Терсоффа, «запрограммированный» на воспроизведение валентных углов, отвечающих $sp^3$ гибридизации, предсказывает образование структур с $sp^2$ связями. Это свидетельствует о «склонности» именно германия к такого рода переходам и о более высокой стабильности германена по сравнению с силиценом.

На рисунке 2 представлена температурная зависимость потенциальной (когезионной) составляющей внутренней энергии слоя графена. Завершающий участок зависимости отвечает потере слоем стабильности. Самой низкой температуре соответствует энергия связи $E = -u =$ 2,94 эВ/атом Экспериментальное значение энергии связи в германии равно 3,87 эВ/атом. В локально-координационном приближении из последнего значения находим, что для графена $E =$ (3/4)·3,87 = 2,90 эВ/атом, что хорошо согласуется с МД результатом. С

использованием рисунка 2 можно оценить теплоемкость германена. Потенциальный вклад равен $N_A\, du/dt = 11{,}28$ Дж/моль. Суммируя его с кинетическим вкладом $2/3R = 12{,}47$ Дж/моль, находим, что теплоемкость $C =$ 23,75 Дж/моль·К, что практически совпадает с табличным значением теплоемкости объемного германия 23,22 Дж/моль·К.



*а* *б*

Рисунок 1. Начальная (*а*) и конечная (*б*) конфигурации системы после релаксации в течение 0.1 нс при $T = 300$ K

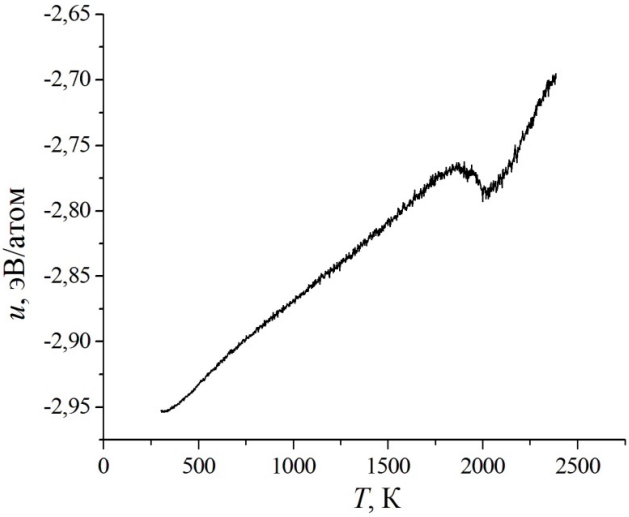



Рисунок 2. Температурная зависимость потенциальной части удельной (на атом) внутренней энергии германена

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

1. Cahangirov S., Topsakal M., Aktürk E., Şahin H., Ciraci S. (2009). *Physical Review Letters*. Vol. 102. I. 23. P. 236804.
2. Dávila M. E., Xian L., Cahangirov S., Rubio A., Le Lay G. *New Journal of Physics*. 2014. Vol. 16. I. 9. P. 095002.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ И БИОМАССЫ

Емельянова С. Д., Степачёва А. А., Матвеева В. Г.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *emelyanovasofiya@rambler.ru*

Переработка нефтяного сырья и компонентов биомассы является хорошей перспективой, в связи с необходимостью расширения ресурсной базы топливно-энергетического комплекса и химической промышленности. Данная необходимость обусловлена ужесточением экологических требований, ростом цен на нефтепродукты и истощением сырьевых запасов традиционных энергоносителей, которые обеспечивают экономическую платформу страны [1].

Реализация совместной переработки компонентов биомассы и нефтяного сырья может стать решением ряда актуальных проблем, таких как использование отходов биомассы, которые в настоящее время не используются или выбрасываются на свалки, и уменьшение объема добычи нефти. Благодаря совместной переработке в нефтяном сырье снижается содержание сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений и уменьшается количество непредельных углеводородов, а из биомассы происходит удаление кислорода и насыщение ее компонентов водородом [2].

Продуктами совместной конверсии нефтяного сырья и компонентов биомассы являются топливные ароматические и циклические углеводороды (бензол, толуол и циклогексан), а также фенольные соединения. Кроме того, ряд циклических и ароматических углеводородов может также использоваться в различных областях производства химических веществ в качестве растворителей и реагентов [3].

В данной работе в качестве растворителя использовалась смесь н-гексана и пропанола-2 1:1. Процесс проводился в стальном шестиячеечном реакторе-автоклаве Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США). В качестве катализатора использовался 5%Ru-$Fe_3O_4$-$SiO_2$. Проведено исследование влияния температуры, давления, концентрации субстратов и катализатора на скорость расходования реагентов, а также на выход и скорость образования основных продуктов. Анализ газовой фазы проводился с использованием газового хроматографа Кристаллюкс 4000, снабженного пламенно-ионизационным детектором и катарометром. Анализ жидкой фазы осуществлялся с помощью газового хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Количественное определение состава катализата осуществлялось с использованием калибровочных кривых по индивидуальным веществам.

Определение кинетических параметров совместной гидроочистки модельных соединений проводилось на основании экспериментов по варьированию условий проведения процесса путем классической обработки полученных результатов. Была определена относительная скорость реакций на основании анализа кинетических кривых. Относительная скорость рассчитывалась при 20% конверсии для линейных участков кинетических кривых.

Определение энергии активации процессов, протекающих в сверхкритическом пропаноле, было проведено для каждого модельного соединения как при индивидуальной, так и при совместной конверсии. Использование сверхкритических условий, в целом, значительно снижает энергию активации процесса. Введение в систему кислородсодержащего компонента биомассы приводит к еще большему снижению энергии активации конверсии компонентов смеси по сравнению с индивидуальными веществами. Линейный характер влияния массы катализатора на относительную скорость совместной конверсии модельных соединений указывает на то, что по металлу порядок процесса равен 1. Для определения частных порядков реакции по индивидуальному веществу были проведены эксперименты по варьированию концентрации одного из компонентов при взятом избытке второго. Были построены зависимости ln(Wr) vs ln(Среагента) и по тангенсу угла наклона определены порядки реакции (таблица).

Таблица. Кинетические параметры совместной конверсии модельных соединений тяжелых нефтей и биомассы

| Смесь | Кажущиеся энергии активации, кДж/моль | | Частный порядок | |
|---|---|---|---|---|
| | Компонент 1 | Компонент 2 | Компонент 1 | Компонент 2 |
| Эйкозан-стеариновая кислота | 23,8 | 21,2 | 0,6 | 0,7 |
| Антрацен-анизол | 21,7 | 20,7 | 0,4 | 0,6 |
| Дибензотиофен-анизол | 17,5 | 19,4 | 0,3 | 0,5 |

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (программа У.М.Н.И.К.).*

1. Солодова Н. Л., Нурмухаметова Р. А. // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20, № 10. С. 53–60.
2. Забелкин С. А. // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20, № 12. С. 50–52.
3. Шиманская Е. И. // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4, № 12. С. 35–41.

# КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

Емельянова С. Д., Степачёва А. А., Луговой Ю. В., Косивцов Ю. Ю.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *a.a.stepacheva@mail.ru*

Производство биомассы оценивается примерно в 100 миллиардов тонн в год. Биомассу можно рассматривать как потенциальный ресурс для производства возобновляемых видов топлива. Лигноцеллюлозная биомасса – широкодоступный, возобновляемый, биоразлагаемый и биосовместимый ресурс, который при правильном подходе может снизить зависимость современного общества от ископаемых ресурсов. Это потенциальное сырье для производства тепла, электроэнергии, топлива, химикатов и других биопродуктов. На сегодняшний день образуется большое количество лигноцеллюлозных отходов, которые практически не используются. Современные тенденции требуют вовлечения всех возможных ресурсов в производственный цикл. Поэтому переработка отходов лигноцеллюлозной биомассы является актуальным направлением исследований.

В настоящей работе в качестве образцов древесных отходов использовались древесные опилки сосны и березы с влажностью 3.20% и 3.18%, и зольностью 0.36% и 0.17% соответственно. Было проведено термогравиметрическое исследование образцов древесных отходов с использованием термовесов Iris TG 209 F1 (NETZSCH, Германия). Анализ проводился в среде аргона в интервале температур 35–1000 ºС с использованием масс-спектроскопической приставки Aeolos QMS 403D NETZSCH, с температурой капилляра для отбора летучих продуктов термодеструкции – 300 ºС.

Результаты термогравиметрического исследования опилок березы и сосны представлены на рисунке, *а*. Согласно представленным данным, термогравиметрические кривые образцов опилок сосны и березы имеют некоторые различия в температурном интервале от 200 до 400 ºС. Следует отметить, что массы углесодержащих остатков, получаемых в ходе термодеструкции исходных образцов в инертной среде, принимают близкие значения. Это может объясняться достаточно сходными свойствами термически разрушаемых материалов.

Тем не менее, у исследуемых образцов древесных отходов имеются существенные отличия в протекании процессов термодеструкции в указанном температурном диапазоне, которые становятся более различимыми при построении дифференциальных термогравиметрических кривых (рисунок, *б*). Данные отличия связаны с разным компонентным составом древесины хвойных и лиственных пород, а именно с различным содержанием полиоз, гемицеллюлоз (пентозанов), целлюлозы и лигнина.

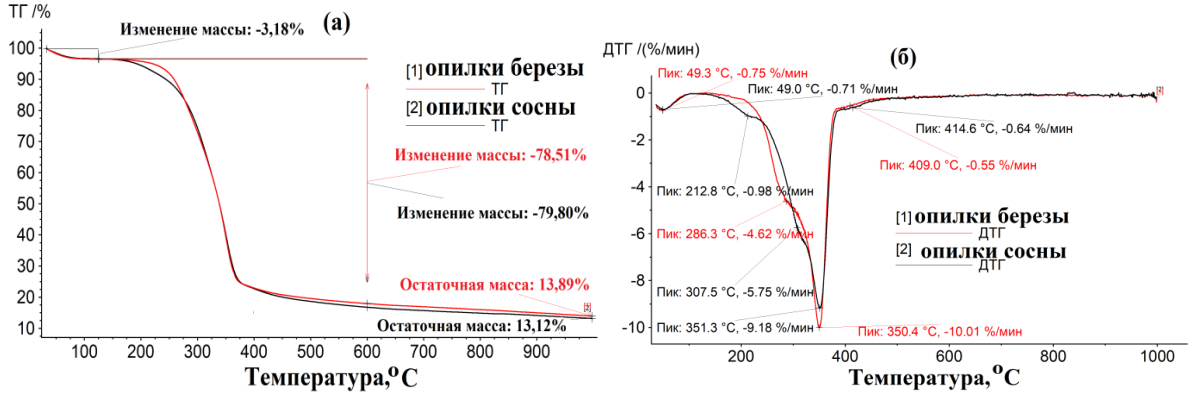



Рисунок. Термогравиметрические кривые (*а*) и дифференциально-термогравиметрические кривые (*б*) березовых и сосновых опилок в интервале температур 35–1000 ºС

Согласно данным термогравиметрического анализа интенсивное протекание процессов термодеструкции древесных отходов происходит в интервале 250–450 ºС, что соответствует процессам деструкции основных компонентов биомассы – экстрактивных веществ, полиоз, гемицеллюлоз, лигнина и целлюлозы.

Исследование термокинетики процессов термодеструкции образцов древесных отходов было проведено в температурном интервале 175–600 ºС при различных скоростях нагрева сырья 10, 25, 50 ºС/мин в среде аргона с использованием программного обеспечения NETZSCH Termokinetics 3.1. Анализ представленных в таблице данных позволяет судить о том, что энергия активации пиролиза березовых опилок больше чем опилок сосны по различным оценкам на величину от 8.9 до 15.1 кДж/моль. Это подтверждает меньшую термическую устойчивость сосновой древесины в исследуемом интервале температур процесса.

Таблица. Кинетические параметры процесса пиролиза отходов древесины, рассчитанные по данным термогравиметрического анализа

| Тип древесины | Модель независимые методы | | Методы линейной кинетики |
|---|---|---|---|
| | ASTM E698 | ASTM E1641 | |
| Береза<br>Ea, кДж/моль<br>Aexp<br>n-реакции | <br>141,1±7,3<br>9, 90 · $10^{-1}$<br>– | <br>123,6±9,0<br>9,03 · $10^{-1}$<br>– | <br>128,2<br>9,3 · $10^{-1}$<br>2,53 |
| Сосна<br>Ea, кДж/моль<br>Aexp<br>n-реакции | <br>126,0±5,7<br>9,89 · $10^{-1}$<br>– | <br>76,3±17,4<br>4,37 · $10^{-1}$<br>– | <br>119,3<br>8,4 · $10^{-1}$<br>2,31 |

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-79-10096).*

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАССЧИТАННЫЕ В ПРИБЛИЖЕНИИ DFT ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯДЕР $^{1}$H РЯДА ГЕТЕРОКОНДЕНСИРОВАННЫХ 1,2-ДИАЗЕПИНОВ

Ересько А. Б., Муратов А. В., Ракша Е. В., Попов В. Ю., Белова И. В.

Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *a_eresko77@mail.ru*

Гетероциклические соединения с ядром 2,3-бензодиазепина интенсивно исследуются в качестве неконкурентных антагонистов AMPA рецепторов. Биологическая активность таких соединений лучше всего демонстрируется на примере тофизопама, хорошо известного анксиолитического средства, или талампанеля. Реализован синтез ряда бензофуро[2,3-d][1,2]диазепинов (1), бензотиено[2,3-d][1,2]диазепинов (2), [1,2]диазепино[4,5-b]индолов (3) [1–3], а также родственной конденсированной гетероциклические системы – бензотиено[2,3-c]азепина (4) [4], которые также могут рассматриваться как перспективные структуры для дизайна лекарств (рисунок 1).

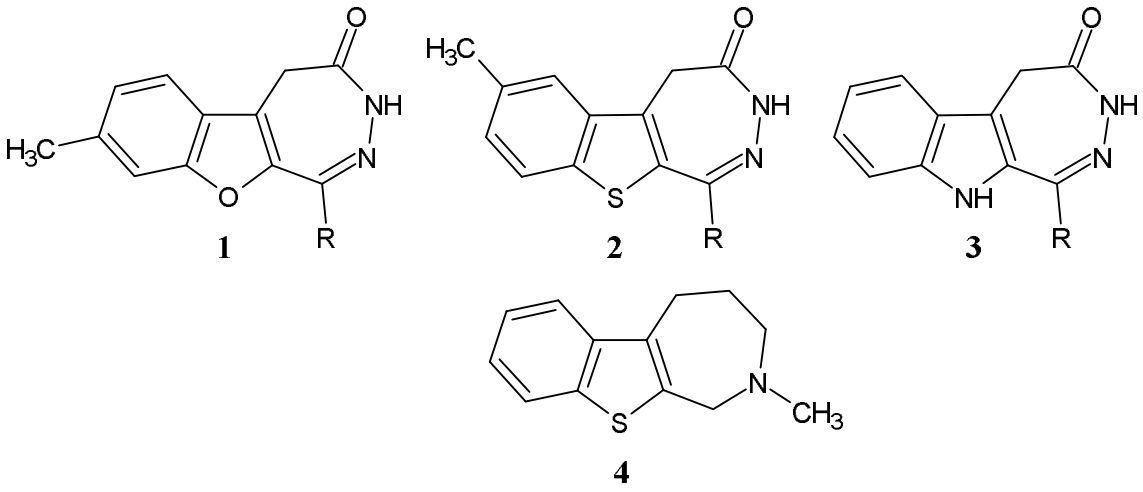
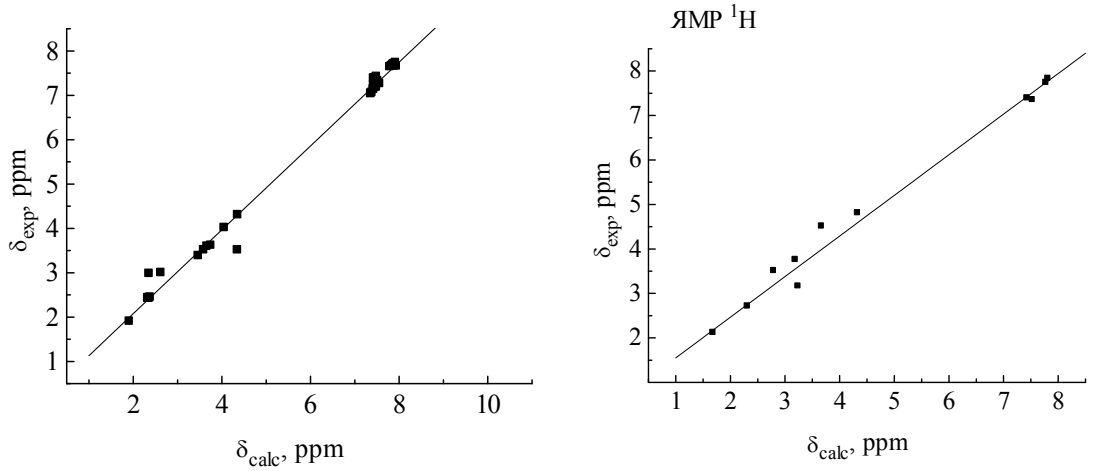



Рисунок 1. Структура исследуемых соединений ряда конденсированных 1,2-диазепинов и бензотиено[2,3-c]азепина

Для полученного ряда производных с различным гетероатомом в кольце, аннелированном с диазепиновым (1-3) и азепиновым (4) циклом, выполнено молекулярное моделирование структуры и оценка химических сдвигов ядер $^{1}$H. Расчет констант магнитного экранирования выполнен стандартным методом GIAO с использованием оптимизированных

параметров молекулярной геометрии в приближении метода B3LYP и базисного набора 6-31G(d,p). Учет влияния растворителя (диметилсульфоксид или хлороформ) выполнен в приближении модели PCM. Рассчитанные химические сдвиги ядер $^1$H для исследуемых соединений хорошо согласуются с экспериментальными значениями, полученными в растворе ДМСО-$d_6$ или $CDCl_3$.

Для исследуемого ряда производных 1,2-диазепинов и азепина получены линейные корреляции между экспериментальными и рассчитанными величинами химических сдвигов ядер $^1$H (типичные зависимости иллюстрирует рисунок 2).




*а* *б*

Рисунок 2. Типичные зависимости между экспериментальными и рассчитанными химическими сдвигами ядер $^1$H исследуемых соединений: (*а*) [1,2]диазепино[4,5-*b*]индолы; (*б*) 2-метил-2,3,4,5-тетрагидро-1H-[1]бензотиено[2,3-c]азепин

Следует отметить, что учет влияния растворителя в рамках модели поляризованного континуума при расчете химических сдвигов ядер $^1$H производных 1,2-диазепинов (1-3) и азепина (4) не является принципиальным, но ведет к заметному увеличению точности расчета.

1. Muratov A. V., Grebenyuk S. A., Eresko A. B. (2018). *Rus. J. Org. Chem*. Vol. 54. P. 861–866.
2. Muratov A. V., Eresko A. B., Tolkunov V. S. et al. (2019). *Rus. J. Org. Chem*. Vol. 55. P. 345–350.
3. Muratov A. V., Eresko A. B., Tolkunov V. S. et al. (2021). *Rus. J. Org. Chem*. Vol. 57. P. 180–185.
4. Eresko A. B., Raksha E. V., Berestneva Yu. V. et al. (2020). *Rus. J. Org. Chem*. Vol. 56. P. 1929–1936.

# ДВА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ПОДХОДА К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В НАНОСПЛАВАХ Pt-Pd

Жигунов Д. В., Романов А. А., Самсонов В. М.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *dmitry-jigunow@ya.ru*

Интерес научного сообщества к Pt, Pd и сплавам Pt-Pd обусловливается, прежде всего, их высокой каталитической активностью, которая возрастает с уменьшением размера до диаметра порядка 1 нм. Естественно, что свойства бинарных наночастиц будут зависеть от их внутренней структуры, определяемой наличием или отсутствием сегрегации компонентов. Наиболее часто в бинарных наночастицах имеет место поверхностная сегрегация одного из компонентов. Экспериментально синтезируемые наночастицы могут быть неравновесными. Наблюдение поверхностной сегрегации методами атомистического моделирования также не может гарантировать полностью равновесное состояние конечных конфигураций. С этой точки зрения, термодинамическое моделирование, результаты которого предсказывают равновесную сегрегацию, имеет определенные преимущества, поскольку именно равновесное состояние должно быть наиболее стабильным.

В данной работе мы использовали два альтернативных подхода к термодинамическому моделированию сегрегации:

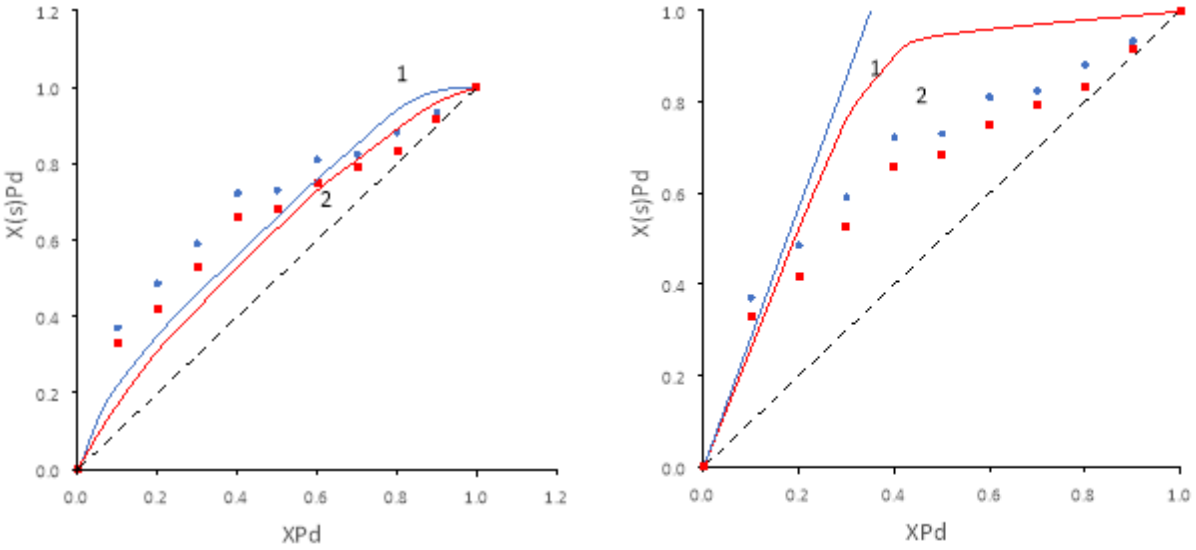
1. Подход, основывающийся на решении уравнения Батлера, в соответствии с которым парциальные удельные свободные поверхностные энергии компонентов должны быть одинаковы. Детали моделирования рассмотрены в наших работах [1, 2]. В задачу термодинамического моделирования входит нахождение мольной доли сегрегирующего компонента $\chi_{Pd}^{(s)}$ (в нашем случае – Pd) как функции средней мольной доли $\overline{\chi_{Pd}}$, характеризующей состав частицы;

2. Подход, основывающийся на уравнении Ленгмюра–Маклина, распространенном на наночастицу:

$$\frac{\chi_{Pd}^{(s)}}{1-\chi_{Pd}^{(s)}} = \frac{\chi_{Pd}^{(c)}}{1-\chi_{Pd}^{(c)}} exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \qquad (1)$$

где $\chi_{Pd}^{(c)}$ – мольная доля сегрегирующего компонента в центральной части (ядре) наночастицы, $Q$ – теплота сегрегации, $R$ – универсальная газовая постоянная, $T$ – температура.

На рисунке 1, *а* представлены зависимости $\chi_{Pd}^{(s)}(\overline{\chi_{Pd}})$, найденные с использованием подхода, основывающегося на решении уравнения Батлера. Здесь же представлены наши молекулярно-динамические результаты, полученные с помощью программы LAMMPS (МПА параметризации потенциалов) [3]. Оба метода моделирования предсказывают поверхностную сегрегацию Pd и ее уменьшение с ростом температуры. На рисунке 1, *б* представлены результаты термодинамического моделирования, полученные на основе решения уравнения (1). Видно, что результаты, полученные с использованием обоих термодинамических подходов, удовлетворительно согласуются друг с другом и с МД результатами.




*а* *б*

Рисунок 1. Зависимости $\chi_{Pd}^{(s)}(\overline{\chi_{Pd}})$, найденные решением уравнения Батлера (*а*) и уравнения Ленгмюра–Маклина (*б*): кривые 1 отвечают $T = 300$K, кривые 2 – $T = 1000$K. Точки отвечают результатам МД экспериментов ● (300K) и ■ (1000K)

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

1. Samsonov V. M., Bembel A. G., Kartoshkin A. Y., Vasilyev S. A., Talyzin I. V. (2018). Molecular dynamics and thermodynamic simulations of segregation phenomena in binary metal nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 133. P. 1207–1217.
2. Samsonov V. M., Talyzin I. V., Kartoshkin A. Yu., Vasilyev S. A., Alymov M. I. (2021). On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations. *Computational Materials Science.* Vol. 199. P. 110710.
3. Samsonov V. M., Romanov A. A., Kartoshkin A. Yu., Talyzin I. V., Puytov V. V. (2022). Embedding functions for Pt and Pd: recalculation and verification on properties of bulk phases, Pt, Pd, and Pt–Pd nanoparticles. *Applied Physics A*. Vol. 128, no. 9. P. 826.

# ПОВЕДЕНИЕ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ НАЛОЖЕНИИ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Заворотнев Ю. Д.[1], Страумал Б. Б.[2, 3], Томашевская Е. Ю.[4]

[1] Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
[2] Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна РАН
(г. Черноголовка, Московская обл., Россия)
[3] Национальный исследовательский технологический университет МИСИС
(г. Москва, Россия)
[4] Донецкий национальный университет экономики и торговли имени
Михаила Туган-Барановского (г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *zavorotnev.yurii@mail.ru*

При экспериментальном исследовании двухкомпонентных соединений Cu-Ag, Cu-Sn, Cu-Co было установлено, что независимо от температуры отжига система при наложении мегапластической деформации кручения приходила в одно определенное стационарное состояние [1]. В работе [2] были теоретически рассмотрены поведения размера элементарной ячейки при наложении кручения под высоким давлением (КВД) в двухкомпонентных растворах и было подтверждено наличие конечного стационарного состояния. Однако, при этом использовался только микроскопический (первичный) параметр порядка (ПП), а именно сдвиг атомов ячейки. В настоящей работе рассмотрен также макрокроскопические (вторичные) ПП-компоненты симметричного тензора деформации.

Неравновесный термодинамический потенциал (НТДП) был построен на основе целого рационального базиса инвариантов для векторов и тензоров второго ранга. В результате вычислений и упрощений получаем, что для кубического кристалла НТДП имеет вид

$$\Phi = -\frac{\alpha_1}{2}q^2 + \frac{\alpha_2}{4}q^4 + \frac{\alpha_3}{6}q^6 + \beta_1\varphi + \frac{\beta_2}{2}\varphi^2 + \frac{\beta_3}{3}\varphi^3 + \delta q^2\varphi + \gamma_1 M^s\left(q_x\frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y\frac{\partial q_x}{\partial z}\right) +$$
$$+\gamma_2 M^r\left[\left(\frac{\partial q_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z}\right)^2\right] + q^2\left(\theta_1\varepsilon_{zx}^2 + \theta_2\varepsilon_{zx}^4\right) + \gamma_3\left(\frac{\partial\varepsilon_{zx}^2}{\partial z}\right)^2 + \Phi_1$$

где $q$ – структурный параметр порядка (изменение одного из линейных размеров элементарной ячейки), $\varphi$ – плотность дефектов, $M$ – момент кручения, направленный по оси $z$, $\alpha,\beta,\gamma,\theta$ – феноменологические константы, слагаемое с коэффициентом $\gamma_3$ описывает флуктуации

распределения величины тензора деформации, $\Phi_1$ – вид этого слагаемого зависит от поставленной задачи. Зависимость величины момента от числа оборотов *N* имеет вид гиперболического тангенса. Конкуренция слагаемых с производными скобках обеспечивает появление длиннопериодической структуры при наложении КВД.

Пусть процесс КВД равномерный. Тогда распределение деформации в образце однородно и $\gamma_3 = 0$. При этом были рассмотрены ситуации: 1) в полученных образцах при любой температуре отжига отсутствует сдвиговое напряжение; 2) величина $\varepsilon_{xz}$ меняется при изменении температуры закалки ввиду наличие взаимодействия со структурным параметром порядка; 3) совместное воздействие ПП и момента вращения на сдвиговую деформацию.

1. Тогда имеем $(\theta_1 = 0)$ $\Phi_1 = \left[ \chi_1 \varepsilon_{xz}^2 + \chi_2 \varepsilon_{xz}^4 + \chi_3 \varepsilon_{xz}^8 \right] M^4$. На рисунке 1 показаны соответствующие изменения сдвиговой деформации. Видно, что кривые являются монотонно возрастающими. Однако, они имеют разные максимумы. Это различие обусловлено тем, что крутящий момент обратно пропорционален температуре закалки [1, 2]. Это различие и приводит к появлению разных сдвиговых деформаций при разных температурах закалки. Необходимо отметить, что в отличие от ПП, в стационарной области значения величин сдвиговой деформации различны.

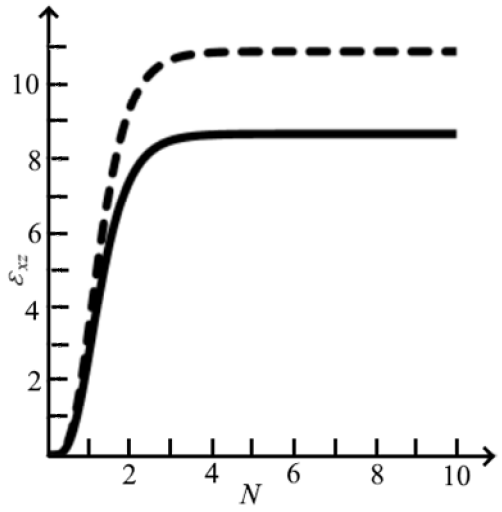



Рисунок 1.
Зависимости величины сдвиговой деформации от числа оборотов при разных температурах отжига. Сплош-ная линия – 570 °С, пунктирная – 950 °С

2. Пусть в отсутствии момента имеют место различные значения $\varepsilon_{xz}$, зависящие только от первичного ПП. В этом случае $(\theta_1 \neq 0)\, \Phi_1 = \left[ \chi_1 \varepsilon_{xz}^2 + \chi_2 \varepsilon_{xz}^4 + \chi_3 \varepsilon_{xz}^8 \right]$. На рисунке 2 показана эволюция вторичного параметра порядка. При $\theta_1 > 0; \theta_2 > 0$ график инвертируется.

3. Ввиду избыточного напряжения при $M = 0$, на третьем участке в образце происходит частичное снятие величины первичной сдвиговой деформации. При этом напряжение и величина $\varepsilon_{xz}$ уменьшаются, а затем имеет место их рост и переход в стационарной состояние.

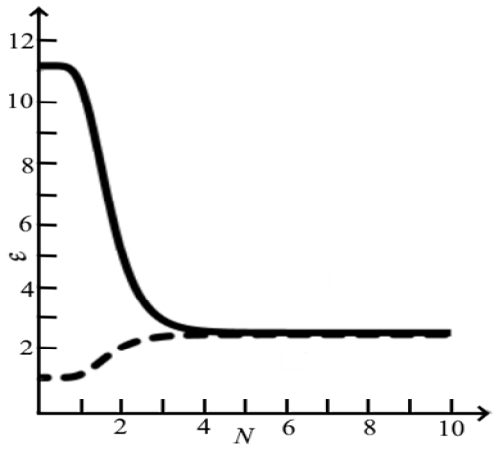



Рисунок 2. Поведение величины сдвиговой деформации в случае $\theta_1 > 0; \theta_2 < 0$

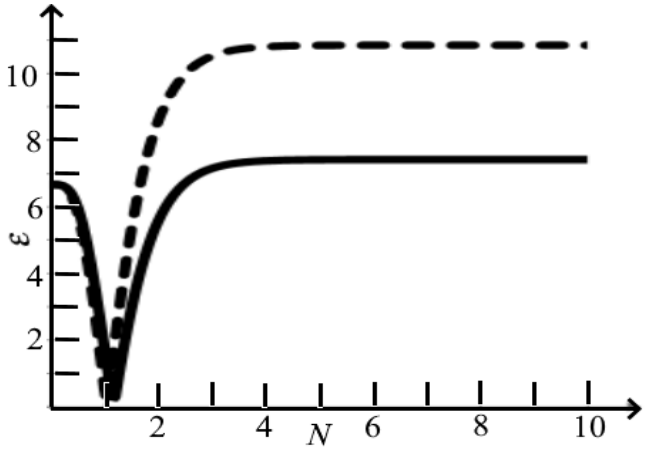



Рисунок 3. Поведение величины сдвиговой деформации в случае $\theta_1 > 0$

---

1. Страумал Б. Б., Кильмаметов А. Р., Мазилкина А. А., Горнакова А. С., Фабричная О. Б., Кригель М. Й., Рафайя Д., Булатов М. Ф., Некрасов А. Н., Барецки Б. // Письма в ЖЭТФ. 2020. 111. 674.
2. Straumal B. B., Kilmetov A. R., Korneva A., Zieba P., Zavorotnev Y., Metlov L., Popova O., Baretzky B. (2021). *Crystals.* 11, 766.

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТНЫХ СИСТЕМ КРОВИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ

Зайцев С. Ю.

Федеральный исследовательский центр животноводства – ВИЖ имени академика Л. К. Эрнста (п. Дубровицы, г.о. Подольск, Московская обл., Россия)
E-mail: *s.y.zaitsev@mail.ru*

Оценка функционирования ферментных систем важна как с фундаментальной, так и с прикладной стороны, поскольку их активность напрямую связана с процессами жизнедеятельности органов и тканей животных [1–4]. Для этого используются физико-химические и биохимические подходы и методы анализа. Ключевым показателем является каталитическая активность ферментных систем крови сельскохозяйственных животных: аланинаминотрансферазы, аспартатаминотрансферазы, лактатдегидрогеназы, альфа-амилазы, щелочной фосфатазы и других [5, 6].

Аланинаминотрансфераза (АЛТ) определяется in vitro УФ-кинетическим методом (измерения в ультрафиолетовой области). АЛТ – это клеточный фермент, представленный в высокой концентрации в печени и почках [1]. АЛТ катализирует обратимый перенос аминогруппы от аланина к α-кетоглютарату с образованием глютамата и пирувата. Образующийся пируват редуцируется в лактат лактатдегидрогеназой (ЛДГ) и НАДН(+$H^+$) [1]:

**L-аланин + α-кетоглютарат (с АЛТ) → L-глютамат + пируват,**
**Пируват + НАДН + $H^+$ (с ЛДГ) → лактат + $НАД^+$**

Скорость снижения концентрации НАДН, измеряемая фотометрически при 340 нм, прямо пропорциональна каталитической активности (концентрации) АЛТ, присутствующей в пробе [1].

Аспартатаминотрансфераза (АСТ) определяется УФ-кинетическим методом. АСТ – это клеточный фермент, представленный в высокой концентрации в сердечной мышце, клетках печени, скелетной мускулатуры и в небольших количествах в других тканях [1–6]. АСТ катализирует обратимый перенос аминогруппы от аспартата к α-кетоглютарату с образованием глютамата и оксалоацетата. Образующийся оксалоацетат редуцируется в малат малатдегидрогеназой (МДГ) и НАДН(+$H^+$) [1]:

**Аспартат + α-кетоглютарат (с АСТ) → L-глютамат + оксалоацетат**
**Оксалоацетат + НАДН + $H^+$ (с МДГ) → малат + $НАД^+$**

Скорость снижения концентрации НАДН, измеряемая фотометрически при 340 нм, прямо пропорциональна каталитической активности (концентрации) АСТ, присутствующей в пробе [1].

Для расчета активности АЛТ или АСТ в пробах используется формула:

**АЛТ или АСТ (Е/л)= ΔА/мин. × (–1750)**

с соответствующими коэффициентами пересчета (факторами) [1]. Причем за 1 международную единицу (Е/л) принимается количество фермента, которое трансформирует 1 мкмоль субстрата в минуту при стандартных условиях.

В первую очередь авторами определены основные ферменты крови свиней одной из главных пород – Дюрок (n=113), в зависимости от дней откорма (от 65 до 84 дня):

для АЛТ (МЕ/л) 28,92 (ср. вел.); 23,09 (65 дней); 30,45 (72 дня); 33,88 (82 дня); 29,19 (84 дня);

для АСТ (МЕ/л) 26,16 (ср. вел.); 28,44 (65 дней); 24,02 (72 дня); 22,68 (82 дня); 33,50 (84 дня);

для щелочной фосфатазы (ЩФ) (МЕ/л) 157,61 (ср. вел.); 187,13 (65 дней); 173,82 (72 дня); 145,23 (82 дня); 135,19 (84 дня).

С другой стороны, величины активности ферментов в крови гибридов трех пород составляют: аланинаминотрансфераза (29–31 МЕ/л), аспартатаминотрансфераза (26–38 МЕ/л), щелочная фосфатаза (139–235 МЕ/л), что согласуется с приведенными выше данными [1].

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-16-45003, продление на 2023–2024 гг. проекта № 20-16-00032). Автор выражает благодарность всем сотрудникам и коллегам за техническую помощь и ценные обсуждения.*

1. Кондрахин И. П., Архипов А. В., Левченко В. И., Таланов Г. А., Фролова Л. А., Новиков В. Э. Методы ветеринарной клинической лабораторной диагностики: справочник / под ред. проф. И. П. Кондрахина. Москва: КолосС, 2004. 520 с.

2. Медведева М. А. Клиническая ветеринарная лабораторная диагностика: справочник для ветеринарных врачей. Москва: «Аквариум-Принт», 2009. 416 с.
3. Клиническая диагностика внутренних болезней животных: учебник / под ред. С. П. Ковалёва, А. П. Курденко, К. Х. Мурзагулова. Санкт-Петербург: Лань, 2014. 544 с.
4. Зайцев С. Ю. Тензиометрический и биохимический анализ крови животных: фундаментальные и прикладные аспекты. Москва: Сельскохозяйственные технологии, 2016. 192 с.
5. Kaneko J. J., Harvey J. W., Bruss M. L. Clinical biochemistry of domestic animals (6-th Edition). Amsterdam: Elsevier, 2008. 916 p.
6. Зайцев С. Ю., Боголюбова Н. В., Молянова Г. В. Биохимический анализ крови ряда пород свиней и их гибридов: монография. Москва: Сельскохозяйственные технологии, 2022. 256 с.

# МЕТОДЫ АНАЛИЗА БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ

Зайцев С. Ю.

Федеральный исследовательский центр животноводства – ВИЖ имени академика Л. К. Эрнста (п. Дубровицы, г.о. Подольск, Московская обл., Россия)
E-mail: *s.y.zaitsev@mail.ru*

При комплексной оценке процессов развития и жизнедеятельности органов, тканей, специализированных систем и организма животного в целом большое значение приобретает определение его физиолого-биохимического статуса (ФБС) [1–3]. Для этого используются многочисленные подходы, основы которых составляют методы биохимического анализа биологических жидкостей (крови, мочи, молока и т.д.) животных [4–6]. Здесь ключевыми биохимическими показателями являются концентрации и соотношения различных типов белков, липидов, низкомолекулярных регуляторов и других биологически активных соединений (БАС) в этих биологических жидкостях (прежде всего – в крови), других тканях и органах в определенный период функционирования организма [7–11].

Кровь животного является наиболее значимой биологической жидкостью для оценки ФБС животных, контроля их кормления, содержания и лечения. Кровь содержит клетки и множество плазменных компонентов, которые делают анализ крови очень сложным. В дополнение к стандартным методам разрабатываются новые технологии, такие как ПЦР-анализ определенных маркеров, динамическая тензиометрия (ДТ) плазмы (сыворотки) крови и др. [4–6]. В организме многие физиолого-биохимические процессы происходят при взаимодействии между БАС с участием мембран клеток, липопротеинов и других супрамолекулярных систем крови. Примерами таких процессов являются свертывание крови и фибринолиз, связывание кислорода и выделение диоксида углерода, стадии адсорбции и десорбции БАС (в частности, липидов и белков на поверхности липопротеинов, других частиц или клеток крови), функционирование ферментных систем в плазматических мембранах, в дыхательной цепи митохондрий и других.

В настоящее время описано большое число методов биохимического анализа и накоплено много данных по биохимии крови как человека, так и некоторых животных. Однако имеется недостаток в обобщающих работах, описывающих данные по биохимии крови не только свиней разных пород, но и основных товарных гибридов. Учитывая такую направленность

проекта, авторы начали работу с изложения методических основ биохимического анализа крови [1], затем описывают и обсуждают конкретные результаты биохимического анализа крови свиней (по различным породам и гибридам) [7–11]. В заключение изложены впервые полученные корреляционные зависимости между различными группами данных [1].

Отдельные методы и данные были включены нами в научные статьи и обзоры [1–11], которые включают более 30 биохимических показателей. Например, для крови гибридов: общий белок (67–73 г/л), альбумины (37–41 г/л), глобулины (30–37 г/л), мочевина (3,2–5,0 мМ), креатинин (81,7–113,6 мкМ), билирубин (8,5–10,8 мкМ), глюкоза (2,7–4,0 мМ), триглицериды (0,88–0,92 мМ), фосфолипиды (1,7–1,8 мМ), холестерол (2,3–2,6 мМ), кальций (2,5–2,7 мМ), фосфор (3,5–3,9 мМ), магний (0,7–0,9 мМ), железо (24–28 мкМ), хлор (103–105 мМ).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-16-45003, продление на 2023–2024 гг. проекта №20-16-00032). Автор выражает благодарность всем сотрудникам и коллегам за техническую помощь и ценные обсуждения.*

---

1. Зайцев С. Ю., Боголюбова Н. В., Молянова Г. В. Биохимический анализ крови ряда пород свиней и их гибридов: монография. Москва: Сельскохозяйственные технологии, 2022. 256 с.
2. Zaitsev S. Yu., Belous A. A., Voronina O. A., Savina A. A., Rykov R. A., Bogolyubova N. V. (2021). *Animals*. Vol. 11, article 2400.
3. Zaitsev S. Y., Kolesnik N. S., Bogolyubova N. V. (2022). *Molecules.* Vol. 27, article 2278.
4. Savina A. A., Rykov R. A., Voronina O. A., Bogolyubova N. V., Zaitsev S. Yu. (2021). *FEBS Open Bio*. Vol. 11. S1. P. 327.
5. Belopukhov S. L., Zaitsev S. Yu. (2021). *Journal of Physics Conference Series*. 2052. 012003.
6. Zaitsev S. Yu., Voronina O. A. (2022). *AgroTech*. 3777.
7. Боголюбова Н. В., Воронина О. А., Зайцев С. Ю. // Ветеринария, зоотехния и биотехнология. 2020. № 8. С.71–77.
8. Зайцев С. Ю., Белоус А. А., Карпушкина Т. В., Воронина О. А., Савина А. А., Рыков Р. А., Боголюбова Н. В. // Ветеринария, зоотехния и биотехнология. 2020. № 9. С. 102–108.
9. Воронина О. А., Савина А. А., Колесник Н. С., Боголюбова Н. В., Зайцев С. Ю. // Ветеринария, зоотехния и биотехнология. 2020. № 12. С. 112–118.
10. Белопухов С. Л., Зайцев С. Ю., Золотарев С. В., Салаев Б. К. // Аграрная Россия. 2020. Т. 342, № 10. С. 103–106.
11. Зайцев С. Ю., Белоус А. А., Карпушкина Т. В., Воронина О. А., Савина А. А., Рыков Р. А., Боголюбова Н. В. // Кролиководство и звероводство. 2020. № 6. С. 51–57.

# МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИЗА РАВНОВЕСНЫХ ТЕНЗИОМЕТРИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КРОВИ НА ПРИМЕРЕ ГИБРИДОВ СВИНЕЙ

Зайцев С. Ю., Воронина О. А.

Федеральный исследовательский центр животноводства – ВИЖ имени академика Л. К. Эрнста (п. Дубровицы, г.о. Подольск, Московская обл., Россия)
E-mail: *s.y.zaitsev@mail.ru*

В мировой литературе относительно много работ, посвященных изучению тензиометрических показателей, включая поверхностное натяжение (ПН) растворов, моделирующих биологические жидкости, т.е. растворов, содержащих комбинацию поверхностно-активных веществ (ПАВ), присутствующих в биожидкостях [1–3]. Но наиболее интересными являются природные системы, такие как сыворотка крови человека и животных, которые недостаточно оценены и активно изучаются [3–5].

Известны многие методы изучения поверхностного натяжения растворов. Одни из них основаны на прямом измерении капиллярных сил, действующих на искривленные или плоские поверхности (метод Дю Нуи, Вильгельми, Ленгмюра, капиллярного поднятия, статической и динамической капли и т.д.). Другие группы методов – это анализ формы жидкой поверхности (методы осцилирующей и суживающейся струи, формы капли или пузырька и т.д.) или разности давлений над искривленной поверхностью (метод максимального давления в пузырьке, растущей капли и т.д.) [1–3].

Все способы определения ПН могут быть разделены на статические и динамические. В статических методах ПН определяется у сформировавшейся поверхности, находящейся в равновесии. Динамические методы связаны с набором измерений во время образования или разрушения поверхностного слоя. Например, измерения ПН раствора мыла: после перемешивания (отстаивания) – 58 мН/м (35 мН/м) [1].

Основной задачей данного раздела работы являлось исследование процессов взаимодействия различных веществ в образцах крови на границе раздела фаз. Одним из наиболее интересных результатов работы явилось измерение поверхностного натяжения (ПН) сыворотки крови в 75 образцах гибридов свиней [5–7]. Методом ПН на приборе «РАТ-1» измерены, обработаны и детально проанализировано 53 образцов сыворотки крови гибридов свиней (40 при постановке и 13 при снятии с

откорма). Среднее для всех исследуемых образцов значение ПН составило 43,7 мН/м (мин. ПН = 42,0 мН/м, макс. ПН = 45,6 мН/м). ПН сыворотки крови гибридов свиней в образцах, собранных при постановке (n = 40) и снятии (n = 13) составляли: средние значения ($\sigma_p$) 43,74 и 43,63 мН/м, а $\lambda_p$ 13,43 и 15,17 мН·м$^{-1}$с$^{-1/2}$; мин. по $\sigma_p$ 42,00 и 42,48 мН/м; мин. по $\lambda_p$ 4,11 и 5,70 мН·м$^{-1}$с$^{-1/2}$; макс. по $\sigma_p$ 45,59 и 45,45 мН/м; макс. по $\lambda_p$ 43,24 и 25,16 мН·м$^{-1}$с$^{-1/2}$; станд. отклонения по $\sigma_p$ 1,00 и 0,83 мН/м; а по $\lambda_p$ 12,75 и 5,83 мН·м$^{-1}$с$^{-1/2}$.

Получены следующие корреляции между $\sigma_p$ при постановке на откорм (снятии с откорма): свиней и биохимическими показатели: с общим белком +0,15 (–0,48); с альбуминами +0,27 (–0,20); с глобулинами +0,31 (–0,39); для соотношения альбуминов к глобулинам (А/Г) +0,19 (+0,80); с триглицеридами –0,31 (+0,24); с фосфолипидами –0,38 (+0,08); с глюкозой +0,11 (+0,13); с АЛТ –0,01 (–0,44); с АСТ +0,48 (–0,11); с коэффициентом «де Ритиса» +0,35 (-0,52); ЩФ +0,29 (–0,02); с Mg –0,32 (+0,21); с Cl +0,30 (+0,35); с отношением кальция к фосфору (Ca/P) +0,31 (+0,34).

Получены следующие корреляции между λp при постановке на откорм (снятии с откорма): свиней и биохимическими показатели: с общим белком +0,40 (+0,28); с альбуминами +0,13 (+0,15); с глобулинами –0,04 (+0,18); для соотношения альбуминов к глобулинам (А/Г) +0,19 (+0,80); с триглицеридами –0,24 (+0,21); с фосфолипидами –0,01 (+0,36); с глюкозой +0,17 (+0,49); с АЛТ –0,24 (–0,41); с АСТ +0,39 (–0,20); с коэффициентом «де Ритиса» +0,35 (–0,52); ЩФ –0,11 (–0,40); с Mg –0,32 (+0,21); с Cl +0,30 (+0,35); с отношением кальция к фосфору (Ca/P) +0,31 (+0,34). Авторы рекомендуют следующие равновесные тензиометрические показатели $\sigma_p$ (42–46 мН/м) и $\lambda_p$ (10–30 мН·м$^{-1}$·с$^{-1/2}$) крови гибридов свиней в качестве контрольных значений для дальнейшего применения в животноводстве.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-16-45003, продление на 2023–2024 гг. проекта № 20-16-00032). Авторы выражают благодарность всем сотрудникам и коллегам за техническую помощь и ценные обсуждения.*

1. Зайцев С. Ю. Тензиометрический и биохимический анализ крови животных: фундаментальные и прикладные аспекты. Москва: Сельскохозяйственные технологии, 2016. 192 с.

2. Zaitsev S. Yu. (2016). Dynamic surface tension measurements as general approach to the analysis of animal blood plasma and serum. *Advances in Colloid and Interface Science*, no. 235. P. 201–213.
3. Zaitsev S. Yu. (2017). Dynamic surface tension parameters of protein–lipid–salt solutions as a system simulating blood plasma. *Moscow: University Chemistry Bulletin*. Vol. 72, no. 2. P. 104–109.
4. Зайцев С. Ю. Биологическая химия: от биологически активных веществ до органов и тканей животных. Москва: ЗАО «Капитал Принт», 2017. 517 с.
5. Зайцев С. Ю., Боголюбова Н. В., Молянова Г. В. Биохимический анализ крови ряда пород свиней и их гибридов. Москва: Сельскохозяйственные технологии, 2022. 256 с.
6. Belopukhov S. L., Zaitsev S. Yu. (2021). *Journal of Physics Conference Series*, no. 2052. 012003.
7. Zaitsev S. Yu., Voronina O. A. (2022). *AgroTech-2021*. 3777.

# ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОД-ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В ДИКАТИОНАХ 1,1-БИС-МЕТИЛЕНИМИДАЗОЛИЯ

Заречная О. М., Михайлов В. А.

Институт физико-органической химии и углехимии
имени Л. М. Литвиненко (г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *v_mikhailov@yahoo.com*

Низколежащий конформер дикатиона 1,1-бис(3`-метилимидазолий-1`-ил)метана 1 принимает несколько неожиданную конфигурацию, в которой водородные атомы в положениях 5` имидазолиевых циклов близки, хотя межатомное расстояние H…H и превышает сумму вандерваальсовых радиусов. Электронная плотность в дикатионе распределена таким образом, что все без исключения фрагменты дикатиона 1 несут положительный потенциал; взаимодействие 5`-водородов нельзя свести к электростатическому.

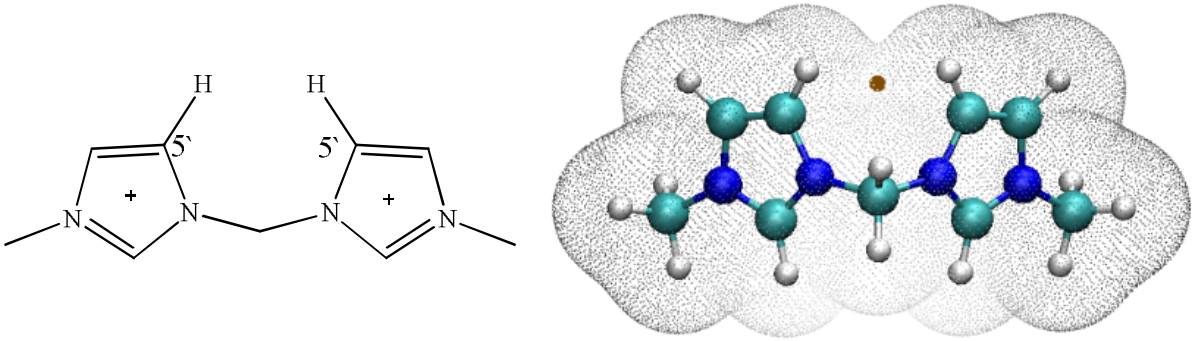



Рисунок 1. Граф молекулы 1,1-бис(3`-метилимидазолий-1`-ил)метана (слева); распределение молекулярного электростатического потенциала на изоповерхности 0.001 а.е. (справа), максимум положительного потенциала (202.3 ккал/моль) маркирован коричневым.

Изменение электронной плотности вдоль прямой H(5`)…H(5`) приведено на рисунке 2; минимум на этой кривой (0.002 а.е.) обладает признаками связывающей критической точки (вторая компонента гессиана электронной плотности отрицательна, $\lambda_2<0$). Нагляднее это представить средствами индикатора взаимодействующих регионов (IRI; interaction region indicator), рисунок 2.

Аттрактивные взаимодействия «водород-водород» долгое время рассматривались как вынужденные, или следствие стерического напряжения в молекуле [1]. В последнее время появляется все больше

свидетельств [2] гораздо более широкой распространенности этого явления.

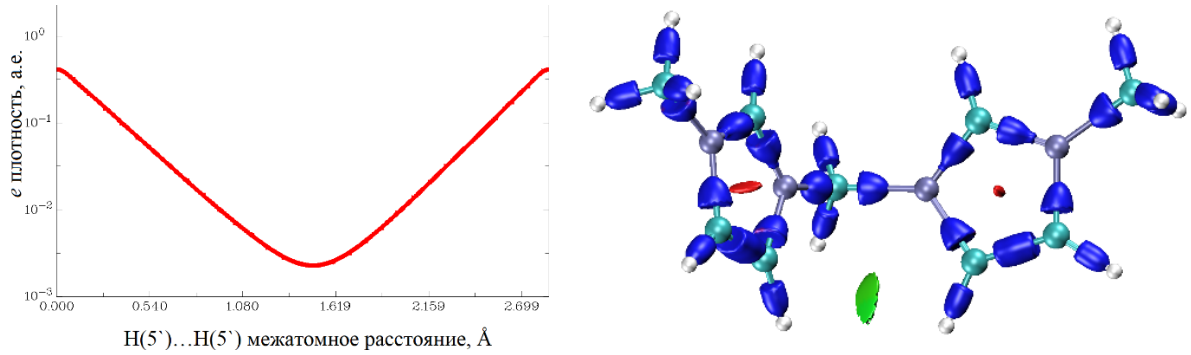



Рисунок 2. Путь связывания для H(5`)…H(5`); слева; IRI представление для дикатиона 1 (справа). Красным выделены области циклических критических точек (3,+1), синим – области ковалентных связей с высокой плотностью электронов в критических точках связывания (3,-1), зеленым – область взаимодействия атомов водорода H(5`)…H(5`).

Результаты получены на уровне DFT ωB97X/def2SVP с ORCA 5.0.1 [3], обработаны с Multiwfn v.3.8 [4].

1. Matta C. F., Hernández-Trujillo J., Tang T.-H., Bader R. F. W. (2003). *Chemistry.* Vol. 9, iss. 9. P. 1940–1951. doi: 10.1002/chem.200204626
2. Della Porta P., Zanasi R., Monaco G. (2015). *J. Comput. Chem*. Vol. 36, iss.10. P. 707–716. doi: 10.1002/jcc.23841
3. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. (2020). *J. Chem. Phys*. Vol. 152, 224108. doi.org/10.1063/5.0004608
4. Lu T., Chen F. (2012). Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J. Comput. Chem.* Vol. 33. P. 580–592. doi: 10.1002/jcc.22885

# О КОНФЛИКТЕ МЕЖДУ МЕХАНИКОЙ И НЕОБРАТИМОСТЬЮ И ПУТЯХ ЕГО РАЗРЕШЕНИЯ

Захаров А. Ю.

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
(г. Великий Новгород, Россия)
E-mail: *Anatoly.Zakharov@novsu.ru*

Существует фундаментальное противоречие между необратимостью реальных физических явлений и микроскопическим статистико-механическим обоснованием законов термодинамики на основе детерминистской обратимой классической механики многочастичных систем с использованием концепции вероятности [1]. Заметим, что основные концепции термодинамики, включая нулевое и второе начала термодинамики, так и не нашли своего микроскопического обоснования в рамках статистической механики и постулируются. В частности, не установлены ни существование термодинамического равновесия в многочастичных системах, ни механизмы достижения равновесия. В конце XIX – начале XX веков для объяснения термодинамических явлений были две немирно сосуществующие концепции: концепция энергетизма, отрицающая в частности само существование атомов, а постулировавшая существование единой ненаблюдаемой, непознаваемой сущности всех вещей – энергии, и вероятностная молекулярно-кинетическая теория, в которой постулировалось существование аналогичной нефизической сущности – вероятности, о которой очень точно выразился Роджер Ньютон [2]: “It should be clear by now that Maxwell's introduction of probabilities had opened a can of worms, but there was no way of getting them back into the can”. Таким образом, непротиворечивое микроскопическое обоснование термодинамических явлений в рамках ньютоновской классической механики невозможно.

Возможны два направления выхода за пределы ньютоновской классической механики: (i) квантовая механика и (ii) релятивистская механика. Привлекательной стороной квантовой механики является её вероятностная интерпретация. Однако непротиворечивая интерпретация квантовой механики в рамках колмогоровской аксиоматики теории вероятностей на основе теории меры невозможна [3] и к тому же квантовая механика инвариантна по отношению к обращению времени.

Поэтому пока единственным вариантом выхода за пределы классической ньютоновской механики для микроскопического обоснования термодинамики представляется релятивистская теория. Невозможность мгновенных взаимодействий между частицами приводит к необходимости введения поля – передатчика взаимодействий между частицами, а принцип причинности приводит к неэквивалентности прошлого и будущего, т.е. к существованию запаздывающих и несуществованию опережающих взаимодействий.

В работе [4] исследована динамика одномерного кристалла с учётом запаздывания взаимодействий между атомами и установлено, что

- свободные стационарные колебания атомов в кристалле невозможны, т.е. запаздывание взаимодействий между частицами является сингулярным возмущением, которое приводит к полной перестройке динамической теории кристаллической решетки Борна–фон Кармана;
- впервые в рамках микроскопической теории установлен динамический механизм установления термодинамического равновесия в системе взаимодействующих частиц.

В рамках релятивистской теории динамика системы частиц содержит не только уравнения динамики частиц, но и уравнения динамики поля, создаваемого частицами. При этом главная проблема заключается в нахождении релятивистских уравнений динамики поля, через которое взаимодействуют частицы. В рамках линейных теорий известны следующие релятивистские поля:

- скалярные релятивистские поля, описываемые уравнениями Клейна–Фока–Гордона, характеризуемые массой $\mu$, частным случаем которых является обычное волновое уравнение;
- векторные релятивистские поля – уравнения электродинамики Максвелла.

В работе [5] показано, что произвольное релятивистское скалярное поле, через которое осуществляются межатомные взаимодействия, допускает представление в виде линейной комбинации полей Клейна-Фока–Гордона. Выведена точная замкнутая система уравнений релятивистской динамики системы «частицы + поле» в терминах микроскопических функций распределения.

В работе [6] установлен единый динамический механизм термодинамических процессов, синергетических явлений и эффекта эредитарности как в многочастичных, так и малочастичных системах.

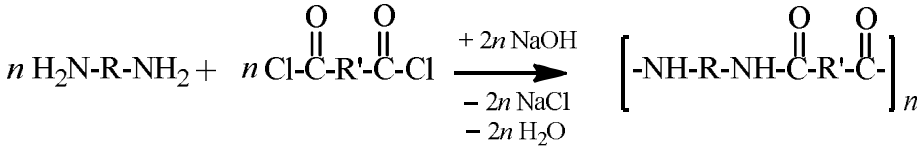
1. van Strien M. (2013). *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*. Vol. 44, 191–205. URL: https://doi.org/10.1016/j.shpsb.2013.05.004
2. Newton R. G. From Clockwork to Crapshoot: A History of Physics; Harvard University Press: London, 2007.
3. Khrennikov A. Yu. Interpretations of probability. Walter de Gruyter: Berlin, 2009.
4. Zakharov A. Yu., Zakharov M. A. (2021). *Quantum Reports*., 3 (4), 724–730. URL: https://doi.org/10.3390/quantum3040045
5. Zakharov A. Yu., Zubkov V. V. (2022). *Universe*, 8, 281. URL: https://doi.org/10.3390/universe8050281
6. Zakharov A. Yu. (2022). *Quantum Reports*, 4 (4), 533–543. URL: https://doi.org/10.3390/quantum4040038

# МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Зуев И. А., Ширялин И. М., Лагусева Е. И.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *zyi777@yandex.ru*

Газожидкостное полиамидирование – неравновесный гетерофазный процесс гетерофункциональной линейной гетерополиконденсации. Реакционная система состоит из трёх структурных единиц – газовая фаза, жидкая фаза, поверхность раздела. Реакционной зоной может служить только жидкая фаза, в которой протекает комплекс химических реакций, описываемый брутто-уравнением:




где R – алифатический, циклоалифатический, жирно-ароматический или ароматический радикал ацилируемого мономера (диамина) жидкой фазы; R’ – алифатический, ароматический радикал ацилирующего мономера газовой фазы; MeOH – акцептор низкомолекулярного продукта полиамидирования (HCl, HF).

Получаемые в процессе газожидкостной поликонденсации жирноароматические полиамиды под действием динамического напора газовой фазы подвергаются реакционному формованию с образованием материалов, пригодных в качестве полимерных связующих (фибридов) в технологии синтетических бумаг и фильтровальных элементов поверхностно-объёмного типа, либо газоструктурных элементов (ГСЭ) в технологии газонаполненных пластмасс. Таким образом, в процессе реакционного формования придание полимерному материалу требуемой формы происходит непосредственно в ходе синтеза [1].

Вероятность формования фибридов и ГСЭ зависит от соотношения гидрофильности-гидрофобности получаемого в процессе полиамида. Так жирноароматические политерефталамиды в процессе синтеза способом газожидкостной поликонденсации формуются в виде морфологической структуры фибридов. При этом ацилируемый мономер жидкой фазы может быть как алифатическим, так и циклоалифатическим (пиперазином).

Оба типа полиамидов обладают высокой связующей способностью. Морфология формуемых в процессе синтеза кристаллизующихся в алифатической части макромолекул в гидродинамическом поле трёхфазного пенного режима обеспечивает им способность самосвязываться за счёт регулярного симметричного строения и практически беспрепятственного образования межмолекулярных водородных связей в гелеобразном набухшем состоянии [2].

Жирноароматические полиизофталамиды, получаемые в реакторных устройствах того же типа, что и политерефталамиды, фибриды в процессе синтеза газожидкостной поликонденсацией не образуют, сворачиваются в клубки, агрегируются и всплывают на поверхность водной фазы, т.е. в отличие от политерефталамидов, проявляют плавучесть, исчезновение которой весьма проблематично. Причиной гидрофобности полиизофталамидов служат: расположение карбонильных групп в изо-положении, согласованный поток электронов ароматического ядра, повышенный заряд (δ-) на атоме кислорода карбонильной группы, закручивание вследствие межвитковых внутримолекулярных водородных связей в спиралевидные формы и захватывание образующимися полостями воздуха – носителя газовой фазы. Это подтверждается микроскопическими и электронно-микроскопическими исследованиями.

Таким образом, на морфологию полиамидов, получаемых газожидкостной поликонденсацией, влияют следующие факторы:

– присутствие в полиамиде-6И меж- и внутримолекулярных водородных связей (для полиамида-6Т – только межмолекулярных);

– относительно большое значение дипольного момента у остатка изофталоилхлорида в полиамиде-6И, и пренебрежимо малое значение у терефталоилхлорида (а, следовательно, и в полиамиде-6Т);

– соотношение скоростей роста цепи макромолекулы и кристаллизации полимера.

---

1. Никифоров В. А., Лагусева Е. И., Панкратов Е. А., Жохов И. С. Особенности механизма газожидкостного полиамидирования в пенном гидродинамическом режиме // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2020. Т. 63, № 3. С. 67–74. DOI: 10.6060/ ivkkt.20206303.6078.

2. Зуев И. А. Морфология жирноароматических полимеров, синтезированных реакционным формованием // XXVI Каргинские чтения: тезисы докладов Всерос. науч.-техн. конф. молодых учёных. Тверь, 2020. С. 55.

# ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ ФОРМЫ В МЕДНО-ЦИНКОВЫХ СПЛАВАХ

Кабиров Ю. В.[1], Затульский Г. З.[3], Вьюненко Ю. Н.[4],
Утоплов А. А.[1], Летовальцев А. О.[1], Толстунов М. И.[1],
Пруцакова Н. В.[2], Топорков Н. В.[1]

[1] Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону, Россия)
[2] Донской государственный технический университет (г. Ростов-на-Дону, Россия)
[3] Физико-технологический институт металлов и сплавов НАНУ (г. Киев, Украина)
[4] ООО «Оптимист ЛТД» (г. Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: *salv62@mail.ru*

Сплавы с эффектов памяти формы (ЭПФ) давно привлекают исследователей своими необычными механическими свойствами [1, 2]. Наиболее исследован и имеет применение в технике металлид нитинол [2]. Этот металлид по своим физико-механическим свойствам превосходит все известные материалы с ЭПФ. Однако по своей доступности значительно более привлекательными являются сплавы на основе меди. Следует отметить, что один из компонентов обычно имеет кубическую симметрию, а остальные компоненты имеют низкосимметричную (гексагональную или тетрагональную) структуру: Au-Cd, Cu-Zn-Al, Ag-Cd. Элементный анализ состава из работы [2] показал наличие лишь двух основных компонентов: меди 82,5% и цинка 17,5% массовых. Между тем, работоспособность такого сплава проявляется на протяжении длительного времени (23 года) в 1121 термоцикле при невысокой температуре до 120 ºС. Рентгеновская дифракция такого состава показывает моноклинную структуру (рисунок 1).

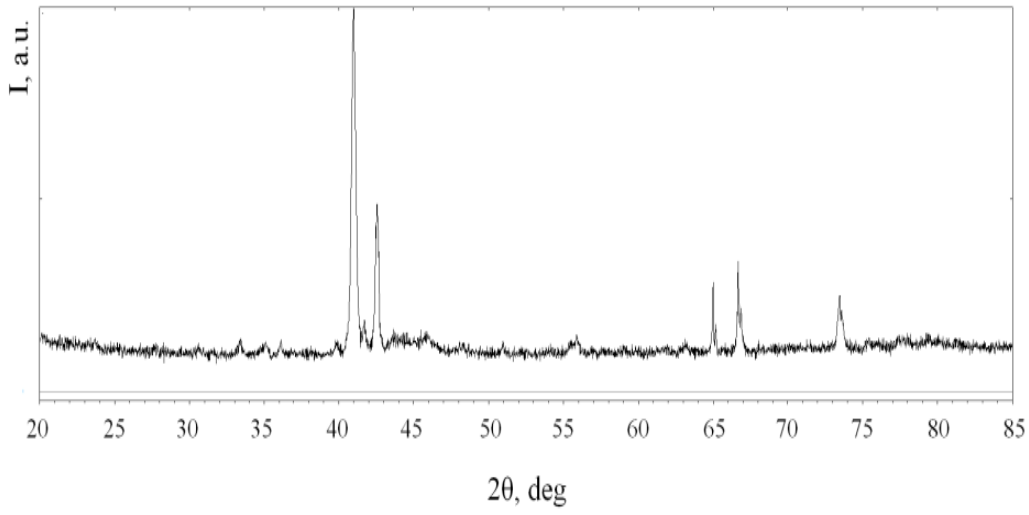



Рисунок 1. Фрагмент рентгенограммы образца 82,5%Cu-17,5 %Zn

Сплав 82,5%Cu-17,5%Zn изучен методом дифференциального термического анализа (рисунок 2).

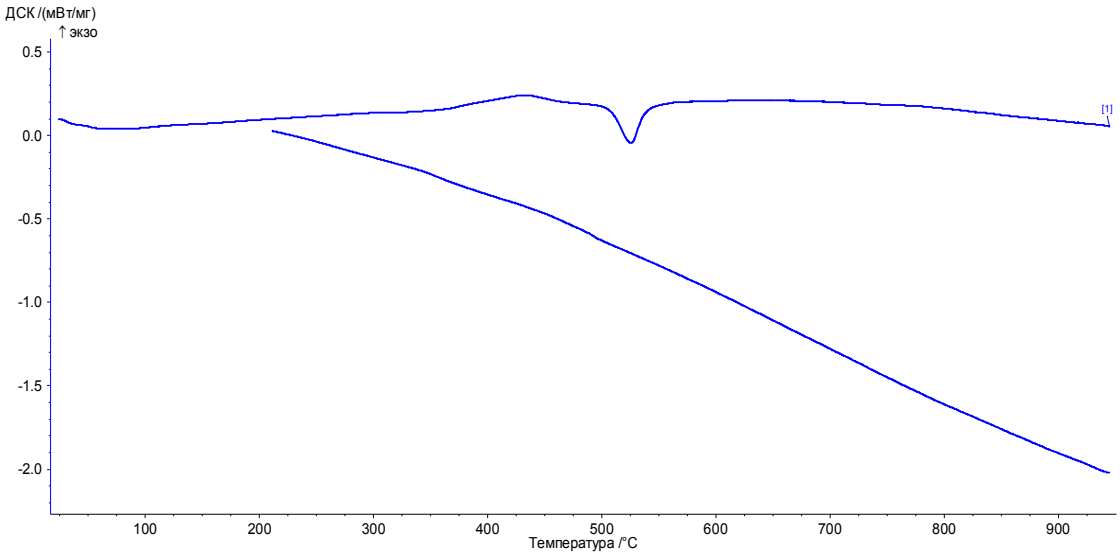



Рисунок 2. Вид характеристики сплава 82,5%Cu-17,5%Zn при нагреве (верхняя кривая) и охлаждении (нижняя кривая)

В области температуры 520 ºС наблюдается эндотермический фазовый переход.

Заметим, что технологии приготовления медно-цинковых сплавов с ЭПФ до конца не отработаны.

---

1. Каминский Э. и Курдюмов Г. // Журнал технической физики. 1936. Т. VI. В. 6. С. 984–988.

2. Затульский Г. З., Вьюненко Ю. Н., Носковец А. А. // Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума. Минск, 23–27 августа 2021 г. С. 412–414.

# ОЦЕНКА ПЛОЩАДИ, ПРИХОДЯЩЕЙСЯ НА МОЛЕКУЛУ ПАВ В 2D-МОНОСЛОЯХ НА ГРАНИЦЕ ВОДА/ВОЗДУХ

Карташинская Е. С.

Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(г. Донецк; Донецкая Народная Республика, Россия)
Донецкий национальный технический университет
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *elenafomina-ne@yandex.ru*

Нерастворимые монослои поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут существовать в различных 2D-состояниях в зависимости от степени их сжатия. Выделяют четыре основных области П-А-изотермы, которые характеризуются различной структурой исследуемого монослоя.

Цель работы – предложить подход к учету зависимости площади $A_c$, приходящейся на молекулу ПАВ в начале перехода от жидко-растянутой к жидко-конденсированной фазе (ЖР-ЖК). Подход использует термодинамические параметры кластеризации ПАВ, рассчитанные в полуэмпирическом квантово-химическом методе PM3, а также термодинамическую модель Файнермана [1].

Было выявлено, что полученные температурные зависимости $A_c$ имеют экспоненциальный характер, которые можно аппроксимировать линейными функциями в нешироком температурном интервале. Температурный коэффициент ($dA_c/dT$) для рассмотренных классов ПАВ находился в пределах–(0,44–1,44) и –(0,49–1,58) Å$^2$/°C для расчетных и экспериментальных значений $A_c$ соответственно [2]. Были также оценены величины прироста $A_c$ при увеличении длины цепи ПАВ на один метиленовый фрагмент при фиксированной температуре. Расчет показал, что с увеличением температуры прирост величины $A_c$ на один метиленовый фрагмент становится все менее значительным, что согласуется с «температурным эффектом» кластеризации, рассмотренным нами ранее. Это подтверждает применимость предлагаемого подхода к оценке площади, приходящейся на молекулу ПАВ в начале фазового перехода ЖР-ЖК, и указывает на его прогностическую ценность в случаях, когда недостаточно имеющихся экспериментальных данных по тому или иному классу ПАВ.

---

1. Fainerman V. B., Vollhardt D., Melzer V. (1996). *J. Phys. Chem*., 100, 15478–15482.
2. Kartashynska E. S., Vollhardt D. (2022). *J. Colloid Interface Sci. Open*., 7, 100057.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2,2,4-ТРИМЕТИЛДИОКСОЛАНА-1,3 В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Ковалёва Е. В.[1], Гарист И. В.[2], Степурко Е. Н.[3], Блохин А. В.[3]

[1] Могилевский государственный университет имени А. А. Кулешова (г. Могилев, Республика Беларусь)
[2] Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (г. Могилев, Республика Беларусь)
[3] Белорусский государственный университет (г. Минск, Республика Беларусь)
E-mail: *kovaleva_ev@msu.by*

Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии исследованы термодинамические свойства 2,2,4-триметилдиоксолана-1,3 в кристаллическом и жидком состояниях.

Коммерческий образец 2,2,4-триметилдиоксолана-1,3 (CAS 1193-11-9, фирма «Alfa Aesar») с исходной чистотой 99% масс. перед экспериментом был обезвожен металлическим натрием и очищен методом многократной фракционной перегонки. Подготовленный образец имел чистоту 99.9% масс. по данным ГЖХ.

Теплоемкости образца 2,2,4-триметилдиоксолана-1,3 в интервале (0 – 370) К измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской обл.). Измерения проводились в автоматическом режиме и контролировались системой, состоящей из компьютера и блока аналогового регулирования и сбора данных АК-6.25. Температура измерялась железо-родиевым термометром сопротивления ($R_0 \approx 50$ Ом), откалиброванным по МТШ-90 во ВНИИФТРИ (г. Москва). Погрешность определения теплоемкости составляла ±0.4% в интервале 20 – 370 К, ±1% в интервале 10 – 20 К и не превышала ±2% в области 5 – 10 К. Воспроизводимость при измерении теплоемкости ±0.1%.

Сглаженные значения теплоемкости 2,2,4-триметилдиоксолана-1,3 с температурным шагом 5 К представлены на рисунке.

В области (165 – 198) К наблюдалась аномалия теплоемкости, связанная с плавлением вещества. На рисунке на вставке представлены опытные значения теплоемкости в области плавления.

Температура плавления абсолютно чистого вещества $T_{пл}$ = (197.02 ± 0.03) К и чистота исследованного образца $x$ = (98.74 ± 0.07) % мол. определены методом фракционного плавления. Значительное расхождение в значениях массовой и мольной доли основного вещества в изученном

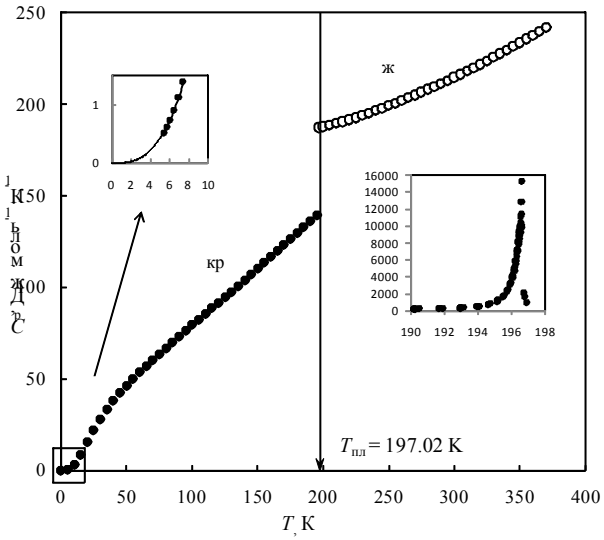
образце связано, вероятнее всего, с наличием в нем примерно 0.1 % масс. воды с учетом природы вещества. Исходя из принципа аддитивности, такое содержание воды приводит к увеличению удельной теплоемкости жидкого образца примерно на 0,1% по сравнению с абсолютно чистым (сухим) 2,2,4-триметилдиоксоланом-1,3, что в 4 раза меньше заявленной погрешности измерений и поэтому может не учитываться при расчете термодинамических функций вещества. Влияние примесной воды на теплоемкость образца в кристаллическом состоянии еще меньше.

Энтальпия и энтропия плавления вещества по результатам трех серий измерений оказались равными соответственно:

$$\Delta^{ж}_{кр}H^{\circ}_{m} = (10372 \pm 15)\ Дж\cdot моль^{-1} \text{ и } \Delta^{ж}_{кр}S^{\circ}_{m} = (52.64 \pm 0.08)\ Дж\cdot моль^{-1}\cdot К^{-1}.$$

На основании сглаженных значений теплоемкости и параметров плавления рассчитаны стандартные термодинамические функции (энтропия, приведенные энтальпия и энергия Гиббса) 2,2,4-триметилдиоксолана-1,3 в конденсированном состоянии в интервале 0 – 370 К. Для экстраполяции теплоемкости к $T \to 0$ К использовалась комбинация функций Дебая ($D$) с тремя степенями свободы и функции Эйнштейна. Значения характеристических температур $\Theta_D = 85.1$ К и $\Theta_E = 74.2$ К для соединения получены методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям теплоемкости при $T < 8$ К.

При 298.15 К термодинамические функции соединения в жидком состоянии представлены в таблице.




● – кристал, ○ – жидкость

Рисунок. Температурная зависимость сглаженных значений теплоемкости 2,2,4-триметилдиоксолана-1,3 при давлении насыщенного пара

Таблица. Стандартные термодинамические функции 2,2,4-триметилдиоксолана-1,3 при 298.15 К

| $\frac{C^{\circ}_{p,\mathrm{m}}}{\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}}$ | $\frac{\Delta^{T}_{0}S^{\circ}_{\mathrm{m}}}{\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}}$ | $\frac{\Delta^{\mathrm{T}}_{0}H^{\circ}_{\mathrm{m}}/T}{\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}}$ | $\frac{-(G^{\mathrm{o}}_{\mathrm{m}}(T)-H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{m}}(0))/T}{\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}}$ |
|---|---|---|---|
| 213.8 ± 0.9 | 284.1 ± 0.7 | 152.2 ± 0.4 | 131.8 ± 0.8 |

*Работа выполнена в рамках задания ГБ 41-14 «Изучение термодинамических свойств гетероциклических соединений для оптимизации процессов их получения и переработки» (2021–2025 гг.).*

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ПО КОЛЬТГОФУ

Козликова Е. Е., Никольский В. М.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *lenkaanika@yandex.ru*

Цель работы: разработать и предложить новый способ контроля содержания йода в воде, почве, растениях, пище, фармацевтических препаратах.

Актуальность: проблема йододефицитных заболеваний на земле из проблемы врачебной превратилась в проблему общегосударственную.

Всемирная организация здравоохранения, с учетом этого обстоятельства, контролю и профилактике недостатка йода в пищевой цепочке человека уделяет повышенное внимание. Содержание йода имеет огромное значение для роста и развития внутренних органов, функционирования различных систем, обмена веществ, трансформации энергии. Недостаток йода приводит к проблемам в работе головного мозга, снижению работоспособности, повышению утомляемости, развитию различных патологий. Поэтому контроль за содержанием йода в организме человека, а значит и всей цепочки поступления его в организм (пища, растения, почва и т.п.), является актуальным.

Учеными созданы различные подходы к анализу йода путем перевода его из исследуемых объектов в раствор.

Из существующего уровня техники известен способ прямого титрования раствора аналита нитратом серебра в присутствии эозината натрия как индикатора (способ Фаянса). Анализ основан на индикации розового окрашивания присутствующих в растворе мицелл $[AgI^-]*Ag^+$ с адсорбированными ионами индикатора [1].

Недостатком данного технического решения является необходимость строгого соблюдения pH раствора (уксуснокислая среда), а посторонние ионы снижают чувствительность адсорбционного индикатора.

Известен способ обратного титрования (способ Фольгарда) с использованием двух титрованных растворов, а именно, нитрата серебра и тиоцианата аммония в присутствии железоаммонийных квасцов в качестве индикатора [2].

Недостатками способа обратного титрования являются необходимость приготовления и расхода двух титрованных растворов,

причем дорогостоящий титрант (нитрат серебра) используется в избытке, т.е. непроизводительно.

Также известен способ прямого титрования йода нитратом серебра в присутствии других галогенидов (способ Кольтгофа). Титрование аналита осуществляется в присутствии йодкрахмального индикатора в кислой среде до исчезновения синего окрашивания [3].

В этом способе создает проблемы необходимость использования дополнительного раствора йодата калия, введение которого приводит к безвозвратной потере образующихся и не титруемых трех моль йода из одного моль вводимого раствора йодата калия и пяти моль йодид-ионов титруемого аналита, т.е. требует изъятия из титруемого раствора неучитываемых пяти моль йодида калия на каждый моль вводимого йодата калия:

$$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 \rightarrow 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Индикацию образующегося молекулярного йода обеспечивает синее окрашивание системы ($I_2$ + KI + крахмал).

По мере титрования из раствора осаждаются йодиды, связываемые нитратом серебра:

$$KI + AgNO_3 \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3$$

В точке эквивалентности происходит обесцвечивание раствора, так как йодиды полностью исчезают из раствора.

Разработанный нами модифицированный способ определения йода [4] заключается в проведении анализа прямым титрованием нитратом серебра и выгодно отличается тем, что перед анализом водный раствор аналита подвергается кратковременному электролизу для генерации молекул йода и не требует приготовления нескольких титрованных растворов, строгого соблюдения pH растворов, использования дополнительного раствора йодата калия.

---

1. Сыроватский И. П., Гончиков Ю. А. Использование методов осаждения для количественного анализа лекарственных средств / ИГМУ. Иркутск, 2017. С. 25–26
2. Сыроватский И. П., Гончиков Ю. А. Использование методов осаждения для количественного анализа лекарственных средств / ИГМУ. Иркутск, 2017. С. 24.
3. Титриметрические методы количественного определения лекарств. С. 2. URL: https://portal.tpu.ru/SHARED/b/BELYANIN/pcmi/pcmi/Lecture9-10.doc
4. Патент на изобретение № 2022111673 от 28.04.2022 г. «Способ определения йода» / Е. Е. Козликова, Л. Н. Толкачева, В. М. Никольский, Г. Г. Доботолова.

# ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО ГЛИКОЛЕЙ

Козлова Р. Р., Виноградова М. Г.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *Vinogradova.MG@tversu.ru*

Целью настоящей работы является установление количественных корреляций «структура – свойство» в двухатомных спиртах.

Для достижения поставленной цели были рассмотрены некоторые топологические индексы (ТИ) и зависимости вида $P = f$(ТИ), наиболее точно коррелирующие с физико-химическими свойствами гликолей.

В работе рассмотрены такие индексы как:

– число Винера $W = \sum_{i=1}^{n} d_{ii} + \left(\frac{1}{2}\right)\sum_{i,j=1}^{n} d_{ij}$ ;

– число $W'$ $W' = \sum_{i=1}^{n} \left(d_{ii}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)\sum_{i,j=1}^{n} \left(d_{ij}\right)^2$ ;

– индекс Харари $H = \sum_{i=1}^{n} \left(d_{ii}\right)^{-2} + \left(\frac{1}{2}\right)\sum_{i,j=1}^{n} \left(d_{ij}\right)^{-2}$ ;

– индекс Балабана $J = \{m/(\gamma+1)\}\sum_{\text{все рёбра}} (D_r D_t)^{-1/2}$,

где $m$ – число рёбер, $\gamma$ – цикломатическое число графа $G$ (для деревьев равно нулю), $D_r$ – сумма расстояний по строкам матрицы расстояний $D$, а $d_{ij}$ – наикратчайшее расстояние между вершинами $i$ и $j$.

В таблице приведены найденные нами ТИ [1].

Таблица. Топологические индексы ряда двухатомных спиртов

| Молекула | $W$ | $W'$ | $J$ | $p_3$ | $p'_3$ | $p''_3$ | $p_4$ | $p'_4$ | $p''_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $HOCH_2CH_2OH$ | 9 | 15 | 2,257 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| $CH_3CH(OH)CH_2OH$ | 17 | 30 | 2,808 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| $HOCH_2CH_2CH_2OH$ | 19 | 41 | 2,384 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| $CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$ | 30 | 69 | 2,228 | 1 | 2 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$ | 33 | 91 | 2,479 | 1 | 2 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$ | 27 | 55 | 3,235 | 1 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| $(CH_3)_2C(OH)CH_2OH$ | 26 | 51 | 4,139 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ | 54 | 176 | 2,552 | 2 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 |

Для исследуемых соединений в работе выведены расчётные схемы в разных приближениях. Так, в третьем приближении для гликолей получаем [2]:

$$P = p_1 b_{CC} + p'_1 b_{CO} + p_2 \Gamma_{CC} + p'_2 \Gamma_{CO} + R\,\Delta_{CCC} + R'\Delta_{CCO} +$$

$$+ p_3 \tau_{CC} + p'_3 \tau_{CO} + p''_3 \tau_{OO} + p_4 \omega_{CC} + p'_4 \omega_{CO} + p''_4 \omega_{OO}$$

Здесь $p_1$, $p_2$, $p_3$, $p_4$, … – число путей длины один, два, три; $R$ – число троек смежных рёбер; $b_{CC}$, $b_{CO}$, $\Gamma_{CC}$, … – соответствующие параметры.

По данной схеме проведён ряд расчётов физико-химических свойств гликолей. Результаты расчёта хорошо согласуются с экспериментом [3]. Получены новые, ранее неизвестные значения.

Для исследуемых соединений в работе были найдены аналитические зависимости вида $P = f$(ТИ), наиболее точно коррелирующие со свойствами. Например [1],

$$\Delta_f H_{0(ж,\ 298\ K)} = -5{,}203\ W + 84{,}126\ p_4 + 33{,}421\ p'_4 + 29{,}333\ p''_4 - 401{,}532.$$

Средняя абсолютная ошибка расчета ($|\ \bar{\varepsilon}\ |$) и максимальное отклонение ($\varepsilon_{max}$) соответственно 3,5 кДж/моль и ±6,1 кДж/моль.

$$S^0_{(ж,\ 298\ K)} = 538{,}739\ W - 1055{,}716.$$

Методом МНК соответственно получены средняя абсолютная ошибка расчета $|\ \bar{\varepsilon}\ |$ = 3,5 Дж/мольК и максимальное отклонение $\varepsilon_{max}$ = 5,2 Дж/мольК.

Важную роль в исследовании связи свойства вещества со строением молекул играют также и графические зависимости.

В теоретико-графовом подходе чаще всего используются зависимости свойства вещества (Р) вида «Свойство – топологический индекс», «Свойство – номер изомера» и «Топологический индекс – номер изомера».

С помощью таких зависимостей можно наглядно найти корреляционную способность данного индекса со свойством и выбрать подходящий топологический индекс для аналитического исследования.

Показано, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования и топологического индекса, например, энтальпии образования и индексов $H$, $J$ и $p'_2$ для изомеров $C_3H_8O_2$, что свидетельствует о хорошей корреляции между свойством и ТИ. В других случаях (как $\Delta_f H^0_{298(ж)}$ и $W$, $W'$, $\Delta_f H^0_{298(ж)}$) такой корреляции нет.

1. Виноградова М. Г., Козлова Р. Р., Крылов П. Н. Корреляции энтальпия образования – топологические индексы в двухатомных спиртах // Вестник ТвГУ: Сер. Химия. 2021. № 1 (43). С. 104–108.
2. Виноградова М. Г., Козлова Р. Р., Савельева Т. А. Энтальпия образования двухатомных спиртов. Численные расчёты и основные закономерности // Вестник ТвГТУ. Сер. Строительство. Электротехника и химические технологии. 2021. № 1 (9). С. 71–79.
3. Lange's Handbook of Chemistry / ed. J. A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. URL: http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf (дата обращения: 21.01.2023).

# ВЛИЯНИЕ ПАРНОГО И МНОГОЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ Pd-Pt

Колосов А. Ю., Соколов Д. Н., Савина К. Г.,
Митинев Е. С., Галузин И. Р., Сдобняков Н. Ю.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *nsdobnyakov@mail.ru*

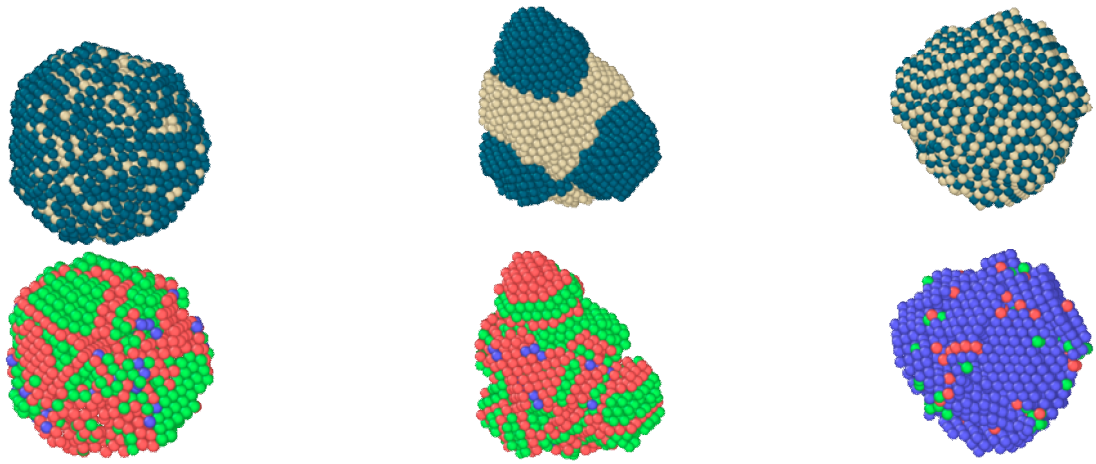
Несмотря на интерес к изучению геометрии нанокластеров и закономерностей сегрегации наносплавов, проблема выбора параметров потенциала даже для монометаллических связей до сих пор в полной мере не решена, а для перекрестных параметров такая задача является поисковой и универсальных алгоритмов решения до настоящего времени не имеется. В [1] для бинарных наночастиц *Pt-Pd* предложены три набора параметров потенциала сильной связи (потенциала Гупта). Потенциал сильной связи, используемый нами в работе [2], получен в рамках теории функционала плотности по энергии когезии и описывает взаимодействие в терминах локальной электронной плотности. Данный потенциал адекватно воспроизводит свойства объемных фаз, поверхностных слоев металлов, а также изолированных наночастиц и сложных наносистем [3].

Целью данной работы является исследование влияния выбора параметров многочастичного потенциала на процессы структурообразования и сегрегации в бинарных наночастицах *Pt-Pd*. Использовались параметры потенциала для *Pt* и *Pd* из [4], а для нахождения перекрестных параметров применялось правило Лоренца–Бертло (метод весовой функции с параметром $w = 0{,}5$ [5] – набор (I) в [1]). Наборы (II), (III) (таблица) отвечают различным соотношениям между энергетическими параметрами. Для набора (II) задан закон масштабирования параметров парного взаимодействия $A < \zeta$ ($A(Pd\text{-}Pt) > A(Pt\text{-}Pt) > A(Pd\text{-}Pd)$), а для (III) – закон масштабирования параметров многочастичного взаимодействия $A > \zeta$ ($\zeta(Pd\text{-}Pt) > \zeta(Pt\text{-}Pt) > \zeta(Pd\text{-}Pd)$). Для моделирования наносистем *Pt-Pd* использовался метод Монте–Карло [6, 7]. Наночастица *Pt-Pd* диаметром 5 нм, состоящая из 4000 атомов, эквиатомного состава охлаждалась из расплава от температуры 1400 К до 300 К. Шаг по температуре составлял 5 К, а общее количество шагов Монте–Карло $10^8$. Для анализа структуры использовался метод сопоставления полиэдрических шаблонов (рисунок).

При использовании различных наборов перекрестных параметров потенциала, отвечающих различному соотношению парного и многочастичного вкладов, реализуются принципиально разные сценарии структурообразования и сегрегации в бинарных наночастицах *Pt-Pd*. Для набора (III) характерно равномерное присутствие атомов *Pt* и *Pd* на поверхности с формированием ОЦК фазы, что совершенно не характерно для наборов (I) и (II). Выбор набора (II) приводит к выраженной сегрегации *Pd* с формированием островковых субчастиц. И наконец, набор (I) отвечает сегрегации *Pd* с формированием оболочки толщиной в 1–2 монослоя.

Таблица. Параметры потенциала сильной связи

| Металл | $A$, эВ | $\zeta$, эВ | $p$ | $q$ | $r_0$, Å |
|---|---|---|---|---|---|
| *Pd* [4] | 0,1746 | 1,718 | 10,867 | 3,742 | 2,759 |
| *Pt* [4] | 0,2975 | 2,695 | 10,612 | 4,004 | 2,775 |
| *Pt-Pd* (I) | 0,2279 | 2,152 | 10,739 | 3,873 | 2,767 |
| *Pt-Pd* (II) [1] | 0,35 | 2,2 | 10,74 | 3,87 | 2,76 |
| *Pt-Pd* (III) [1] | 0,23 | 3,0 | 10,74 | 3,87 | 2,76 |



*Pt-Pd* (I) *Pt-Pd* (II) [1] *Pt-Pd* (III) [1]

Рисунок. Мгновенные конфигурации наночастиц Pt-Pd эквиатомного состава, полученные путем кристаллизации из расплава (верхняя строка, желтый цвет – атомы *Pt*, темно-зеленый – *Pd*) при 300 К. Анализ структуры путем сопоставления полиэдрических шаблонов (нижняя строка. Здесь зеленые атомы – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

1. Massen C., Mortimer-Jones T. V., Johnston R. L. (2002). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. I. 23. P. 4375–4388.
2. Сдобняков Н. Ю., Колосов А. Ю., Богданов С. С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2021. 168 с.
3. Gupta R. P. (1981). *Physical Review B*. Vol. 23. I. 12. P. 6265–6270.
4. Cleri F., Rosato V. (1993). *Physical Review B*. Vol. 48. I. 1. P. 22–33.
5. Paz Borbón L. O. Computational studies of transition metal nanoalloys. *Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom*. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 155 c.
6. Свидетельство № 2019661915 РФ. Metropolis / Д. Н. Соколов, Н. Ю. Сдобняков, А. Ю. Колосов, П. М. Ершов, С. С. Богданов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. 1 с.
7. Metropolis N., Ulam S. (1949). *Journal of the American Statistical Association*. Vol. 44. I. 247. P. 335–341.

# МЕЗОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОАГУЛЯЦИИ ПРЯДИЛЬНОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Комаров П. В., Малышев М. Д., Бабуркин П. О.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *pv_komarov@mail.ru*

Углеродные волокна (УВ) являются востребованным материалом при производстве изделий, которые одновременно должны сочетать в себе высокую прочность, легкость и жаропрочность. Самые прочные УВ получают из синтетических волокон прекурсоров на основе полиакрилонитрила (ПАН). Наиболее технологически эффективный способ производства ПАН-волокон реализуют по так называемому «сухо-мокрому» способу, когда прядильный раствор (раствор полимера в «хорошем» растворителе, например, на основе диметилсульфоксида) выдавливается в виде тонких струй из отверстий фильер в воздушную среду, после чего первичное волокно попадает в коагуляционную (осадительную) ванну, заполненную «плохим» растворителем для полимера (например, смесь воды с диметилсульфоксидом). В зависимости от состава коагуляционной ванны волокно приобретает свою первичную структуру. Именно она в значительной степени определяет строение и свойства волокна, формирующегося на последующих этапах обработки и производимом на его основе углеволокна. Хотя в литературе существует много работ, посвященных исследованию ПАН-волокон, к настоящему времени нет четкого описания процессов формирования их первичной структуры.

В докладе обсуждаются проблемы разработки мезомасштабной модели на основе динамического метода функционала плотности для изучения процесса коагуляции прядильного раствора на основе ПАН и диметилсульфоксида в осадительной ванне в зависимости от состава раствора, состава коагуляционной ванны и ее температуры, скорости вытяжки первичного волокна и времени его пребывания в коагуляционной ванне. В качестве иллюстрации работы нашей модели мы приводим первые результаты изучения кинетики формирования структуры первичного волокна в зависимости от состава и температуры осадительной ванны.

*Данная работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-23-00065 с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М. В. Ломоносова*.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗА С ВОССТАНОВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Конюхов В. Ю.[1], Дорджева А. В.[1], Ярыкин Д. И.[2], Спицын Б. В.[2]

[1] Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева (г. Москва, Россия)
[2] Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (г. Москва, Россия)
E-mail: *volkon_1@mail.ru*

Получение наноалмаза (НА) из детонационной шихты является одним из возможных способов утилизации боеприпасов по истечении их гарантийного срока хранения. Поверхность полученного таким образом НА может быть модифицирована путем дополнительной обработки окислением, хлорированием, гидрированием и т.п. На кафедре физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева методом обращенной газовой хроматографии исследовали адсорбционные свойства детонационного НА [1, 2]. Представляет интерес провести аналогичные эксперименты с НА, поверхность которого подвергли дополнительному гидрированию, и сравнить полученные результаты с данными [1, 2].

В представленной работе методом обращенной газовой хроматографии исследована гидрофильность НА с гидрированной поверхностью.

Измерения проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с катарометром в качестве детектора. Газом-носителем служил гелий с объёмной скоростью 30 см$^3$/мин. Порошок НА наносили на поверхность инертного носителя, который затем помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см. Тестирующие вещества (вода, гептан) вводили в испаритель хроматографа с помощью микрошприца объёмом 1 мкл. Время удерживания $t$ исследуемых веществ на выбранном носителе было пренебрежимо мало по сравнению с $t$ на носителе с добавкой НА.

Получили изотермы адсорбции тестирующих веществ при различных температурах $T$, обрабатывая хроматографические пики по стандартной методике [1]. Из изотерм при постоянных значениях адсорбции $\boldsymbol{a}$ строили изостеры в координатах $\ln P$ против $1/T$. Для всех выбранных значений $\boldsymbol{a}$ опытные точки в указанных координатах группировались вдоль прямых, это позволило вычислить

дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции $q_{st}$ при различных степенях заполнения поверхности θ.

Дифференциально-молярные теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе определяли из зависимости удельного удерживаемого объёма $\ln V$ от обратной температуры $T^{-1}$.

Изостеры адсорбции, вычисленные из изотерм адсорбции, оказались практически параллельны друг другу. Это означает постоянство дифференциально-молярных изостерических теплот адсорбции при изменении степени заполнения поверхности. Это, в свою очередь, свидетельствует об энергетической однородности поверхности.

Установлено, что величины $V$ и для воды, и гептана увеличились в несколько раз по сравнению с детонационным НА. Это свидетельствует о том, что дополнительная обработка поверхности увеличивает плотность (на единицу поверхности) функциональных групп, обеспечивающих адсорбционное взаимодействие поверхности как с водой, так и с гептаном. Теплоты $q_{st}$ в случае воды увеличились с 31,6 до 36,3 кДж/моль, а $q_{st}$ гептана практически не изменилась и составляет 50,7 кДж/моль. То есть дополнительное гидрирование поверхности НА изменяет природу поверхностных групп, отвечающих за удерживание воды, и увеличивает их поверхностную плотность.

---

1. Конюхов В. Ю. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73, вып. 4. С. 563–566.
2. Yarykin D. I., Konyukhov V. Yu., Gegova R. S., Spitsyn B. V. (2022). Investigation of the Adsorption Properties of a Nanodiamond Surface after Liquid-Phase Oxidation. ISSN 2070-2051. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. Vol. 58, no. 6, pp. 1206–1211.

# ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО НИТРЭФИРЫ: СРАВНЕНИЕ ДАННЫХ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТА

Коптелов А. А.[1], Коптелов И. А.[2], Матвеев А. А.[1], Рогозина А. А.[1]

[1] Федеральный центр двойных технологий «Союз»
(г. Дзержинский, Московская обл., Россия)
[2] Инновационный центр «Баррикады» (г. Москва, Россия)
E-mail: *aakoptelov@gmail.com*

При экспериментальных исследованиях параметров теплового взрыва чаще всего используют методы сравнительных испытаний – определение температуры и времени задержки самовоспламенения при фиксированных размерах образцов [1]. Значительно реже проводят опыты с образцами разных габаритов [2, 3]. Целью настоящей работы является сравнение результатов расчета параметров теплового взрыва на основе кинетической модели, предложенной нами в работах [4, 5], и экспериментальных данных для смесевого энергетического материала, содержащего нитроэфиры [3].

В работе [3] приведены результаты экспериментального исследования ракетного топлива типа NEPE, пластифицированного смесью нитроэфиров − нитроглицерина (NG) и бутантриолтринитрата (BTTN). Образцы топлива представляли собой цилиндры диаметром ($d$) от 20 до 150 мм и высотой ($h$), равной диаметру. Температуры испытаний ($T_S$) в изопериболическом режиме составляли 90,100,110 и 120 $^oC$, время задержки теплового взрыва ($\tau$) для разных образцов изменялось в пределах от 13680 с до 2154240 с.

При расчете цилиндры с размерами $d = h$ заменяли телами в форме шаров с эквивалентными радиусами $r_0$. Для каждого экспериментального значения $\tau$ расчетную температуру $T_S$ определяли, решая в среде Mathcad задачу теплопроводности (1)-(4) в следующей постановке [4, 5]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a(T)\left\{\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial T}{\partial r}\right\} + F\,(r,t), \qquad (1)$$

$$F(r,t) = \frac{Q}{C(T)}A(1-j)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\exp\left(jA\int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dt\right), \qquad (2)$$

$$T(r,0) = T_0\ , \tag{3}$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0,t) = 0, \quad \lambda(T)\frac{\partial T}{\partial r}(r_0,t) = H \cdot \left[T_S - T(r_0,t)\right], \tag{4}$$

где $T = T(r, t)$ – температура, $a(T)$ – температуропроводность, $F(r, t)$ – функция тепловыделения, $r$ – координата, $t$ – время, $\alpha$ – степень разложения, $E$ – энергия активации, $R$ – газовая постоянная, $A$ – предэкспоненциальный множитель, $f(\alpha)$ – «реакционная модель», $j$ – безразмерный параметр, $Q$ – теплота термического разложения (Дж/кг), $C(T)$ – удельная теплоёмкость, $\lambda(T)$ – теплопроводность, $T_S$ – температура термостата, $H$ – коэффициент теплообмена.

Расчет проводили при следующих исходных данных: $T_0$ = 293 К, $C$ = 1400 Дж/(кг ·К), $\lambda$ = 0.4 Вт/(м ·К), $a = 1.5 \cdot 10^{-7}$ м$^2$/с, $H$ = 100 Вт/(м$^2$·К), $Q = 2 \cdot 10^6$ Дж/кг, $E$ = 171.3 кДж/моль. Остальные кинетические параметры (КП) различны [4]: для первого варианта $A = A_1 = 1.42 \cdot 10^{19}$ с$^{-1}$, $j = j_1 = 0.999999$, для второго варианта $A = A_2 = 3.40 \cdot 10^{19}$ с$^{-1}$, $j = j_2 = 0.99999$. Соответствующие этим кинетическим параметрам расчетные значения – $T_{S1}$ и $T_{S2}$. На рисунке представлены зависимости от диаметра образцов разности расчетных и экспериментальных значений $\Delta T_{S1} = T_{S1} - T_S$ и $\Delta T_{S2} = T_{S2} - T_S$.

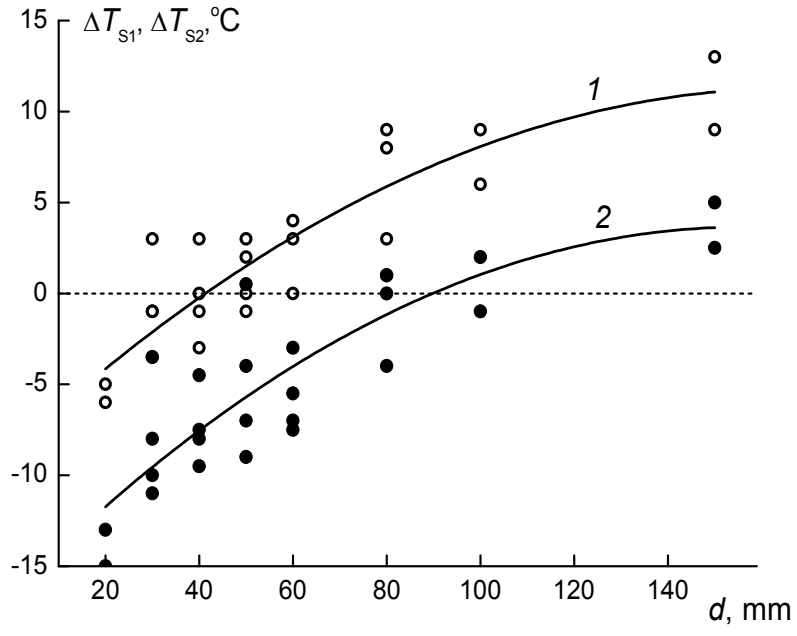



Рисунок. Зависимость разности расчетных и экспериментальных значений $T_S$ от диаметра образцов. Открытые символы – расчет по варианту 1, закрытые символы – расчет по варианту 2 (пояснения в тексте). Кривые *1* и *2* – наилучшая интерполяция этих данных полиномами второго порядка.

На результаты расчета $T_S$, безусловно, оказывает влияние несоответствие заданных нами теплофизических характеристик и условий теплообмена их фактическим значениям, которые в работе [3] не

приведены. Тем не менее, если условно принять удовлетворительным отклонение расчетных значений $T_S$ от экспериментальных в пределах ± 5 °C, то можно отметить, что расчет по первому варианту кинетических параметров дает приемлемые результаты при диаметрах образцов от 20 до 60 мм, по второму варианту – от 60 до 150 мм.

---

1. Burnham A. K., Weese R. K., Wemhoff A. P., Maienschein J. L. (2007). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 89, no. 2. P. 407–415.
2. Попок В. Н., Ильиных К. Ф. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 3. С. 42–48.
3. Qin Pei-wen, Zhao Xiao-bin, Qin Chao, Cheng Li-guo, Su Jing, Guan Hong-bo (2016). *Chinese Journal of Explosives and Propellants*. Vol. 39, no. 1. P. 84–88.
4. Коптелов А. А., Милёхин Ю. М., Матвеев А. А., Коптелов И. А., Рогозина А. А. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 8. С. 1033–1040.
5. Милёхин Ю. М., Коптелов А. А., Коптелов И. А., Рогозина А. А., Шишов Н. И. // Горение и взрыв. 2022. Т. 15, № 3. С. 102–109.

# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ $EMImBF_4$

Коробов М. А., Дунаев А. М., Моталов В. Б., Кудин Л. С.

Ивановский государственный химико-технологический университет
(г. Иваново, Россия)
E-mail: *amdunaev@ro.ru*

Ионные жидкости (ИЖ) на основе алкилимидазолия с высокоэлектроотрицательными анионами имеют сложный состав пара, так как их испарение сопровождается термическим разложением на замещенные имидазол-2-илидены. Данная работа посвящена исследованию состава пара над ионной жидкостью 1-этил-3-метилмидазолий тетрафлуороборат ($EMImBF_4$) методом масс-спектрометрии Кнудсена.

Эксперименты проводились на секторном магнитном масс-спектрометре МИ1201 в режиме ионизации электронами ($E$ = 40 эВ). Вещество (99%, Abcr GmbH) испарялось из молибденовой ячейки Кнудсена (отношение площади испарения к площади эффузии 600) в интервале температур 464–509 К. Для расшифровки состава пара были проведены эксперименты по испарению ИЖ с открытой поверхности, а также был собран и проанализирован дистиллят. Полученные масс-спектры приведены на рисунке 1.

Проведенные исследования показывают, что при испарении ИЖ с открытой поверхности пар состоит преимущественно из нейтральных ионных пар (НИП), а состав пара над дистиллятом представлен продуктами разложения.

Анализ полученных масс-спектров позволил расшифровать состав пара в ячейке Кнудсена, найти давления его компонентов (рисунок 2), а также их мольные доли (рисунок 3). Установлено, что в исследованном интервале температур, в равновесных условиях основным компонентом пара является замещенный имидазол-2-илиден $C_6N_2H_{10}BF_3$. Его содержание растет с температурой (от 50% при 464 К до 65% при 509 К). Доля НИП, напротив, снижается в 3,5 раза на том же температурном интервале.

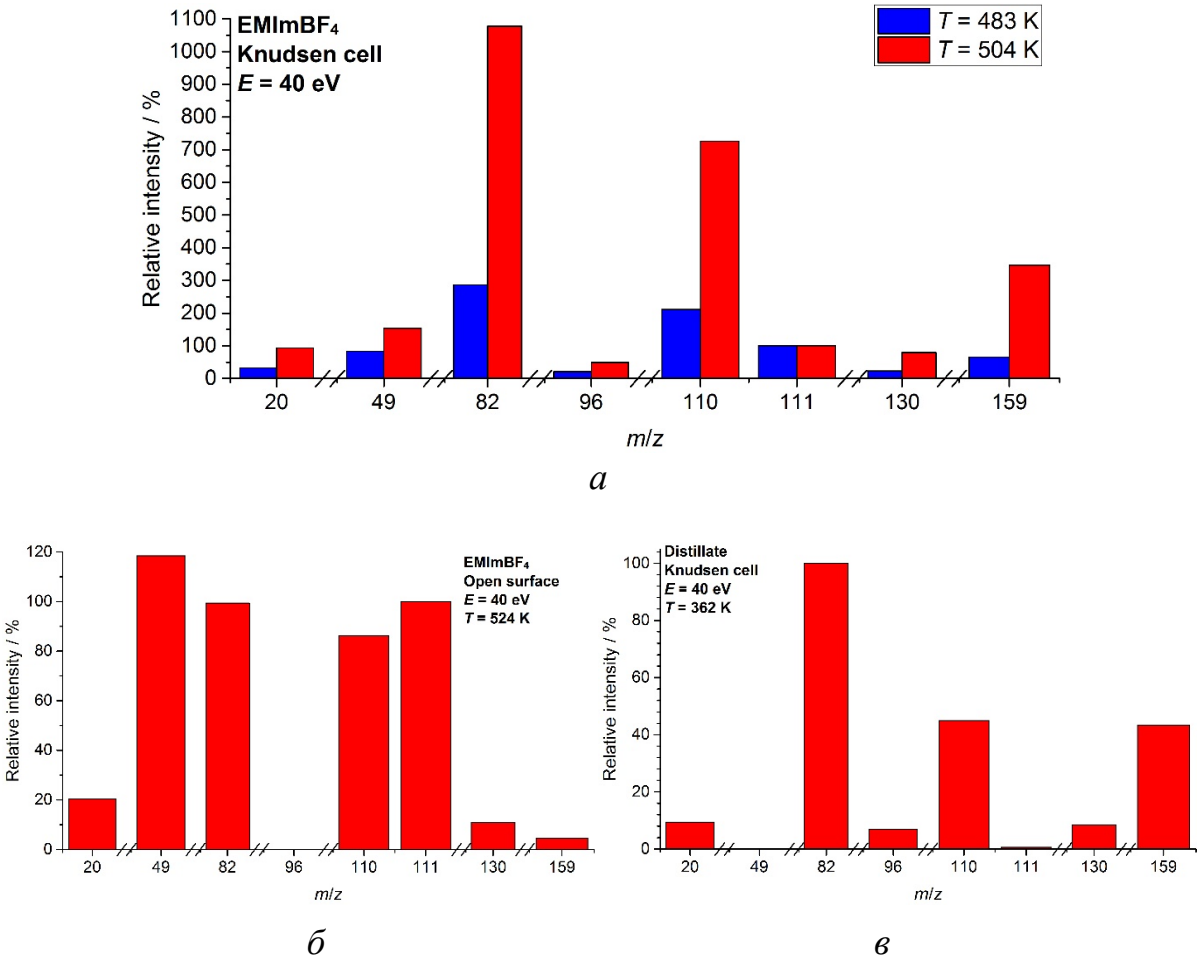



Рисунок 1. Масс-спектры $EMImBF_4$, полученные в режиме Кнудсена (*а*) и Ленгмюра (*б*), а также масс-спектр дистиллята (*в*)

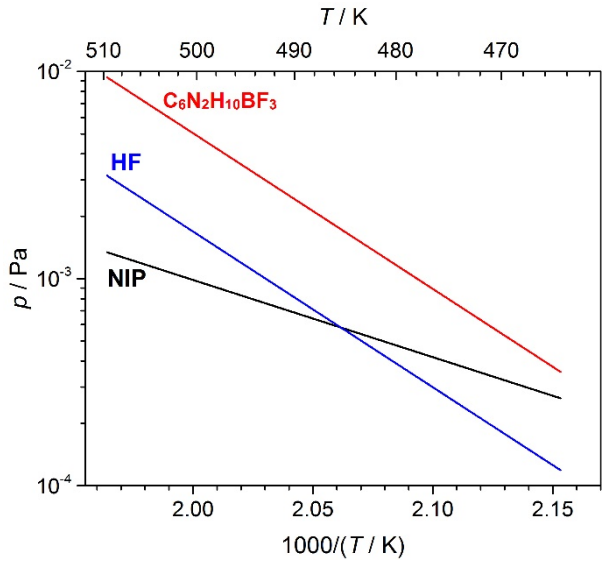



Рисунок 2. Парциальные давления компонентов пара над $EMImBF_4$, полученные в режиме Кнудсена

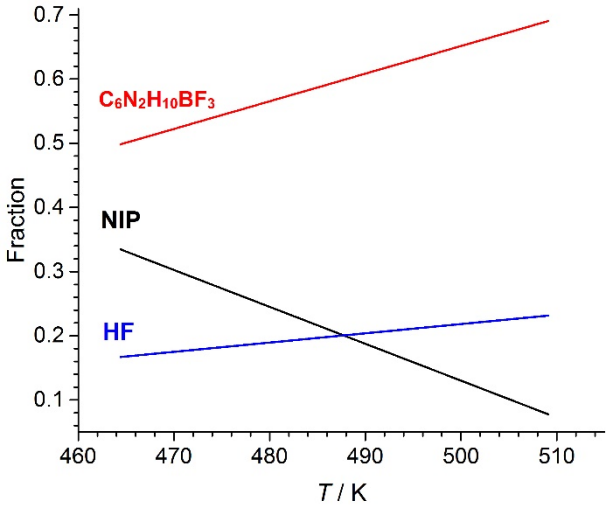



Рисунок 3. Относительное содержание компонентов пара над $EMImBF_4$, в режиме Кнудсена

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 21-73-00041.*

# КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРАЛКАНОВ

Котомкин А. В., Орлов Ю. Д.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *prospectpobedy@mail.ru*; *Kotomkin.AV@tversu.ru*

Широкое распространение органических соединений фтора в промышленности и быту требует расширения базы данных по их термодинамическим свойствам. Важнейшей из этих характеристик является стандартная энтальпия образования из простых веществ $\Delta H_f^0$. Лишь малая доля фторалканов охарактеризована экспериментальными значениями $\Delta H_f^0$. В [1] представлены следующие величины (кДж/моль):
$\Delta H_f^0(CH_3F) = -234{,}30$, $\Delta H_f^0(CH_2F_2) = -452{,}21 \pm 0{,}92$,
$\Delta H_f^0(CHF_3) = -695{,}40 \pm 2{,}70$, $\Delta H_f^0(CF_4) = -930{,}00 \pm 20{,}00$,
$\Delta H_f^0(CH_3\text{-}CHF_2) = -497{,}00 \pm 4{,}00$, $\Delta H_f^0(CH_3\text{-}CF_3) = -748{,}70 \pm 3{,}20$,
$\Delta H_f^0(CHF_2\text{-}CH_2F) = -691{,}00 \pm 10{,}00$, $\Delta H_f^0(CHF_2\text{-}CH_2F) = -1344{,}00 \pm 4{,}00$,
$\Delta H_f^0(CH_3\text{-}CF_2\text{-}CH_3) = -543{,}00 \pm 13{,}00$,
$\Delta H_f^0(CH_3\text{-}CHF\text{-}CH_3) = -315{,}69 \pm 2{,}09$, $\Delta H_f^0(CF_3\text{-}CF_2\text{-}CF_3) = -1784{,}70 \pm 8{,}80$.

Недостаток экспериментальных (реперных) значений и сильное индуктивное влияние фтора [2–4] затрудняет попытки построения феноменологических моделей прогнозирования термодинамических свойств фторзамещенных алканов [5–8]. Таким образом, наиболее перспективным способом оценки $\Delta H_f^0$ фторзамещенных алканов являются расчетные методы квантовой механики молекул.

**Цель** данной работы – вычисление энтальпий образования молекул фторалканов $C_nH_mF_k$, где $1 \le n \le 3$, $0 \le m,k \le 2n+2$, $m,k = 2n+2$.

Расчет значений $\Delta H_f^0$ молекул проведен методом G-4 [9]. В работе найдены энтальпии образования **всех** фторсодержащих метанов, этанов и пропанов (всего 41 соединение), полученные величины представлены в таблице. Результаты работы в последующем предполагается использовать при построении количественных корреляций «строение-свойство».

Таблица. Стандартные энтальпии образования $\Delta H_f^0$ молекул фторалканов, кДж/моль

| | $\Delta_f H^0$, кДж/моль | | $\Delta_f H^0$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| $CH_3F$ | –236,35 | $CHF_3$ | –696,25 |
| $CH_2F2$ | –451,28 | $CF_4$ | –932,89 |
| $CH_3\text{-}CH_2F$ | –272,16 | $CHF_2\text{-}CHF_2$ | –881,07 |

Продолжение таблицы

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_2F$-$CH_2F$ | –444,54 | $CF_3$-$CH_2F$ | –908,06 |
| $CH_3$-$CHF_2$ | –502,91 | $CF_3$-$CHF_2$ | –1113,32 |
| $CHF_2$-$CH_2F$ | –662,45 | $CF_3$-$CF_3$ | –1343,96 |
| $CH_3$-$CF_3$ | –751,94 | $CF_3$-$CH_2$-$CH_2F$ | –948,00 |
| $CH_3$-$CHF$-$CH_3$ | –313,29 | $CHF_2$-$CHF$-$CH_2F$ | –880,01 |
| $CH_3$-$CH_2$-$CH_2F$ | –291,57 | $CH_2F$-$CF_2$-$CH_2F$ | –870,80 |
| $CH_3$-$CH_2$-$CHF_2$ | –522,37 | $CHF_2$-$CHF$-$CHF_2$ | –1092,89 |
| $CH_3$-$CF_2$-$CH_3$ | –553,99 | $CHF_2$-$CF_2$-$CH_2F$ | –1093,06 |
| $CH_2F$-$CH_2$-$CH_2F$ | –469,93 | $CH_3$-$CF_2$-$CF_3$ | –1171,63 |
| $CH_3$-$CHF$-$CH_2F$ | –488,79 | $CF_3$-$CHF$-$CH_2F$ | –1117,91 |
| $CH_3$-$CH_2$-$CF_3$ | –773,09 | CF3-$CH_2$-$CHF_2$ | –1160,01 |
| $CH_3$-$CF_2$-$CH_2F$ | –716,12 | $CF_3$-$CF_2$-$CH_2F$ | –1323,62 |
| $CH_3$-$CHF$-$CHF_2$ | –711,37 | $CF_3$-$CH_2$-$CF_3$ | –1405,93 |
| $CH_2F$-$CHF$-$CH_2F$ | –657,05 | $CHF_2$-$CF_2$-$CHF_2$ | –1297,02 |
| $CHF_2$-$CH_2$-$CH_2F$ | –700,89 | $CF_3$-$CHF$-$CHF_2$ | –1321,44 |
| $CH_3$-$CHF$-$CF_3$ | –952,66 | $CF_3$-$CHF$-$CF_3$ | –1558,03 |
| $CH_3$-$CF_2$-$CHF_2$ | –938,80 | $CF_3$-$CF_2$-$CHF_2$ | –1527,11 |
| $CHF_2$-$CH_2$-$CHF_2$ | –912,82 | $CF_3$-$CF_2$-$CF_3$ | –1756,95 |


1. Linstrom P. J. and Mallard W. G., eds., NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 0899, https://doi.org/10.18434/T4D303, (retrieved April 17, 2022).

2. Русакова Н. П., Котомкин А. В., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. // Вестник ТвГУ. Сер.: Химия. 2014. № 1. С. 69–75.

3. Котомкин А. В., Русакова Н. П., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. // Известия ВУЗов. Сер.: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 1. С. 31–37.

4. Котомкин А. В., Русакова Н. П., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Вып. 12. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2020. С. 438–445.

5. Колесов В. П., Папина Т. С. // Успехи химии. 1983. Т. 52, № 5. С. 754–776.

6. Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А., Корсунский Б. Л. // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. 1984. № 7. С. 1550–1555.

7. Орлов Ю. Д., Зарипов Р. Х., Лебедев Ю. А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 1998. № 4. С. 643–646.

8. Khursan S. L. (2004). *Russian Jornal of Physical Chemistry*. Vol. 78, suppl. 1, no. 5. P. S34–S42.

9. Curtiss L. A., Redfern P. C. and Raghavachari K. (2007). Gaussian-4 theory. *J. Chem. Phys.*, 126, 084108.

# ВЛИЯНИЕ ПРОБОПОДГОТОВКИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Кравченко В. В., Алемасова Н. В., Савоськин М. В.

Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *alemasova.nv@gmail.com*

Активные угли (АУ) занимают важное место среди адсорбентов и применяются во многих отраслях промышленности. Области применения обусловлены их сорбционными характеристиками. Поглотительная способность сорбционно-активного угля зависит от удельной площади поверхности, а также пористой структуры, т.е. соотношения объемов микро- и мезопор. Наиболее информативными методами оценки пористой структуры углей являются методы, основанные на сорбции газов, а также ртутная порометрия. Однако косвенные методы оценки пористости материалов, базирующиеся на адсорбции веществ-маркеров, также остаются востребованными в исследовательских и заводских лабораториях. Адсорбция малых по размеру молекул йода и бензола позволяет в какой-то степени оценить количество микропор в сорбентах, адсорбция более крупной молекулы метиленового голубого (МГ) – количество мезопор. Согласно ГОСТ 33614-2015 адсорбционная активность углей по йоду и/или МГ служит их показателем качества. Однако стандартные методики определения этих показателей не всегда уточняют, в каком состоянии должна быть проба АУ перед испытаниями. Лишь в ГОСТ 33618-2015 указывают, что для определения йодного числа проба АУ должна соответствовать следующим требованиям: 60% масс. пробы должно быть крупностью менее 0,044 мм и 95% масс. крупностью менее 0,15 мм, и при необходимости пробу следует измельчить.

В представленной работе проведено исследование влияния предварительного измельчения АУ на величину их сорбционных характеристик.

В работе использовали коммерчески доступный АУ марки БАУ-А («БиоЭнергия», Россия) с размером частиц 1–3,6 мм и два образца АУ, полученные в нашей лаборатории методом парогазовой активации антрацита [1] – исходные антрациты с размером частиц 0,63–1 мм (шахта «Шахтерская-Глубокая», г. Шахтерск; условия активации: 900 °С, 3 часа,

объемная скорость подачи воды 2 мл/мин; обозначен аГЛ; шахта «Прогресс», г. Торез; условия активации: 950 °С, 3 часа, объемная скорость подачи воды 2 мл/мин; обозначен аПР).

Сорбционные характеристики АУ определяли в их исходном состоянии и после измельчения проб до класса крупности менее 0,15 мм. Йодное число (количество мг поглощённого йода на 1 г угля) определяли титриметрическим методом по ГОСТ 33618-2015. Предельную адсорбционную ёмкость углей к парам бензола определяли эксикаторным методом. Адсорбционную активность углей по МГ определяли спектрофотометрическим методом по ГОСТ 4453-74. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица. Сорбционные характеристики АУ

| Образец угля | Йодное число, мг/г | | Предельная ёмкость к парам бензола, мг/г | | Адсорбционная активность по МГ, мг/г | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | исход-ный | измель-ченный | исход-ный | измель-ченный | исход-ный | измель-ченный |
| аГЛ | 468 | 618 | 280 | 300 | 87 | 199 |
| аПР | 400 | 417 | 250 | 240 | 80 | 184 |
| БАУ-А | 225 | 594 | 290 | 270 | 34 | 114 |

Видно, что измельчение исследуемых сорбентов приводит к увеличению значений йодного числа в 1,0–2,6 раза и адсорбционной активности по МГ в 2,3–3,4 раза. Причем наибольшее изменение показателей наблюдается для образца БАУ-А. При этом на значение показателя предельной ёмкости к парам бензола процедура предварительного измельчения АУ существенного влияния не оказывает.

Считается, что в случае угольных сорбентов йодное число может использоваться для приблизительной оценки их удельной поверхности. Но необходимо принимать во внимание, что увеличение количества окисленных групп на поверхности угля будет приводить к более низким значениям йодного числа, что, по-видимому, наблюдается в случае тестирования исследуемых АУ. Адсорбцию красителя МГ можно использовать для оценки удельной поверхности крупнопористых материалов, но этот метод оказался неприменим для цеолитов, являющихся сорбентами с вторичной пористой структурой [2], к которым также относятся АУ.

Таким образом, проведенные исследования показали, что стадия измельчения АУ перед проведением определения адсорбционной

активности углей по йоду и МГ оказывает существенное влияние на значения этих характеристик. Этот факт следует учитывать при сравнительной оценке сорбционных характеристик АУ разных производителей, так как в каталогах и сертификатах соответствия продукции коммерческие производители зачастую не указывают характер подготовки пробы к определению этих показателей.

1. Кравченко В. В., Алемасова Н. В., Савоськин М. В. и др. Углеродные сорбенты из антрацита Донецкого региона // Вестник Тверского государственного университета. Сер.: Химия. 2022. С. 106–119.
2. Захарченко В. Н. Коллоидная химия: учебник. 2-е изд., перераб. и доп. Москва: Высшая школа, 1989. 238 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ОГНЕСТОЙКОСТЬ ПОЛИЭФИРНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Ксенофонтов Я. А., Старовойтова Н. Ю.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *zzz397z1@yandex.ru*

В настоящее время стеклопластики широко применяются в качестве конструкционных материалов. Они имеют высокие прочностные характеристики и при этом низкую плотность. Ненасыщенные полиэфирные смолы, используемые для изготовления стеклопластиков, хорошо сочетаются со многими минеральными компонентами. Изменяя их состав и объем, можно положительно воздействовать на комплекс свойств, таких как твердость, ударопрочность, горючесть.

В данной работе исследовалось влияние сыпучих минеральных наполнителей на огнестойкость и прочностные свойства стеклопластика.

Стеклопластик производился способом контактного формования. Для его производства применялась предускоренная полиэфирная смола, инициатором отверждения служил пероксид метилэтилкетона. В качестве армирующей матрицы употреблялся стеклохолст. Для получения наполненного связующего полиэфирная смола смешивалась с различными видами микронизированных минеральных компонентов: стеклянные микросферы; химически осаждённый карбонат кальция; микромрамор; гидроксид алюминия; каолин. Размеры частиц сыпучих наполнителей колебались от 0,05 до 60 мкм.

Результаты показали, что прочность образцов возрастает при уменьшении размеров частиц и мало зависит от типа поверхности (при одинаковом химическом составе и размере частиц). Также среди образцов с одинаковой степенью дисперсности низкомолекулярного наполнителя наибольшую прочность показали образцы на основе гидроксида алюминия [1].

Введение минеральных наполнителей в полимерную композицию снижает ее горючесть. На этот показатель влияет как химическая природа частиц, так и их степень дисперсности. Результаты исследования показали, что горючесть стеклопластика снижается с уменьшением размеров частиц. Среди образцов лучше себя показал гидроксид алюминия. Гидроксид алюминия разлагается при нагревании и выделяет воду, происходит замедление процесса горения [2].

1. Ксенофонтов Я. А. Стеклопластики на основе полиэфирных смол: влияние химической природы и дисперсности наполнителя // XXIX Каргинские чтения: тезисы докладов Всерос. науч.-техн. конф. молодых учёных. Тверь, 2023. С. 104.
2. Hornsby P. R. (1994). The Application of Magnesium Hydroxide as a Fire Retardant and Smoke-suppressing Additive for Polymers. *Fire and Materials*. Vol. 18, no. 5. P. 269–276.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГИДРАТАЦИИ ЖЕЛЕЗИСТЫХ МИНЕРАЛОВ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Кудряшов Н. И., Кривобородов Ю. Р.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
(г. Москва, Россия)
E-mail: *kudrni222@yandex.ru*

Характер влияния ферритных фаз на структуру и физико-механические свойства цементного камня специальных цементов определяется в основном двумя факторами: кинетикой гидратации минералов и составом образующихся кристаллогидратов.

Результаты расчетов изобарного потенциала реакций гидратации, приведенных в таблице, железосодержащих минералов, протекающих с образованием $Fe(OH)_3$, гидроферритов ($C_3FH_6$, $C_4FH_{13}$) и гидросульфоферритов кальция ($C_3F{\cdot}CS{\cdot}H_{12}$ $C_3F{\cdot}3CS{\cdot}H_{32}$), позволяют отметить следующие особенности влияния состава исходных соединений на процесс гидратообразования.

Таблица. Значение изобарного потенциала реакций гидратации железосодержащих минералов

| №№ | Схема реакций | Величина изобарного потенциала реакций ($\Delta G^o_{298}$), кДж/моль |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | $CF + 22/4\ H_2O \rightarrow 1/4\ C_4FH_{13} + 6/4\ Fe(OH)_3$ | + 72,6 |
| 2 | $CF + 2H^+ + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2Fe(OH)_3$ | –73,47 |
| 3 | $CF + 2H^+ + 2OH^- + 14/4\ H_2O \rightarrow 1/4\ C_4FH_{13} + 6/4Fe(OH)_3$ | –87,2 |
| 4 | $CF + 3Ca(OH)_2 + 10H_2O \rightarrow C_4FH_{13}$ | –61,1 |
| 5 | $CF + 2Ca(OH)_2 + CaSO_4{\cdot}2H_2O + 8H_2O \rightarrow C_3FCSH_{12}$ | –37,99 |
| 6 | $CF + 2Ca(OH)_2 + 3CaSO_4{\cdot}2H_2O + 24H_2O \rightarrow C_3FCS_3H_{32}$ | –73,14 |
| 7 | $C_2F + 5H_2O \rightarrow 2Ca(OH)_2 + 2Fe(OH)_3$ | –10,63 |
| 8 | $C_2F + 5H_2O \rightarrow 2/3\ C_3FH_6 + 2/3\ Fe(OH)_3$ | –37,96 |
| 9 | $C_2F + 8H_2O \rightarrow 1/2\ C_4FH_{13} + Fe(OH)_3$ | –38,05 |
| 10 | $C_2F + Ca(OH)_2 + 5H_2O \rightarrow C_3FH_6$ | –80,75 |
| 11 | $C_2F + 2Ca(OH)_2 + 11H_2O \rightarrow C_4FH_{13}$ | –123,72 |
| 12 | $C_2F + Ca(OH)_2 + CaSO_4{\cdot}2H_2O + 9H_2O \rightarrow C_3FCSH_{12}$ | –105,8 |
| 13 | $C_2F + Ca(OH)_2 + 3CaSO_4{\cdot}2H_2O + 25H_2O \rightarrow C_3FCS_3H_{32}$ | –140,96 |
| 14 | $CF{\cdot}0,3CS + 2Ca(OH)_2 + 6H_2O \rightarrow 1/3C_3FCSH_{12} + 2/3\ C_3FH_6$ | –23,75 |
| 15 | $CF{\cdot}0,3CS + 2/3CaSO_4 + 2Ca(OH)_2 + 8H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 1/3C_3FCS_3H_{32} + 2/3\ C_3FH_6$ | –36,23 |

Продолжение таблицы

| 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|
| 16 | $CF{\cdot}0{,}3CS + 8/3CaSO_4{\cdot}2H_2O + 2Ca(OH)_2 + 16H_2O \rightarrow \rightarrow C_3FCS_3H_{32}$ | –75,75 |
| 17 | $C_2F{\cdot}CS+41/3H_2O\rightarrow 1/3C_3FCS_3H_{32}+1/3C_3FH_6+2/3Fe(OH)_3$ | –63,95 |
| 18 | $C_2F{\cdot}CS + 29/3H_2O \rightarrow 2/3C_3FCSH_{12} + 1/3CaSO_4{\cdot}2H_2O + +2/3Fe(OH)_3$ | –57,22 |
| 19 | $C_2F{\cdot}CS + Ca(OH)_2 + 2CaSO_4 + 31H_2O \rightarrow C_3FCS_3H_{32}$ | –148,97 |
| 20 | $C_2F{\cdot}CS + Ca(OH)_2 + 11H_2O \rightarrow C_3FCSH_{12}$ | –106,69 |
| 21 | $CF + 1/3CaSO_4{\cdot}2H_2O + 16/3H_2O \rightarrow 1/3C_3FCSH_{12} + +4Fe(OH)_3$ | +68,2 |
| 22 | $C_2F + 2/3CSH_2 + 23/3H_2O \rightarrow 2/3C_3FCSH_{12} + 2/3Fe(OH)_3$ | –47,03 |

1. Реакции гидратации высокоосновных ферритов и сульфоферритов кальция характеризуются более низкой величиной изобарного потенциала, чем низкоосновных фаз, что свидетельствует о меньшей гидравлической активности минералов, имеющих отношение C/F = 1. Предпочтительность реакции гидратации возрастает в следующей последовательности: $CF\rightarrow 3CF{\cdot}CS\rightarrow C_2F \rightarrow C_2F{\cdot}CS$.

2. Гидратация CF и $3CF{\cdot}CS$ протекает в щелочной среде, а $C_2F$ и $C_2F{\cdot}CS$ – при непосредственном их взаимодействии с водой.

3. При гидратации $C_2F{\cdot}CS$ в присутствии гипса образуются гидросульфоферриты кальция, для их появления на основе CF, $C_2F$ и $3CF{\cdot}CS$ необходимо присутствие $Ca(OH)_2$ в растворе.

4. Более вероятно образование гидросульфоферритов кальция при гидратации сульфатированных фаз и наиболее низкое значение $\Delta G$ наблюдается для $C_2F{\cdot}CS$. Высокосульфатная форма $C_3F{\cdot}3CS{\cdot}H_{32}$ более устойчива, чем моносульфатная $C_3F{\cdot}CS{\cdot}H_{12}$.

5. Данные по образованию гидросульфоферрита кальция (реакции 14, 17 и 21, 22 в таблице) показывают предпочтительность реакций сульфатированных фаз в сравнении с реакциями между ферритами кальция и гипсом.

В нашей работе для изучения процесса гидратации минералов были приготовлены суспензии с соотношением Т : Ж = 1:50, которые хранили в плотно закрытых колбах при постоянном перемешивании. Через установленные сроки (1, 7, 17, 24 часа, 3, 7 и 28 сут) отбирали пробы, после фильтрации которых проводили анализ жидкой и твердой фазы по известным методикам.

Результаты исследований с применением рентгенофазового, химического, микроскопического и других методов анализа подтвердили результаты, полученные при термодинамических расчетах.

# КАРБИД КРЕМНИЯ С КРЕМНИЕВЫМИ ВАКАНСИЯМИ: НОВЫЙ МАТЕРИАЛ СПИНТРОНИКИ

Кукушкин С. А., Осипов А. В.

Институт проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН)
(г. Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: *andrey.v.osipov@gmail.com*

К началу XXI века стало ясно, что наиболее подходящими материалами спинтроники, т.е. обеспечивающими эффективную генерацию спин-поляризованного тока при комнатной температуре, могут быть не идеальные кристаллы, а кристаллы, содержащие вакансии, в частности, кремниевая вакансия $V_{Si}$ в карбиде кремния SiC. Энергия образования кремниевых вакансий в SiC чрезвычайно высока, поэтому в настоящее время их получают облучением пучками высокоэнергетичных частиц. Вакансий с нужными свойствами получается при облучении очень мало, порядка $10^8$–$10^{12}$ см$^{-3}$. В 2021 году в лаборатории структурных и фазовых превращений ИПМаш РАН была впервые разработана технология, позволяющая получать требуемые кремниевые вакансии в SiC в количестве $10^{20}$–$10^{21}$ см$^{-3}$ [1]. Ключевая идея новой технологии состоит в том, что кремниевые вакансии создаются не в самом SiC, а в кремниевой подложке, что несопоставимо проще. Лишь затем верхняя часть кремния с вакансиями превращается в эпитаксиальный слой SiC за счет химической реакции с монооксидом углерода. Часть вакансий в кремнии просто превращаются в вакансии в SiC химическим путем. Толщина высококачественного эпитаксиального SiC при этом способе роста получается от 100 до 1000 нм, граница раздела с кремнием практически идеальная и не содержит дислокаций несоответствия решеток.

Наличие кремниевых вакансий в SiC-3C приводит к тому, что данный материал становится менее прозрачным и превращается в магнитный полуметалл. По спину «вверх» ширина запрещенной зоны уменьшается незначительно, примерно на $0.3\ eV$ при 2% кремниевых вакансий. По спину «вниз» ширина запрещенной зоны уменьшается гораздо сильнее до значений $0 - 0.5\ eV$. Ответственными за это являются p-электроны атомов углерода с оборванными связями (рисунок). Чем больше концентрация кремниевых вакансий, тем больше количество этих электронов.

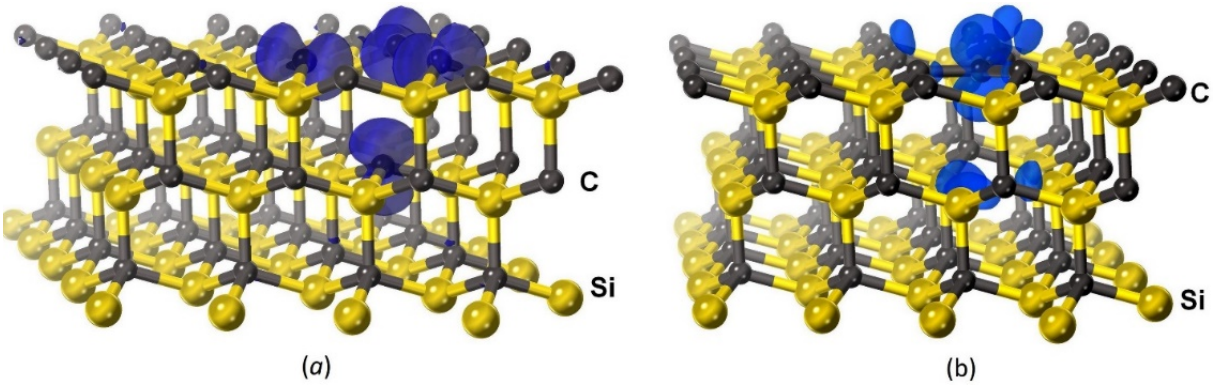



Рисунок. Разность в плотности электронов со спином «вверх» и спином «вниз», соответствующая величине $0.05\ e/\text{Å}^3$ для систем $V_{Si}$ ($a$) и $C_4V$ ($b$). Случай ($a$) характерен для SiC, выращенного на Si $p$-типа, случай ($b$) – на Si $n$-типа

Исследования, проведенные в ИПМаш РАН, показали, что данный материал обеспечивает высокую плотность спин-поляризованного тока, в 2021 году на SiC с кремниевыми вакансиями был создан терагерцовый излучатель [2].

---

1. Kukushkin S. A., Osipov A. V. (2021). Spin Polarization and Magnetic Moment in Silicon Carbide Grown by the Method of Coordinated Substitution of Atoms. *Materials.* Vol. 14. P. 5579. URL: https://doi.org/10.3390/ma14195579.
2. Баграев Н. Т., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М., Хромов В. С. Терагерцовое излучение из наноструктур карбида кремния // ФТП. 2021. Т. 55, № 11. С. 1027–1033. URL: https://doi.org/10.21883/FTP.2021.11.51556.9709.

# ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА И ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ МЕТОДОМ СОГЛАСОВАННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ И ЕГО УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Кукушкин С. А., Осипов А. В.

Институт проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН)
(г. Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: *sergey.a.kukushkin@gmail.com*

В докладе излагаются основные принципы нового метода роста эпитаксиальных пленок SiC на Si, основанного на согласованном замещении части атомов кремния в кристаллической решетке Si на атомы углерода [1–5]. Разработанный метод заключается в замене части атомов Si на C прямо внутри матрицы кремния, а не при помощи нанесения атомов на поверхность подложки, что существенно отличает его от классических схем роста тонких плёнок. Метод позволяет решить одну из основных проблем гетероэпитаксии, а именно, осуществить синтез низкодефектных и ненапряженных эпитаксиальных пленок при большом различии между параметрами решетки пленки и подложки. По сути дела, впервые в мировой практике реализован метод согласованной замены атомов одного сорта другими прямо внутри исходного кристалла без разрушения его кристаллической структуры. Качество структуры слоев, полученных данным методом, значительно превосходит качество пленок карбида кремния, выращенных на кремниевых подложках ведущими мировыми компаниями. Приведено сравнение нового метода роста с классическими методами роста тонких пленок. Изложен термодинамический и кинетический анализ процесса замещения атомов в твердой фазе. На примере образования SiC описаны механизмы протекания широкого класса гетерогенных химических реакций между газовой фазой и твердым телом. Показано, что на границе раздела SiC/Si при данном методе роста возникает интерфейсный слой с нестандартными оптическими и электрофизическими свойствами. Необычные свойства вызваны схлопыванием (усадкой) материала, при котором карбид кремния, как новая фаза, отделяется от кремниевой матрицы. Кремний подвергается аномально сильному сжатию. В результате подобной усадки каждая пятая химическая связь SiC полностью согласуется с каждой четвертой связью Si, остальные связи деформируются. Последнее приводит к изменению структуры поверхностных зон SiC, прилегающего к Si, и его превращению

в полуметалл. Эпитаксия пленок SiC на Si за счет согласованного замещения половины атомов Si на атомы C при отсутствии дислокаций несоответствия решеток обеспечивает высокое кристаллическое совершенство пленок SiC. Сообщается о двух новых эффектах, наблюдаемых в структурах SiC/Si при комнатной температуре в слабых магнитных полях, а именно, сообщается о эффекте Мейснера–Оксенфельда и эффекте возникновения осцилляций Ааронова–Бома в полевых зависимостях статической магнитной восприимчивости. Приводится описание обнаруженного явления фазового перехода носителей заряда в когерентное состояние с одновременным возникновением гигантского значения диамагнетизма порядка (1/4π), в слабых магнитных полях, что связывается с возникновением сверхпроводящего состояния.

---

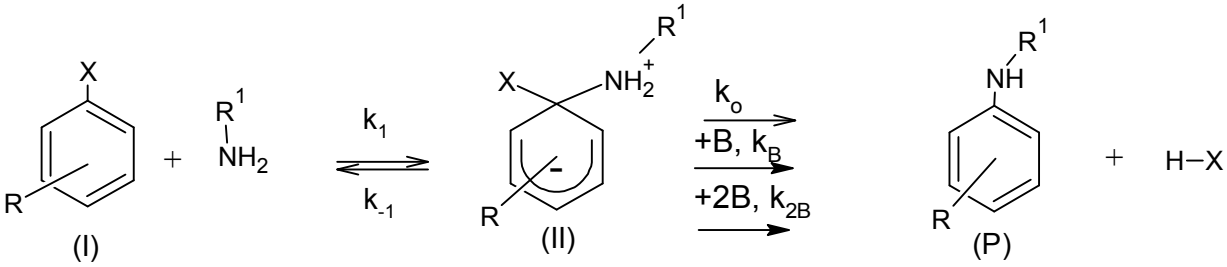
1. Kukushkin S. A., Osipov A. V. (2014). *J. of Phys. D: Appl. Physics*. 47, 313001–313041.
2. Kukushkin S. A. and Osipov A. V. (2021). *Materials*. 14, 5579.
3. Кукушкин С. А., Осипов А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. 24(4). С. 407–458.
4. Бураев Н. Т., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Романов В. В., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М., Хромов В. С. // ФТП. 2021. 55(2). С. 103.
5. Бураев Н. Т., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Уголков В. Л. // ФТП. 2022. 56 (7). С. 715.

# ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ НА ИНТЕРПРЕТАЦИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кулишова Т. П.

Донецкий национальный технический университет
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *tpk2006@mail.ru*

Вопросу взаимодействия активированных производных бензола с первичными аминами в неполярных средах уделено достаточно внимания. Специфика этих реакций заключается, прежде всего, в том, что для них в некоторых случаях обнаруживается третий порядок реакции по концентрации нуклеофила, что обусловливается наличием потока катализа двумя молекулами нуклеофила. Общая схема процесса представлена ниже.




Реакция протекает с образованием промежуточного продукта, который затем распадается до продукта либо самостоятельно, либо при каталитическом действием одной или двух молекул нуклеофила.

В данной работе мы не будем углубляться в вопрос механизма действия оснований как катализаторов, а остановимся на статистической обработке кинетических данных. Наиболее разносторонне исследования этих реакций представлены в работах [1–3] на примере X-фенил-2,4,6-тринитрофениловых эфиров с анилином в бензоле. Наблюдалась квадратичная зависимость наблюдаемой константы скорости второго порядка от концентрации анилина только для незамещенного и мононитрозамещенных фениловых эфиров для X=H, 2-$NO_2$, 3-$NO_2$ и 4-$NO_2$.

Квадратичный характер зависимости позволил авторам сделать вывод о возможности статистической обработки данных по уравнению

$$k_H = k_0 + k_{2B}[B]^2 \qquad (1)$$

где $k_H$ – наблюдаемая константа скорости второго порядка, $k_0$ – константа скорости некаталитического потока, $k_{2B}$ – константа скорости потока, катализируемого двумя молекулами нуклеофила.

Результаты такой обработки данных приведены в таблице 1.

Из результатов обработки кинетических данных следует, что всегда существует 2 потока – некаталитический поток распада σ-комплекса и поток распада с участием двух молекул нуклеофила.

Но можно провести статистическую обработку кинетических данных по полиномиальной зависимости второго порядка:

$$k_H = k_0 + k_B[B] + k_{2B}[B]^2 \qquad (2)$$

где $k_H$ – наблюдаемая константа скорости второго порядка, $k_0$ – константа скорости некаталитического потока, $k_B$ – константа скорости потока, катализируемого одной молекулой нуклеофила, $k_{2B}$ – константа скорости потока, катализируемого двумя молекулами нуклеофила.

Таблица 1. Статистические параметры зависимости $k_H$ по уравнению (1)

| X | $10^4 \cdot k_0$, л/(моль·с) | $10 \cdot k_{2B}$, л$^3$/(моль$^3$·с) | r |
|---|---|---|---|
| H | 30,8 | 0,17 | 0,999 |
| 2-$NO_2$ | 166 | 101 | 0,999 |
| 3-$NO_2$ | 7,02 | 1,38 | 0,999 |
| 4-$NO_2$ | 5,89 | 1,28 | 0,999 |

Такая обработка оправдана, она не противоречит первому варианту, соответствует квадратичной зависимости, и лишь дополнит его. Результаты обработки данных по зависимости (2) приведены в таблице 2.

Таблица 2. Статистические параметры зависимости $10^3 \cdot k_H$ по уравнению (2)

| X | $k_0$, л/(моль·с) | $k_B$, л$^2$/(моль$^2$·с) | $k_{2B}$, л$^3$/(моль$^3$·с) | r |
|---|---|---|---|---|
| H | 0,0181 | 0,3202 | 16,02 | 0,998 |
| 2-$NO_2$ | 15,8 | 4,8 | 9750 | 0,999 |
| 3-$NO_2$ | – | 6,59 | 122,4 | 0,999 |
| 4-$NO_2$ | 0,925 | 2,192 | 134,6 | 0,999 |

Эти параметры говорят о том, что некаталитический поток практически отсутствует и идет распад промежуточного продукта только каталитическим путем – с участием одной и двух молекул нуклеофила.

Показанный подход к обработке кинетических данных наглядно иллюстрирует более информативное использование полной полиномиальной зависимости второго порядка.

---

1. Banjoko O., Ezelani C. (1986). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2,* no. 4. P. 531–536.
2. Banjoko O., Ezelani C. (1982). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2,* no. 11. P. 1357–1360.
3. Шумейко А. Е., Тицкий Г. Д. // Журн. орган. химии. 1978. Т. 14, вып. 6. С. 1273–1278.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАНСФОРМАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКОГО СПИРТА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Лакина Н. В., Долуда В. Ю., Белоусова Ю. А.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *lakina@yandex.ru*

В наши дни широкий интерес представляют исследования методов каталитической трансформации спиртов на цеолитах типа ZSM-5. Широкое распространение данный метод получил в связи с поиском новых способов получения топлива, как альтернативы стандартным методам добычи топливных углеводородов. Для улучшения качества получаемого топлива необходимо отслеживать состав углеводородов, получаемых в процессе каталитического превращения и параметры процесса, изменение которых может привести к получению фракций различного состава и количества. Существует целый ряд факторов, имеющих неоспоримое влияние на процесс каталитической трансформации спиртов, как физических, так и химических [1–3].

В данной работе было проведено исследование зависимости выхода ароматической фазы состава $C_5$-$C_6$ и $C_7$-$C_9$ от скорости подачи изопропанола через реактор, заполненный катализатором типа ZSM-5.

Исследование процесса каталитической трансформации изопропанола производилось в трубчатой реакторной установке непрерывного действия.

В ходе данной работы были получены данные, представленные ниже в виде графиков.

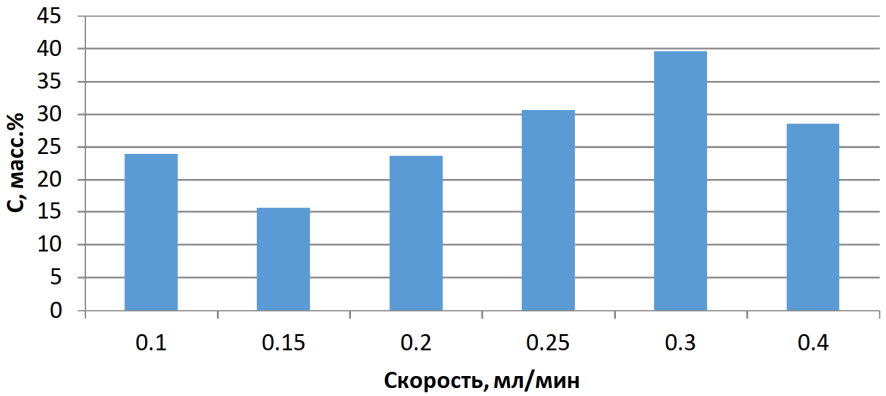



Рисунок 1. Зависимость выхода фазы $C_5$-$C_6$ в зависимости от скорости подачи спирта в реактор при T = 450 °C

Как видно из рисунка 1, наибольшее значение концентрации фазы $C_5$-$C_6$ – 39.5 масс.% достигается при скорости 0.3 мл/мин. Наименьшее значение массовой концентрации фазы $C_5$-$C_6$ – 15.5 масс.% достигается при скорости подачи алифатического спирта 0.15 мл/мин.

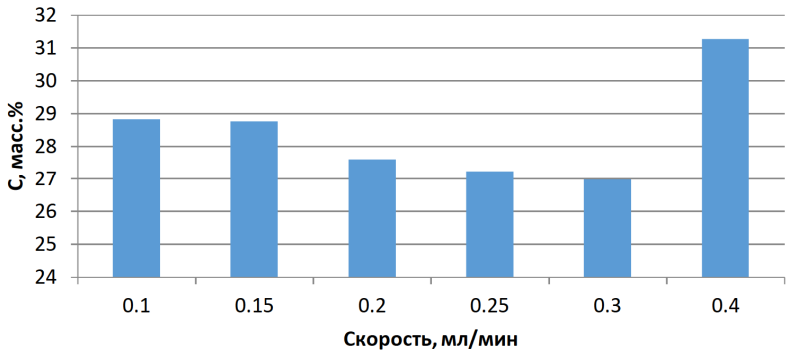



Рисунок 2. Зависимость выхода фазы $C_7$-$C_9$ в зависимости от скорости подачи спирта в реактор при T = 450 °C

Данные рисунка 2 показывают, что наибольшее значение концентрации фазы $C_7$-$C_9$=31.3 масс.% достигается при скорости подачи алифатического спирта – 0.4 мл/мин. Наименьшее значение массовой концентрации фазы $C_7$-$C_9$, равное 27 масс.%, достигается при скорости подачи 0.3 мл/мин.

Наиболее ценными продуктами, получаемыми на основе вышеперечисленных фракций, являются: 1) гексан – нейтральный растворитель лакокрасочных материалов, клеев для мебели и обуви, адгезивов, а также изомеры гексана с наиболее разветвленной цепью – диметилгексаны (н-гексан ввиду склонности к детонации, наоборот, снижает качество бензина); 2) циклопропан – применяют для вводного и поддерживающего наркоза при кратковременных операциях (масочным методом) и в сочетании с другими общими анестетиками и миорелаксантами. В проведенном исследовании показано, что одним из самых востребованных методов для получения таких веществ является каталитическая трансформация алифатических спиртов в ароматические углеводороды.

1. Dossumov K., Churina D. Kh., Yergaziyeva G. Y., Telbayeva M. M., Tayrabekova S. Zh. (2016). Conversion of bio-ethanol over zeolites and oxide catalysts. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. Vol. 7. P. 128–132.
2. Karthikeyan K. R., Yong W. (2014). Ethanol conversion to hydrocarbons on HZSM-5: Effect of reaction conditions and Si/Al ratio on the product distributions. *Catalysis Today*. Vol. 1. P. 203–217.
3. Мохамад А. С., Пенязьков О. Г. Продукты сгорания жидких и газообразных топлив. Москва, 2017. 363 с.

# АСИМПТОТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ С ДВОЙНЫМ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Локтионов И. К.

Донецкий национальный технический университет
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *lok_ig@mail.ru*; *likk_telenet@mail.ru*

Расчёт теплофизических свойств жидкости с двойным экспоненциальным потенциалом

$$v(r)=\frac{1}{8\pi}\left[\frac{A}{a}\exp(-ar)-\frac{B}{b}\exp(-br)\right] \tag{1}$$

может быть выполнен на основе уравнения состояния [1]

$$P=\frac{n}{\beta}+\frac{n^2w}{2}D-\frac{a^3}{12\pi\beta}J(x) \tag{2}$$

где $J(x)=2+Q(x)\left(Q^2(x)-6\right)/2\sqrt{2}$, $Q(x)=\sqrt{1+q_d(x)}$, $q_d(x)=\sqrt{1+xd}$, $d=1-\varepsilon$, $D=1-\varepsilon/\delta^4$, $w=A/a^4$, $\delta=b/a$, $\varepsilon=B/A$.

На одном из этапов расчёта требуется найти решение $x_c=n_c\beta_c w$ нелинейного уравнения

$$J_1(x_c)+x_c q_D^2(x_c)J_2(x_c)=0, \tag{3}$$

к которому сводится система уравнений, определяющих критическую точку

$$\begin{cases}\left(\dfrac{\partial P}{\partial n}\right)_c=\dfrac{1}{\beta_c}\left[q_D^2(x_c)+L_c x_c^2 J_1(x_c)\right]=0,\\ \left(\dfrac{\partial^2 P}{\partial n^2}\right)_c=w\left[D+L_c x_c\left(J_1(x_c)+x_c J_2(x_c)\right)\right]=0,\end{cases} \tag{4}$$

где $q_D(x)=\sqrt{1+xD}$, $L_c=\dfrac{a^3}{12\pi n_c}$, $J_1(x)=-\dfrac{3d^2}{8\sqrt{2}q_d(x)\cdot Q^3(x)}$, $J_2(x)=\dfrac{3d^3\left(5q_d(x)+2\right)}{32\sqrt{2}q_d^3(x)\cdot Q^5(x)}$.

Уравнение (3) не содержит индивидуальных характеристик вещества, поэтому его решение $x_c$ зависит только от параметров $\delta$ и $\varepsilon$, значения которых лежат в актуальной части области устойчивости $G=\left\{(\delta,\varepsilon):\ 0<\delta<1,\ 0<\varepsilon<\delta^4\right\}$ потенциала (1), и находятся из условия наилучшего воспроизведения экспериментальных данных.

Решение $x_c = x_c(\delta, \varepsilon)$ используется, в частности, для приведения уравнения (2) к безразмерной форме, удобной для расчётов свойств любой жидкости с потенциалом (1). В статье [1], где вычисления свойств проведены с помощью корня $x_c$, найденного численным методом, предложено приближённое выражение для $x_c$, в области применимости которого величина погрешности $x_c$ достигает 6,5% относительно численных результатов.

Анализ численных решений уравнения (3) и приближённого выражения $x_c = x_c(\delta, \varepsilon)$ из [1] показывает, что с приближением $\delta = 1 - \zeta$ и $\varepsilon = \delta^m$ ($m > 4$) к единице в области $G$, значения корня $x_c$ увеличиваются, а произведения $x_c d$ и $x_c D$ стремятся к определённым значениям, зависящим от показателя $m$, при этом зависимость от малого параметра $\zeta$ утрачивается. Этот факт позволяет построить более точные аппроксимации при $\zeta << 1$ для $x_c d$ и $x_c D$, входящие во все вспомогательные функции $J(x)$, $J_1(x)$, $J_2(x)$, подобно тому,
как это было сделано в [2]:

$$x_c d = c(m) = a_0 + \frac{a_1 m^2 + a_2 m + a_3}{(m-4)^{2,7}}, \tag{5}$$

где $a_0 = 0{,}9706$, $a_1 = 1{,}3969$, $a_2 = -11{,}2549$, $a_3 = 22{,}6718$. На интервале $4 < m < 15$ погрешность формулы (5) не превышает 0,45%.

В этом случае термодинамические функции, содержащие $J(x)$, $x^2 J_1(x)$, $x^3 J_2(x)$, становятся функциями не двух $\delta, \varepsilon$, а одной переменной $m$, что существенно упрощает задачу поиска оптимального значения $m_0$, обеспечивающего наиболее удовлетворительное описание теплофизических свойств модельной системы.

Преобразование потенциала (1) к виду

$$v(r) = \frac{A}{8\pi a} \exp(-ar)\left[1 - \frac{\varepsilon}{\delta} e^{a(1-\delta)r}\right] \tag{6}$$

и замена $A/a = (a^3/n_c) x_c k_B T_c$, в которой отношение $a^3/n_c = f(\delta, \varepsilon)$ выражается из первого уравнения системы (4), позволяют установить линейную связь между минимумом потенциала $v_{\min} = (r_{\min})$ и критической температурой $T_c$, что соответствует [3]. Если в полученном выражении воспользоваться разложениями для $\delta, \varepsilon$, $\exp(a(1-\delta)\cdot r)$ по малому параметру $\zeta$, то можно

увидеть, что при $\zeta << 1$ потенциал (1) в окрестности минимума аппроксимируется функцией

$$v(r) \approx -\frac{3c(m)(m-1)}{2m}\frac{q_D^2(x_c)}{x_c^2 J_1(x_c)}e^{-ar}\left[1-\frac{a}{m-1}r\right]\cdot k_B T_c,\ J_1(x_c)<0\,. \qquad (7)$$

Учитывая, что при $\zeta << 1$ величины $q_D^2(x_c)$ и $x_c^2 J_1(x_c)$ являются функциями от $m$, формулу (7) можно записать в компактной форме

$$v(r) \approx C(m)\cdot e^{-ar}\left[1-\frac{a}{m-1}r\right]\cdot T_c, \qquad (8)$$

Параметр крутизны $a = \sqrt[3]{n_c \cdot f(m)}$ потенциала пропорционален кубическому корню из критической плотности вещества.

---

1. Локтионов И. К. Уравнение состояния жидкости с двойным экспоненциальным потенциалом // ТВТ. 2021. Т. 59, № 2. С. 169–177.
2. Локтионов И. К. Математическое моделирование термодинамических свойств жидкости на основе двойного потенциала Юкавы // ТВТ. 2019. Т. 57, № 5. С. 677–684.
3. Уленбек Г. Фундаментальные проблемы статистической механики // УФН. 1971. Т. 103, вып. 2. С. 275.

# КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЬНА

Луговой Ю. В., Чалов К. В., Косивцов Ю. Ю., Сульман М. Г.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *pn-just@yandex.ru*

В настоящее время большое внимание научного сообщества уделяется технологиям быстрого пиролиза, которые направлены на производство жидких пиролизных топлив, имеющих существенные недостатки – высокое содержание кислорода и коррозионную активность, поэтому необходим поиск новых технологических решений [1].

Для получения электрической энергии из отходов растительной биомассы наиболее предпочтительны технологии быстрого каталитического пиролиза, направленные на повышение степени превращения исходного сырья в горючие газы с высокой теплотой сгорания и низким содержанием смол [2]. Недостатками большинства катализаторов термической очистки газообразных продуктов от смол являются их высокая стоимость и быстрая потеря активности из-за образующегося на их поверхности углерода.

Использование синтетических цеолитов, несмотря на достаточную эффективность, также обладает рядом недостатков, таких как коксообразование в порах и деградация в присутствии паров воды при высоких температурах. Поэтому актуальными являются исследования, направленные на разработку дешевых и эффективных катализаторов термической очистки газообразных продуктов пиролиза.

В настоящей работе проведено исследование активности бентонитовой, каолиновой, кембрийской глин на состав и свойства газообразных продуктов быстрого пиролиза. Исследование влияния глин было выполнено в диапазоне температур 350–750 °С на образцах костры льна с использованием лабораторной установки быстрого пиролиза при температуре реактора пиролиза 700 °С и времени удерживания сырья в нагретой зоне 4,4 с.

Влияние бентонитовой глины на состав газообразных продуктов пиролиза костры льна возрастало с ростом температуры печи термокаталитической очистки в интервале от 350 до 700 °С. Дальнейшее увеличение температуры свыше 700 °С существенно не меняло состав газообразных продуктов пиролиза. Таким образом, температура 700 °С

была выбрана для сравнения эффективности влияния исследуемых катализаторов на процессы деоксигенирования летучих продуктов быстрого пиролиза.

Как видно из данных, представленных на рисунке, применение выбранных образцов глин в качестве катализаторов приводило к снижению выхода жидких продуктов пиролиза и увеличению выходов газа и твердого углеродного остатка по сравнению с некаталитическим процессом, проводимым в аналогичных условиях.

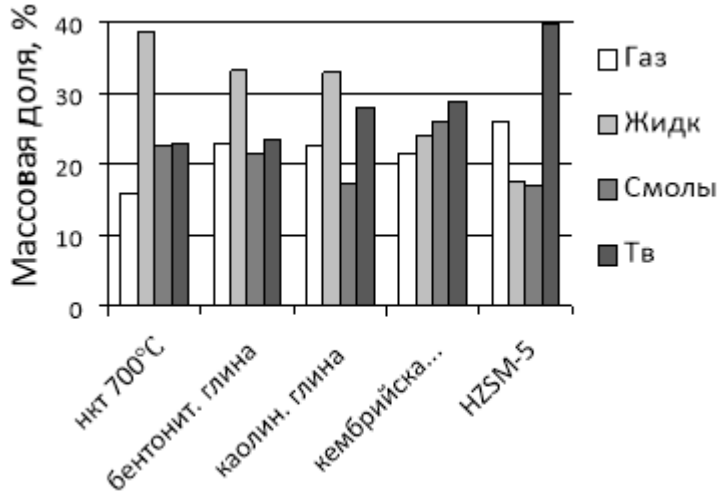



Рисунок. Зависимость конверсии костры льна от типа носителя катализатора

Отличительной особенностью катализатора HZSM-5 является больший выход газообразных продуктов и твердого углеродсодержащего остатка, что, вероятнее всего, связано с более высокой активностью последнего в процессе деоксигенирования летучих продуктов пиролиза. Использование выбранных типов катализаторов, помимо влияния на конверсию, также приводило к увеличению объема образующихся газообразных продуктов пиролиза. Образцы глин и HZSM-5 приводили к изменению теплоты сгорания получаемых газообразных продуктов, что связано с изменением состава газообразных продуктов в их присутствии. Применение исследуемых катализаторов приводило в первую очередь к возрастанию выходов монооксида и диоксида углерода, водорода, метана и этилена по сравнению с некаталитическим процессом.

По влиянию на увеличение суммарной теплоты сгорания газообразных продуктов исследуемые носители катализаторов можно расположить в следующий ряд по возрастанию: бентонитовая глина$\rightarrow$ каолиновая глина $\approx$ кембрийская глина $\rightarrow$ HZSM-5. Несмотря на более

низкую активность исследуемых глин по сравнению с цеолитным катализатором с учетом дешевизны катализаторов на основе глин, можно говорить о потенциальной перспективности такого рода носителей и возможной замене ими дорогостоящих синтетических цеолитов в процессах быстрого пиролиза отходов растительной биомассы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (20-69-47084).*

---

1. Tsai W. T., Lee M. K., Chang Y. M. (2007). *Bioresour*. *Technol*. 98, 22–28.
2. Dickerson Th. (2013). *J. Soria*, *Energies*. 6, 514–538.

# ПАТТЕРНЫ САМОСБОРКИ СЛОЖНЫХ ТРЁХОБОЛОЧЕЧНЫХ НАНОСТРУКТУР В БИНАРНЫХ НАНОСПЛАВАХ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Луцай А. В., Жигунов Д. В., Пуйтов В. В.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *s.lyra@ya.ru*

Помимо обычно рассматриваемых в литературе наноструктур ядро-оболочка A@B, где первый символ (A) отвечает ядру, а второй (B) – оболочке, описаны и наноструктуры с двумя оболочками A@B@A, которые следуя работе [1], стали называть сложными трёхоболочными структурами (*three-shell onionlike structures*). Иными словами, центральное ядро A интерпретируют как одну из оболочек. Обычно типичные наноструктуры ядро-оболочка A@B и сложнее наноструктуры получают с использованием двухстадийного или многостадийного синтеза, т.е. последовательно создают ядро и окружают его оболочкой. Однако в работе [1] предложен и обоснован результатами молекулярно-динамических (МД) экспериментов особый метод получения наноструктур A@B@A. Предполагается, что на наночастицу A наносят атомы компонента B, который не сегрегируется к поверхности бинарных наночастиц A-B, а в результате компонент B проникает в частицу A и формирует промежуточную оболочку. Возникает вопрос: могут ли наноструктуры A@B@A спонтанно формироваться из бинарных наночастиц A-B с исходным однородным распределением компонентов. В [2] такая возможность подтверждается моделированием самосборки наноструктур Au@Pt@Au в бинарных наночастицах Au-Pt.

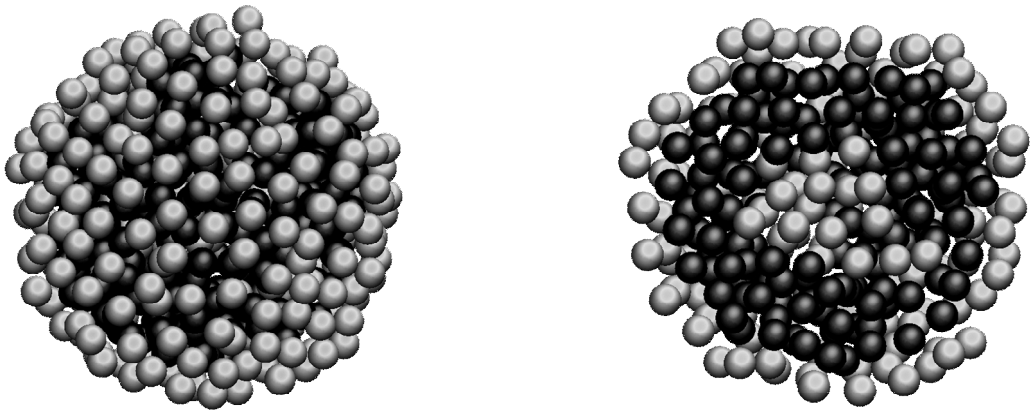


Рисунок 1. МД конфигурация ИК нанокластера, состоящего из атомов Ag (светлый оттенок) и Cu (тёмный оттенок) в соотношении 1:1, отрелаксированного при температуре 300 К, слева – общий вид, справа – центральное сечение. Общее число атомов в частице 561

В данном исследовании мы начали с бинарных икосаэдрических (ИК) нанокластеров Ag-Cu, содержащих 561 атом, которые моделировали с использованием метода молекулярной динамики (МД). Как видно из рисунка 1, в результате формируется трехоболочечная наноструктура с небольшим числом атомов Ag в центральной области и оболочкой из атомов Ag. Однако, когда мы перешли к наночастицам $Ag_{2500}@Cu_{2500}$, мы уже не наблюдали формирования трёхоболочечных структур, даже если после МД эволюции осуществлялась оптимизация по энергии перестановкой сортов. Однако, когда мы перешли к наночастицам $Pt_{2500}@Pd_{2500}$, мы наблюдали формирование наноструктур Pd@Pt@Pd с практически идеальной дифференциацией оболочек. Такой переход наблюдался при низких температурах, в частности при $T$= 300 К. Однако, помимо МД релаксации при этой температуре в течение 1 – 10 нс, мы использовали также оптимизацию конечных МД конфигураций (рисунок 2, *а*) по энергии методом перестановки сортов (рисунок 2, *б*). При температурах выше 450 К наноструктуры Pd@Pt@Pd не образовывались даже после оптимизации. Для МД моделирования наночастиц Pt-Pd мы использовали параметризации потенциалов межатомного взаимодействия, предложенные в работе [3].

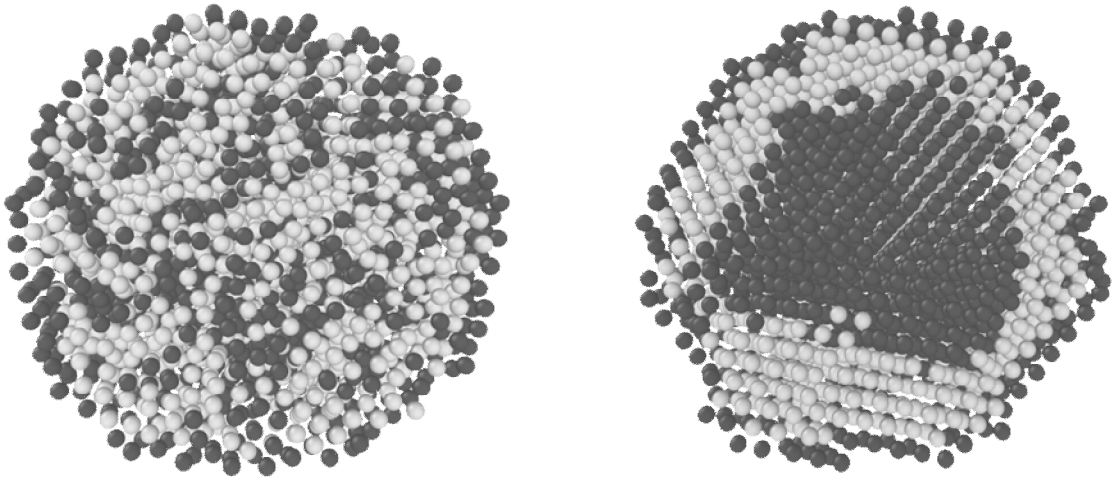


Рисунок 2. Центральное сечение МД конфигурации из 2500 атомов Pt (светлый оттенок) и 2500 Pd (тёмный оттенок) после МД релаксации (слева) и после дополнительной оптимизации перестановкой сортов

*Работа выполнена под руководством проф. В. М. Самсонова при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

1. Baletto F., Mottet C. and Ferrando R. (2003). *Physical Review Letters A*. Vol. 90, no. 13.
2. Lei Deng, Wangyu Hu, Huiqiu Deng, Shifang Xiao (2010). *J. Phys. Chem. C.* Vol. 114, no. 25.
3. Samsonov V. M., Romanov A. A., Kartoshkin A. Yu., Talyzin I. V., Puytov V. V. (2022). *Applied Physics A.* Vol. 128. P. 826.

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКСОБОРАТОМ НАТРИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – АЦЕТОНИТРИЛ

Любимова А. К., Лобачев В. Л., Безбожная Т. В.

Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *lobachev.vl51@ yandex.ru*

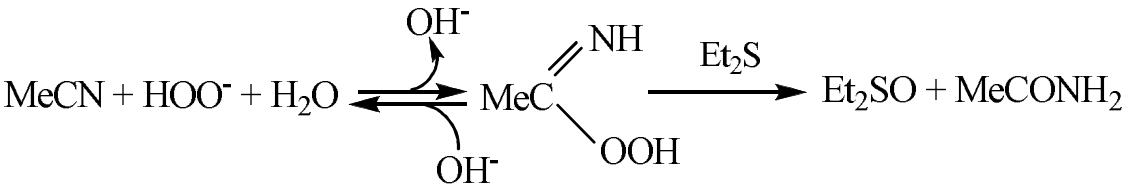
Дизайн новых систем для быстрого селективного окисления тиоэфиров включает решение двух основных задач: 1) поиск новых эффективных окислителей и 2) выбор систем растворителей, позволяющих повысить растворимость практически нерастворимых в воде сульфидов.

Среди многочисленных окислителей, используемых для окисления тиоэфиров, наиболее экологически чистым и дешевым является пероксид водорода (PH), который, однако, в этих реакциях проявляет низкую активность, что требует его активации – превращение в более активные пероксокислоты. Кроме того, хранение и использование концентрированных растворов $H_2O_2$ является нежелательным с точки зрения безопасности.

Натриевая соль пероксобората $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]\cdot 6H_2O$ (PB), являясь дешевым, нетоксичным, стабильным и простым в использовании соединением, способна заменять PH в окислительных реакциях. В водных растворах PB распадается с образованием $H_2O_2$ и борной кислоты.

Борная кислота является эффективным активатором PH в реакции окисления диэтилсульфида ($Et_2S$) в водных и водно-спиртовых средах при pH 8–12 [1]. Этот эффект связан с образованием активных анионов монопероксобората $B(OH)_3(OOH)^-$ (MPB) и диперокобората $B(OH)_2(OOH)_2^-$ (DPB), для которых константы скорости второго порядка в реакциях с $Et_2S$ соответственно в 2,5 и 100 раз выше, чем с $H_2O_2$.

Для повышения растворимости сульфидов чаще всего используют водно-органические смеси. В этом плане особый интерес представляют растворы вода-ацетонитрил (MeCN), приводящие к значительному увеличению растворимости тиоэфиров по сравнению с водой. Известно также, что в щелочных средах нитрилы (RCN) взаимодействуют с $H_2O_2$ с образованием пероксиимидатов (PI), $RC(O_2H)=NH$ или $RC(O_2H)=N^-$, которые эффективно окисляют сульфиды в сульфоксиды и сульфоны [2, 3].




PI

Реакция окисления $Et_2S$ пероксоборатом натрия в воде имеет первый порядок как по $Et_2S$, так и по PB в области изменения pH от 9 до 12. В растворах $H_2O$/MeCN порядок реакции по субстрату зависит от pH, и как в реакции с $H_2O_2$, изменяется от 0,75 при pH = 8,49 до близкого к нулевому при pH = 11,05. При постоянном значении pH начальная скорость убыли $Et_2S$ в растворах $H_2O$/MeCN линейно растет с увеличением концентрации PB и MeCN, при этом порядок реакции по субстрату в пределах точности измерений практически не изменяется.

В отличие от водных растворов, скорость реакции $Et_2S$ с PB в смеси $H_2O$/MeCN экспоненциально растет с уменьшением кислотности и при pH 11 почти в 20 раз превышает скорость окисления в воде (рисунок). Эти данные свидетельствуют о том, что в этой системе с ростом pH возрастает концентрация активных частиц, участвующих в окислении $Et_2S$. В растворах $H_2O$ / MeCN скорость реакции окисления $Et_2S$ пероксоборатом при pH ≤ 9 значительно выше скорости окисления в воде и в 2 раза превышает скорость реакции с пероксидом водорода в этих растворах.

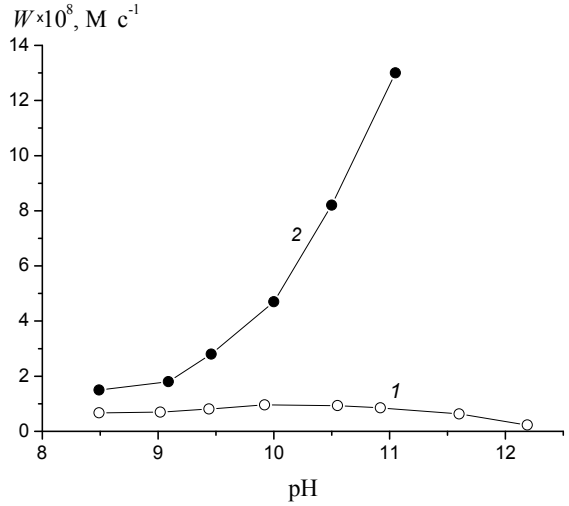



Рисунок. pH зависимости начальных скоростей окисления $Et_2S$ пероксоборатом натрия: *1* – в водных растворах, *2* – в смеси $H_2O$ / MeCN

Полученные данные позволяют предположить, что в этой системе MPB и DPB наряду с $HOO^-$ также могут взаимодействовать с MeCN с образованием борпероксиимидатов, которые обладают более высокой активностью в реакциях с $Et_2S$ по сравнению с PI. Порядок реакции по субстрату близкий к нулевому указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является реакция перборатов с MeCN, приводящая к образованию активных пероксиимидатов, взаимодействующих в быстрой стадии с $Et_2S$.

1. Лобачев В. Л., Дятленко Л. М., Зубрицкий М. Ю. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 6. С. 751.
2. Gillitt N. D., Domingos J., Bunton C. A. (2003). *J. Phys. Org. Chem*. Vol. 16. P. 603.
3. Любимова А. К., Безбожная Т. В., Лобачев В. Л. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62, № 3. С. 296.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С ЩЗМ И РЗМ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Магницкая М. В., Боков А. В., Саламатин Д. А.,
Щелкачев Н. М., Цвященко А. В.

Институт физики высоких давлений имени Л. Ф. Верещагина РАН
(г.о. Троицк, г. Москва, Россия)
E-mail: *magnma@yandex.ru*

Синтез в условиях высоких давлений $P$ и температур $T$ – эффективный метод создания новых материалов. Высокое давление вызывает изменение химической связи, вследствие чего могут возникать необычные соединения между элементами, которые при нормальных условиях не реагируют между собой. Так, щелочные и щелочноземельные металлы (ЩМ и ЩЗМ) K, Mg, Ca… могут образовывать под давлением устойчивые упорядоченные соединения с 3d-металлами (см. [1]). Изучение таких систем, содержащих металлы группы железа, представляет интерес для физики и химии твердого тела, а также для физики Земли, ядро которой состоит в основном из железа.

Ранее нами были впервые синтезированы при $P$~8 ГПа и $T$~1000 К неизвестные в природе соединения $CaCo_2$ [1] и $Ca(Fe_{1-x}Ni_x)_2$ с $x$~0.38 [2] со структурой кубической фазы Лавеса C15, тип $MgCu_2$ (рисунок 1). Однако составы с более высоким содержанием Fe, в том числе наиболее интересное для геофизики соединение $CaFe_2$, при 8 ГПа не образовывались. В этой работе мы исследуем возможности образования и области стабильности соединений Ca с Fe и Co на основе ab initio DFT-расчетов с помощью пакетов VASP [3] и USPEX [4]. Рассмотрен диапазон давлений до 40 ГПа.

Согласно расчетам, магнитное соединение $CaCo_2$ со структурой C15 стабилизируется при ~4.5 ГПа. При сжатии до 10.2 ГПа возникает богатая кальцием немагнитная орторомбическая фаза $Ca_3Co$. И только при $P$ ~ 18.6 ГПа образуется магнитная фаза C15-$CaFe_2$. Это соответствует результатам работ [1, 2], где при 8 ГПа был получен $CaCo_2$ и не был получен $CaFe_2$.

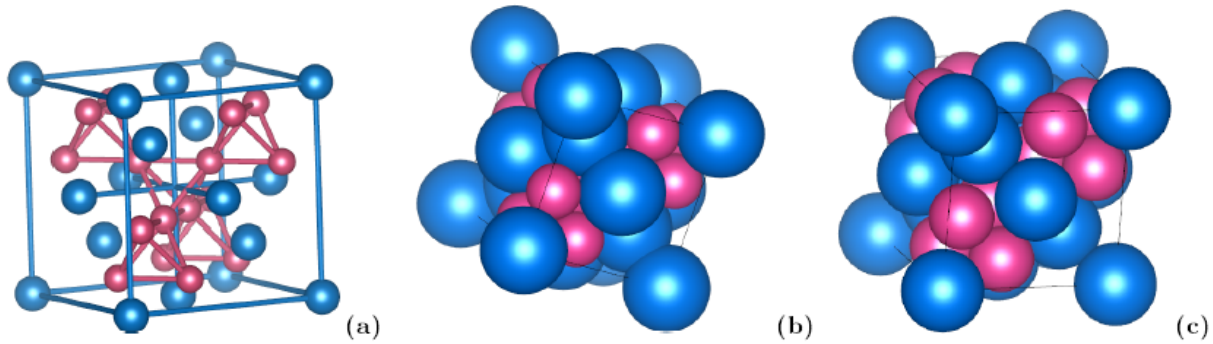



Рисунок 1. (*a*) Лавес-фаза $AB_2$ типа C15, атомы *A* и *B* показаны синим и розовым цветом. (b, c) Плотнейшая упаковка в C15 шаров, отвечающих размерам атомов Ca и 3d. Соединение не образуется при $P \approx 0$, так как отношение радиусов $R_{Ca}/r_{3d}$ слишком велико – видна деформация атомов Ca (*b*) и образуется под давлением 10–20 ГПа, когда размеры атомов сближаются (*c*).

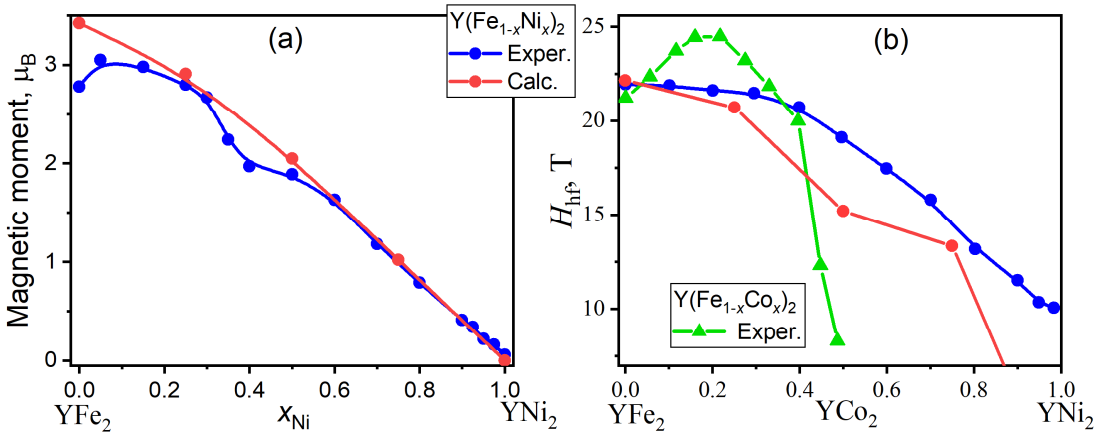



Рисунок 2. Магнитный момент на ячейку (a) и сверхтонкое поле $H_{hf}$ на ядре Fe (b) в $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_2$ как функция *x*. Результаты измерений и расчетов показаны синим и красным цветом. Зеленая линия – данные для $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$ [5]

Альтернативные гексагональные лавес-фазы C14 также образуются в этих системах под давлением, но они неустойчивы относительно фаз C15. Для всех найденных фаз энергия формирования с ростом давления понижается, т.е. по мере сжатия, их образование становится все более выгодным.

Образование соединений Ca с 3d-металлами под давлением связано с высокой сжимаемостью Ca, которая приводит, помимо уменьшения радиуса $R_{Ca}$, к s–d переносу заряда, т.е. предпереходный Ca становится подобным d-элементу. Кроме того, по нашим оценкам, при сжатии соотношение электроотрицательностей компонент изменяется таким образом, что вероятность стабилизации соединений Ca с Fe и Co повышается. Отметим также, что моделирование в системе разновеликих

твердых сфер показало [6], что в широком интервале отношений радиусов $R_A/r_B$ наиболее устойчивы именно топологически плотноупакованные фазы Лавеса, причем их стабилизация происходит за счет конфигурационной энтропии.

Аналогично системе $Ca(Fe_{1-x}Ni_x)_2$, нами был синтезирован ряд $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_2$ с $0 \le x \le 1$. (Y по физико-химическим свойствам относится к РЗМ.) Исследована намагниченность и – методом эффекта Мёссбауэра – сверхтонкие взаимодействия на ядрах $^{57}Fe$. Выполнены расчеты магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий (пакет WIEN2k [7]). Расчеты хорошо согласуются с экспериментом (рисунок 2), результаты опубликованы в [8].

*Работа поддержана Российским научным фондом (грант 22-22-00806).*

---

1. Цвященко А. В. и др. // ЖЭТФ. 1998. 68, 864.
2. Tsvyashchenko A. V. et al. (2002). *Phys. Met. Metallogr.* 93, S59.
3. Kresse G., Furthmüller J. (1996). *Phys. Rev. B*. 54, 11169.
4. Oganov A. R., Glass C. W. (2006). *J. Chem. Phys*. 124, 244704.
5. Ritter C. (1989). *J. Phys.: Condens. Matter.* 1, 2765.
6. Hynninen A.-P., Filion L., Dijkstra M. (2009). *J. Chem. Phys*. 131, 064902.
7. Blaha P., Schwarz K., Tran F. et al. (2020). *J. Chem. Phys*. 152, 074101.
8. Боков А. В., Магницкая М. В., Саламатин Д. А. и др. // ЖЭТФ. 2023. 163, 350.

# ИЗУЧЕНИЕ БАРИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ МАКРО- И НАНОКРИСТАЛЛА

Магомедов М. Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур РАН (г. Махачкала, Дагестан, Россия)
E-mail: *mahmag4@mail.ru*

Используя критерий плавления Линдеманна, для температуры плавления ($T_m$) однокомпонентного кристалла можно получить выражение [1]:

$$T_m == {L_m}^2 \cdot k_B \cdot \frac{m}{3} \cdot \left( \frac{3c \cdot \Theta}{4\hbar} \right)^2 f_y(y_w) . \qquad (1)$$

Здесь $k_B$ – постоянная Больцмана, $m$ – масса атома, $\hbar$ – постоянная Планка, $\Theta$ – температура Дебая, $L_m$ – параметр Линдеманна, $c = (6k_p\, v/\pi)^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших атомов, $v = V/N$ – удельный объем, $N$ – число атомов в кристалле, $k_p$ – коэффициент упаковки, $T$ – температура,

$$f_y(y_w) = \frac{2}{y_w} \frac{[1 - \exp(-y_w)]}{[1 + \exp(-y_w)]}, \qquad y_w = \frac{3\Theta}{4T} . \qquad (2)$$

Исходя из (1) и (2) для размерной и барической зависимости температуры плавления можно принять соотношение:

$$T_m(0, T_m(0), N) = T_m(0) \left[ \frac{c(0, T_m(0), N)\Theta(P, T_m(0), N)}{c(0, T_m(0), N = \infty)\Theta(0, T_m(0), N = \infty)} \right]^2 \frac{f_y(y_w(0, T_m(0), N))}{f_y(y_w(0, T_m(0), N = \infty))},$$

$$T_m(P, T_m(0), N) = T_m(0, T_m(0), N) \cdot \left[ \frac{c(P, T_m(0), N)\Theta(P, T_m(0), N)}{c(0, T_m(0), N)\Theta(0, T_m(0), N)} \right]^2 \times \frac{f_y(y_w(P, T_m(0), N))}{f_y(y_w(0, T_m(0), N))} . \qquad (3)$$

Здесь $T_m(0)$ – температура плавления макрокристалла при $P = 0$.

При изотермическом росте давления значение $c(P,\ T_m(0))$ уменьшается, но при этом растет функция $T_m(P,\ T_m(0))$ из (3). Учесть вклад увеличения значения $c(P,\ T_m(0))$ при барическом росте температуры плавления от $T_m(0)$ до $T_m(P,\ T_m(0))$ можно путем введения в (3) дополнительного сомножителя:

$$T_m(P,N) \cong T_m(P,T_m(0),N)\times$$
$$\exp\left[-\frac{b}{3}\alpha_p(P,T_m(0),N)\cdot[T_m(P,T_m(0),N)-T_m(0,T_m(0),N)]\right], \quad (4)$$

Здесь $\alpha_p(P,\ T_m(0),\ N)$ – коэффициент теплового расширения при давлении $P$, рассчитанный вдоль изотермы $T_m(0)$ для нанокристалла из $N$ атомов [2].

Для расчета функции $T_m(P,\ N)$ возьмем золото ($m$(Au) = 196.967 a.m.u.), которое имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, и температуру плавления для макрокристалла при $P$=0 равную: $T_m(0)$ = 1337 K.

Уравнение состояния и свойства макрокристалла ГЦК-Au были нами рассчитаны в [3]. В данной работе, используя RP-модель нанокристалла из [2], были рассчитаны входящие в (3) и (4) функции, и изучена барическая зависимость температуры плавления ГЦК-Au как для макрокристалла ($N$=∞), так и для нанокристалла кубической формы из $N$ = 306 атомов.

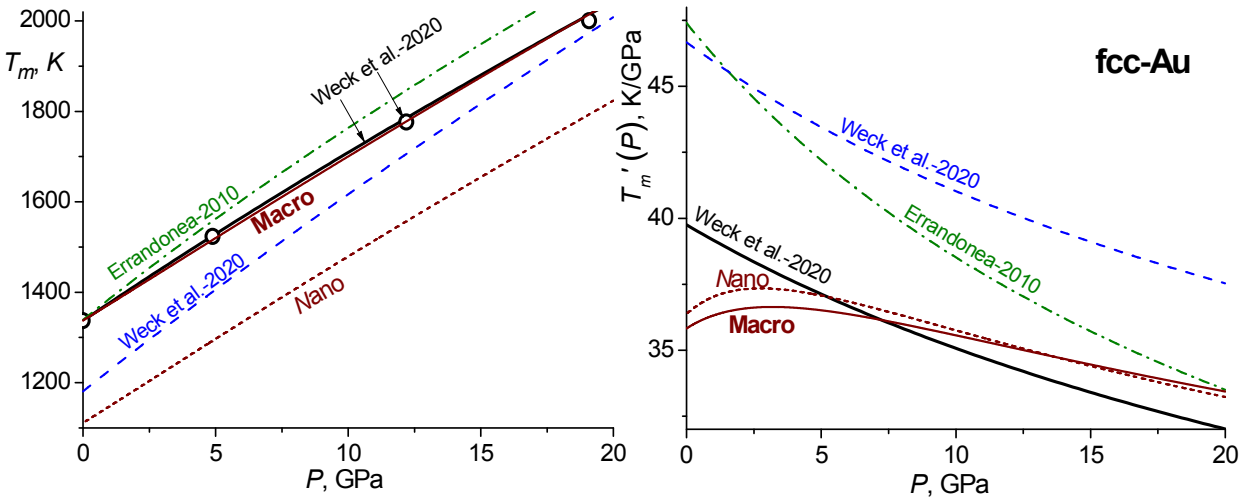



Рисунок. Барическая зависимость
температуры плавления и производной $T_m'(P)$ для Au

На рисунке показаны барические зависимости температуры плавления $T_m(P)$ (слева) и производной температуры плавления по давлению: $T_m'(P) = \mathrm{d}T_m/\mathrm{d}P$ (справа) для ГЦК-Au. Сплошной линией **Macro** и точечной линией Nano показаны наши расчеты для макро- и нанокристалла из 306 атомов, соответственно. Штрихпунктирной и сплошной линиями показаны экспериментальные зависимости для макрокристалла ГЦК-Au из [4] и [5], соответственно. Штриховой линией

показана зависимость, рассчитанная методом molecular dynamics simulations в [5]. Как видно из рисунка, наши расчеты для макрокристалла согласуется с экспериментальными зависимостями из [4, 5] лучше, чем рассчитанная зависимость из [5]. Как видно из рисунка, зависимость $T_m(P)$ для нанокристалла лежит ниже, чем для макрокристалла. Барические зависимости функций $T_m'(P)$ для макро- и нанокристалла пересекаются в точке: $P_x$ = 13.63 GPa, $T_m'(P)_x$ = 34.75 K/GPa. Это означает, что при низких давлениях величина $T_m'(P)$ возрастает, а при $P > P_x$ величина $T_m'(P)$ уменьшается при уменьшении размера нанокристалла. Но зависимость функции $T_m'(P)$ от $N$ незначительная.

---

1. Магомедов М. Н. // Физика Металлов и Металловедение. 2008. Т. 105, № 2. С. 127–136. DOI: 10.1134/S0031918X08020038
2. Magomedov M. N. (2021). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 151. P. 109905. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109905
3. Magomedov M. N. (2022). *Computational Condensed Matter*. Vol. 31. P. e00673. DOI: 10.1016/j.cocom.2022.e00673
4. Errandonea D. (2010). *Journal of Applied Physics*. Vol. 108, no. 3. P. 033517. DOI: 10.1063/1.3468149
5. Weck G., Recoules V., Queyroux J. A. et al. (2020). *Physical Review B*. Vol. 101, no. 1. P. 014106. DOI: 10.1103/PhysRevB.101.014106

# О ПРИМЕНИМОСТИ ПРИБЛИЖЕНИЯ БЕРЧА ДЛЯ НАНОКРИСТАЛЛА

Магомедов М. Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур РАН (г. Махачкала, Дагестан, Россия)
E-mail: *mahmag4@mail.ru*

Как было указано в [1], при изучении свойств макрокристалла часто используется приближение Берча [2], который предположил, что при высоких температурах ($T$) произведение коэффициента теплового расширения ($\alpha_p = (\partial \ln v/\partial T)_P$) на модуль сжатия ($B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$) не зависит от давления ($P$):

$$\alpha_p B_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \approx \text{const}\,. \qquad (1)$$

Здесь $s = S/N$ и $v = V/N$ – удельные энтропия и объем кристалла.

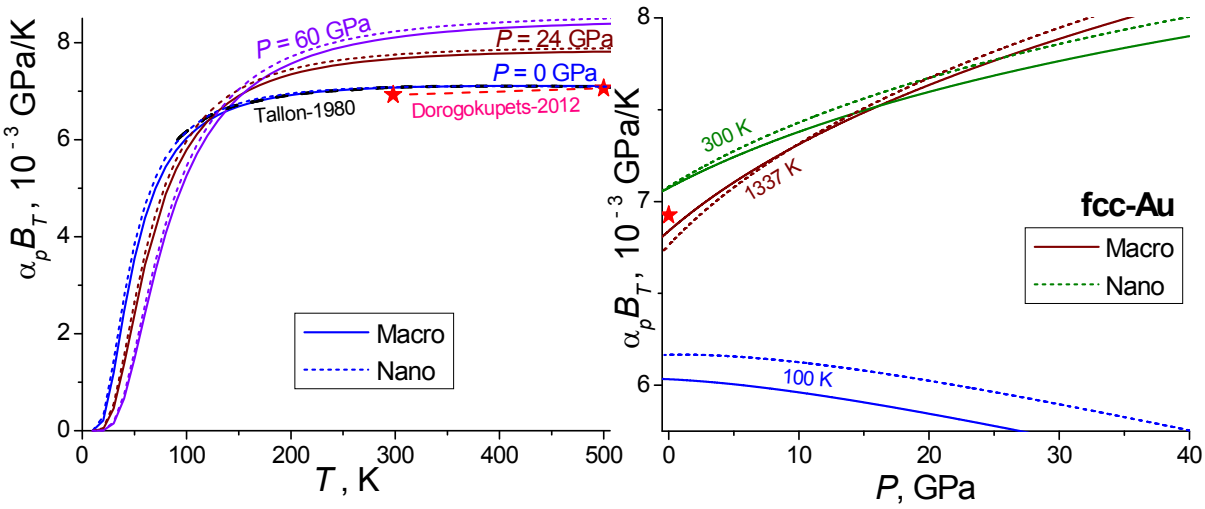



Рисунок. Зависимость функции $\alpha_p \cdot B_T$ (в $10^{-3}$ GPa/K) от температуры вдоль трех изобар (слева) и от давления вдоль трех изотерм (справа) для ГЦК-Au

В работах [1, 3] были рассчитаны свойства и изучена корректность приближения (1) для макрокристалла ГЦК-Au. Было показано, что существует определенная температура $T_B$, в области которой приближение (1) можно считать применимым. Так как некоторые авторы используют приближение (1) для нанокристаллов, то в данной работе мы изучили применимость приближения (1) для нанокристалла ГЦК-Au.

Используя RP-модель нанокристалла из [4], мы рассчитали уравнение состояния ГЦК-Au и зависимости функций $\alpha_p$ и $B_T$ от $P$-$T$-аргументов, как для макрокристалла ($N = \infty$), так и для нанокристалла кубической формы из $N$ = 306 атомов. Расчеты были проведены при изменении $T$ вдоль трех изобар: 0, 24, 60 GPa, а также при изменении $P$ вдоль трех изотерм: 100, 300, 1337 K.

Результаты расчетов показали, что при изоморфно-изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла величина $\alpha_p$ увеличивается, а значение $B_T$ уменьшается при любых $P$-$T$-условиях. Однако, произведение $\alpha_p \cdot B_T$ имеет более сложную зависимость от $P$-$T$-$N$-аргументов. На рисунке показаны зависимости функции $\alpha_p \cdot B_T$ от температуры (слева) и от давления (справа), полученные для ГЦК-Au. Сплошными и точечными линиями показаны наши расчеты для макро- и для нанокристалла соответственно. Символами и пунктирными линиями показаны результаты других авторов для макрокристалла ГЦК-Au (ссылки были указаны в [3]).

Из рисунка видно, что в общем случае приближение Берча (1) не выполняется как для макро-, так и для нанокристалла. Вместе с тем, существует определенная температура $T_B$, в области которой приближение (1) можно считать применимым. Для ГЦК-Au изобарические зависимости $\alpha_p \cdot B_T(T)$ пересекаются при следующих температурах.

Для макрокристалла:

Изобары $P$ = 0 и $P$ = 24 GPa пересекаются при $T$ = 120.62 K,

Изобары $P$ = 0 и $P$ = 60 GPa пересекаются при $T$ = 136.73 K,

Изобары $P$ = 24 и $P$ = 60 GPa пересекаются при $T$ = 154.76 K.

Поэтому для макрокристалла ГЦК-Au можно принять $T_B = 137 \pm 15$ K.

Для нанокристалла кубической формы из $N$ = 306 атомов:

Изобары $P$ = 0 и $P$ = 24 GPa пересекаются при $T$ = 115.14 K,

Изобары $P$ = 0 и $P$ = 60 GPa пересекаются при $T$ = 131.04 K,

Изобары $P$ = 24 и $P$ = 60 GPa пересекаются при $T$ = 149.75 K.

Поэтому для такого нанокристалла можно принять $T_B = 131 \pm 15$ K.

Как видно из рисунка, изобарические зависимости $\alpha_p \cdot B_T(T)$ при $P = 0$ для макро- и нанокристалла ГЦК-Au пересекаются при $T_n$ = 345.67 K. Поэтому при $T < T_n$ функция $\alpha_p \cdot B_T$ возрастает, а при $T > T_n$ она убывает при изоморфно-изотермическом уменьшении размера нанокристалла при $P = 0$.

Изотермические зависимости $\alpha_p \cdot B_T(P)$ для 300 и 1337 K при определенном давлении ($P_a$) пересекаются. Для макрокристалла изотермы

пересекаются при $P_a$ = 16.06 GPa, для нанокристалла – при $P_a$ = 19.95 GPa. Поэтому при $P < P_a$ функция $\alpha_p \cdot B_T$ убывает, а при $P > P_a$ она возрастает при изоморфно-изобарическом увеличении температуры в данном интервале. Для макро- и нанокристалла изотермы 300 K пересекаются при $P_n$ = – 0.86 GPa, а изотермы 1337 K при $P_n$ = 9.21 GPa. Поэтому при $P < P_n$ функция $\alpha_p \cdot B_T$ убывает, а при $P > P_n$ она возрастает при изоморфно-изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла.

---

1. Магомедов М. Н. // Химическая термодинамика и кинетика: сборник материалов XII Междунар. науч. конф. Тверь, 16–20 мая 2022 г. / Тверской гос. ун-т; Новгородский гос. ун-т им. Ярослава Мудрого. Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2022. С. 180–182. DOI: 10.34680/978-5-89896-814-4/2022.thermodynamics

2. Birch F. (1952). *Journal of Geophysical Research*. Vol. 57, no. 2. P. 227–286. DOI: 10.1029/JZ057i002p00227

3. Magomedov M. N. (2022). *Computational Condensed Matter*. Vol. 31. P. e00673. DOI: 10.1016/j.cocom.2022.e00673

4. Magomedov M. N. (2021). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 151. P. 109905. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109905

# ДЕТЕРМИНИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ТЕОРИИ МЯГКОЙ МАТЕРИИ

Майфат Д. А.[1], Зубков В. В.[1], Зубкова А. В.[2]

[1] Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
[2] Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *Zubkov.VV@tversu.ru*

Наиболее популярными классическими теоретическими методами исследования физико-химических свойств мягкой материи являются иерархия ББГКИ (и в целом, теория интегральных уравнений) и метод функционала плотности. Эти методы сформулированы в рамках гиббсковской статистической механики, в основе которой лежат классическая механика и теория вероятностей. Несмотря на большие успехи применения статистической механики в теории конденсированного состояния вещества, совместное использование детерминистического представления классической механики и вероятностных гипотез (например, эргодической гипотезы) приводит к внутренней противоречивости метода Гиббса, что было проиллюстрировано в работах М. Каца [1].

В связи с этим нами предложен метод описания макроскопических свойств мягкой материи, основанный на применении детерминистических функций распределения, полученных с помощью процедуры сглаживания микроскопических динамических величин, впервые предложенной в работах Л. С. Кузьменкова [2]. Показано, что введенные нами детерминистические многочастичные функции распределения полностью определяются универсальной совокупностью тензорных функций, определяющих ту или иную степень неоднородности в распределении частиц среды. Таким образом, описание структуры мягкой материи в рамках предложенного нами метода сводится к поиску одночастичных тензорных функций. На основе метода тензорных функций нами была получена система интегро-дифференциальных уравнений для равновесного случая, и на её основе решена задача линейного отклика как односортных, так и для бинарных (в том числе кулоновских) систем на малое внешнее механическое возмущение.

---

1. Kac M. (1956). Some remarks on the use of probability in classical statistical mechanics. *Bull. Acad. Roy. Belg*. Vol. 42. P. 356–361.

2. Дрофа М. А., Кузьменков Л. С. Континуальный подход к системам многих частиц с дальнодействием. Иерархия макроскопических полей и некоторые физические следствия // ТМФ. 1996. Т. 108, № 1. С. 3–15.

# ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ДЕФОРМАЦИИ СОСТАРЕННЫХ СПЛАВОВ

Малашенко В. В.[1, 2, 3], Малашенко Т. И.[4, 5]

[1] Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
[2] Донецкий национальный университет
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
[3] Академия управления и государственной службы
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
[4] Донецкий национальный технический университет
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
[5] Донецкий национальный университет экономики и торговли
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *malashenko@donfti.ru*

Состаренные сплавы, содержащие зоны Гинье–Престона, широко используются в различных отраслях промышленности. Зависимость механических свойств бинарных сплавов от плотности дислокаций при квазистатической деформации изучена достаточно детально и удовлетворительно описывается соотношением Тейлора [1]. Однако, как показано в настоящей работе, в случае высокоскоростной деформации состаренных сплавов это соотношение может нарушаться: зависимость предела текучести от плотности дислокаций является немонотонной функцией, имеющей максимум. Высокоскоростному деформированию эти сплавы подвергаются как на этапе обработки, так и в процессе эксплуатации готовых изделий [2–4]. При этом механизм диссипации дислокационной энергии заключается в необратимом переходе энергии внешних воздействий в энергию поперечных колебаний дислокации, которые возникают при взаимодействии дислокаций с другими дефектами структуры. Как следует из теории динамического взаимодействия дефектов (ДВД) [5–8], динамика дислокаций при таком механизме диссипации зависит от вида спектра дислокационных колебаний, в первую очередь от наличия в нём щели. При высокоскоростной деформации плотность дислокаций значительно возрастает и может достигать значений $\rho = 10^{15}\,\text{м}^{-2}$. Благодаря этому именно взаимодействие дислокаций между собой вносит главный вклад в формирование щели в спектре дислокационных колебаний. Наличие такой щели означает, что дислокация совершает колебания в параболической потенциальной яме, перемещающейся по кристаллу вместе с ней. Увеличение плотности

дислокаций приводит к увеличению щели, т.е. углублению потенциальной ямы, которая ограничивает амплитуду дислокационных колебаний, а, следовательно, снижает эффективность динамического торможения. При высокой концентрации в сплаве зон Гинье–Престона именно они вносят главный вклад в динамическое торможение дислокаций. Поскольку с ростом плотности дислокаций величина этого торможения снижается, возникает отклонение зависимости предела текучести от соотношения Тейлора, что и показано в настоящей работе.

Рассмотрим случай высокой плотности дислокаций и высокой концентрации зон Гинье–Престона. В этом случае именно дислокации и зоны Гинье–Престона вносят главный вклад в торможение дислокационных ансамблей, а, следовательно, и в величину динамического предела текучести. Будем анализировать область скоростей, когда динамическое торможение дислокаций зонами Гинье–Престона имеет характер сухого трения, что реализуется при скоростях деформации

$$\dot{\varepsilon} < \dot{\varepsilon}_{cr} = \rho b c \sqrt{\rho b^2 + \sqrt{n_d \chi^2}}\,, \qquad (1)$$

где $b$ – модуль вектора Бюргерса дислокации, $\rho$ – плотность дислокаций, $n_d$ – безразмерная концентрация атомов второго компонента, $\chi$ – параметр несоответствия этих атомов. Воспользовавшись результатами теории ДВД, получим выражение для динамического предела текучести состаренного сплава в следующем виде

$$\tau = \mu \frac{n_G b^2 R}{\sqrt{\rho b^2 + \sqrt{n_d \chi^2}}} + \alpha \mu b \sqrt{\rho} \qquad (2)$$

Оценим величину критической скорости пластической деформации. Для значений $\rho = 5 \cdot 10^{15}\,\text{м}^{-2}$, $b = 4 \cdot 10^{-10}\,\text{м}$, $n_d = 10^{-4}$, $\chi = 10^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^3\,\text{м/с}$ получим $\dot{\varepsilon}_{cr} = 10^8\,\text{с}^{-1}$.

Зависимость динамического предела текучести бинарного сплава от плотности дислокаций является немонотонной и имеет максимум: корневой рост сменяется спадом. Максимум соответствует значению плотности, при которой дислокации начинают вносить главный вклад в формирование дислокационного спектра. Полученный результат может быть полезным при анализе высокоэнергетических воздействий на состаренные сплавы.

1. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. Москва: Атомиздат, 1972. 600 с.
2. Batani D. (2016). *EPL*. Vol. 114. P. 6500–6506.
3. Канель Г. И., Зарецкий Е. Б., Разоренов С. В., Ашитков С. И., Фортов В. Е. // УФН. 2017. Т. 187, № 5. С. 525–545.
4. Mayer P. N., Mayer A. E. (2016). *Journal of Applied Physics*. Vol. 120, no. 7. P. 075901.
5. Варюхин В. Н., Малашенко В. В. // Известия РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82, № 9. С. 37–42.
6. Malashenko V. V. (2009). *Physica B: Phys. Cond. Mat*. Vol. 404, no. 2. P. 3890–3892.
7. Малашенко В. В. // ФТТ. 2022. Т. 64, № 8. С. 1012–1017.
8. Малашенко В. В. // ФТТ. 2022. Т. 64, № 11. С. 1804–1806.

# ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ МЕДЬ- И ОЛОВОСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

Малец М. А.[1], Чинь Н. Х.[2], Жлобич А. Н.[1],
Трокайло А. П.[1], Патапович М. П.[1]

[1] Белорусская государственная академия связи (г. Минск, Республика Беларусь)
[2] Виньский университет (г. Винь, Вьетнам)
E-mail: *mpetpat@mail.ru*

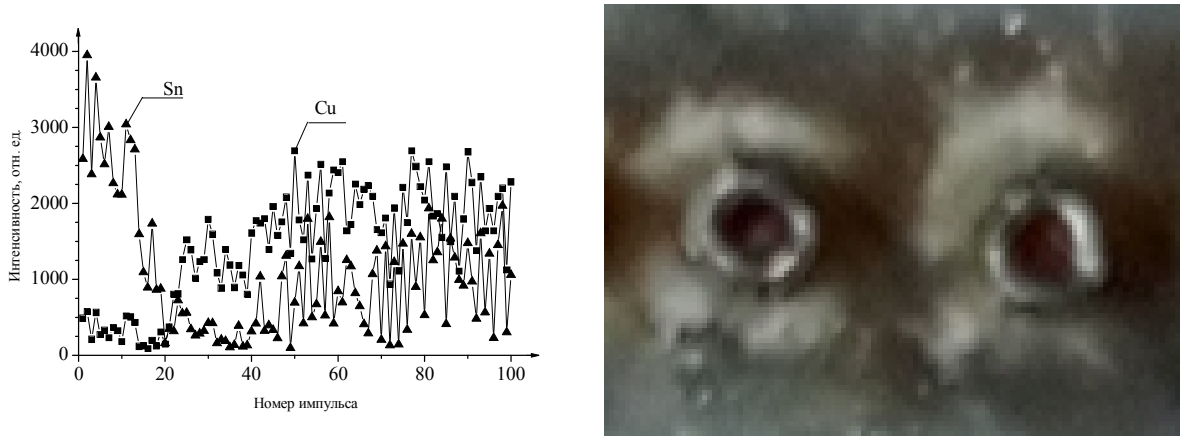
В производстве при создании современного оборудования широко применяются материалы, включающие в свой состав соединения олова, одним из которых является его оксид ($SnO_2$), который может быть получен путем сжигания основы при высоких температурах. Оксид олова используется для создания противообледенительных плёнок на стёклах транспортных средств. Кроме данного элемента в состав многокомпонентных сплавов может входить также медь как в чистом виде, так и как часть составного компонента, которая меньше алюминия подвержена коррозии. Кроме того, благодаря высокой теплопроводности, данный элемент и его сплавы могут применяться для никелирования и хромирования стали.

Одним из методов создания различных наноплёнок и изготовления необходимых приборов является лазерный синтез, когда образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на твердые тела, содержащие в себе соединения различных металлов. Следовательно, при исследовании многокомпонентных сплавов целесообразно применять различные схемы и методы двухимпульсного лазерного воздействия на поверхность образца, что позволяет обеспечить более высокую степень ионизации плазмы.

Для изучения динамики процессов образования нанопленок использовался лазерный атомно-эмиссионной спектрометр LSS-1. Для выбора оптимальных условий проведения эксперимента предварительно были зарегистрированы спектры при различных энергиях сдвоенных лазерных импульсов и временных интервалах между импульсами. Кроме того, образование полученных структур изучалось по следующим аналитическим линиям химических элементов: Sn – 452,560 нм и Cu – 515,570 нм.

Воздействие серии последовательных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность металлов исследовалось при энергии накачки 20Дж,

временном интервале между импульсами равном 10 мкс в атмосфере воздуха. Число импульсов в серии равнялось 100. Размер точки фокусировки составлял 50 мкм, фокусном расстоянии ахроматического объектива – 104 мм. В качестве примера, на рисунке приведена зависимость интенсивности линий химических элементов, входящих в состав подложки (олово, медь) от числа импульсов (*а*), а также внешний вид поверхности после воздействия на нее сдвоенными лазерными импульсами (*б*).




*а* *б*

Рисунок: *а* – зависимость интенсивности линий элементов от числа импульсов; *б* – внешний вид поверхности исследуемого образца после воздействия сдвоенных лазерных импульсов

Таким образом, спектроскопические исследования лазерной плазмы, образуемой вблизи мишени, и использование качественного программного обеспечения облегчает проведение различного рода научных исследований и повышает ценность полученного готового продукта для дальнейшего использования в любой сфере деятельности.

# КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦЕЛЛОБИОЗЫ НА Pt-СОДЕРЖАЩЕМ ПОЛИМЕРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Манаенков О. В., Кислица О. В., Матвеева В. Г., Косивцов Ю. Ю.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *ovman@yandex.ru*

Глюкаровая кислота является важным «соединением-платформой» с широкими перспективами использования в различных областях промышленности. В настоящее время глюкаровую кислоту получают путем химического окисления глюкозы – неселективного, дорогостоящего и небезопасного, с точки зрения экологии, процесса с использованием азотной кислоты в качестве окислителя [1]. Другой вариант синтеза глюкаровой кислоты – это окисление с использованием гетерогенных катализаторов. Перспективным сырьём для синтеза альдоновых и альдаровых кислот является растительная биомасса. Технико-экономический анализ [2] производства глюкаровой кислоты из кукурузной соломы посредством двух способов: гомогенным окислением глюкозы азотной кислотой и окислением глюкозы воздухом в присутствии гетерогенных катализаторов показал, что оба варианта экономически целесообразны для промышленного применения – себестоимость 1 кг продукта составляет 2,91 долл. США и 2,53 долл. США для гомогенного и гетерогенного окисления, соответственно. Однако процесс с использованием гетерогенных катализаторов оказывает на 22% меньшее воздействие на окружающую среду.

В данной работе приводятся результаты кинетического исследования процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюкаровой кислоты в присутствии гетерогенного Pt-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола – 3% Pt/СПС MN270. При оптимальных условиях реакции (температуре 145 °С, давлении $O_2$ 5 бар, времени реакции 2 ч и массовом соотношении субстрат/катализатор 4/1) выход глюкаровой кислоты составил 63,4%. На основании полученных экспериментальных данных была предложена математическая модель процесса, являющаяся формальным описанием кинетики гидролитического окисления целлобиозы, а также произведена оценка её параметров. Для выбора адекватной кинетической модели, соответствующей экспериментальным данным, были проанализированы различные реакционные пути и предложена следующая схема реакций

(рисунок 1). Математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям можно представить в виде системы дифференциальных уравнений вида:

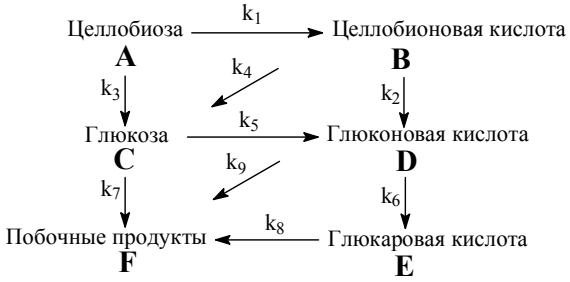



Рисунок 1. Схема реакции гидролитического окисления целло-биозы в присутствии катализатора 3% Pt/СПС MN270

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_3[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_2[B] - k_4[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_3[A] + k_4[B] - k_5[C] - k_7[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_2[B] + k_5[C] - k_6[D] - k_9[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_6[D] - k_8[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_7[C] + k_8[E] + k_9[D],$$

где $(dXi/d\theta)$ – скорость реакции при исходной концентрации целлобиозы $C_0$ = 1 моль/л и концентрации катализатора $C_{кат}$ = 1 моль/л. Данные, рассчитанные по модели, сравнивались с данными, полученными экспериментально. Значение среднеквадратичного отклонения использовалось для выбора математической модели, соответствующей экспериментальным данным (рисунок 2).

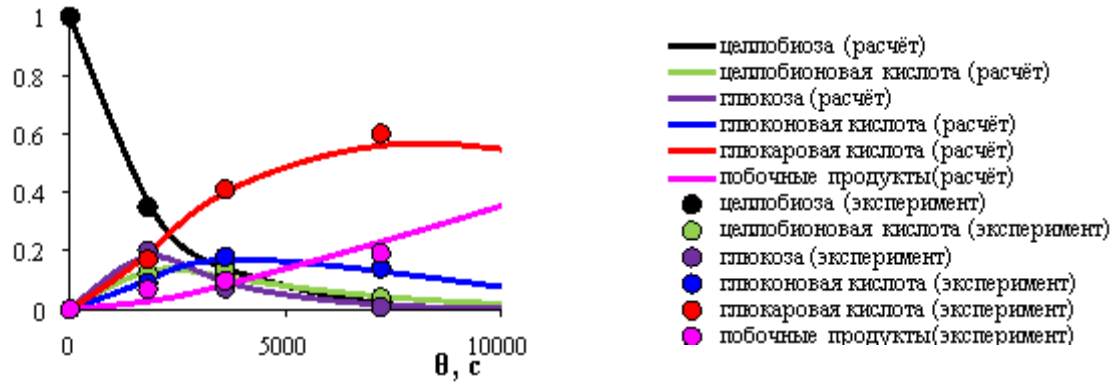



Рисунок 2. Зависимость $X$~θ для гидролитического окисления целлобиозы в присутствии катализатора 3% Pt/СПС MN270

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (23-79-00009).*

1. Kiely D. E., Chen L., Lin T. H. (1994). *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* Vol. 575. P. 149–158.
2. Thaore V. B., Armstrong R. D., Hutchings G. J., Knight D. W., Chadwick D., Shah N. (2020). *Chemical Engineering Research and Design*. Vol. 153. P. 337–349.

# ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТ-СОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Мараева Е. В., Пермяков Н. В.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: *evmaraeva@etu.ru*

Гидроксиапатит (ГАп) – чрезвычайно популярный биоматериал в медицинской промышленности, известный в первую очередь своим широким применением в ортопедии и стоматологии благодаря биологической активности и остеокондуктивности [1, 2]. В последние годы ГАп широко используется и в биосенсорах и электрохимических датчиках [3, 4]. Отдельно следует выделить его применение в системах очистки воды [5, 6].

Целью настоящей работы является рассмотрение особенностей получения ГАп-содержащих покрытий с привлечением аддитивной технологии (АТ).

В настоящее время для получения гидроксиапатит-содержащих покрытий широко используются методы АТ. Согласно [7], керамика и композиты с металлической матрицей [8–11], армированной керамикой (КММК), демонстрируют высокую износостойкость, превосходную химическую инертность и исключительные свойства при повышенных температурах. Эти характеристики подходят для их использования в биомедицинской, аэрокосмической, электронной и других высокотехнологичных отраслях машиностроения.

Однако, вышеупомянутые характеристики затрудняют их изготовление традиционными методами производства, что требует больших затрат и потребления энергии. Чтобы преодолеть эти проблемы, разработаны и широко используются методы лазерного аддитивного производства с мощными лазерными лучами для обработки керамики и покрытий на основе КММК, армированных керамикой.

Один из первых успешных примеров применения метода лазерного спекания – работа [11], где показано, каким способом можно получить покрытия с хорошей металлургической связкой и небольшим разбавлением. Исследованы микроструктурные и механические свойства, химический состав и биоактивность полученных покрытий. Результаты показали, что мощность лазера оказывает большое влияние на эволюцию

микроструктуры, механические характеристики и стабильность ГАп-покрытий.

По сравнению с другими процессами лазерного аддитивного производства, лазерное осаждение плавлением обеспечивает высокую эффективность покрытия и более низкую стоимость рабочей силы. Тем не менее, в некоторых покрытиях, полученных лазерным осаждением плавлением, все еще встречаются такие трудности, как плохое сцепление между покрытием и подложкой, растрескивание и снижение ударной вязкости.

---


1. Мараева Е. В., Пермяков Н. В., Старцева А. В. Анализ современного состояния вопроса получения и применения материалов на основе гидроксиапатита кальция // Наночастицы, наносистемы и их применение. Формирование наносистем для сенсорики и медицины. Санкт-Петербург: Изд-во «ЛЭТИ», 2021. С. 52–78.

2. Maraeva E., Khalugarova K. (2021). Size analysis based on sorption study data for hydroxyapatite nanoparticles. *Materials science forum*. Vol. 1031. P. 172–177.

3. Hartati Y. W., Irkham I., Zulqaidah S., Syafira R. S., Kurnia I., Noviyanti A. R., Topkaya S. N. (2022). Recent advances in hydroxyapatite-based electrochemical biosensors: Applications and future perspectives. *Sensing and Bio-Sensing Research*. P. 100542.

4. Anitta S., Sekar C. (2022). HAP-TiO2 nanocomposites based electrochemical sensor for selective and simultaneous detection of para-aminohippuric acid and uric acid. *Microchemical Journal*. Vol. 181. P. 107704.

5. Magni M., Sironi D., Ferri M., Trasatti S., Campisi S., Gervasini A., Papacchini M., Cristiani P. High Content Hydroxyapatite Carbon Composites for the Electrochemical Detection of Heavy Metal Cations in Water. *ChemElectroChem*. 2023. P. e202201017.

6. Wang H., Jiang W., Nie P., Hu B., Hu Y., Huang M., Liu J. (2022). Selective fluoride removal on LaHAP/3D-rGO composite electrode by capacitive deionization. *Electrochimica Acta*. Vol. 429. P. 141029.

7. Mahmood M. A., Bănică A., Ristoscu C., Becherescu N., Mihăilescu I. N. (2021). Laser Coatings via State-of-the-Art Additive Manufacturing: A Review. *Coatings*. Vol. 11, no. 3. P. 296.

8. Kononov P., Kononova I., Moshnikov V., Maraeva E., Trubetskaya O. (2022). Step-By-Step Modeling and Demetallation Experimental Study on the Porous Structure in Zeolites. *Molecules*. Vol. 27, no. 23. P. 8156.

9. Kononova I., Kononov P., Moshnikov V. (2023). Step-by-Step Modeling and Experimental Study on the Sol–Gel Porous Structure of Percolation Nanoclusters. *Coatings*. Vol. 13, no. 2. P. 449.

10. Kononova I., Moshnikov V., Kononov P., Ignat'ev S. (2021). Fractal-percolation structure architectonics in sol-gel synthesis. *International Journal of Molecular Sciences*. Vol. 22, no. 19. P. 10521.

11. Tlotleng M., Akinlab E., Shukla M., Pityana S. (2014). Microstructures, hardness and bioactivity of hydroxyapatite coatings deposited by direct laser melting process. *Mater. Sci. Eng. C*. Vol. 43. P. 189–198.

# ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

Маркова М. Е., Емельянова С. Д., Лакина Н. В.,
Степачёва А. А., Сульман М. Г.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *mashulikmarkova@gmail.com*

Ограниченность запасов минерального топлива, сложности его добычи в некоторых регионах, а также ухудшение качества приводят к тому, что внимание ученых в последнее время направлено на развитие технологий получения альтернативных источников энергии. Интерес исследователей вызывает ряд процессов под общим названием синтез Фишера–Тропша (СФТ), который заключается в производстве углеводородов из синтез-газа (смеси CO и $H_2$), полученного из каменного угля, природного и сопутствующих газов и биомассы. Несмотря на многочисленные исследования, посвященные СФТ, основной проблемой этого процесса остается контроль над селективностью по целевым продуктам (в частности, снижение селективности по метану и легким углеводородам), а также быстрая дезактивация катализаторов. Другой проблемой исследований в области СФТ является его подбор кинетических моделей процесса. Как правило, известные кинетические модели включают в себя множество допущений и не учитывают большое количество протекающих параллельно реакций. Разработанные в настоящее время математические модели кинетики с разной степенью аппроксимации описывают только начальный этап процесса. Кроме того, практически отсутствуют математические модели СФТ, проводимого в жидкофазном или слурри-режимах.

В данной работе на основании проведенных ранее экспериментальных исследований предложена формальная математическая модель кинетики жидкофазного СФТ в присутствии катализаторов на основе сверхсшитого полистирола. Анализ экспериментальных данных позволил сделать следующие предположения, лежащие в основе модели:

1. Наличие индукционного периода при протекании процесса связано с частичным восстановлением поверхности активной фазы катализатора.

2. Катализаторы подвергаются обратимому ингибированию под действием воды.

3. При отсутствии влияния диффузионных процессов порядок основной реакции по катализатору равен 1. Частные порядки по реагентам равны 1 и 0,5 для CO и $H_2$ соответственно.

4. Рост температуры приводит к ускорению стадий обрыва цепи и гидрирования олефинов и оксигенатов.

5. Увеличение давления синтез-газа ведет к увеличению длины цепи образуемых продуктов.

6. Увеличение содержания водорода в синтез-газе увеличивает скорость терминации.

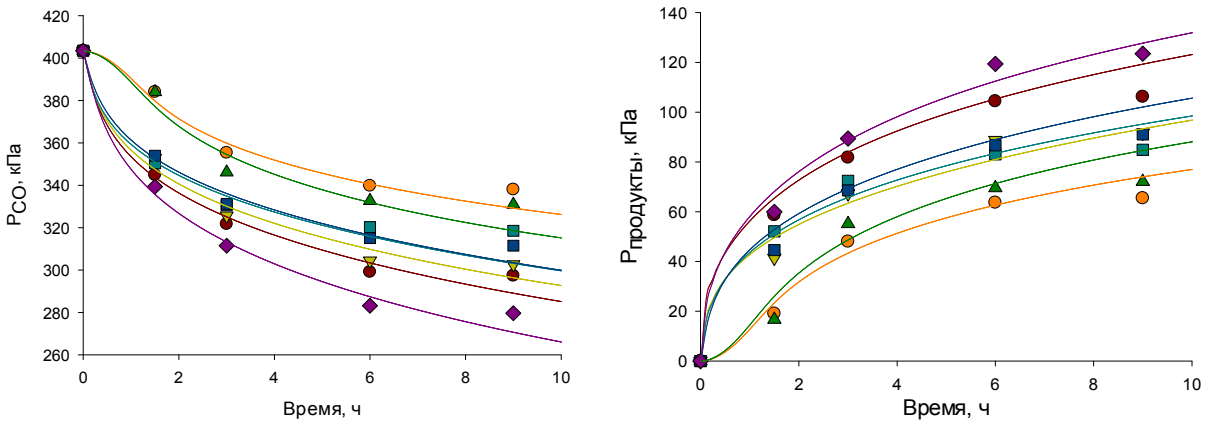
7. Адсорбированные продукты вступают в дальнейшие превращения, включающие процессы гидрирования, конденсации, роста цепи, гидрогенолиза.

Скорость процесса СФТ в присутствии используемых катализаторов будет описываться следующими уравнениями (1):

$$
\begin{aligned}
-\frac{dP_{CO}}{dt} &= \frac{k_1\cdot(1-\exp(k_a\cdot t))\cdot K_1\cdot P_{CO}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_1P_{CO}+K_3P_{H_2O}+K_4P_{H_2O}^2}\\
-\frac{dP_{H_2}}{n\cdot dt} &= \frac{k_1\cdot(1-\exp(k_a\cdot t))\cdot K_1\cdot P_{CO}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_1P_{CO}+K_3P_{H_2O}+K_4P_{H_2O}^2}+\frac{k_2\cdot K_5\cdot P_{Pox}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_5\cdot P_{Pox}+K_6P_{Pol}}+\frac{k_3\cdot K_6\cdot P_{Pol}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_5\cdot P_{Pox}+K_6P_{Pol}}\\
\frac{dP_P}{dt} &= \frac{k_1\cdot(1-\exp(k_a\cdot t))\cdot K_1\cdot P_{CO}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_1P_{CO}+K_3P_{H_2O}+K_4P_{H_2O}^2}+\frac{k_2\cdot K_5\cdot P_{Pox}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_5\cdot P_{Pox}+K_6P_{Pol}}+\frac{k_3\cdot K_6\cdot P_{Pol}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_5\cdot P_{Pox}+K_6P_{Pol}}\\
\frac{dP_{H_2O}}{(n-1)\cdot dt} &= \frac{k_1\cdot(1-\exp(k_a\cdot t))\cdot K_1\cdot P_{CO}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_1P_{CO}+K_3P_{H_2O}+K_4P_{H_2O}^2}+\frac{k_2\cdot K_5\cdot P_{Pox}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_5\cdot P_{Pox}+K_6P_{Pol}}\\
\frac{dP_{Pox}}{dt} &= \frac{k_1\cdot(1-\exp(k_a\cdot t))\cdot K_1\cdot P_{CO}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_1P_{CO}+K_3P_{H_2O}+K_4P_{H_2O}^2}-\frac{k_2\cdot K_5\cdot P_{Pox}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_5\cdot P_{Pox}+K_6P_{Pol}}\\
\frac{dP_{Pol}}{dt} &= \frac{k_1\cdot(1-\exp(k_a\cdot t))\cdot K_1\cdot P_{CO}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_1P_{CO}+K_3P_{H_2O}+K_4P_{H_2O}^2}-\frac{k_3\cdot K_6\cdot P_{Pol}\cdot\sqrt{K_2\cdot P_{H_2}}}{1+K_5\cdot P_{Pox}+K_6P_{Pol}}
\end{aligned}
\qquad (1)
$$

где $P_{CO}$ – парциальное давление CO [кПа]; $P_{H2}$ – парциальное давление водорода [кПа]; $P_P$ – парциальное давление алканов [кПа]; $P_{H2O}$ – парциальное давление воды [кПа]; $P_{Pox}$ – парциальное давление кислородсодержащих продуктов [кПа]; $P_{Pol}$ – парциальное давление олефинов [кПа]; n – соотношение количеств превращенных моль $H_2$ и CO, определенные экспериментально; $k_{1ox}$ – кажущаяся константа скорости образования оксигенатов [кПа·ч$^{-1}$]; $k_{1ol}$ – кажущаяся константа скорости образования олефинов [кПа·ч$^{-1}$].

С использованием полученного математического выражения были построены расчетные кривые расходования реагентов СФТ от времени для исследуемых катализаторов и проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных (рисунок).




*а* *б*

Рисунок. Экспериментальные точки и расчетные кривые расходования CO (*а*) и накопления алканов (*б*)

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-23-00653).*

# КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

Маркова М. Е., Емельянова С. Д., Степачёва А. А., Сульман М. Г.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *mashulikmarkova@gmail.com*

В последние десятилетия интерес исследователей сосредоточен на разработке методов получения альтернативных источников энергии. Большой интерес представляет ряд процессов, получивших название синтеза Фишера–Тропша, основанных на взаимодействии монооксида углерода и водорода, приводящем к образованию углеводородов и их производных. Современные исследования направлены, в основном, на получение жидких углеводородов бензинового ряда с высоким выходом желаемых компонентов. Проведение синтеза Фишера–Тропша с использованием высококипящего инертного растворителя позволяет контролировать стадию роста цепи, а также снизить вероятность образования побочных кислородсодержащих продуктов.

В работе изучены кинетические аспекты проведения жидкофазного синтеза Фишера–Тропша с использованием биметаллических каталитических систем. Эксперименты проводились в реакторе высокого давления в кинетическом режиме при скорости перемешивания 750 оборотов мешалки в минуту и размере гранул катализатора 75 мкм в н-додекане при варьировании массы катализатора (0,0500–0,2000 г), температуры (150–250 °С), общего давления синтез-газа (0,5–4,0 МПа) и состава синтез-газа – $CO:H_2$ (об.) (1:1–1:4). Анализ продуктов жидкой газовой фаз проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии.

Условия проведения процесса синтеза Фишера–Тропша оказывают значительное влияние на селективность образуемых продуктов (таблица). Так, увеличение массы катализатора на объем реакционной смеси приводит к росту доли легких углеводородов в продуктах, что может быть связано с увеличением количества свободных активных центров, на которых адсорбируется водород, и ускорению процессов гидрирования/гидрогенолиза продуктов. Изменение температуры процесса приводит к изменению соотношения скоростей отдельных стадий образования продуктов. Так, при повышении температуры от 150 до 200 °С снижается содержание оксигенатов С2-С4 и С5 и С6 олефинов в реакционной смеси, а количество образовавшихся низкомолекулярных алканов изменяется незначительно. Рост температуры от 200 до 250 °С

приводит к значительному увеличению содержания C1-C4 алканов. Повышение общего давления синтез-газа в системе от 0,5 до 4,0 МПа привело к снижению селективности по газообразным углеводородам с 6,6 до 0,7 мольн. % (таблица) и сдвигу селективности к образованию продуктов с большим числом углеродных атомов в молекуле (в частности, C7-C9). При этом значительно сокращается содержание C5-C6 олефинов и кислородных соединений. Увеличение содержания водорода в синтез-газе, в отличие от газофазного СФТ, приводило к росту селективности к образованию жидких алканов.

Таблица. Селективности по группам продуктов синтеза Фишера–Тропша при варьировании условий

| | Конверсия CO, мольн. % | Селективность, мольн. % | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $C_1$-$C_4$ | $C_5$-$C_{11}$ | Оксигенаты $C_2$-$C_4$ | Олефины $C_5$-$C_6$ |
| Масса катализатора, г | | | | | |
| 0,0500 | 22,1 | 0,8 | 90,4 | 7,3 | 1,5 |
| **0,1000** | **29,8** | **1,1** | **98,5** | **0,2** | **0,3** |
| 0,2000 | 36,1 | 14,7 | 85,3 | 0,0 | 0,0 |
| Температура, °C | | | | | |
| 150 | 17,5 | 0,6 | 83,9 | 5,8 | 9,7 |
| 175 | 23,7 | 0,8 | 92,4 | 2,6 | 4,2 |
| **200** | **29,8** | **1,1** | **98,4** | **0,2** | **0,3** |
| 225 | 32,7 | 7,3 | 92,7 | 0,0 | 0,0 |
| 250 | 36,3 | 9,9 | 90,1 | 0,0 | 0,0 |
| Общее давление, МПа | | | | | |
| 0,5 | 10,9 | 6,6 | 89,0 | 1,8 | 2,6 |
| 1,0 | 18,6 | 2,8 | 94,6 | 1,2 | 1,4 |
| **2,0** | **29,8** | **1,1** | **98,5** | **0,2** | **0,3** |
| 3,0 | 33,3 | 0,9 | 99,0 | 0,1 | 0,0 |
| 4,0 | 36,6 | 0,7 | 99,3 | 0,0 | 0,0 |
| Соотношение CO : $H_2$ | | | | | |
| 1:1 | 4,2 | 1,4 | 84,1 | 5,4 | 9,1 |
| 1:2 | 13,6 | 1,3 | 89,3 | 3,8 | 5,6 |
| 1:3 | 17,8 | 1,2 | 95,8 | 1,2 | 1,8 |
| **1:4** | **29,8** | **1,1** | **98,5** | **0,2** | **0,3** |

На основании полученных результатов, проведение процесса Фишера–Тропша с использованием высококипящего растворителя приводит к снижению выхода низкомолекулярных продуктов и олефинов, а также позволяет получать разветвлённые углеводороды.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00653).*

# РАСТВОРЫ ДИЭТАНОЛАМИНА В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ КАК АБСОРБЕНТЫ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Матвиенко В. Г.

Донецкий национальный технический университет
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *Matvienko-1945@mail.ru*

В процессе подготовки природного газа к транспорту из него должны быть удалены нежелательные компоненты, в первую очередь, сероводород и диоксид углерода. При низком содержании этих кислых компонентов в газе (порядка нескольких процентов) в качестве абсорбентов применяют водные растворы алканоламинов, чаще всего, диэтаноламина (ДЭА). В процессе очистки происходит образование химических соединений кислых компонентов и алканоламинов, а регенерация абсорбентов осуществляется путем нагрева водных растворов до температуры 110–130 $^0$C. В случае высокосернистых природных газов, когда концентрация кислых компонентов составляет десятки процентов (например, в газе Астраханского газоконденсатного месторождения содержание сероводорода достигает 25%), использование даже концентрированных водных растворов ДЭА становится малорентабельным из-за резкого роста тепла для регенерации насыщенного абсорбента. Рациональным в этом случае является использование так называемых физических абсорбентов, которые растворяют кислые компоненты, не вступая в химическое взаимодействие с ними. При этом растворимость каждого компонента газовой смеси сильно возрастает с увеличением его парциального давления, что обеспечивает высокую поглотительную способность абсорбента. Регенерацию такого насыщенного абсорбента от основной массы растворенных кислых компонентов можно осуществлять понижением давления. Кроме того, эти абсорбенты, в отличие от водных растворов алканоламинов, не увлажняют очищаемый газ и удаляют из него другие нежелательные компоненты: меркаптаны, сероокись углерода, пары воды и т.д. Однако физические абсорбенты без их глубокой регенерации не обеспечивают тонкую очистку газа. Одним из наиболее эффективных физических абсорбентов, использующихся для очистки газовых смесей, является N-метилпирролидон (N-МП), который очень хорошо растворяет сероводород, диоксид углерода, меркаптаны, сероокись углерода и осушает очищаемый газ. Очевидный интерес представляют смешанные

(комплексные) абсорбенты, содержащие как «физический», так и «химический» компоненты, в частности, смеси N-МП – ДЭА.

Нами была исследована растворимость сероводорода и диоксида углерода в N-МП, ДЭА и смесях N-МП – ДЭА различного состава при давлении 1 бар ($1{,}00*10^5$ Па). Растворимость изучалась с помощью весового метода по привесу ячейки равновесия с растворителем, через который барботировал газ. Из-за высокой вязкости чистого ДЭА и его концентрированных растворов особое внимание уделялось вопросам установления равновесия в исследованных системах.

Концентрации сероводорода в его насыщенных растворах в смесях N-МП – ДЭА помещены в таблицу 1.

Таблица 1. Растворимость сероводорода в смесях N-МП – ДЭА, % масс.

| Температура, °С | Концентрация ДЭА в растворе N-МП – ДЭА, % масс. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,0 | 20,0 | 40,0 | 60,0 | 80,0 | 100,0 |
| 30,0 | 5,34 | 8,36 | 12,4 | 15,3 | 18,1 | 23,1 |
| 40,0 | 4,31 | 6,32 | 9,38 | 13,0 | 15,3 | 19,8 |
| 50,0 | 3,17 | – | 7,58 | 10,2 | – | 17,3 |
| 60,0 | 2,64 | 3,79 | 6,07 | 8,44 | 11,4 | 14,8 |

Концентрации диоксида углерода в его насыщенных растворах в смесях N-МП – ДЭА помещены в таблицу 2.

Таблица 2. Растворимость диоксида углерода в смесях N-МП – ДЭА, % масс.

| Температура, °С | Концентрация ДЭА в растворе N-МП – ДЭА, % масс. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0,0 | 27,6 | 49,2 | 68,6 | 100,0 |
| 30,0 | 0,65 | 6,25 | 11,3 | 15,7 | 23,0 |
| 40,0 | 0,55 | 5,83 | 9,87 | 14,0 | 20,4 |
| 60,0 | 0,45 | 5,07 | 8,95 | 12,0 | 17,1 |

Как следует из приводимых данных, при давлении, близком к атмосферному, растворимость сероводорода и диоксида углерода в ДЭА и в растворах с его высокой концентрацией существенно выше, чем в чистом N-МП. Однако смеси с высоким содержанием ДЭА обладают настолько высокой вязкостью, что это исключает использование их в качестве абсорбента. Разбавленные растворы ДЭА в N-МП (концентрация ДЭА ниже 20%) имеют приемлемую вязкость и селективность в отношении сероводорода и диоксида углерода. Емкость таких растворов в отношении

удаляемых кислых компонентов существенно возрастает с увеличением парциальных давлений последних.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования смесей N-МП – ДЭА для очистки высокосернистого природного газа от сероводорода и диоксида углерода. При этом концентрация ДЭА в смешанном растворителе не должна быть высокой. Путем изменения состава двухкомпонентного растворителя можно варьировать емкость последнего и селективность в отношении $H_2S$ и $CO_2$.

Отдельной задачей является разработка процесса регенерации предлагаемого насыщенного двухкомпонентного растворителя.

# АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ПРОТОЧНЫЙ МИКРОФЛЮИДНЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ СИНТЕЗА КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Мбванче Р. К.[1, 2], Мазинг Д. С.[1]

[1] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург, Россия)
[2] Air Force Institute of Technology (Kaduna, Nigeria)
E-mail: *ritsonmbwa@yahoo.com*

Коллоидный синтез наночастиц, особенно метод горячей инжекции, предложенный группой Бавенди в 1993 году, является наиболее распространенным подходом к синтезу полупроводниковых нанокристаллов [1]. Этот метод, основанный на зародышеобразовании и росте частиц в неполярных растворителях в присутствии поверхностно-активных веществ, находит широкое применение для синтеза высококачественных нанокристаллов с узким распределением по размерам.

Однако внедрение лабораторного метода, осуществляемого при помощи стандартных методов растворной химии, сложно масштабировать до промышленных объемов. Возникновение в реакционном объеме градиентов температуры или концентрации влечет увеличение полидисперсности и затрудняет достижение воспроизводимости характеристик получаемого материала.

Альтернативой традиционному синтезу в объеме является синтез коллоидных нанокристаллов в проточной микрореакторной системе [2, 3]. Преимущество этого подхода заключается в радикальном увеличении соотношения площади поверхности к объему реакционного среды, что обеспечивает более эффективный теплообмен и массоперенос, приводя к сокращению времени реакции и более узкому распределению частиц по размерам. Проточный синтез также предоставляет такие преимущества, как точное измерение и контроль параметров реакции, воспроизводимость, снижение расхода реагентов и простота масштабирования. Проточные микрореакторные системы могут быть сконструированы с использованием широкодоступных полимерных материалов с привлечением недорогих технологий изготовления, таких как аддитивная технология и фрезерование с числовым программным управлением.

В этой работе мы описываем реализацию автоматизированного проточного микрореактора для синтеза коллоидных нанокристаллов в сегментированном потоке с использованием PTFE трубок в качестве

капилляров. Разработанная система была использована для синтеза в водной среде коллоидных нанокристаллов тройных халькогенидов I-III-VI, стабилизированных L-Глутатионом, и серебренных наночастиц.

Мы также рассматриваем недавние исследования проточного синтеза с привлечением алгоритмов машинного обучения, направленные на повышение автономности и оптимизации процесса получения коллоидных наночастиц одновременно по нескольким целевым параметрам, и способы ее достижения.

---

1. Rogach A. L. Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications. Wien: Springer–Verlag, 2008. 371 P.
2. Мбванче Р. К., Матюшкин Л. Б., Рыжов О. А., Александрова О. А., Мошников В. А. Синтез квантовых точек и плазмонных наночастиц с помощью сегментированного поточного реактора // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122, № 1. С. 54–57.
3. Nette J., Howes P. D., de Mello A. J. (2020). Microfluidic synthesis of luminescent and plasmonic nanoparticles: fast, efficient, and data-rich. *Advanced Materials Technologies*. Vol. 5, no. 7. P. 2000060.

# ПОЛНАЯ СИММЕТРИЙНАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В СПЛАВАХ ТИПА $Fe_3Al$

Метлов Л. С.

Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
Донецкий национальный университет
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *lsmet@donfti.ru*

В классической теории Хачатуряна, Кривоглаза, Смирнова и др. фазовых переходов порядок-беспорядок в сплавах и твердых растворах полагается, что исходная решетка не меняется в процессе фазового перехода, а меняется лишь концентрация заполнения ее узлов различными компонентами. В работах автора [1, 2] отмечалось, что при разделении компонентов сплава по подрешеткам в силу различия физических свойств компонентов неизбежно возникают внутренние напряжения, которые будут приводить к искажению кубической решетки. Эти искажения можно принять за вторичный параметр порядка и на этой основе построить некоторую качественную теорию таких фазовых переходов [1, 2]. В то же время вполне очевидно, что полная теория должна базироваться одновременно на концентрационном (первичном) и деформационном (вторичном) параметрах порядка.

В статье [2] было показано, что первичный параметр порядка удовлетворяет симметрии относительно главной диагонали куба элементарной ячейки, что компланарно возникновению тетрагональных искажений. Структурную часть свободной энергии, описывающей тетрагональные искажения, в терминах деформационного (структурного) параметра порядка можно записать в форме [2, 3]

$$f_s = \frac{1}{2}a\left(e_2^2 + e_3^2\right) + \frac{1}{3}be_3\left(e_3^2 - 3e_2^2\right) + \frac{1}{4}c\left(e_2^2 + e_3^2\right)^2, \qquad (1)$$

где $e_2$, $e_3$ – некоторые линейные комбинации тензора деформаций, $a$, $b$, $c$ – весовые коэффициенты при инвариантах второго, третьего и четвертого порядка (более подробно см. [3]).

Поскольку первичный параметр порядка обладает той же симметрией, что и вторичный, то, используя стандартный набор инвариантов, по аналогии можно записать

$$f_c = \frac{1}{2}a_c\left(\left(S_1^!\right)^2 + \left(S_2^!\right)^2\right) + \frac{1}{3}b_c S_1^!\left(\left(S_1^!\right)^2 - 3\left(S_2^!\right)^2\right) + \frac{1}{4}c_c\left(\left(S_1^!\right)^2 + \left(S_2^!\right)^2\right)^2 + \\ + G\left(S_1^! e_3 + S_2^! e_2\right) \quad (2)$$

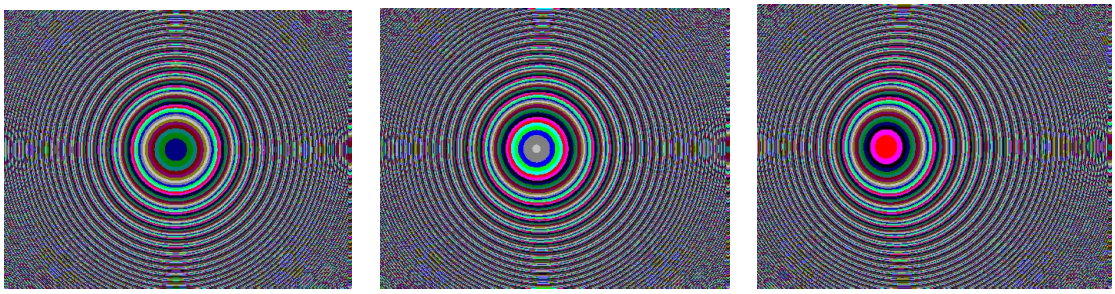
где $S_1^!$ , $S_2^!$ – некоторая линейная комбинация концентрационных параметров порядка [2], $a_c$, $b_c$, $c_c$ – весовые коэффициенты при соответствующих инвариантах. Слагаемое, пропорциональное $G$, описывает взаимодействие первичного и вторичного параметров порядка, оно также удовлетворяет общей симметрии задачи. Общая свободная энергия будет суммой структурной и концентрационной $f = f_s + f_c$.

Зависимость коэффициентов от температуры $T$ выбираем пока в стандартном для теории Ландау варианте

$$a = a_0\left(\frac{T}{T_m} - 1\right), \quad a_c = a_{0c}\left(\frac{T}{T_c} - 1\right), \quad (3)$$

где $a_0$, $a_{0c}$ – новые коэффициенты теории, $T_m$ – температура мартенситного перехода, $T_c$ – температура фазового перехода порядок-беспорядок, $T_c > T_m$.

В системе, описываемой соотношениями (1)–(3), при понижении температуры возможны два фазовых перехода: фазовый переход беспорядок – порядок при температуре $T_c$, и мартенситный переход при $T_m$. Особый интерес представляет посмотреть формирование тетрагональных искажений в процессе фазового перехода беспорядок – порядок за счет взаимодействия пропорционального G (рисунок).



*а* *б* *в*

Рисунок. Рельеф свободной энергии: *а*) $G = 0$; *б*) $G = 0.001$; *в*) $G = 0.003$

В компьютерных расчетах было принято $a_0 = 0.7$, $b = 0.333$, $c = 1$, $T_m = 150$ *K*, $a_{10} = 0.7$, $c_1 = 1$, $T_c = 200$ *K*. При температуре T = 195 K в отсутствие взаимодействия аустенитный минимум находится в центре

плоскости $e_2 \div e_3$ (рисунок, *а*). На рисунке $e_3$ – ось абсцисс $e_2$ – ось ординат. С ростом параметра взаимодействия минимум смещается влево в сторону отрицательных значений, что свидетельствует о возникновении слабых тетрагональных искажений или о формировании фазы t' аналогичной [4].

1. Метлов Л. С. // Химическая термодинамика и кинетика: сб. науч. трудов XII Междунар. науч. конф. г. Тверь, 16–20 мая 2022 г. / Тверской гос. ун-т; Новгородский гос. ун-т им. Ярослава Мудрого. Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2022. С. 194.
2. Метлов Л. С. // ФТВД. 2022. 32, 3, 12.
3. Vasil'ev A. N. et al. (1999). *Phys. Rev. B.* 59, 2, 1113.
4. Viazzi C. at al. (2008). *J. Alloys Compd*. 452, 377.

# РОЛЬ ДИФФУЗИИ В ЯВЛЕНИЯХ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРОЭФИРНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ

Милёхин Ю. М.[1], Коптелов А. А.[1], Коптелов И. А.[2], Рогозина А. А.[1]

[1] Федеральный центр двойных технологий «Союз»
(г. Дзержинский, Московская обл., Россия)
[2] Инновационный центр «Баррикады» (г. Москва, Россия)
E-mail: *npi-2013@mail.ru*

Тепловой взрыв энергетических материалов (ЭМ) происходит вследствие ускорения химических реакций, протекающих с выделением тепла. К воспламенению может привести ускорение, вызванное только саморазогревом образца (тепловой механизм), или ускорение за счет лавинообразного размножения активных промежуточных частиц – радикалов. Для теплового взрыва по механизму цепной реакции предварительный разогрев не требуется и в опытах с образцами, содержащими нитроэфиры, не наблюдается [1–3].

Более высокие экспериментальные значения времени задержки теплового взрыва (τ), полученные в работе [1], по сравнению с расчетными [2] при одинаковых температурах ($T_S$) в изопериболических опытах, можно объяснить потерями активных частиц (АЧ) как за счет их нейтрализации при взаимодействии со стабилизирующими агентами, так и за счет миграции в окружающую среду. Формально потери активных частиц могут быть учтены введением в функцию тепловыделения [2] эффективной суммарной скорости расходования АЧ ($g$):

$$F(r,t) = \frac{Q}{C(T)} A(1-j)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\exp\left(\int_0^t (jA\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - g)dt\right), \quad (1)$$

Значения $g$ – это величины, при которых расчетные значения τ и $T_S$ соответствуют экспериментальным. Зависимость $g$ от диаметра образцов ЭМ, пластифицированных нитроэфирами [1], для температур 90,100 и 110 $^oC$ приведена на рисунке. Относительно высокие значения $g$ при небольших диаметрах образцов связаны с миграционными потерями АЧ. Качественный анализ этого явления проведем на примере решения уравнения диффузии для активных центров в шаре радиусом $r_0$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2\partial C}{r\,\partial r}\right) + \beta C + w, \qquad (2)$$

где $C$ – концентрация носителей цепи АЧ, $D$ – коэффициент диффузии, β – эффективная суммарная константа скорости образования АЧ в цепных реакциях и их нейтрализации (включая миграционные потери), $w$ – скорость образования АЧ только в реакциях исходных молекул.

Уравнение (7) решали при нулевых начальных и граничных условиях:

$$C(r,0) = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial r}(0,t) = 0, \quad C(r_0,t) = 0. \qquad (3)$$

Решение задачи (2), (3) имеет вид:

$$C = \frac{w}{\beta}\left\{\frac{r_0 \sin(r\sqrt{\beta/D})}{r\sin(r_0\sqrt{\beta/D})}\right\} - 2w\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n r_0 \sin\left(\frac{n\pi r}{r_0}\right)}{n\pi r\left[\beta - \frac{Dn^2\pi^2}{r_0^2}\right]}\exp\left\{\left(\beta - \frac{Dn^2\pi^2}{r_0^2}\right)t\right\}. \qquad (4)$$

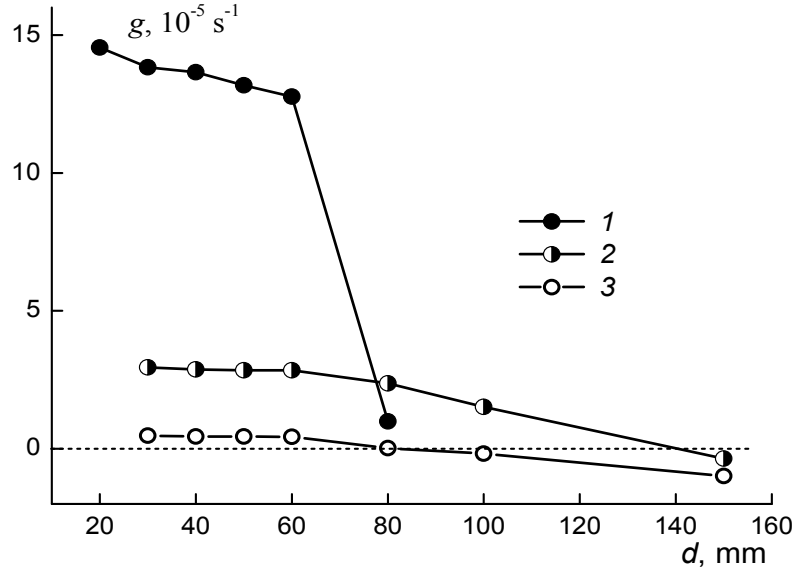



Рисунок. Зависимость суммарной скорости расходования носителей цепи (активных частиц) от диаметра образцов в опытах [1] при значениях $T_S$ = 110 (*1*), 100 (*2*) и 90°C (*3*)

Ряд в формуле (4) быстро сходится. Если ограничиться только первым членом ряда, то видно, что при выполнении условия

$$\beta > D\pi^2 r_0^{-2}$$

концентрация АЧ со временем возрастает экспоненциально, что и приводит в конечном счете к тепловому взрыву. Из этого соотношения следует выражение для оценки диффузионного критического радиуса:

$$r_{cr} = \pi D^{0.5} \beta^{-0.5} \quad . \qquad (5)$$

При $T_S$ = 100 °C для низкомолекулярных газов в топливах типа NEPE $D \sim 10^{-9}$ м$^2$/с, $\beta \sim A\exp[-E/(RT)]-g \approx 7 \cdot 10^{-6}$ с$^{-1}$. При этом $r_{cr} \approx 37.5$ мм, что соответствует критическому диаметру цилиндрического образца $d \approx 60$ мм. Это значение $d$ соответствует перелому на кривых (рисунок). При $r > r_{cr}$ диффузионные потери АЧ резко сокращаются, поэтому для приблизительной (ориентировочной) оценки параметров теплового взрыва крупногабаритных объектов можно ограничиться экспериментами с образцами, имеющими размеры ~$r_{cr}$.

---

1. Qin Pei-wen, Zhao Xiao-bin, Qin Chao, Cheng Li-guo, Su Jing, Guan Hong-bo (2016). *Chinese Journal of Explosives and Propellants*. Vol. 39, no. 1. P. 84–88.
2. Коптелов А. А., Милёхин Ю. М., Матвеев А. А., Коптелов И. А., Рогозина А. А. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, вып. 8. С. 1033–1040.
3. Попок В. Н., Ильиных К. Ф. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 3. С. 42–48.

# ДИНАМИКА ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ Tb-Fe-Ti СО СТРУКТУРОЙ $ThMn_{12}$

Мишурина Т. Р., Дунаева Г. Г., Синкевич А. И., Семенова Е. М.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *semenova.em@tversu.ru*

Редкоземельные интерметаллиды R-Fe-Ti (R – РЗМ) со структурой $ThMn_{12}$ характеризуются широкой областью гомогенности. Варьирование относительного содержания железа приводит к смещению температуры магнитного упорядочения ($T_C$) и спин-переориентационных фазовых переходов ($T_{SR}$). Так, например, соединение $TbFe_{11}Ti$ при комнатной температуре характеризуется магнитокристаллической анизотропией (МКА) типа «легкая плоскость», а при $T_{SR} = 320$ K испытывает фазовый переход к типу МКА «ось легкого намагничивания». Уменьшение относительного содержания железа приводит к снижению температуры $T_{SR}$, поэтому в таких составах при комнатной температуре наблюдается одноосное состояние. В данной работе приводятся результаты исследования магнитной доменной структуры поверхности соединений $TbFe_xTi$ (x = 11, 10, 9) со структурой $ThMn_{12}$. Исходные сплавы Tb-Fe-Ti были получены методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Магнитная доменная структура выявлялась средствами оптической (Axiovert200MAT, Neophot30) и сканирующей зондовой микроскопии с применением магнитно-силовой методики в режиме двухпроходного сканирования (Solver Next, NT-MDT).

Конфигурация и поведение ДС определяются типом МКА, плоскостью наблюдения и напряжениями в объеме и на поверхности магнетиков. Особенностью соединений с тербием является наличие релаксационных процессов ДС поверхности. После полировки шлифов требуется время для того, чтобы магнитная структура поверхности перешла в равновесное состояние. Поведение доменов отражает процессы релаксационной трансформации поверхностного слоя. Показано, что время релаксации значительно сокращается при нагревании. Выполнен анализ изображений ДС поверхности поликристаллических и монокристаллических образцов $TbFe_xTi$ (x = 11, 10, 9) в равновесном состоянии и в процессе релаксации, полученных как методом оптической микроскопии, так и МСМ. Показано, что нагревание образцов с x = 9, у которых имеется напряженный поверхностный слой, приводит к

формированию равновесной ДС, типичной для одноосного магнетика. Таким образом, механизм релаксации поверхности в этих материалах имеет термоактивационный характер.

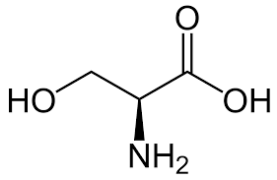
*Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006) в лабораториях Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.*

# ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ L-СЕРИНА И L-ЦИСТЕИНА

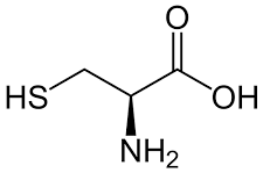
Моталов В. Б., Коробов М. А., Дунаев А. М., Кудин Л. С.

Ивановский государственный химико-технологический университет
(г. Иваново, Россия)
E-mail: *v.motalov@gmail.com*

В работе представлены результаты масс-спектрального термодинамического исследования двух стандартных (протеиногенных) аминокислот L-серина (L-Ser) и L-цистеина (L-Cys). Структурные формулы соединений приведены на рисунке.




L-серин




L-цистеин

Рисунок. Структурные формулы аминокислот

Эксперименты по сублимации веществ проводились на серийном магнитном масс-спектрометре МИ1201, переоборудованном для термодинамических исследований. Использовались молибденовые ячейки Кнудсена с отношением площадей испарения и эффузии ~200 и ~600.

Полученные масс-спектры изученных соединений полностью соответствуют имеющимся в литературе данным [1]. Их анализ и интерпретация позволили заключить, что оба соединения сублимируются конгруэнтно в форме мономерных молекул. Термическая стабильность рассматриваемых аминокислот в изученном диапазоне температур подтверждена результатами исследований исходных образцов и остатков после испарения методом ИК-спектроскопии.

Эффузионным методом Кнудсена определены давления насыщенного пара, которые в сочетании с данными масс-спектрометрического эксперимента позволили рекомендовать уравнения давления насыщенного пара:

$$\ln(p, \text{Па}) = -(18227 \pm 140)/T + (39{,}828 \pm 0{,}341), \quad \text{(L-Ser, 387–442 K)};$$

$$\ln(p, \text{Па}) = -(16554 \pm 82)/T + (38{,}481 \pm 0{,}211), \quad \text{(L-Cys, 372–410 K)}.$$

Подчеркнем, что для обеих аминокислот данные по давлению пара получены впервые.

Энтальпии сублимации определялись по общеизвестным методикам второго и третьего закона термодинамики. Необходимые для этого

термодинамические функции $H^o(T)–H^o(0)$ и $\Phi^o(T)$ для аминокислот в кристаллическом состоянии взяты из работы [2]. Функции для аминокислот в состоянии идеального газа получены по модели ЖРГО на основе молекулярных параметров (межъядерных расстояний, валентных углов и частот колебаний), рассчитанных в рамках теории функционала электронной плотности DFT при помощи гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с использованием корреляционно-согласованных валентно-трехэкспонентных базисных наборов Даннинга в среде Gaussian03.

Как видно из таблицы, величины энтальпий и энтропий сублимации, полученные независимыми методами, согласуются в пределах погрешностей. В случае L-цистеина термодинамические параметры сублимации определены впервые, а для L-серина приводится сравнение с единственным значением энтальпии, полученным по 2-му закону в работе [3]. Оно несколько ниже наших данных, хоть и не противоречит им. Отметим, что надежность данных [3] меньше, поскольку они получены для существенно более узкого интервала температур.

Таблица. Термодинамические параметры сублимации: энтальпия, $\Delta_s H°(298{,}15\ K)$/кДж/моль, и энтропия, $\Delta_s S^o(T)$/Дж/(моль К)

| $\Delta T$ / К | $T$ / К | $\Delta_s H°(T)$ | $\Delta_s H°(298{,}15\ K)$ | | $\Delta_s S°(T)$ | | Источник |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 2-й закон | 3-й закон | 2-й закон | 3-й закон | |
| L-Ser | | | | | | | |
| 387–442 | 411 | 151,5±1,2 | 153,3±1,6 | 149,7±6,8 | 235,4±2,8 | 226,5±8,7 | эта работа |
| 440–468 | 454 | 141±7 | 143±8 | | | | [3] |
| L-Cys | | | | | | | |
| 372–410 | 390 | 137,5±0,7 | 140,2±1,1 | 140,5±7,0 | 223,6±1,8 | 226,9±9,0 | эта работа |

Со знаком ± приведена оценка погрешности, учитывающая статистический разброс и систематические погрешности в давлении, температуре и термодинамических функциях.

*Научное исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FZZW-2023-0010.*

1. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, eds. P. J. Linstrom and W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
2. Pokorný V., Štejfa V., Havlín J., Fulem M., Ružicka K. (2023). *Molecules.* Vol. 28. P. 451.
3. Tyunina V. V., Krasnov A. V., Badelin V. G., Girichev G. V. (2016). *J. Chem. Thermodyn*. Vol. 98. P. 62.

# РОЛЬ МАГНИТНОГО ЭФФЕКТА В ПРОЦЕССЕ АВТООКИСЛЕНИЯ АДРЕНАЛИНА

Мошарева В. А.[1], Гузов Е. А.[2], Казин В. Н.[1]

[1] Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова (г. Ярославль, Россия)
[2] АО «Р-Фарм» (г. Ярославль, Россия)
E-mail: *kaz@uniyar.ac.ru*

Реакция автоокисления адреналина (Adr) является модельной для определения активности ферментов-антиоксидантов. Детальный механизм хиноидного процесса автоокисления адреналина до настоящего времени является дискуссионным, а роль магнитных полей (МП) рассматривается только с позиций их возможного влияния на окислительный стресс [1–3].

Представлены экспериментальные данные и кинетический анализ влияния постоянного МП на окислительные превращения адреналина с целью установления роли магнитного эффекта в ключевых стадиях процесса автоокисления.

Известно, что автоокисление адреналина протекает с высокой скоростью только в щелочной среде. Показано (таблица 1), что с увеличением водородного показателя в интервале 10,4–10,7 скорость расходования адреналина возрастает в 2–3 раза, как в отсутствии, так и при воздействии МП.

Таблица 1. Скорости окисления (W) адреналина при различных pH в отсутствии и присутствии МП (298 К, карбонатный буфер, $[Adr]_0$ = 68 мкМ, воздух)

| Значение pH | 10.40 | 10.50 | 10.60 | 10.70 |
|---|---|---|---|---|
| $W \times 10^3$, моль/л × с ($B$ = 0 мТл) | 3.8 | 5.4 | 6.5 | 10.2 |
| $W \times 10^3$, моль/л × с ($B$ = 90 мТл) | 2.8 | 3.8 | 4.7 | 6.1 |

* W определяли по расходованию адреналина за период 300 с

В ходе реакции автоокисления адреналина в щелочной среде происходит генерация активных форм кислорода, инициирующих автоокисление. Адреналин в щелочной среде находится в ионной форме. Донорами электронов являются анионы, образующиеся в результате процессов депротонизации адреналина и продуктов его превращения на разных стадиях. При увеличении pH концентрация анионов возрастает. Растворенный кислород, принимая электрон, восстанавливается в

супероксид-радикал ($O_2^{-\cdot}$), а анионы окисляются в соответствующие радикалы.

В присутствии постоянного магнитного поля (индукция МП: $B$ = 90 мТл) скорость расходования адреналина падает в среднем на 25–30%.

Показано (таблица 2), что с увеличением индукции МП скорость автоокисления адреналина уменьшается и магнитный эффект (MFE) падает. Анализ обнаруженных закономерностей свидетельствует о ведущей роли при окислении адреналина концентрации супероксидного радикала. Магнитное поле увеличивает константу скорости диспропорционирования супероксидных радикалов, уменьшает их концентрацию.

Таблица 2. Влияние индукции МП на скорость расходования Adr и значения эффекта MFE (298 К, карбонатный буфер, pH = 10.60, $[Adr]_0$ = 68 мкМ, воздух)

| $B$, мТл | 0 | 75 | 90 | 125 |
|---|---|---|---|---|
| $W \cdot \times 10^3$, моль/л × с ($B$ = 0 мТл) | 6.5 | 4.9 | 4.7 | 3.2 |
| MFE ± 0.02 | 1.0 | 0.75 | 0.72 | 0.49 |

Изучено влияние магнитного поля на превращения адреналина в процессе автоокисления в присутствии супероксиддисмутазы (СОД). Показано (таблица 3), что введение фермента при постоянном значении pH и увеличение его количества уменьшает скорость расходования адреналина при его окислении.

Таблица 3. Влияние активности СОД на скорость окисления адреналина (298 К, карбонатный буфер, pH = 10.60, $[Adr]_0$ = 68 мкМ, воздух)

| [СОД], ед. акт/мг | 0 | 30 | 60 | 90 |
|---|---|---|---|---|
| $W \cdot \times 10^3$, моль/л × с ($B$ = 0 мТл) | 6.5 | 5.0 | 2.8 | 1.5 |
| $W \cdot \times 10^3$, моль/л × с ($B$ = 90 мТл) | 4.7 | 3.9 | 2.3 | 1.2 |

Супероксиддисмутаза, перехватывая $O_2^{-\bullet}$, катализирует превращение высокореакционного супероксида в относительно менее активный пероксид водорода и молекулярный кислород, что также снижает скорость окисления.

Воздействие МП в присутствии фермента приводит к еще большему падению скорости.

В таблице 4 представлены значения скорости реакции окисления по расходованию адреналина в воздухе и среде кислорода.

Таблица 4. Скорости расходования Adr в токе кислорода и в воздухе в отсутствии и присутствии МП (298 К, карбонатный буфер, pH = 10.60, $[Adr]_0$ = 68 мкМ)

| Газовая среда | Кислород | Воздух |
|---|---|---|
| $W \cdot \times 10^3$, моль/л× с ($B$ = 0 мТл) | 11.7 | 6.5 |
| $W \cdot \times 10^3$, моль/л× с ($B$ = 90 мТл) | 10.3 | 4.7 |

При проведении реакции в токе кислорода при постоянном pH скорость окисления возрастает примерно в 2 раза, что также связано с генерацией активных форм кислорода.

1. Kazin V. N., Guzov E. A., Pliss E. M., Moshareva V. A., Makaryin V. V., Levshin N. Yu., Baranov A. A. (2017). *Biofizika*. Vol. 62, no. 5. P. 998.
2. Guzov E. A., Kazin V. N., Moshareva V. A., Zhukova A. A. (2019). *Journal of Applied Spectroscopy*. Vol. 85. I. 6. P. 1107.
3. Kazin V. N., Guzov E. A., Moshareva V. A., Pliss E. M. (2022). *Magnetochemistry*. Vol. 8. P. 70.

# ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДИ С РАЗВИТОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

Муратова Е. Н.[1], Мошников В. А.[1], Врублевский И. А.[2], Тучковский А. К.[2], Лушпа Н. В.[2], Ковалева О. А.[2]

[1] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург, Россия)
[2] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (г. Минск, Республика Беларусь)
E-mail: *sokolovaeknik@ya.ru*

Электроосаждение меди позволяет получить тонкие пленки с уникальными физико-механическими и химическими свойствами, которые отличаются от свойств меди в массивном состоянии. Благодаря таким свойствам медные пленочные покрытия находят широкое применение в современных технологиях изготовления солнечных элементов, аккумуляторов, контактных материалов и бессвинцовых припоев. Более того, электрохимическое осаждение меди является относительно простым, недорогим и нетоксичным методом для окружающей среды.

Получение одинаковой морфологии электроосажденного медного покрытия на медной подложке во многом зависит от выбранных режимов осаждения [1]. Формы формируемых медных кристаллов при электроосаждении определяют электрохимические и трибологические свойства покрытий. Различные грани кристаллов имеют разную поверхностную энергию и поэтому от их формы сильно зависят каталитические свойства и микрошероховатость покрытий. При этом структура, форма и энергия электроосажденного медного покрытия может улучшать механические свойства меди, не оказывая существенного влияния на электрические свойства.

В работе получение пленок меди с развитой морфологией поверхности базировалось на процессе гальванического осаждения меди. На медной фольге толщиной 0,2 мм методом гальванического осаждения получали пленки меди толщиной 10 и 100 мкм. Для осаждения меди использовалась 3-х электродная ячейка, которая включала два анода и один катод. Плотность тока выбирали в диапазоне от 10 до 20 А/дм$^2$. Состав электролита для осаждения меди: серная кислота – 150 г/л, $CuSO_4$ – 50 г/л. Для проведения процесса при высоких плотностях тока использовались неокисляемые (непассивируемые) аноды. Чтобы улучшить равномерность осаждения меди в электрохимической ванне, использовалось механическое перемещение катода вдоль анода.

Морфология поверхности осажденных пленок меди изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии. Состав пленок контролировался с помощью EDX анализа.

Результаты исследований показали, что формируемые покрытия представляли собой ряд плоских кристаллических агрегатов различных размеров (рисунок). Получение развитой морфологии пленок меди являлось результатом роста образовавшихся микрокристаллов на активных центрах.

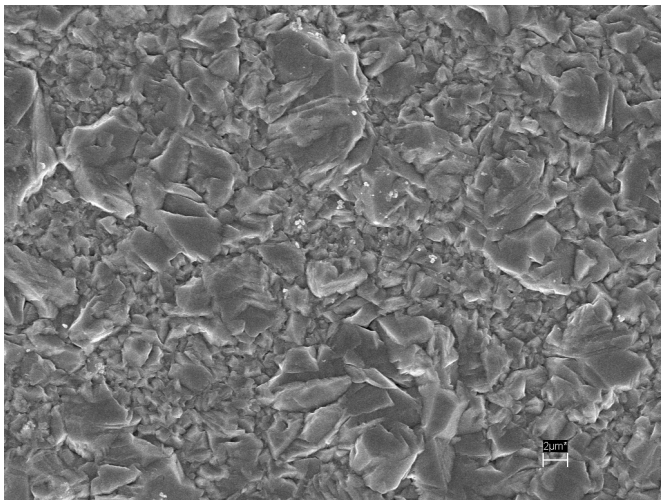


Рисунок. СЭМ-снимок морфологии поверхности тонкой пленки меди

Смачиваемость полученных пленок меди с капиллярно пористой структурой проверялась с помощью этилового спирта. Эксперименты на образцах прямоугольной формы показали, что подъем мениска по высоте при частичном опускании в этиловый спирт достигал 7 см за 3 минуты. Результаты анализа поверхностной морфологии показали: материалы с развитой морфологией на основе меди характеризовались пористостью 15–20% и средним размером микропор 5–10 мкм.

*Работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф23РНФ-160 и Российского научного фонда № 23-42-10029 от 20.12.2022, https://rscf.ru/project/23-42-10029/*

---

1. Врублевский И. А., Лушпа Н. В., Тучковский А. К., Муратова Е. Н., Мошников В. А. Получение слоев меди с пористо-капиллярной структурой методом гальванического осаждения меди // КоМУ-2022: материалы XIV Всерос. школы-конференции молодых учёных с междунар. участием. Ижевск, 2022. С. 72–73.

# РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТЕРНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА Ti6Al4V

Мясниченко В. С., Ершов П. В., Базулев А. Н.,
Вересов С. А., Сдобняков Н. Ю.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *nsdobnyakov@mail.ru*

К настоящему времени уже очевидно [1], что размерные эффекты являются характерной особенностью поведения термодинамических и структурных характеристик для монометаллических и бинарных наночастиц [2, 3]. При этом в работе [4] предлагается универсальное размерное соотношение для ряда термодинамических и механических свойств наночастиц. Однако его практическое использование является крайне сомнительным, поскольку авторы [4] фактически постулируют отсутствие или слабую зависимость термодинамических и механических свойств наночастиц от их внутренней структуры. Очевидно, что для тернарных наночастиц должно наблюдаться многообразие сценариев их структурных превращений [5, 6], в которых размерный эффект может играть доминирующую роль. При этом определенные специфические закономерности, проявляющиеся в тернарных наночастицах, могут быть унаследованы [7, 8] от свойств бинарных наночастиц, основные компоненты которых будут содержаться в рассматриваемых нами тернарных наночастицах.

Целью работы является изучение влияния размерного эффекта на закономерности кристаллизации наночастиц тернарного сплава *Ti6Al4V*. Исследование проводилось с использованием авторского ПО [8]. В качестве потенциала использовался потенциал сильной связи, параметры которого для *Ti* взяты из [9], для *Al*, *V* – [10]. При моделировании исследовались три размера наночастиц тернарного сплава *Ti6Al4V*, состоящие из 506, 1350, 5083 атомов. Охлаждение проводилось от 1000 К до 300 К со скоростью 0,4 К/пс.

На рисунке представлены результаты оценки температуры кристаллизации для исследуемых размеров. Пунктирными линиями показан диапазон значений температуры кристаллизации наночастицы тернарного сплава *Ti6Al4V*, состоящей из 2869 атомов. Такой разброс обусловлен с одной стороны различием в параметрах потенциалов в работах [5, 6], с другой стороны, в работе [6] анализ структуры проводился

в программном пакете OVITO [11] с использованием модификатора Polyhedral template matching [12] и использовались различные значения параметра RMSD.

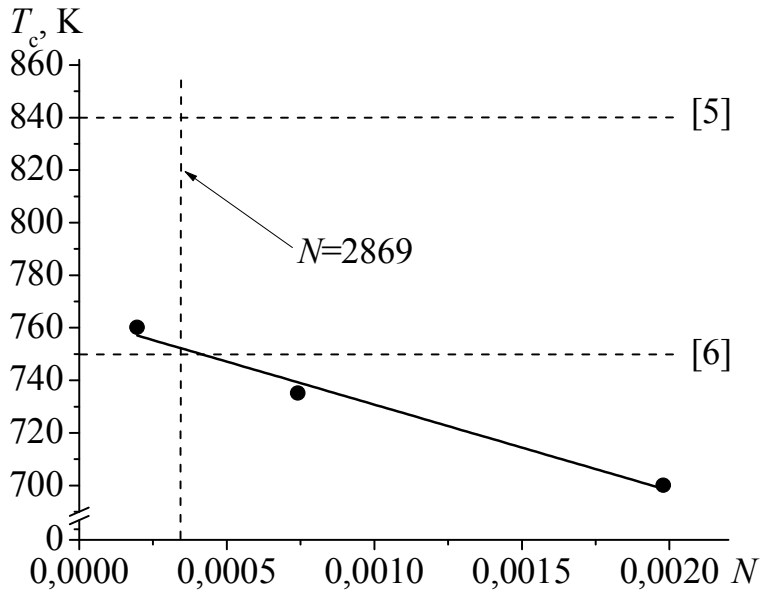



Рисунок. Размерная зависимость температуры кристаллизации наночастиц тернарного сплава *Ti6Al4V*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 416 с.
2. Сдобняков Н. Ю., Соколов Д. Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2018. 176 с.
3. Сдобняков Н. Ю., Колосов А. Ю., Богданов С. С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2021. 168 с.
4. Yu X., Zhan Z. (2014). *Nanoscale Research Letters*. Vol. 9. I. 1, art. № 516. 6 p.
5. Sdobnyakov N. Yu., Myasnichenko V. S., Cheng-Hung San et al. (2019). *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 238. Art. № 121895.
6. Sdobnyakov N. Yu., Samsonov V. M., Myasnichenko V. S. et al. (2021). *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 2052. Art. № 012038. 4 p.
7. Мясниченко В. С., Ершов П. М., Соколов Д. Н., Колосов А. Ю., Давыденкова Е. М., Сдобняков Н. Ю. // ФПСМ. 2020. Т. 17, № 3. С. 355–362.
8. Myasnichenko V. S., Sdobnyakov N. Yu., Ershov P. M. et al. (2020). *Journal of Nano Research*. Vol. 61. P. 32–41.

9. Свидетельство № 2011615692 РФ. Молекулярно-динамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн): свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В. С. Мясниченко; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова». № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011.
10. Cleri F., Rosato V. (1993). *Physical Review B*. Vol. 48. I. 1. P. 22–33.
11. Karolewski M. A. (2001). *Radiation Effects and Defects in Solids*. Vol. 153. I. 3. P. 239–255.
12. Stukowski A. (2010). *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. Vol. 18, no. 1. P. 015012-1-015012-7.
13. Larsen P. M., Schmidt S., Schiøtz J. (2016). *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. Vol. 24, no. 5, art. № 055007. 18 p.

# КОМПОЗИТНЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА

Налимова С. С., Мошников В. А.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: *sskarpova@list.ru*

В настоящее время новые наноструктурированные материалы на основе композитных оксидов металлов представляют большой интерес для разработки газовых сенсоров с улучшенными функциональными характеристиками. Композитные оксидные структуры представляют большой интерес для сенсоров, поскольку они обладают большей каталитической активностью по сравнению с бинарными оксидами. $ZnSnO_3$ и $Zn_2SnO_4$ – это тройные полупроводниковые оксиды n-типа. Они оладают высокой подвижностью электронов, хорошей температурной стабильностью, высокой химической активностью поверхности, поэтому широко исследуются в качестве материалов для газочувствительных слоев [1]. Ферриты со структурой шпинели – это многофункциональные материалы, которые показали отличные газочувствительные характеристики [2]. Для понимания механизма газовой чувствительности и улучшения сенсорных свойств актуальной задачей является анализ взаимосвязи между микроструктурой и составом материала и их газочувствительными свойствами.

Целью данной работы является изучение влияния условий модификации наноструктур оксида цинка ионами олова и железа на состав композиционных материалов и их сенсорный отклик к парам изопропилового спирта.

В данной работе наностержни оксида цинка были синтезированы гидротермальным методом [3, 4]. Иерархические наноструктуры $ZnO/ZnFe_2O_4$ были получены погружением слоев оксида цинка в водные растворы сульфата железа различной концентрации. Наноструктуры Zn-Sn-O были синтезированы путем гидротермальной обработки наностержней ZnO в водно-спиртовом растворе станната калия и мочевины [5]. Показано, что полученные многокомпонентные структуры обладают улучшенной реакцией на пары изопропилового спирта по сравнению с исходным бинарным оксидом [6]. Сравнение реакции многокомпонентных структур системы Zn-Fe-O на пары изопропилового

спирта показало, что существует оптимальная концентрация сульфата железа, используемого для модификации наностержней оксида цинка [7].

Сенсорные свойства оксида цинка и многокомпонентных оксидных наноструктур могут быть объяснены в рамках модели взаимодействия оксидов металлов с восстанавливающими газами. Поверхность композитных структур содержит ионы цинка и ионы другого типа. В наших экспериментах такие структуры проявляют больший отклик к парам изопропилового спирта, так как свойства центров дополняют друг друга, в результате чего повышается адсорбционная способность и каталитическая активность поверхности. Образование оксидов сложного состава также может сопровождаться образованием дефектов, в частности кислородных вакансий на их поверхности, которые могут способствовать увеличению концентрации преадсорбированных ионов кислорода, что означает увеличение сенсорного отклика оксидных структур [8].

Разработанные сенсорные наноматериалы могут быть использованы в качестве газочувствительных слоев для обнаружения восстанавливающих газов. Для дальнейшего улучшения функциональных характеристик полученных слоев актуальной задачей является создание газочувствительных слоев с фрактально-перколяционной структурой [9].

---

1. Налимова С. С. и др. // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45, № 4. С. 311–325.
2. Налимова С. С. и др. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, № 8. С. 1022–1026.
3. Рябко А. А. и др. // Журнал технической физики. 2022. Т. 92, № 5. С. 758–764.
4. Bobkov A. A. et al. (2018). *IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2018. Proceedings*. P. 219–221.
5. Налимова С. С. и др. // Журнал технической физики. 2020. Т. 90, № 7. С. 1132–1135.
6. Aubekerov K. et al. (2022). *Proceedings of the 2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus*. P. 934–937.
7. Aubekerov K. et al. (2022). *Journal of Physics: Conference Series*. 23. P. 012014
8. Налимова С. С. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. № 14. С. 678–687.
9. Мошников В. А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, № 11. С. 1535–1539.

# ОЦЕНКА ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНЕРГИИ РЕБЕР И ВЕРШИН ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Небывалова К. К., Васильев С. А., Самсонов В. М.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *vsa812@yandex.ru*

На конференции прошлого года были представлены результаты оценок удельной поверхностной энергии $\varepsilon^{(s)}$ икосаэдрических магических металлических нанокластеров [1]. Эти оценки были сделаны с использованием метода поверхностных избытков Гиббса, распространенного на наноразмерные объекты. Было установлено, что $\varepsilon^{(s)}$ уменьшается с уменьшением размера наночастиц, а с ростом размера ассимптотически приближается к значению $\varepsilon_{\infty}^{(s)}$, отвечающему объемной фазе соответствующего металла. Метод Гиббса связан с введением в рассмотрение геометрической разделяющей поверхности, интерпретируемой как 2D неавтономная фаза, к которой и относятся избытки экстенсивных величин.

Однако сам Гиббс упоминал и линейные (1D) границы раздела, а также линейное натяжение, являющееся аналогом поверхностного натяжения. Если метод Гиббса распространить на 1D границы раздела, то удельную линейную энергию, в частности энергию ребер кристалла/нанокластера $\varepsilon^{(e)}$ следует определить как избыточную энергию поверхности (граней) в расчете на единицу длины ребра. Линейный избыток возникает вследствие ограниченности поверхности граней. В таблице приведены результаты расчетов $\varepsilon^{(e)}$ для ИК нанокластеров ГЦК металлов. Здесь $n$ – число оболочек ИК наночастицы, $N^{\omega}$ – число поверхностных атомов в нанокластере, т.е. в наружной оболочке, $N$ – общее число атомов в нанокластере, $r$ – радиус наночастицы, под которым понимается расстояние от ее центра до вершины (в данном случае для примера взят радиус для наночастиц Ag). Как видно из таблицы, энергия ребер положительна. Она уменьшается с уменьшением размера частиц, а при $N > 10^6$ выходит на постоянное асимптотическое значение $\varepsilon_{\infty}^{(e)}$, отвечающее интервалу от $0{,}55 \cdot 10^{-9}$ до $1{,}13 \cdot 10^{-9}$ Дж/м, что согласуется с интервалом от $10^{-11}$ до $10^{-9}$ Дж/м, в пределах которого, согласно [2], варьируется величина удельной линейной энергии 1D фаз. Следует отметить, что в литературе рассматриваются в основном линии

трехфазного контакта и, прежде всего, – периметр смачивания. Энергия ребер кристаллов ранее практически не рассматривалась. Согласно Леннард–Джонсу и Тейлору [3], энергия ребра, соединяющего два кристалла галогенидов щелочных металлов, равна $10^{-10}$ Дж/м, а согласно более поздней работе [4], энергия ребра, образованного плоскостями (100) NaCl, равна $3 \cdot 10^{-11}$ Дж/м.

Таблица. Расчет избыточной линейной энергии $\varepsilon^{(e)}$ ИК-кластеров ГЦК-металлов, $10^{-9}$ Дж/м

| $n$ | $N$ | $N^{\omega}$ | $r_{\mathrm{Ag}}$, нм | Металл | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Ag | Au | Cu | Ni | Pb | Pt |
| 1 | 13 | 12 | 0,29 | 0,16 | 0,21 | 0,22 | 0,13 | 0,18 | 0,34 |
| 10 | $3{,}9 \cdot 10^{3}$ | $10^{3}$ | 2,9 | 0,48 | 0,61 | 0,64 | 0,38 | 0,52 | 0,99 |
| 50 | $4{,}3 \cdot 10^{5}$ | $2{,}5 \cdot 10^{4}$ | 14,5 | 0,53 | 0,68 | 0,71 | 0,43 | 0,58 | 1,10 |
| 100 | $3{,}4 \cdot 10^{6}$ | $10^{5}$ | 29,1 | 0,54 | 0,69 | 0,72 | 0,43 | 0,59 | 1,12 |
| 1000 | $3{,}3 \cdot 10^{9}$ | $10^{7}$ | 291 | 0,55 | 0,70 | 0,73 | 0,44 | 0,60 | 1,13 |
| 10000 | $3{,}3 \cdot 10^{12}$ | $10^{9}$ | 2908 | 0,55 | 0,70 | 0,73 | 0,44 | 0,60 | 1,13 |

Очевидно, оценки точечной энергии проводились ранее только одним из авторов [5], а также Русановым и его коллегами. Так, согласно [6], для точечной границы графена избыточная энергия равна $0{,}962 \cdot 10^{-20}$ Дж. В соответствии с нашими оценками, энергии вершин $\varepsilon^{(v)}$ ИК нанокластеров, $\varepsilon^{(v)}$ отвечает интервалу от $5{,}4 \cdot 10^{-20}$ до $15{,}5 \cdot 10^{-20}$ Дж, что согласуется с оценкой Русанова.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

---

1. Васильев С. А., Небывалова К. К., Самсонов В. М. // Химическая термодинамика и кинетика: сборник науч. трудов XII Междунар. науч. конф. г. Тверь, 16–20 мая 2022 г. Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2022. С. 80–81.
2. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. Мос ква: Мир, 1986. С. 242–288.
3. Lennard-Jones J. E., Taylor P. A. (1925). *Proc. Roy. Soc. A.* Vol. 109. P. 476.
4. Schreiber H. P., Benson G. C. (1955). *Can. J. Phys*. Vol. 33. I. 9. P. 534–540.
5. Щербаков Л. М., Самсонов В. М., Новоселов А. Р. // Журнал физической химии. 1991. Т. 65, № 2. С. 459–463.
6. Русанов А. И. // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81, № 1. С. 70–77.

# О ЗОННОЙ СТРУКТУРЕ И ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДАХ В $Bi_2Te_3$

Немов С. А.[1, 2], Михайлис М. Ю.[2]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
(г. Санкт-Петербург, Россия)
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
имени В. И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: *nemov_s@mail.ru*

$Bi_2Te_3$ – основной компонент, используемый в материалах термоэлектрических преобразователей, работающих в интервале температур 200–600 К. Несмотря на многочисленные исследования, которые ведутся с середины прошлого века, его зонная структура до сих пор является дискуссионной. Сведения о зонной структуре $Bi_2Te_3$ были получены с помощью комплексного анализа кинетических явлений, включающих исследования тензоров проводимости, коэффициента Холла, термоЭДС и магнетосопротивления для образцов p- и n-типа. В результате была предложена шестиэллипсоидная модель Драббла–Вольфа для зоны проводимости и валентной зоны [1]. Однако экспериментальные данные по квантовым осцилляциям легированных образцов указывают на существование дополнительных экстремумов в зоне проводимости и в валентной зоне [1].

Исследование температурных зависимостей коэффициентов Холла, электропроводности и теплопроводности, включающее выделение вклада биполярной диффузии электронов и дырок при высоких температурах, указывает на сложное строение обеих зон [2] (рисунок).

Энергетические зазоры между основным и дополнительным экстремумом невелики и составляют соответственно $\Delta E_c \approx 0{,}02$ эВ для зоны проводимости и $\Delta E_v \approx 0{,}03$-$0{,}04$ эВ для валентной зоны.

Детальное исследование края собственного поглощения в теллуриде висмута, выполненное Остиным и др. [1], показало, что оптические переходы между основными экстремумами валентной зоны и зоны проводи мости являются непрямыми (рисунок). Оптическая ширина запрещенной зоны $E_g$ оказалась равной 0,13 эВ. Следует отметить, что анализ данных нелегированных кристаллов затруднен в связи с тем, что кристаллы растут с заметным отклонением от стехиометрического состава и являются неоднородными. Легирование оловом приводит к стабилизации концентрации дырок в валентной зоне (и уровня химического потенциала μ) [3]. В настоящей работе измерен спектр отражения $R(\upsilon)$ $Bi_2Te_3$ : Sn и с

помощью соотношений Крамерса–Кронига был рассчитан спектр поглощения $\alpha(\hbar\omega)$, из которого получено значение энергии оптических переходов $\Delta E_1$=0,14 эВ (рисунок), близкое к значениям $E_g$ и $\Delta E_2$ = 0,24 эВ для прямых переходов. Проведение точной оценки прямого энергетического зазора между дополнительными экстремумами валентной зоны и зоны проводимости затруднено в связи с тем, что при комнатной температуре: $\mu \approx \Delta E_v \approx k_0 T \approx 25$ мэВ.

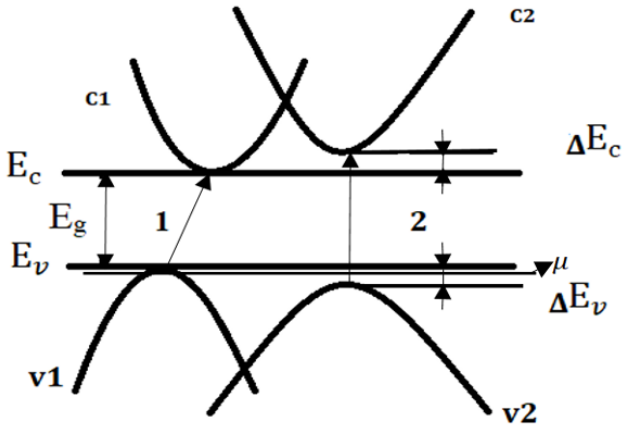



Рисунок. Возможный вариант строения зон и оптических переходов в $Bi_2Te_3$

---

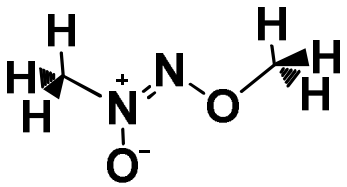
1. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе $Bi_2Te_3$ . Москва: Наука, 1972. С. 320.
2. Смирнов И. А., Шадричев Е. В., Кутасов В. А. Теплопроводность стехиометрических и сильно легированных кристаллов теллурида висмута // ФТТ. 1969. Т. 11. С. 3312–3320.
3. Лайхо Р., Немов С. А., Лашкул А. В. О квазилокальных состояниях Sn в $Bi_2Te_3$ на основе исследования гальваномагнитных эффектов в классических и квантующих магнитных полях // ФТТ. 2007. Т. 41, вып.5, С. 565.

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА БАРЬЕРЫ РЕАКЦИЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ N-МЕТИЛ-N'-МЕТОКСИДИАЗЕН-N-ОКСИДА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Николаева Е. В., Аристов И. В., Храпковский Г. М., Шамов А. Г.

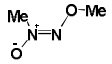
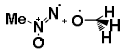
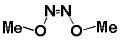
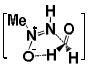
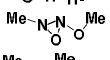
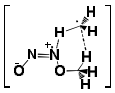
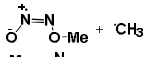
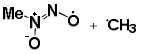
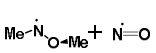
Казанский национальный исследовательский технологический университет
(г. Казань, Татарстан, Россия)
E-mail: *nikol_ek@mail.ru*

Алкокси-NNO-азоксисоединения (АЗС) и их замещенные находят широкое применение в качестве взрывчатых веществ, лекарственных препаратов, реактивов для разделения и определения различных металлов в аналитической химии и т.д. [1–7]. Однако, несмотря на пристальный интерес к АЗС, работ, посвященных исследованию механизма термического распада этих соединений, недостаточно [8–12]. В то же время очевидно, что данный вопрос напрямую связан с безопасностью производства, хранения и транспортировки, поэтому важно, на наш взгляд, уделить большее внимание этой проблеме. Настоящая работа посвящена подробному изучению механизма термического разложения простейшего представителя АЗС – N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида (**1**):



Ранее нами с использованием различных методов функционала плотности и композитного метода G4 [8–11], а позднее и другими исследователями методом CCSD/aug-cc-pVDZ//PBE0/cc-pVDZ [12], было установлено, что наиболее вероятным механизмом термораспада соединения **1**, приводящим к экспериментально наблюдаемым продуктам [7], является его изомеризация: вращение группы $CH_3O$ вокруг связи NO (*3*) с последующим переносом группы $CH_3$ между атомами кислорода (*12*) (таблица). При этом энтальпия активации второй стадии (*12*), полученная всеми используемыми нами методами, неплохо согласуется с экспериментальной оценкой, а сам процесс (*12*) является лимитирующим механизма термического разложения соединения **1** в целом (таблица).

Таблица. Энтальпии активации (кДж/моль) альтернативных механизмов первичного акта и некоторых вторичных процессов газофазного мономолекулярного термораспада N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида при различных температурах (*T*, К)

| Процесс | | Метод / Базис | B3LYP | | wB97XD | | | | wB97X | | G4 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 6-31G(2df,p) | | 6-31G(2df,p) | | Def2TZVP | | Def2TZVP | | | |
| | | № пр. / *T* | 298 | 573 | 298 | 573 | 298 | 573 | 298 | 573 | 298 | 573 |
| **1** →  | **2** | (*1*) | 158.6 | 158.0 | 159.5 | 158.9 | 160.3 | 159.6 | 155.7 | 154.9 | 189.0 | – |
| **1** →  | **3** | (*2*) | 221.4 | 220.9 | 238.2 | 237.8 | 225.3 | 225.0 | 227.6 | 227.3 | 255.3 | 254.8 |
| **1** →  | **4** | (*3*) | 15.8 | 13.6 | 14.0 | 11.8 | 17.0 | 14.8 | 17.1 | 14.9 | 15.9 | 13.7 |
| **1** →  Перенос группы $CH_3$ между атомами N | **5** | (*4*) | 224.7 | 225.1 | 237.0 | 237.1 | 238.3 | 238.5 | 245.2 | 245.2 | 233.9 | 234.3 |
| **1** →  | **6** | (*5*) | 288.9 | 288.8 | 302.5 | 302.3 | 302.0 | 301.8 | 305.4 | 305.2 | 290.1 | 290.0 |
| **1** →  | **7** | (*6*) | 282.6 | 283.3 | 309.8 | 310.4 | 308.5 | 309.3 | 326.2 | 326.8 | 279.6 | 280.3 |
| **1** →  | **8** | (*7*) | 235.9 | 235.6 | 243.5 | - | 247.1 | 246.8 | 247.0 | 246.6 | 258.5 | 258.2 |
| **1** →  | **9** | (*8*) | 297.8 | 298.0 | 311.6 | 306.2 | 304.7 | 305.0 | 310.8 | 311.1 | 327.4 | 327.6 |
| **1** →  | **10** | (*9*) | 252.2 | 256.8 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| **1** →  | **11** | (*10*) | 252.6 | 255.0 | 273.4 | 275.9 | 266.3 | 268.7 | 268.7 | 271.1 | 284.0 | 286.3 |
| **1** →  | **12** | (*11*) | 220.9 | 223.8 | 233.7 | 236.6 | 227.5 | 230.3 | 227.5 | 231.4 | 251.0 | 253.8 |
| **4** →  Перенос группы $CH_3$ между атомами O | **13** | (*12*) | 183.9 | 183.6 | 198.1 | 197.7 | 201.1 | 200.7 | 206.6 | 206.1 | 195.1 | 194.9 |
| **13** →  | **14** | (*13*) | 111.4 | 111.4 | 119.4 | 119.6 | 112.8 | 113.1 | 108.1 | 108.3 | 121.5 | 121.5 |

Для уточнения выводов, сделанных нами ранее, был выполнен расчет первичных стадий и некоторых вторичных процессов термодеструкции соединения **1** с использованием методов функционала плотности B3LYP, wB97X и wB97XD с различными базисными наборами и композитным методом G4 не только при нормальных условиях, но и при средней температуре имеющегося эксперимента [7] – 573 К (таблица). Расчет показал, что энтальпия активации исследуемых нами альтернативных процессов лишь незначительно зависит от температуры. Следовательно, учет температуры не меняет выводов о преимущественном канале термораспада N-метил-N'-метоксидиазен-N-оксида, сделанный ранее [8–12].

1. Kirpichev E. P., Zyuzin I. N., Avdonin V. V., Rubtsov Yu. I., Lempert D. B. (2006). *Rus. J. Phys. Chem. A*. *(Engl. Transl.)*. 80 (9), 1359.
2. Wang P. G., Xian M., Tang X., Wu X., Wen Z., Cai T., Janczuk A. J. (2002). *Chem. Rev.* 102, 1091.
2. Hrabie J. A., Keefer L. K. (2002). *Chem. Rev.* 102, 1135
3. Cai T. B., Tang X., Nagorski J., Brauschweiger P. G., Wang P. G. (2003). *Bioorg. Med. Chem.* 11, 4971.
4. Brand J., Huhn T., Groth U., Jochims J. C. (2006). *Chem. Eur. J.* 12, 499.
5. Лемперт Д. Б., Авдонин В. В., Нечипоренко Г. Н. // Журнал прикладной химии. 2006. 80, 1543.
6. Аликина Е. Н. Аналитическая химия. Количественный анализ: учеб. пособие / ПГНИУ. Пермь, 2021. 252 с.
7. Zyuzin I. N., Lempert D. B., Nechiporenko G. N. (1988). *Bull. Acad. Sc. USSR. Chem. Sc.*, 37 (7), 1329.
8. Магсумов Т. И., Шамов А. Г. // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 4 т. Волгоград, 2011. Т. 1. С. 278.
9. Шамов А. Г., Магсумов Т. И., Николаева Е. В. // Химическая термодинамика и кинетика: сб. материалов X Междунар. науч. конф. Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2020. С. 270.
10. Nikolaeva E. V., Khrapkovskii G. M., Aristov I. V., Egorov D. L., Shamov A. G. (2021). *J. Phys.: Conf. Ser.* 2052, 012030.
11. Nikolaeva E. V., Aristov I. V., Chachkov D. V., Khrapkovskii G. M., Shamov A. G. (2022). *Russ. Chem. Bull.* 71 (12), 2595.
12. Krisyuk B. E., Sypko T. M., Zyuzin I. N. (2022). *J. Phys. Org. Chem.* 35, e4407.

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Одарюк И. Д.[1], Одарюк В. В.[2]

[1] Донецкий национальный университет
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
[2] Донецкий национальный медицинский университет имени М. Горького
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *i.odaryuk@donnu.ru*

В реакцию жидкофазного низкотемпературного окисления молекулярным кислородом способны вступать многие органические соединения. Скорости этих реакций, как правило, невысоки и существенно зависят от структуры вещества и pH среды. При окислении смеси органических соединений можно наблюдать эффект, когда одно вещество выступает в роли ингибитора окисления другого. Так, фенольные соединения обладают антиоксидантным действием при авто- и инициированном окислении углеводородов в жидкой фазе, а автоокисление фенолов в щелочной среде ингибируется аскорбиновой кислотой. Детальное исследование реакции ингибированного окисления в некоторых случаях позволяет определить не только характеристики вещества-антиоксиданта, но и кинетические параметры реакции одноэлектронного восстановления кислорода этими соединениями.

В настоящей работе хемилюминесцентным и спектрофотометрическим методами исследована кинетика окисления многоатомных фенолов ($QH_n$) – гидрохинона, галловой кислоты, пирокатехина, 4-метилпирокатехина кислородом воздуха в присутствии в качестве ингибитора аскорбиновой кислоты ($AscH_2$). Цель исследования – выяснение применимости метода ингибиторов для определения констант скорости реакций многоатомных фенолов с молекулярным кислородом в водной среде при использовании в качестве ингибитора аскорбиновой кислоты.

Ингибирующий эффект $AscH_2$ при автоокислении фенолов кислородом воздуха проявляется в наличии периодов индукции ($\tau_{ind}$) на кривых расходования фенолов и накопления продуктов их окисления. Он обусловлен тем, что аскорбиновая кислота восстанавливает соответствующие промежуточные арилоксильные радикалы и хиноны до исходных фенолов, и до тех пор, пока $AscH_2$ присутствует в реакционной

системе, не наблюдается расходования многоатомного фенола и накопления хинона. Линейная зависимость $\tau_{ind}$ от концентрации $AscH_2$ позволяет определить скорость реакции радикалообразования при окислении фенолов ($V_i$). Полученные величины $V_i$ прямо пропорциональны начальной концентрации фенолов (рисунок), однако данная зависимость выходит не из нуля, т.е. зарождение радикалов в процессе ингибированного аскорбиновой кислотой окисления фенолов происходит не только в реакции анионов $QH_n$ с кислородом:

$$QH_{n-1}^{-} + O_2 \xrightarrow{k_1} {}^{\cdot}QH_{n-1}^{-} + O_2^{\cdot-} + H^{+}, \quad (1)$$

$$QH_{n-2}^{-} + O_2 \xrightarrow{k_2} {}^{\cdot}QH_{n-2}^{-} + O_2^{\cdot-}. \quad (2)$$

а также в реакциях (3) и (4) – непродуктивного расходования анионных форм аскорбиновой кислоты при взаимодействии с кислородом:

$$AscH^{-} + O_2 \xrightarrow{k_3} Asc^{\cdot-} + O_2^{\cdot-} + H^{+}. \quad (3)$$

$$Asc^{2-} + O_2 \xrightarrow{k_4} Asc^{\cdot-} + O_2^{\cdot-}. \quad (4)$$

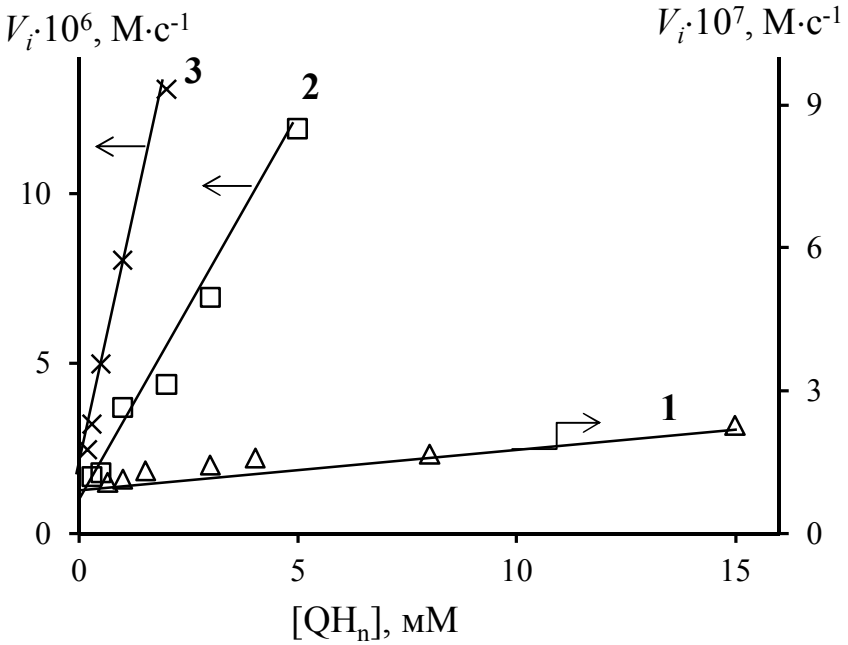



Рисунок. Зависимость скорости зарождения радикалов $V_i$ от концентрации $QH_n$: **1** – пирокатехин; **2** – гидрохинон; **3** – галловая кислота

В результате проведенных кинетических исследований в диапазоне pH 8,0–10,8 в карбонатной буферной системе показано, что реализуется

совместное окисление указанных многоатомных фенолов и аскорбиновой кислоты. Для анализа вклада реакций непродуктивного расходования $AscH_2$ были оценены константы $k_3$ и $k_4$. Показано, что при вычислении констант скорости реакции одноэлектронного восстановления молекулярного кислорода анионными формами гидрохинона и галловой кислоты вклад реакций (3) и (4) не существенен. Однако при вычислении кинетических параметров автоокисления 4-метилпирокатехина при $pH > 9,5$ влияние реакций непродуктивного расходования аскорбиновой кислоты на общие кинетические параметры системы уже значителен. То есть, при использовании данного подхода для низко реакционноспособных фенолов необходимо учитывать вклад реакций (3) и (4) и подбирать интервалы pH.

# ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ В МЕТЕОРИТЕ БРАГИН МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ МНОГОКАНАЛЬНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Орехова Н. А.[1], Пухтеев А. О.[1], Харитончик Р. А.[1], Зажогин А. П.[2]

[1] Средняя школа № 64 (г. Минск, Республика Беларусь)
[2] Белорусский государственный университет (г. Минск, Республика Беларусь)
E-mail: *zajogin_an@mail.ru*

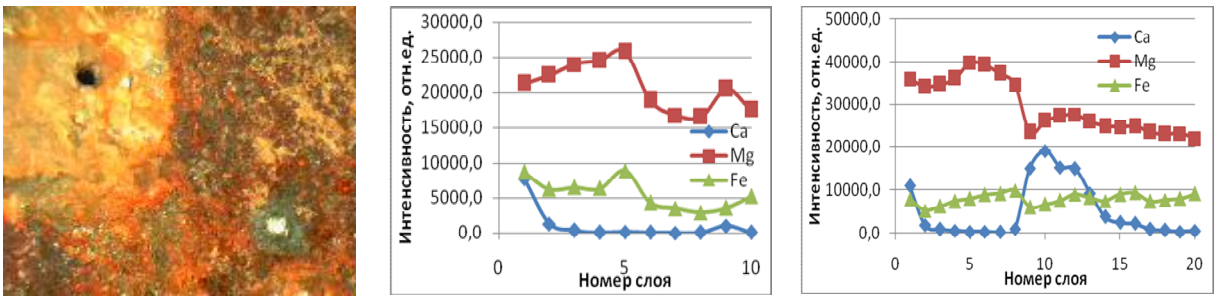
Метеориты были и, несмотря на интенсивное развитие космических исследований, остаются ключевым, а часто и единственным источником информации о протопланетной и ранней планетной истории Солнечной системы. И изучение любого метеорита расширяет наши знания в этом направлении.

Под метеоритом Брагин подразумевается целая группа фрагментов, найденных на речке Брагинка Речницкого уезда Минской губернии. Все они имеют одинаковую структуру и состав. В литературе отмечается, что метеорит Брагин до сих пор остается плохо изученным [1].

Самым распространенным минералом в метеорите Брагин является оливин. Визуально он слагает примерно 50% площади пластинки метеорита Брагин. Вторым по распространенности является никелистое железо, которое слагает примерно 45% площади пластинки.

Целью настоящей работы являлось изучение минерального состава каменной части образца Брагинского метеорита. Оценку локального пространственного и объемного распределения элементов проводили методом лазерной многоканальной спектрометрии, используя лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1. Плавление вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+$Nd^{3+}$ (модель LS2131 DM). Длительность импульсов ≈ 15 нс. Лазерное излучение фокусируется на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Энергия импульсов 35 мДж.

На рисунке 1, *а* приведена фотография участка каменной части метеорита. Места воздействия серий сдвоенных лазерных импульсов – на белой части черная точка, и белая на черной части. На рисунке 1, *б* и 1, *в* приведено послойное (20 имп. на слой) распределение Mg, Ca и Fe в указанных точках.




*а* *б* *в*

Рисунок 1: *а* – снимок каменной части метеорита; *б* и *в* – послойное распределение элементов в белой и черной частях образца соответственно

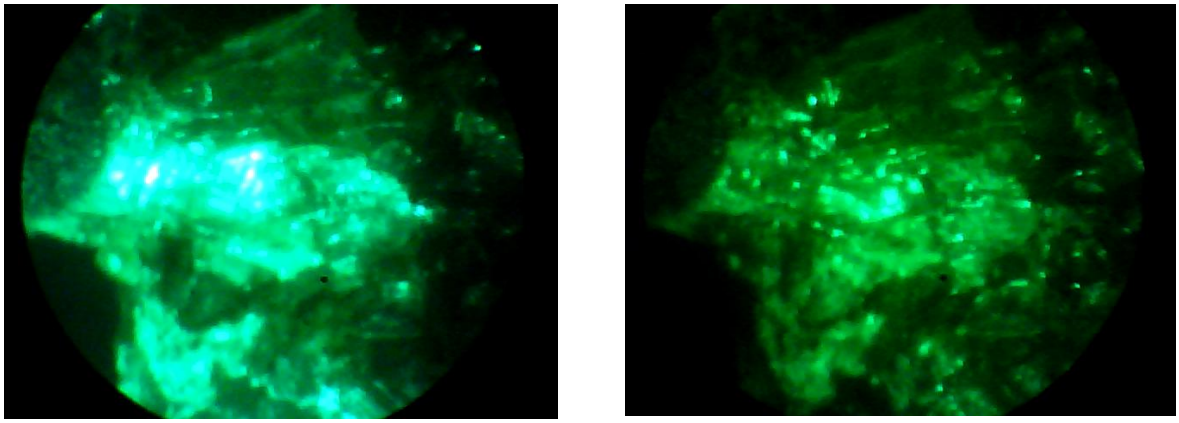


Рисунок 2. Снимки кристалла оливина в одной из полостей метеорита Брагин

При сравнении графиков на рисунке 1, *б* и 1, *в* видно существенное отличие их по распределению Ca. Можно сделать предположение, что в черной части на глубине от 9 слоя по 15 присутствует вкрапление нового минерала. Следует отметить, что даже в последней работе по наиболее подробному исследованию химического и минерального состава каменной части метеорита Брагин на наличие минерала, содержащего вместе три указанных элемента, не установлено [1]. По-видимому, минерал относится к разновидности Ca-содержащих оливинов [1, 2].

Относительно происхождения палласитов среди исследователей нет единого мнения [1]. Оливин в метеорите Брагин подвергался метасоматическому преобразованию. Для палласитов вообще, а для метеорита Брагин, в частности весьма характерна петельчато-порфировидная структура, образованная крупными (до 10 мм) кристаллами оливина (рисунок 2), окруженными металлической фазой, сложенной в основном никелистым железом (камаситом, тэнитом). Эта металлическая фаза образует петельчатый рисунок структуры метеорита и знаменует собой сильновосстановительную среду, отвечающую

геохимическому буферу – самородное железо – вюстит. По-видимому, эта среда создается более активной миграцией глубинных восстановительных флюидов $H_2$, CO, $H_2S$ вследствие более высокой флюидной проницаемости участков петельчатой структуры метеорита. Участки метеорита, сложенные порфировидными кристаллами оливина, знаменуют собой слабоокислительную среду, отвечающую устойчивости фаялита геохимического буфера кварц – фаялит – магнетит, активность кислорода в котором в тысячи раз выше, чем у буфера самородное железо – вюстит. Поэтому в палласитах должна проявляться локальная окислительно-восстановительная зональность. В направлении от порфировидных кристаллов оливина к участкам петельчатой структуры происходит уменьшение окислительного потенциала и увеличение восстановительного потенциала среды, что является следствием разной проницаемости этих участков для глубинных восстановительных флюидов.

---

1. Бахтин А. И., Ескин А. А., Сунгатуллин Р. Х. и др. // Ученые записки Казанского ун-та. Сер. Естественные науки. 2018. Т. 160, кн. 2. С. 324–338.
2. Иванов А. В., Ярошевский А. А., Иванова М. А. Минералы метеоритов – новый каталог // Геохимия. 2019. Т. 64, № 8. С. 869–932.

# О Т-х-у ДИАГРАММЕ А. ПРИНСА С КОНГРУЭНТНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ И БЕЗ КВАЗИБИНАРНОГО РАЗРЕЗА

Парфенова М. Д.[2], Зеленая А. Э.[2], Луцык В. И.[1,2]

[1] Бурятский государственный университет (г. Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия)
[2] Институт физического материаловедения Сибирского отделения РАН
(г. Улан-Удэ, Республика Бурятия, Россия)
E-mail: *vluts@ipms.bscnet.ru*

Для понимания закономерностей в строении фазовых диаграмм тройных систем с целью использования их 3D компьютерных моделей в качестве рабочего инструмента при in silico дизайне гетерогенных материалов необходимо рассматривать такие диаграммы в совокупности формируемых ими близких по топологии типов, а также создавать разборные 3Д-пазлы, состоящие из отдельных фазовых областей и их кластеров [1].

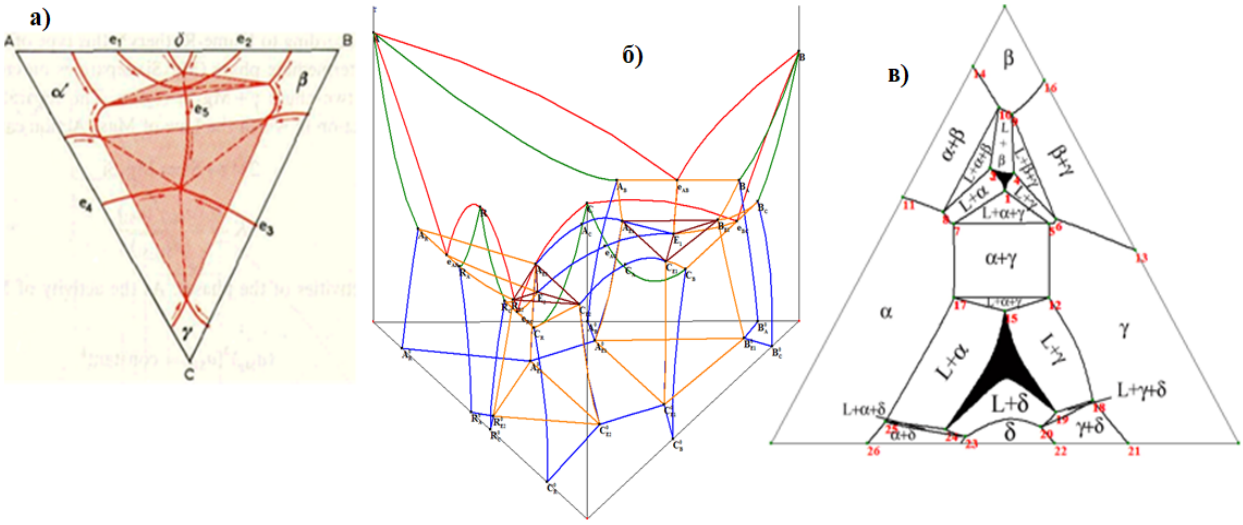



Рисунок 1. Равновесия L=A+B+C, L=A+B+R (*а*) [2, с. 199 и 204]; 3Д модель атипичной диаграммы А. Принса (*б*) и ее изотермический разрез ниже бинарных и выше тройных эвтектик (*в*) [3–4]

Алан Принс [2, с. 199] различает в Т-х-у диаграмме с конгруэнтно плавящимся соединением две пары возможных реакций кристаллизации расплава с выделением четырех триад твердых фаз (компонентов A, B, C и бинарного соединения R): L=A+B+C, L=A+B+R, L=A+R+C, L=R+B+C). Первой паре равновесий (рисунок 1, справа) тоже соответствует седловая точка $e_5$ на границе поверхностей ликвидусов A и B, но квазибинарный разрез RC отсутствует. Компьютерная модель такой диаграммы [3–5]

состоит из 20 фазовых областей: A, B, C, R, L+A, L+B, L+C, L+R, A+B, A+C, A+R, B+C, C+R, L+A+B, L+A+C, L+A+R, L+B+C, L+C+R, A+B+C, A+C+R (рисунок 2, *б*, *в*; 3). Рисунок 3, *е* подтверждает седловой характер точки $e_5$). Пазл атипичной диаграммы А. Принса включает кластер из семи фазовых областей (B, L+B, A+B, B+C, L+A+B, L+B+C, A+B+C) и индивидуальные фазовые области: A, C, R, L+A, L+C, L+R, A+C, A+R, C+R, L+A+C, L+A+R, L+C+R, A+C+R. Изготовление пазлов разборных фазовых диаграмм тройных систем является важным элементом стратегии компьютерного конструирования материалов [6].

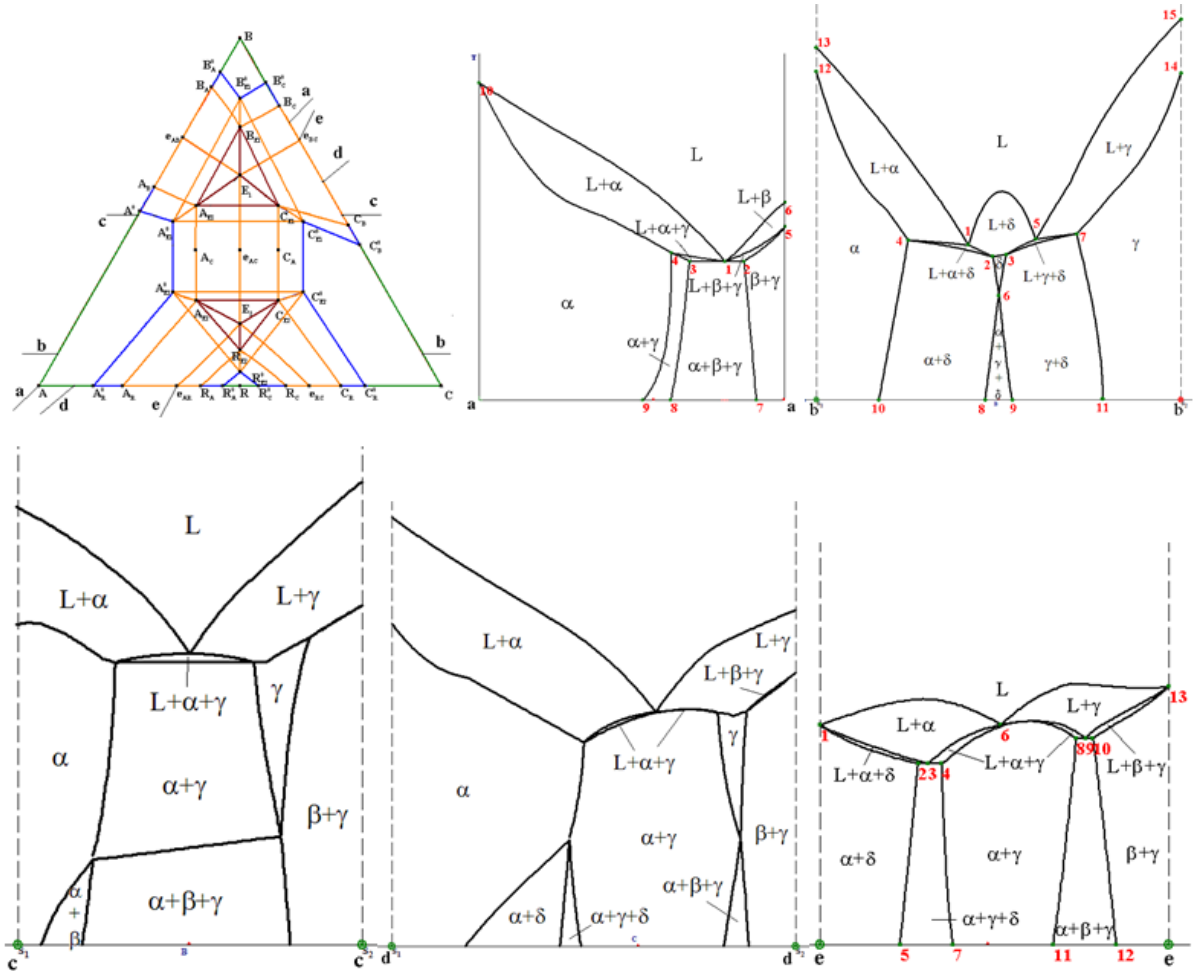



Рисунок 2. Вертикальные разрезы атипичной диаграммы А. Принса [5]

Интригующим остается вопрос о том, как долго надо ждать появления реальной диаграммы с предсказанной А. Принсом [2] топологией.

*Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН (проект № 0336-2016-0002).*

1. Парфенова М. Д., Ламуева М. В., Луцык В. И. Разработка технических заданий для прототипирования разборных Т-х-у диаграмм (Excel+AutoCAD технология): учеб.-метод. пособие. Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2021. 58 с.
2. Prince A. Alloy phase equilibria. Elsevier Pub. Co. 1966. 290 p.
3. Парфенова М. Д. Тройная система с двухфазной областью компонентов, образующих бинарное соединение // Инновации в материаловедении: сб. материалов Всерос. молодежной науч. конф. с междунар. участием. Москва, 2013. С. 249.
4. Савинов В. В., Цынгеев Б. В., Парфенова М. Д. Атипичная модель Т-х-у диаграммы с бинарным соединением // Сб. докладов X конф. по фундаментальным и прикладным проблемам физики (молодых ученых, аспирантов и студентов). Улан-Удэ, 2013. С. 3–6.
5. Неводов М. А., Парфенова М. Д., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Мельников К. А. Аналоги диаграммы Li,K,U//Cl: без квазибинарного разреза и с разложением соединения // Сб. докладов XX конф. по фундаментальным и прикладным проблемам физики (молодых ученых, аспирантов и студентов). Улан-Удэ, 2023.
6. Гордеев Е. Г., Анаников В. П. Общедоступные технологии 3D-печати в химии, биохимии и фармацевтике: приложения, материалы, перспективы // Успехи химии. 2020. 89. 1507–1561.

# 150 ЛЕТ УРАВНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Петрик Г. Г.

Объединенный институт высоких температур РАН (г. Москва, Россия)
E-mail: *galina_petrik@mail.ru*

Уравнению состояния (УС) Ван-дер-Ваальса – одному из самых известных уравнений физики – в этом году исполняется 150 лет. Полтора века назад, когда еще не было доказано само существование молекул, УС реального газа было получено на основе представлений о конкретной молекулярной модели (с учетом размера объектов и их взаимодействия в виде очень слабого притяжения). Именно потому правильнее говорить не просто об УС, но модели Ван-дер-Ваальса. Исключительно простая результирующая форма УС (два вклада, два параметра УС, имеющие физический смысл), связавшая PVT-свойства, стала тем эталоном, на основе которого получили широчайшее развитие три направления исследований – разработка новых, модификация известных и выбор оптимальных уравнений состояния. Множество не связанных между собой малопараметрических модификаций УС ВДВ стали называть УС ван-дер-ваальсового типа. Общий недостаток подобных УС – их слабая связь с микроуровнем. Многие авторы считают, что их УС-модификации, представляя практически новые уравнения, основаны на той же молекулярной модели ВДВ и первые два параметра УС имеют тот же смысл. Вопрос о корректности такого утверждения возникает сразу. К чему ведет появление третьего и последующих параметров УС? Каков их смысл? Сохраняется ли при этом «вдв»-смысл первых двух? Что происходило с молекулярной моделью, если изменяется форма УС – математической модели? Так возникает «проблема третьего параметра», открывая длинный список вопросов к УС вдв-типа, не исключая при этом само УС ВДВ. В их числе: структура уравнений, число, смысл и форма вкладов и параметров, их связь с характеристиками молекулярных моделей, лежащих в основе уравнений. Наш «авторский» список вопросов характеризуется тем, что некоторые из них появились раньше, чем мы обратились к проблеме УС, а также тем, что предлагаемые ответы [1] могут считаться нашим вкладом в продолжающийся и по сей день поиск ключей к успеху УС Ван-дер-Ваальса.

100-летний юбилей УС ВДВ отмечали в Академии наук СССР. Автор тогда только начинал работу, осваивая самые современные методы

компьютерного моделирования в физике и вряд ли мог заглянуть на полвека вперед. Однако это время прошло. Оно оказалось поделено надвое. Первая половина была отдана моделированию взаимодействий многоатомных молекул в выделенной модели оболочек; ее результатом стал максимально-информационный фактор (МИФ) объекта – наиболее общая характеристика, отражающая электронно-ядерное устройство молекулы, формирующая потенциальную кривую, и дающая возможность обоснованного прогноза критических свойств веществ (температура, объем) на основе установленной связи их с рассчитываемыми координатами точки перегиба кривой. Эти результаты логично подвели к проблемам прогнозирования свойств и термодинамического подобия, решению проблем физически обоснованных мало-параметрических УС, аналитической работе – поиску ответов на вопросы к УС вдв-типа. С этим была связана вторая половина означенного срока. Объектами исследования на двух уровнях моделирования – молекулярном и макроскопическом, УС были выбраны самые простые модели – точечных центров и жестких сфер. При этом выявилась явная асимметрия. Если для молекулярного уровня обе модели отражены во многих потенциалах – центральных (типа Ми-Леннард–Джонса) и квазисферических – сферических оболочек, то на макроуровне модель жестких сфер лежит в основе множества УС вдв-типа, но практически имеется всего одно УС – Клапейрона–Менделеева для точечных центров (идеального газа). Поэтому нашей задачей стало разработать новую молекулярно-термодинамическую модель. УС на основе модели взаимодействующих точечных центров было получено. Три вклада, три параметра, имеющих физический смысл, что позволило впервые ввести сравнительный фактор $\chi$, в котором отражено соотношение проявлений сил притяжения и отталкивания в отношении доступного для объектов объема; именно он оказался управляющим параметром модели на термодинамическом уровне. Знание его (в последнее время установлена возможность расчета на основе информации о МИФе молекулы) формирует конкретное УС, определяя набор параметров. Это превращает множество независимых несвязанных УС в однопараметрическое семейство, положение уравнения в котором определяется значением одного управляющего параметра, связанного с характером межмолекулярного взаимодействия. Очевидно, что этот управляющий параметр есть определяющий критерий термодинамического подобия; самыми известными из которых являются критический фактор сжимаемости (или критический коэффициент), ацентрический фактор

Питцера, коэффициент Риделя и критерий подобия Л. П. Филиппова. Многие известные УС вдв-типа после определенного переформулирования могут быть включены в рамки новой модели. Поэтому сказанное выше о переходе множества независимых несвязанных УС в однопараметрическое семейство физически обоснованных уравнений относится и к УС вдв-типа. При этом проявляется их связь с микроуровнем. Полученные результаты требуют продолжения исследований, поскольку демонстрируют возможности новой модели, в рамках которой удается выявить связи нескольких уровней, и в результате получить новую информацию.

---

1. Петрик Г. Г. // Сборник научных статей. Махачкала: «ЦСМОСи ПР», 2020. 299 с.

# ОСОБЕННОСТИ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В БИНАРНЫХ АЗЕОТРОПАХ

Петров А. А., Ракипов И. Т., Соломонов Б. Н.

Химический институт имени А. М. Бутлерова Казанского федерального университета
(г. Казань, Татарстан, Россия)
E-mail: *arteapetrov@kpfu.ru*

Химическая промышленность растёт год к году. Так, рост в 2021 году составил шесть процентов, а в 2022 году, по заявлениям экспертов, в связи с санкционным давлением, России необходимо опережающее развитие химической промышленности и масштабная химизация народного хозяйства. В связи с этим необходимо создание новых технологий и оптимизация существующих для удовлетворения растущего спроса химии. Практически все химические процессы в химической промышленности включают в себя стадии очистки и разделения продуктов реакции и связанные с ними процессы дистилляции и ректификации. Данные процессы часто затруднены образованием нераздельнокипящих смесей – азеотропов. При этом азеотропия с термодинамической точки зрения является довольно необычным явлением, которое образуется в многокомпонентных смесях. Данное явление на практике используется для очистки и разделения веществ, однако у азеотропов существует перспектива, использования их в качестве бинарных растворителей для управления выходами продуктов в химических реакциях. При этом использование бинарных растворителей представляет особую значимость, поскольку позволяет варьировать свойства среды для различных практических задач. Одним из примеров является существенное влияние бинарных растворителей на растворимость лекарственных препаратов, что определяет их эффективность. При этом следует отметить, что способность образовывать межмолекулярные водородные связи растворителя с продуктами и исходными веществами оказывает влияние на кинетические параметры химических реакций. Однако, общих закономерностей между прочностью межмолекулярных контактов в бинарных средах не обнаружено, при этом явление азеотропии является частным случаем с особыми свойствами.

Поэтому в рамках работы проведено изучение бинарных азеотропных смесей методом калориметрии растворения с помощью третьего компонента – алканов. Показано, что избыточная энтальпия

растворения алкана в азеотропе имеет максимальную величину. С другой стороны, была проведена оценка влияния дипольных моментов молекул и диэлектрических постоянных среды на образование азеотропных смесей.

Поскольку при фазовом переходе азеотроп не меняет своего состава и в термодинамическом отношении ведёт себя подобно чистому веществу, интересным является определить энтальпии испарения азеотропов при температуре кипения. В работе применено ранее разработанное уравнение зависимости энтальпии сольватации от молекулярной рефракции. Используя данные об энтальпиях растворения азеотропных составов в *н*-гептане, были определены энтальпии парообразования азеотропов при стандартных условиях. Проведено обсуждение влияние структуры и строения неэлектролитов на особенности образования азеотропов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00559, https://rscf.ru/project/23-23-00559/*

# ВЛИЯНИЕ ТЕРМОВРЕМЕННОЙ ВЫДЕРЖКИ РАСПЛАВА М-ТЕРФЕНИЛА НА ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ

Покинтелица Е. А., Сухорада Ю. Л.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
(г. Макеевка, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *lnk0013@gmail.com*

Мета-терфенил в малых объемах в кристаллическом состоянии используется в качестве сцинтилляторов, люминофоров, фоторезисторов, сенсибилизаторов и др. Структура и свойства данного дифенилбензола во многом зависят от условий кристаллизации. Кроме того, этот углеводород может выступать в качестве модельного при изучении кинетики кристаллизации из расплава, поскольку он практически не подвержен окислению и деструкции вблизи температуры плавления.

Эксперименты проводили на лабораторной установке для циклического термического анализа (ЦТА) методом последовательного термоциклирования в координатах температура $T$ – время $\tau$ [1]. Запись кривых нагревания и охлаждения вели с помощью цифрового двухканального термоизмерителя UNI-t UT 325 через интерфейс RS 232 на персональный компьютер.

В работе было изучено влияние термовременной выдержки расплава *м*-терфенила на величину предкристаллизационного переохлаждения. Выдержку образца массой 0.15 г проводили при температуре ~ 325 К, которая была выше $T_{min}$ всего на ~ 2 К. На рисунке приведены термограммы плавкости для образца *м*-терфенила массой 0.15 г. Видно, что после кристаллизации в I-м и II-м циклах, его плавлении в III-м цикле, охлаждении и выдержке переохлажденного расплава в течение 85 минут при температуре ~ 325 К самопроизвольной кристаллизации не происходило. Кристаллизация наступала лишь при дальнейшем (принудительном) охлаждении расплава до $T_{min} \approx$ 323 К. Об этом свидетельствует всплеск температуры в конце термограммы III на линии охлаждения. Результаты данного опыта говорят не в пользу флуктуационной модели кристаллизации [2], согласно которой в любой момент времени в переохлажденной области расплава, тем более на границе метастабильности, может начаться самопроизвольная кристаллизация.

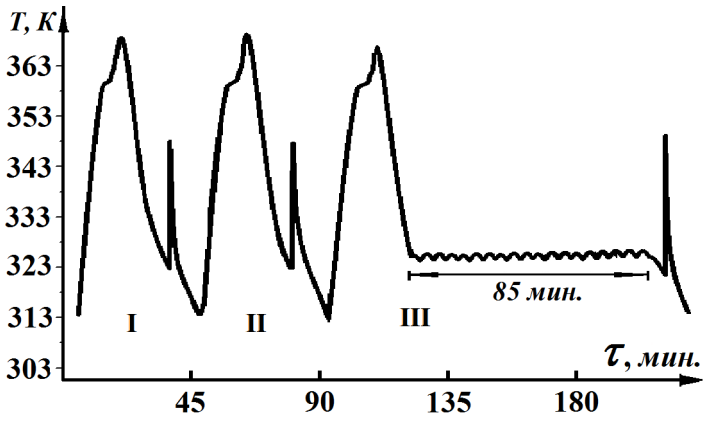



Рисунок. Термограммы *м*-терфенила массой 0.15 г, характеризующие вид кривых охлаждения и кристаллизации после изотермической выдержки расплавов в переохлажденном состоянии

Перегрев расплава *м*-терфенила влияет и на структуру образующихся кристаллов. После слабого прогрева расплава ($\Delta T^{+} \leq 2.0$ К) и последующего затвердевания кристаллиты имеют мелкозернистую структуру, а после значительного прогрева расплава и дальнейшего затвердевания – столбчатые кристаллы с явно выраженной анизотропией роста. Таким образом, получается, что после незначительных переохлаждений расплава и квазиравновесной кристаллизации образуется мелкозернистая, а после значительных переохлаждений и неравновесно-взрывной кристаллизации – крупнозернистая структура. Результаты трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [3], с учетом молекулярного и кристаллического строения *м*-терфенила.

---

1. Александров В. Д., Петренко В. И., Постников В. А. и др. Циклический термический анализ (ЦТА) как способ изучения фазовых превращений первого рода // Материалы XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России. Санкт-Петербург, 23–28 сентября 2013 г. Санкт-Петербург, 2013. С. 102–105.
2. Chalmers B. Principles of Solidification. New York; London; Sidney: John Wiley Sons Inc., 1968. 288 p.
3. Александров В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред: сборник избранных трудов. Донецк: Донбасс, 2011. 590 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДА ЦИНКА

Радайкин Д. Г.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: *dima19980219@gmail.com*

По мере социально-экономического развития загрязнение окружающей среды становится все более серьезной и актуальной проблемой, особенно загрязнение органическими веществами сточных вод. Перед сбросом большинство органических отходов требуют нейтрализации. Одной из эффективных технологий очистки воды можно выделить фотокаталитическое окисление, которое быстро и эффективно разлагает органические загрязнители до безопасных продуктов. Возможность гибкой настройки размера и морфологии делает оксид цинка весьма перспективным материалом для очистки сточных вод [1–4]. В качестве основных путей повышения активности полупроводниковых материалов можно использовать внедрение примеси в кристаллическую структуру [5], создание гетеропереходов [6] и осаждение металлических частиц на поверхности катализатора [7, 8].

Внедрение примеси, а именно магния (~10% от массы ZnO), в структуру позволяет повысить активность процесса разрушения на 40% [5]. Повышение активности происходит за счет создание ионами металлов новой энергетической зоны вблизи зоны проводимости, что позволяет повысить эффективность генерации электронно-дырочных пар.

Использование гетеропереходов позволяет более эффективно разделять сгенерированные заряды, что уменьшает вероятность их рекомбинации [6]. Данный эффект способствует повышению активности катализатора из-за большего числа участвующих в процессе окисления радикалов.

Стоит отдельно отметить особенность наночастиц серебра, которые обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Синергетический эффект, создаваемый тандемом полупроводникового материала и металлических частиц, приводит к эффективному поглощению видимого излучения с последующей генерацией электронно-дырочных пар [7, 8].

Проведенный анализ позволяет сделать заключение о широком спектре возможностей по регулированию свойств фотокатализаторов с целью повышения их активности в процессах деструкции органических загрязнителей.

---

1. Бобков А. А., Пронин И. А., Мошников В. А., Якушова Н. Д., Карманов А. А., Аверин И. А., Сомов П. А., Теруков Е. И. Формирование литографических рисунков ограненными микрочастицами оксида цинка на кремниевой подложке // Письма в Журнал технической физики. 2018. Т. 44, № 15. С. 87–92.
2. Аверин И. А., Бобков А. А., Карманов А. А., Мошников В. А., Пронин И. А., Якушова Н. Д. Способ получения нанолитографических рисунков с кристаллической структурой со сверхразвитой поверхностью // Патент на изобретение RU 2655651 C1, 29.05.2018. Заявка № 2017124723 от 12.07.2017 г.
3. Бобков А. А., Радайкин Д. Г., Мошников В. А. Наноархитектоника пористых иерархических структур для фотокатализа и сенсорики // Химическая термодинамика и кинетика: сборник докладов XII Междунар. науч. конф. Тверь, 16–20 мая 2022 г. Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2022. С. 63–64.
4. Maraeva E., Radaykin D., Bobkov A., Permiakov N., Matveev V., Maximov A., Moshnikov V. (2022). Sorption analysis of composites based on zinc oxide for catalysis and medical materials science. *Chimica Techno Acta*. P. 1–6.
5. Бобков А. А., Радайкин Д. Г. Исследование фотокаталитических свойств наноструктур оксида цинка, легированных магнием // Нанофизика и Наноматериалы: сб. науч. трудов Междунар. симпозиума / Санкт-Петербургский горный университет. Санкт-Петербург, 2021. С. 38–42.
6. Бобков А. А. и др. Получение гетероструктурных оксидных композиций для перспективных солнечных элементов нового поколения // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51, № 1.
7. Радайкин Д. Г. Исследование фотокаталитической активности частиц оксида цинка, модифицированных наночастицами серебра // Ломоносов-2022: материалы XXIX Междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, секция «Химия», 11–22 апреля 2022 г. Москва: Перо, 2022. С. 292.
8. Радайкин Д. Г., Бобков А. А. Исследование влияния внедренных наночастиц серебра на фотокаталитическую активность ZnO // Научный Альманах Центрального Черноземья. 2022. С. 12–20.

# СОИНТЕРКАЛАТ НИТРАТА ГРАФИТА С УКСУСНОЙ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТАМИ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Ракша Е. В.[1], Осколкова О. Н.[1], Сухов П. В.[1], Гнатовская В. В.[1], Давыдова А. А.[1], Глазунова В. А.[2], Волкова Г. К.[2], Бурховецкий В. В.[2], Ткаченко А. М.[2], Берестнева Ю. В.[3], Савоськин М. В.[1]

[1] Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко (г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
[2] Физико-технический институт имени А. А. Галкина (г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
[3] Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения РАН (г. Волгоград, Россия)
E-mail: *elenaraksha411@gmail.com*

В продолжение систематических исследований по синтезу и изучению свойств соединений соинтеркалирования нитрата графита [1, 2], а также ТРГ на их основе [3, 4], осуществлен синтез соинтеркалата нитрата графита с уксусной и лимонной кислотами (ССНГ), получены образцы ТРГ на его основе и выполнено исследование морфологии углеродных наночастиц, образующихся в результате жидкофазного расслоения ТРГ в *трет*-бутаноле при содействии ультразвука.

Тройной соинтеркалат получали обработкой свежеприготовленного нитрата графита уксусной и лимонной кислотами. ТРГ на основе соинтеркалата получали обработкой образца ССНГ в режиме термоудара при 900 °С. Структурные особенности ССНГ и ТРГ исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

По данным РФА, свежеприготовленный ССНГ представляет собой смесь соединений 2-й и 4-й стадий интеркалирования (рисунок 1). Дополнительно исследована стабильность ССНГ на воздухе при комнатной температуре. СЭМ-изображения частиц ССНГ и ТРГ на его основе представлены на рисунке 1.

Структурные особенности ТРГ открывают перспективу его использования в качестве предшественника для углеродных наночастиц, в том числе и малослойных графенов. Дисперсии углеродных наночастиц получали жидкофазным расслоением ТРГ в *трет*-бутаноле при содействии ультразвука.

Микроструктура полученных наночастиц исследована методом просвечивающей микроскопии. Соответствующие микрофотографии представлены на рисунке 2. Образующаяся дисперсия содержит преимущественно малослойные графены, планарные размеры которых достигают несколько десятков мкм, а толщина варьируется в пределах 2–10 атомарных слоев.

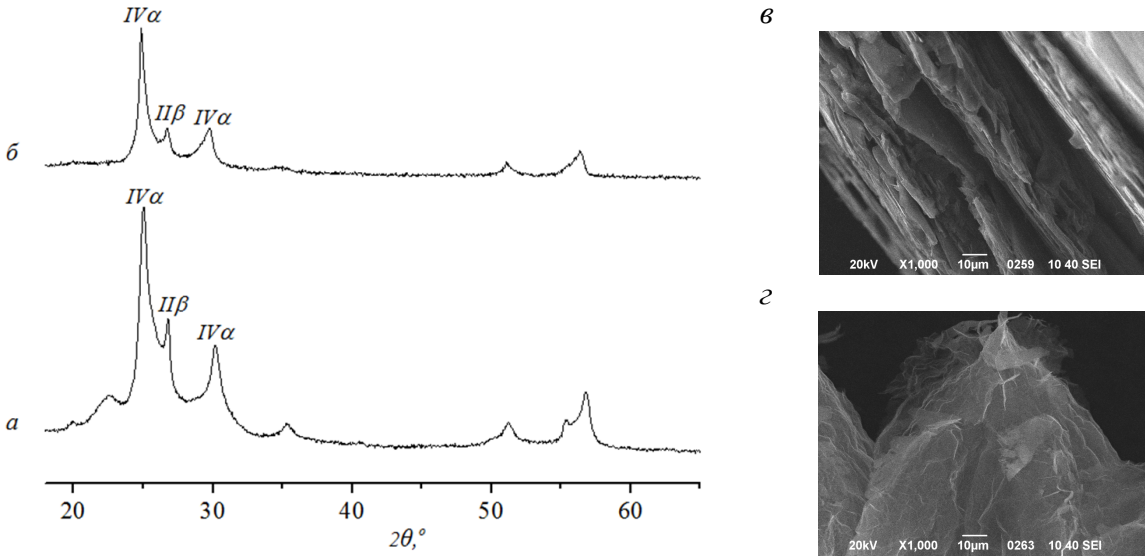



Рисунок 1. Дифрактограммы исходного нитрата графита (*а*) и тройного ССНГ на основе уксусной и лимонной кислот (*б*), СЭМ-изображения частиц ССНГ (*в*) и ТРГ на его основе (*г*)

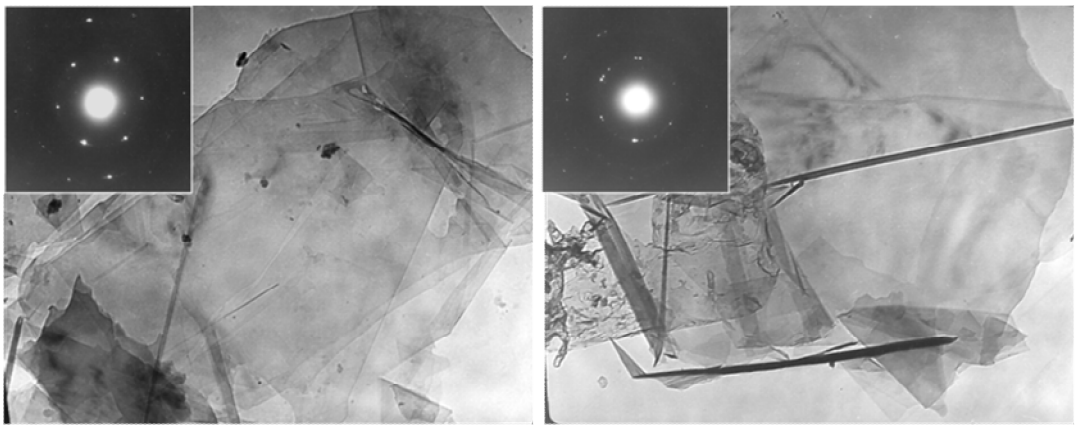


Рисунок 2. Типичные ПЭМ изображения и микроэлектронограммы выбранных областей малослойных графенов, полученных расслоением ТРГ в *трет*-бутаноле под действием ультразвука

1. Davydova A. A., Raksha E. V., Glazunova V. A. et. al. (2021). *Russ. J. Inorg. Chem*. Vol. 66. P. 324–331.
2. Raksha E. V., Davydova A. A., Volkova G. K. et. al. (2021). *J. Physics: Conference Series*. Vol. 2052, article no. 012035.
3. Ракша Е. В., Глазунова В. А., Осколкова О. Н. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2021. Вып. 13. С. 777–787.
4. Raksha E. V. Oskolkova O. N., Glazunova V. A. et al. (2023). Carbon Nanoparticles from Thermally Expanded Graphite: Effect of the Expansion Conditions on the Derived Nanoparticles Morphology. *Parinov I. A., Chang S. H., Soloviev A. N. (eds.) Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. Springer Proceedings in Materials.* Vol. 20. Springer, Cham.

# КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ БЕНЗОЛА, НАФТАЛИНА И АНТРАЦЕНА

Рихмайер А. М.[1], Чернова Е. М.[1], Орлов Ю. Д.[1], Мирошниченко Е. А.[2]

[1] Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
[2] Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н. Н. Семенова РАН (г. Москва, Россия)
E-mail: *amrihmayer@yandex.ru*

В настоящее время органические полупроводники получают все более широкое распространение в современной электросхемотехнике. Определенный интерес представляет квантовомеханический расчет ширины запрещенной зоны различных органических соединений – потенциальных полупроводников.

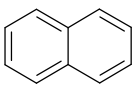
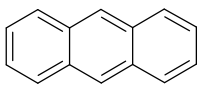
Ширина запрещенной зоны рассчитывается как разница $E_{HOMO}$ (энергия необходимая для того, чтобы электрон покинул высшую занятую орбиталь) и $E_{LUMO}$ (энергия, требуемая электрону, занимающему вакантную молекулярную орбиталь с самой низкой энергией) [1]:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

В настоящей работе проведено исследование зависимости ширины запрещенной зоны от количества сопряженных колец в полиароматических соединениях, с использованием квантово-химических методов.

Равновесная геометрия была получена для молекул бензола, нафталина и антрацена с помощью пакета прикладных программ Gaussian'03 [2] методами теории функционала плотности B3LYP в базисе 6–311++g(3df,3pd). Результаты исследования представлены в таблице.

Таблица. Сравнение $E_g$ некоторых полиароматических молекул

| |  |  |  |
|---|---|---|---|
| Данные из литературных источников | 6 эВ | 5 эВ | 3,9 эВ |
| Данные, полученные в настоящей работе | 6,61 эВ | 4,76 эВ | 3,56 эВ |

Опираясь на представленные выше данные, можно говорить о тенденции уменьшения значения величины запрещённой зоны от

количества сопряженных колец полиароматического соединения. Так, для бензола ($C_6H_6$) и нафталина ($C_{10}H_8$) сделан вывод об отсутствии полупроводниковых свойств, так как $E_g > 4$ эВ, в том время как у антрацена появляются признаки полупроводника ($E_g = 3{,}9$ эВ).

---

1. Маманд Д. М., Расул Х. Х., Омер П. Х., Квадр Х. М. Теоретическое и экспериментальное исследование антрадитиофена в различных растворах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. 24(2).
2. Frisch M. J. et. al. (2003). Gaussian 03. Revision E.1. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.

# КИСЛЫЕ *L*-АМИНОКИСЛОТЫ И ИХ АМИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

Русакова Н. П.[1], Шелестова С. С.[1], Туровцев В. В.[2]

[1] Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
[2] Тверской государственный медицинский университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *Rusakova.NP@tversu.ru*

Стадия биосинтеза аспарагина (*L-Asn*) из аспарагиновой кислоты (*L-Asp*), катализируемая аспаргинсинтетазой, с участием АТФ сопровождается одновременным гидролизом глутамина (*L-Gln*) до глутаминовой кислоты (*L-Glu*). Изучение электронных свойств молекул *L-Asn, L-Asp, L-Gln* и *L-Glu* позволит уточнить термодинамические свойства веществ и, соответственно, термодинамику реакции. Целью работы стало сравнение интегральных электронных характеристик групп – заряда ($q(R)$), энергии ($E(R)$) и объема ($V(R)$) молекул аминокислот *L-Asn*, *L-Asp*, *L-Gln* и *L-Glu* (рисунок).

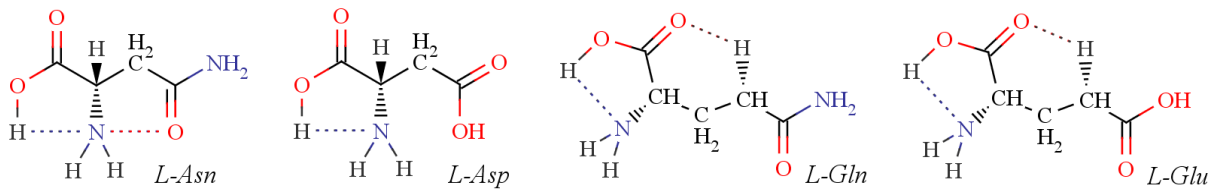



Рисунок. Молекулы *L-Asn*, *L-Asp*, *L-Gln*, *L-Glu*; пунктирной линией показаны внутримолекулярные слабые взаимодействия N···H, N···O и O···H

Методом RB3LYP(6-311++g(3df,3pd) 10f 6d с использованием программы GAUSSIAN 03 [1] получено распределение электронной плотности $\rho(r)$ четырех *L*-АМК: *L-Asn, L-Asp, L-Gln* и *L-Glu*. Значения $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$ групп COOH, CH, $NH_2$, $CH_2$, CO суммированы из соответствующих параметров атомов, вычисленных в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) [2] с помощью программного пакета AIMALL [3] и снесены в таблицу. Ранее QTAIM характеристики для *L-Asp* и *L-Glu* были рассмотрены в работе [4].

Параметры $q(R)$ и $V(R)$ для CH, $1NH_2$ и $1CH_2$ в молекулах *L-Gln* и *L-Glu* (таблица) отличаются незначительно, следовательно, эти группы обладают идентичным распределением $\rho(r)$ и пространственным расположением атомных ядер. В *L-Gln* значение $q$(1COOH) меньше на 0,009 а.е. и $V$(1COOH) больше на 0,08 $Å^3$, чем в *L-Glu*, что связано с меньшим индуктивным воздействием на 1COOH со стороны фрагмента

$C(O)NH_2$, чем 2COOH. Сопоставление $q(C(O)NH_2)$, равное –0,088 а.е. и $q$(2COOH) = –0,162 а.е., позволяет судить о неравенстве их электроотрицательностей ($\chi(R)$): $\chi(C(O)NH_2) < \chi$(2COOH) и разному индуктивному влиянию на остальной фрагмент молекул *L-Gln* и *L-Glu*. В двух других АМК качественное соотношение $\chi(R)$ групп $C(O)NH_2$ и 2COOH сохраняется.

Одним из структурных различий рассмотренных *L*-АМК и стало присутствие второго метилена ($2CH_2$) в заместителе по хиральному атому углерода в *L-Glu* и *L-Gln*, по сравнению с *L-Asp* и *L-Asn*, что приводит к изменению атомного окружения 2COOH и $C(O)\text{-}NH_2$. Группа 2COOH в разном окружении молекул *L-Asp* и *L-Glu* обладает отличающейся величиной $q(R)$ и $V(R)$, так, в *L-Glu* $q$(2COOH) на 0, 018 а.е. меньше, а $V$(2COOH) на 0,33 Å$^3$ больше, чем в *L-Asp.* Аналогичным образом разное окружение молекул *L-Gln* и *L-Asn* влияет на параметры фрагмента $C(O)\text{-}NH_2$: в *L-Gln* значение $q(C(O)\text{-}NH_2)$ на 0,007 а.е. ниже, тогда как $V(C(O)\text{-}NH_2)$ на 0,69 Å$^3$ увеличен по сравнению с этими же параметрами в *L-Asn* (таблица).

Таблица. Заряды ($q(R)$), энергии ($E(R)$), объемы ($V(R)$) групп *L-Asn, L-Gln*, *L-Asp* и *L-Glu**

| | 1COOH | CH | $1NH_2$ | $1CH_2$ | $2CH_2$ | CO | 2COOH | $2NH_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $q(R)$, а.е. | | | | | | | | |
| *L-Asn* | –0,115 | 0,416 | –0,302 | 0,081 | – | 0,263 | – | –0,344 |
| *L-Asp* | –0,160 | 0,447 | –0,291 | 0,147 | – | – | –0,144 | – |
| *L-Gln* | –0,125 | 0,369 | –0,316 | 0,080 | 0,079 | 0,262 | – | –0,350 |
| *L-Glu* | –0,116 | 0,370 | –0,316 | 0,078 | 0,145 | – | –0,162 | – |
| $E(R)$, а.е. | | | | | | | | |
| *L-Asn* | –189,367 | –38,466 | –56,138 | –39,281 | – | –113,137 | – | –56,272 |
| *L-Asp* | –189,372 | –38,450 | –56,104 | –39,256 | – | – | –189,351 | – |
| *L-Gln* | –189,396 | –38,474 | –56,148 | –39,264 | –39,278 | –113,144 | – | –56,280 |
| *L-Glu* | –189,371 | –38,468 | –56,141 | –39,260 | –39,247 | – | –189,375 | – |
| $V(R)$, Å$^3$ | | | | | | | | |
| *L-Asn* | 45,95 | 13,14 | 25,14 | 22,48 | – | 25,51 | – | 26,51 |
| *L-Asp* | 46,47 | 12,92 | 26,91 | 22,09 | – | – | 46,59 | – |
| *L-Gln* | 45,53 | 13,77 | 25,54 | 22,30 | 22,27 | 26,11 | – | 26,58 |
| *L-Glu* | 45,41 | 13,78 | 25,55 | 22,34 | 21,88 | – | 46,92 | – |

*нумерация групп $NH_2$, $CH_2$, COOH указана слева направо по молекулам на рисунке

Одна группа в разном структурном положении *L*-АМК обладает отличающимися величинами, в том числе *E*(*R*) (таблица), на которые влияет наличие и количество внутримолекулярных слабых взаимодействий (ВМСВ). Так, *E*($2NH_2$) в *L-Asn* и *L-Gln* ниже, чем *E*($1NH_2$), что определяет более стабильной аминогруппу, удаленную от пептидного фрагмента. Подобным образом происходит стабилизация 2COOH в *L-Glu*. Исключением стала *L-Asp*, в которой 2COOH дестабилизирована: молекула этой АМК обладает только одним ВМСВ, тогда как в остальных два.

---

1. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. (2007). Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. Москва: Мир, 2001. 528 с.
3. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), 2010. URL: http://aim.tkgristmill.com.
4. Бойкова С. С., Матус Я. А., Русакова Н. П., Орлов Ю. Д. Электронные характеристики групп конформеров кислых L-аминокислот // Химическая термодинамика и кинетика: сборник науч. трудов XII Междунар. науч. конф. Тверь, 16–20 мая 2022 г. Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2022. С 73–74.

# СТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ СЕРЕБРА ПРИ ВАРИАЦИИ ТЕМПА ОХЛАЖДЕНИЯ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Рыжкова Д. А.

Хакасский государственный университет имени Н. Ф. Катанова
(г. Абакан, Республика Хакасия, Россия)
E-mail: *bashkova.daria@yandex.ru*

Известно, что на свойства нанокластеров оказывают влияние как размерные эффекты, так и тип внутренней структуры. Частицы относительно малого размера могут формировать конфигурации, отличные от структур объемных веществ и не подчиняющиеся обычным законам кристаллографии. Например, объемное Ag имеет структуру ГЦК, в то время как серебряные наночастицы могут характеризоваться икосаэдрической (Ih), декаэдрической (Dh) структурой или образовывать двойниковые структуры различной степени сложности. На процесс роста наночастиц оказывают влияние термодинамические и кинетические факторы, благодаря чему становится возможным создание частиц со сложным метастабильным строением. Содержание примесей также является существенным параметром, определяющим физико-химические свойства кластеров. В зависимости от типа элементов и их соотношений удается получить частицы по типу ядро-оболочка, янус-частицы и т.д.

В качестве объектов данного исследования были выбраны нанокластеры Ag–Cu и Ag–Au диаметрами от 2.0 нм до 6.0 нм, содержание примеси в которых варьировалось от 10% до 50%. Предметом изучения являлись условия формирования металлических наночастиц из жидкой фазы в зависимости от интенсивности охлаждения и их конечные структурные модификации. Исследование проводилось при помощи метода молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA. Процесс охлаждения частиц из расплава до комнатной температуры $T$ = 300 К проходил при вариации темпов отвода тепловой энергии $\Delta T/\Delta t$ = $30 \cdot 10^{11}$, $12 \cdot 10^{11}$и $5 \cdot 10^{11}$ К/с. Результаты моделирования представлены на рисунке (сплавы Ag–Cu с более высоким содержанием меди не показаны, так как в данном случае реализуется только аморфное строение).

Из результатов моделирования видно, что при кристаллизации нанокластеров Ag–Cu и Ag–Au из жидкой фазы возможна реализация

различных структурных модификаций: ГЦК/ГПУ, Ih, Dh и аморфного строения. Причем первый тип может характеризоваться хорошим ГЦК строением, или представлять собой чередование ГЦК и ГПУ слоев, а также различные формы двойникования, часто с небольшими вкраплениями аморфной фазы. Можно говорить о том, что значительную роль в процессе формирования внутренней структуры играют кинетические факторы: при увеличении темпов отвода тепловой энергии $\Delta T/\Delta t$ процент появления аморфной фазы увеличивается. Также хорошо прослеживается влияние размерных эффектов при процессе медленного охлаждения ($\Delta T/\Delta t = 5 \cdot 10^{11}$К/с): с увеличением диаметра наночастицы возрастает доля ГЦК/ГПУ модификаций с одновременным уменьшением Ih морфологий. Это продолжает тенденцию, ранее наблюдавшуюся для нанокластеров чистого серебра.

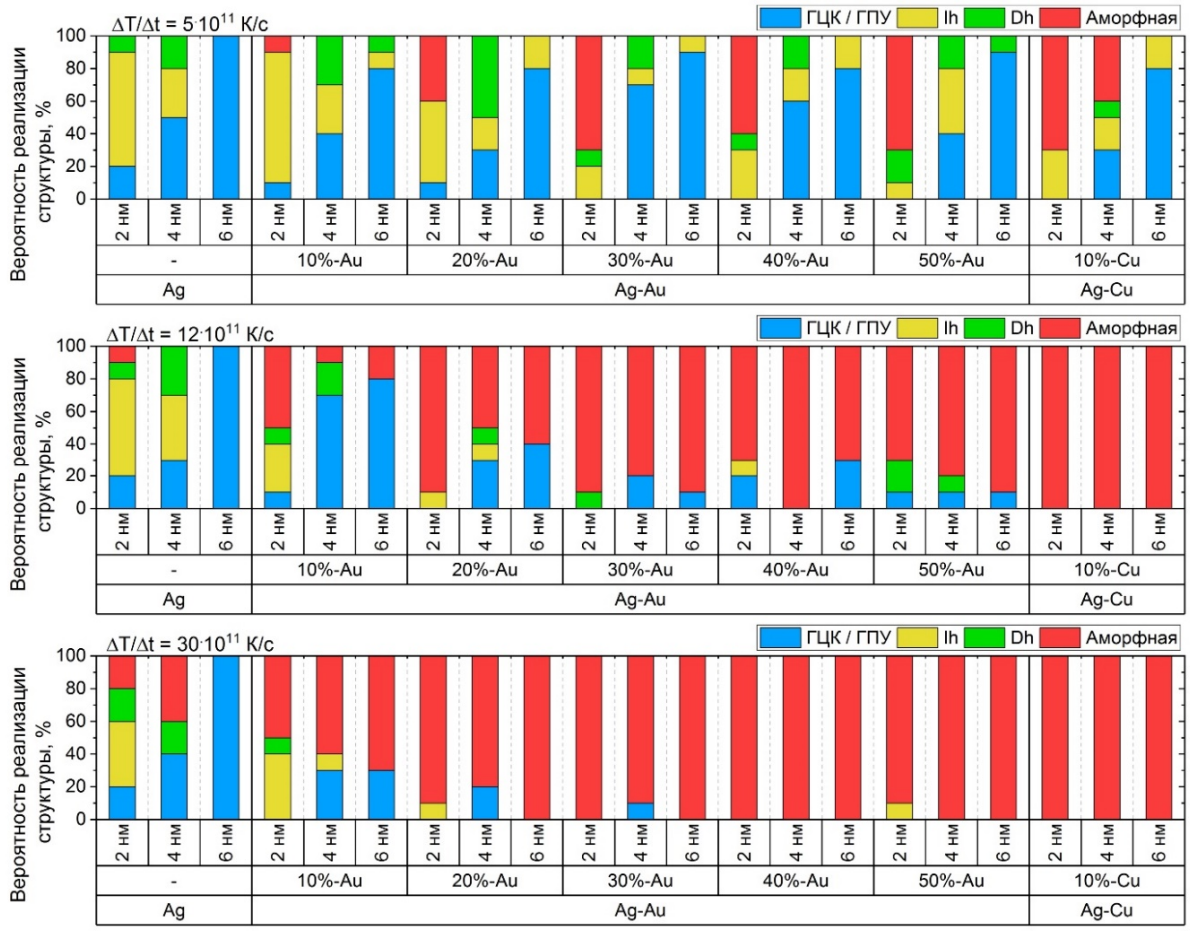



Рисунок. Зависимость вероятности реализации структурных конфигураций нанокластеров Ag, Ag–Au, Ag–Cu от темпа отвода тепловой энергии

Интересным является случай нанокластеров Ag–Cu, когда кристаллические структуры удается получить только для состава $Ag_{90}Cu_{10}$

и $\Delta T/\Delta t = 5 \cdot 10^{11}$ К/с. Во всех остальных случаях реализуется аморфное строение. При этом в случае Ag–Cu серебро вытесняется на поверхность, что, вероятно, затрудняет образование кристаллических модификаций. Для их стабилизации необходимо еще больше замедлить процесс охлаждения.

В нанокластерах Ag–Au серебро и золото равномерно распределяются по объему. Причем, чем больше доля Au в составе, тем легче формируются аморфные структуры. Это хорошо видно для случая $\Delta T/\Delta t = 30 \cdot 10^{11}$ К/с, а также при $\Delta T/\Delta t = 5 \cdot 10^{11}$ К/с и диаметре частиц 2.0 нм.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-29-10011, https://rscf.ru/project/23-29-10011/ при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.*

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАННАТОВ СОСТАВА $Ln_2Sn_2O_7$

Рюмин М. А., Тюрин А. В., Хорошилов А. В., Гавричев К. С.

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН
(г. Москва, Россия)
E-mail: *ryumin@igic.ras.ru*

Соединения состава $RE_2X_2O_7$ (RE=РЗЭ, X=Zr, Hf, Sn, Ti) со структурой пирохлора вызывают повышенный исследовательский интерес, связанный с их уникальными характеристиками: высокими температурами плавления, отсутствием фазовых превращений в широком температурном диапазоне, низкой теплопроводностью, высокой ионной проводимостью, химической инертностью, а также высокими параметрами прочности.

В качестве нового материала для термобарьерных материалов (TBCs) были рассмотрены системы $(Yb_2Zr_2O_7)_{1-x}(Ln_2Sn_2O_7)$ (Ln = Nd, Sm) [1]. Станнаты редкоземельных элементов (RE) $RE_2Sn_2O_7$ формируют полный ряд пирохлоров от La до Lu [2]. Особенностью структуры пирохлора можно назвать наличие кислородных вакансий в структуре. Этим вакансиям и приписывают основную роль в снижении теплопроводности, что очень важно для термобарьерных материалов [3, 4].

Синтез станнатов РЗЭ может быть осуществлен длительным отжигом при высоких температурах [2, 5]. Изучены температурно-временные схемы получения станнатов и показано, что в ряде случаев необходимы температуры 1773 К. В результате синтеза формируются пористые керамические образцы станнатов $Ln_2Sn_2O_7$ с размерами кристаллитов ≈ 100–400 нм.

Все полученные станнаты проиндицированы в предположении кубической сингонии с параметрами, характерными для соединений структурного типа пирохлор. Рассчитанные методом полнопрофильного анализа параметры кристаллической решетки хорошо согласуются с литературными данными [5–7].

Химический состав полученных станнатов и отсутствие примесей подтверждены с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Измерение изобарной теплоемкости в области температур 5–350 К проводили в калориметрической установке БКТ-3 (АОЗТ ТЕРМИС, г. Менделеево Московской обл.), которая представляет собой полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с

дискретным вводом энергии. Теплоемкость станнатов $Ln_2Sn_2O_7$ г измерена методом ДСК на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449F1 Jupiter® в температурном интервале 330–1300 K.

На температурных кривых теплоемкости изученных станнатов отсутствуют видимые аномалии, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в изучаемой области температур. Экспериментальные значения теплоемкости станнатов в интервале 10–330 K были сглажены с помощью полиномиальной аппроксимации. Теплоемкость станнатов РЗЭ в области высоких температур может быть представлена в виде общепринятого уравнения Майера–Келли.

На основе сглаженных значений теплоемкости станнатов РЗЭ подгруппы церия в интервале 0–1300 K были рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций – энтропии $S^o(T)$, приращения энтальпии $H^o(T)–H^o(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^o(T)$. Для остальных станнатов расчет термодинамических функций проводился только в области 330–1300 K.

*Исследование выполнено в рамках госзадания ИОНХ РАН на проведение фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.*

---

1. Zhao M., Ren X., Yang J., Pan W. (2016). Low Thermal Conductivity of Rare-Earth Zirconate-Stannate Solid Solutions $(Yb_2Zr_2O_7)_{1-x}(Ln_2Sn_2O_7)_x$ (Ln = d, Sm). *J. Am. Ceram. Soc*. Vol. 99. P. 293–299.

2. Kennedy B. J., Hunter B. A., Howard C. J. (1997). Structural and Bonding Trends in Tin Pyrochlore Oxides. *J. Solid State Chem*. Vol. 130. P. 58–65.

3. Bonville P., Hodges J. A., Ocio M., Sanchez J. P., Vulliet P., Sosin S., Braithwaite D. (2003). Low temperature magnetic properties of geometrically frustrated $Gd_2Sn_2O_7$ and $Gd_2Ti_2O_7$ . *J. Phys.: Condens. Matter.* Vol. 15. P. 7777.

4. Klemens P. G. (1999). Phonon scattering by oxygen vacancies in ceramics. *Physica B*. Vol. 263. P. 102.

5. Денисова Л. Т., Каргин Ю. Ф., Денисов В. М. Теплоемкость станнатов редкоземельных элементов в области 350–1000 K // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 9. С. 975–981.

6. Chen Z. J., Xiao H. Y., Zu X. T., Wang L. M., Gao F., Lian J., Ewing R. C. (2008). Structural and bonding properties of stannate pyrochlores: A density functional theory investigation. *Comput. Mater. Sci*. Vol. 42. P. 653–658.

7. Brisse F., Knop O. (1968). Pyrochlores. **III.** X-Ray, neutron, infrared, and dielectric studies of $A_2Sn_20_7$, stannates. *Can. J. Chem*. Vol. 46, no. 6. P. 859–873.

# КОНКУРИРУЮЩИЕ МЕХАНИЗМЫ РОСТА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ $MAPbI_3$

Рябко А. А.[1], Овезов М. К.[1], Максимов А. И.[2],
Алешин А. Н.[1, 2], Мошников В. А.[2]

[1] Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург, Россия)
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина) (г. Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: *strontiumx94@gmail.com*

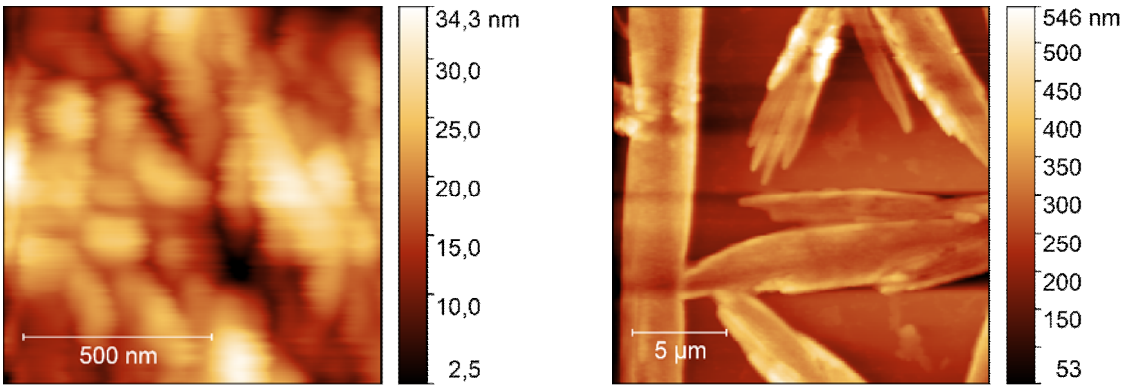
Органо-неорганический гибридный перовскит $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) на сегодняшний день считается особенно перспективным материалом для оптоэлектронных устройств. На основе монокристаллического $MAPbI_3$, который обладает более низкой плотностью ловушечных состояний и большей длиной диффузии носителей заряда, чем в поликристаллических пленках, разрабатывают фотодетекторы и детекторы рентгеновского излучения [1]. В качестве более дешевого материала для создания рентгеновского излучения используют толстые (~ 400 мкм) поликристаллические слои $MAPbI_3$ [2]. Наконец, тонкие поликристаллические пленки $MAPbI_3$ являются наиболее широко используемым материалом в перовскитной фотовольтаике [3].

В данной работе исследовались особенности формирования пленки $MAPbI_3$ методом одностадийного центрифугирования, обнаружены два конкурирующих механизма роста кристаллитов.

Пленки $MAPbI_3$ наносились методом центрифугирования (3000 об/мин) из раствора диметилформамида и диметилсульфоксида. Нагрев пленки раствора $MAPbI_3$ осуществлялся в воздушной атмосфере до температуры 110 °C. Для определения оптической ширины запрещенной зоны пленка $MAPbI_3$ наносилась на стеклянную подложку, для исследования особенностей роста кристаллитов использовалась кремниевая подложка. Для регистрации вольт-амперных характеристик пленка $MAPbI_3$ наносилась на керамическую подложку с встречно-штыревыми золотыми электродами.

Полученные образцы демонстрировали характерный спектр поглощения и оптическую ширину запрещенной зоны $E_g \approx 1.58$ эВ. Облучение пленки $MAPbI_3$ зеленым светодиодом обеспечило изменение сопротивления приблизительно на 2 порядка. Следует также отметить, что темновые вольт-амперные характеристики демонстрируют характерный режим тока ограниченного пространственным зарядом, а также гистерезис,

который связывают с миграцией ионов (преимущественно $I^-$) при приложении постоянного поля. Результаты атомно-силовой микроскопии представлены на рисунке. Как видно из рисунка, на поверхности кремниевой подложки наблюдается как тонкая пленка (< 500 нм) из кристаллитов, так и вытянутые дендритные структуры.




*а* *б*

Рисунок. Результаты атомно-силовой микроскопии

Характерная длина дендритных структур, по данным оптической микроскопии, > 50 мкм. Морфология перовскитной пленки $MAPbI_3$ указывает на два механизма формирования кристаллитов пленки. Очевидно, что испарение растворителя из раствора $MAPbI_3$ при нагреве может приводить к увеличению концентрации растворенного вещества в приповерхностной области. Также градиент температуры от поверхности подложки к поверхности пленки приводит к уменьшению растворимости $MAPbI_3$ в приповерхностной области. Таким образом, обеспечиваются условия нуклеации в приповерхностной области пленки раствора с последующим ростом дендритных структур (рисунок, *б*). В то же время энергетически выгодна нуклеация на границе раздела фаз, которая обусловливает рост поликристаллической пленки непосредственно на поверхности подложки (рисунок, *а*).

Хотя процессы гетерогенной нуклеации будут значительно отличаться при использовании полированной поверхности кремниевой подложки и, например, керамической подложки, мы предполагаем, что в условиях нашего эксперимента два механизма роста кристаллитов наблюдаются при использовании всех подложек, на что указывает небольшое значение напряжения полного заполнения ловушек при значительном расстоянии между электродами. Таким образом, условия испарения растворителя, градиент температуры (и соответственно

толщина пленки раствора), характеристики поверхности подложки будут определять преимущественный механизм роста кристаллитов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-42-10029, https://rscf.ru/project/23-42-10029/*

---

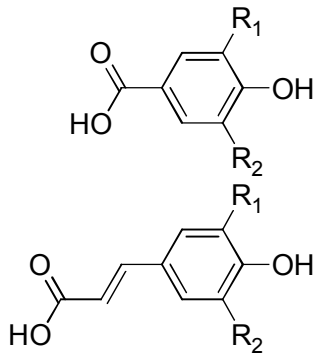
1. Lian Z. et al. (2016). Perovskite CH3NH3PbI3 (Cl) single crystals: rapid solution growth, unparalleled crystalline quality, and low trap density toward 108 cm–3. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 138, no. 30. P. 9409–9412.
2. Kim Y. C. et al. (2017). Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging. *Nature*. Vol. 550, no. 7674. C. 87–91.
3. Im J. H., Kim H. S., Park N. G. (2014). Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH3NH3PbI3. *Apl Materials*. Vol. 2, no. 8. P. 081510.

# АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕНОЛЬНЫХ КИСЛОТ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Рябкова В. А., Тихонов И. В., Бородин Л. И.

Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова
(г. Ярославль, Россия)
E-mail: *valeriya_ryabkova@mail.ru*

Исследована антиоксидантная активность (АОА) производных бензойной и коричной кислот, представленных на схеме, при окислении тетрагидрофурана (ТГФ) в водном растворе при 310 K и различных pH среды.



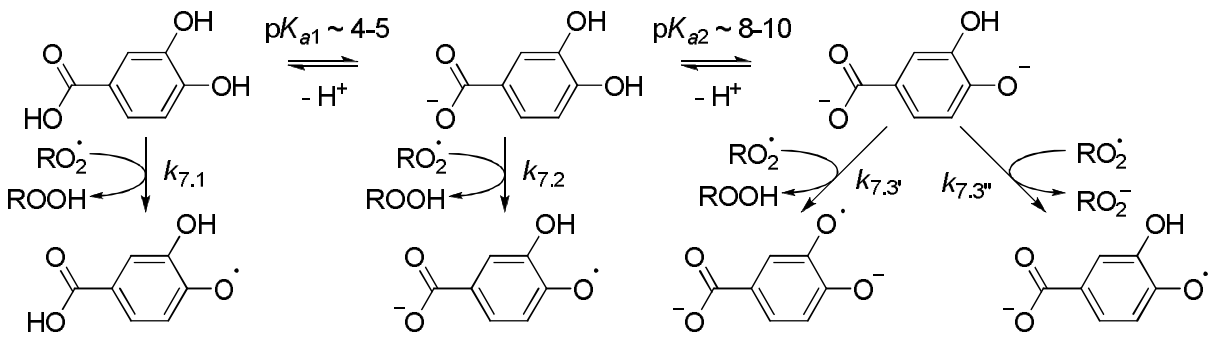
$R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$ **1** ванильная кислота
$R_2 = OH$; $R_2 = H$ **2** протокатеховая кислота
$R_1 = R_2 = OCH_3$ **3** сиринговая кислота
$R_1 = R_2 = OH$ **4** галловая кислота



$R_1 = R_2 = H$ **5** п-кумаровая кислота
$R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$ **6** феруловая кислота
$R_2 = OH$; $R_2 = H$ **7** кофейная кислота
$R_1 = R_2 = OCH_3$ **8** синаповая кислота

Типичные зависимости скорости окисления от концентрации антиоксиданта при различных pH среды на примере протокатеховой кислоты **2** представлены на рисунке 1. Высокие значения коэффициентов ингибирования $f$ (см. таблицу) обусловлены реакциями продуктов превращения антиоксидантов, приводящими к регенерации OH-групп. Значения $k_7$ при pH 7,4 на 2 порядка превышают $k_7$ при окислении метиллинолеата в мицеллах Triton X-100.

С увеличением pH АОА возрастает вследствие участия в ингибировании ионизированных форм фенолов. Возможные варианты взаимодействия различных форм антиоксиданта с $RO_2^{\bullet}$ представлены на схеме на примере протокатеховой кислоты **2**.



Эффективная константа скорости $k_7$, учитывающая взаимодействие $RO_2^{\bullet}$ с нейтральной ($XH_2$), анионной ($XH^-$) и дианионной ($X^{2-}$) формами антиоксиданта, определяется уравнением (1), где $k_{7.3} = k_{7.3'} + k_{7.3''}$.

$$k_7 = k_{7.1}\frac{[XH_2]}{[XH_2]_0} + k_{7.2}\frac{[XH^-]}{[XH_2]_0} + k_{7.3}\frac{[X^{2-}]}{[XH_2]_0} \qquad (1)$$

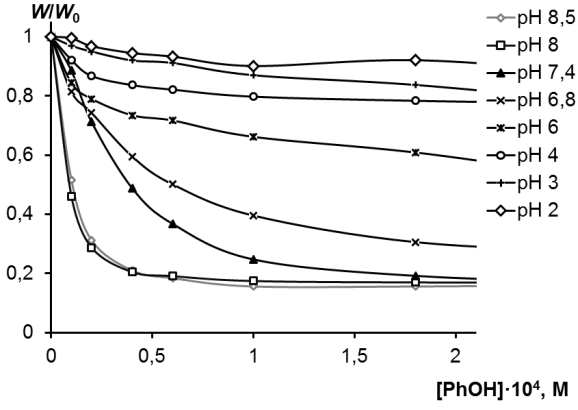



Рисунок 1. Зависимости скорости окисления ТГФ от концентрации **2** при различных pH

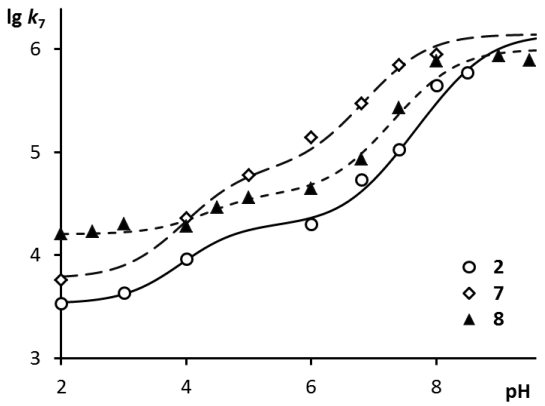



Рисунок 2. Зависимости lg $k_7$ от pH для **2**, **7** и **8**. Точки – эксперимент, линии – расчет

Таблица. Экспериментальные значения $k_7$ ($M^{-1}\cdot c^{-1}$) и $f$ при окислении ТГФ в водной среде при pH 7,4, а также значения $k_{7.1}$ – $k_{7.3}$ ($M^{-1}\cdot c^{-1}$) и p$K_a$, полученные в результате моделирования

| PhOH | $k_7\cdot10^{-4}$ (pH 7,4) | $f$ (pH 7,4) | $k_{7.1}\cdot10^{-4}$ | $k_{7.2}\cdot10^{-4}$ | $k_{7.3}\cdot10^{-4}$ | p$K_{a1}$ | p$K_{a2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 0,74 | – | – | – | – | – | – |
| **2** | 11 | 3,1 | 0,34 | 2,0 | 140 | 4,3 | 8,6 |
| **3** | 40 | 3,9 | 2,0 | 4,0 | 300 | 4,5 | 8,4 |
| **4** | 11 | 1,2 | – | – | – | – | – |
| **5** | 1,6 | – | – | 1,5 | 160 | – | 9,4 |
| **6** | 5,9 | – | 0,44 | 1,3 | 100 | 4,5 | 8,7 |
| **7** | 70 | 6,4 | 0,6 | 7,0 | 140 | 4,5 | 7,5 |
| **8** | 27 | 4,4 | 1,6 | 4,0 | 100 | 4,5 | 8,0 |

На рисунке 2 представлены примеры сопоставления экспериментальных значений $k_7$ при различных pH с рассчитанными по уравнению (1). На кривых имеются два скачка, отвечающих диссоциации карбоксильной и феноксильной групп, и при pH > 8 значения $k_7$ выходят на предел. Оцененные константы скорости (см. таблицу) увеличиваются в ряду $k_{7.1} < k_{7.2} < k_{7.3}$. Ионизация карбоксильной группы приводит к увеличению константы скорости в 2–12 раз (в парах $k_{7.1} - k_{7.2}$), в то время как ионизация

фенольной группы – к возрастанию на 1,3–2 порядка (в парах $k_{7.2}$ – $k_{7.3}$). Данный факт для монофенолов **3**, **5**, **6**, **8** однозначно свидетельствует о наличии реакции переноса электрона (7.3"), протекающей с высокой скоростью, поскольку путь (7.3') в этом случае невозможен.

Таким образом, высокие значения $k_7$ при окислении ТГФ в водной среде при pH 7,4 объясняются реакциями ионизированных форм фенолов с пероксидным радикалом, в том числе, по механизму переноса электрона.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-13-00148.*

# О ПРОБЛЕМЕ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

Савина К. Г., Григорьев Р. Е., Сдобняков Н. Ю.,
Базулев А. Н., Мясниченко В.С.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *nsdobnyakov@mail.ru*

В последние годы существенно возросло число публикаций, посвященных контролируемому синтезу биметаллических наноструктур определенной формы, имеющих развитую поверхность. Высокоразвитая поверхность наноматериалов имеет решающее значение для их каталитического применения. Одним из методов получения большой площади поверхности является создание пористых структур. Нанопористые биметаллические сплавы, такие как Cu-Pt, обладают некоторыми выгодными свойствами, которые могут повысить каталитическую активность. В качестве одного из методов получения нанопористой структуры можно рассматривать избирательную коррозию. В процессе избирательной коррозии в наносплавах среднего размера образуются преимущественно нанопористые структуры с преобладанием атомов химически более устойчивого металла [1].

Ранее нами было проведено подробное исследование внутренней нанопористой структуры и внешней поверхности биметаллических наночастиц (НЧ) Cu-Pt и Au-Ag, полученных с использованием избирательной коррозии [2, 3].

Целью данной работы является изучение проблемы стабилизации и сохранения нанопористой структуры в бинарных НЧ методом молекулярной динамики. На рисунке 1 представлен внешний вид нанопористой частицы Cu-Pt. Размер начальной конфигурации составлял 3000 атомов. В процессе избирательной коррозии, который моделировался нами методом молекулярной динамики [4, 5] с использованием многочастичного потенциала Гупта [6], было удалено 1200 атомов.

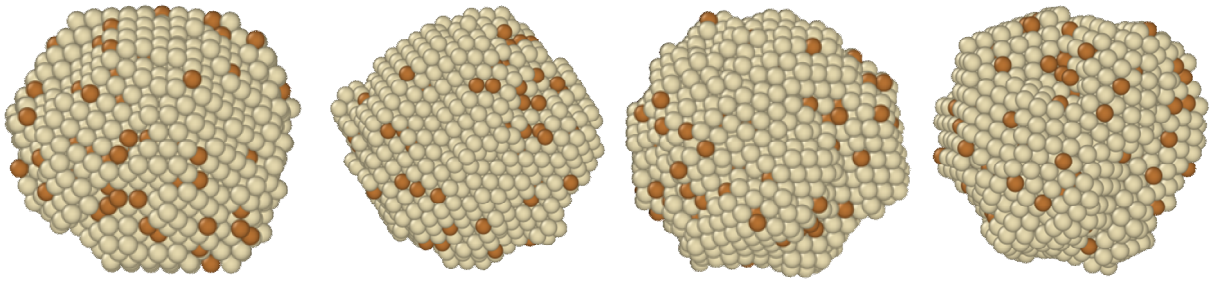
НЧ Cu-Pt охлаждалась от температуры 300 K при различных скоростях охлаждения (см. рисунок 2). При малых скоростях охлаждения пористая структура практически исчезает, НЧ становится более компактной. При охлаждении со скоростью 0,6 K/пс НЧ сохраняет рельеф поверхности достаточно развитым, но число пор заметно уменьшается и в этом случае.



*а* *б*

Рисунок 1. Начальная (*а*) и конечная (*б*) конфигурация НЧ Cu-Pt, полученная с помощью избирательной коррозии

В заключение отметим, что фактор изменения температуры негативно влияет на их стабильность, однако используя процедуру отжига при определенной температуре [7, 8], в будущем появится возможность стабилизировать бинарные металлические структуры, полученные в процессе избирательной коррозии.



0,1 K/пс 0,2 K/пс 0,3 K/пс 0,6 K/пс

Рисунок 2. Внешний вид конфигураций НЧ Cu-Pt после охлаждения при различных скоростях

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

1. Li X., Chen Q., McCue I. et al. (2014). *Nano Letters*. Vol. 14. I. 5. P. 2569–2577.
2. Сдобняков Н. Ю., Мясниченко В. С., Савина К. Г. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Вып. 12. С. 504–515.
3. Sdobnyakov N. Yu., Samsonov V. M., Kolosov A. Yu., Myasnichenko V. S., Savina K. G., Vasilyev S. A., Ershov P. M., Grigoryev R. E., Bogdanov S. S., Sokolov D. N. (2020). *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 1658. Art. № 012048. 6 p.
4. Мясниченко В. С., Самсонов В. М., Сдобняков Н. Ю. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 487–499.

5. Сдобняков Н. Ю., Колосов А. Ю., Богданов С. С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2021. 168 с.
6. Cleri F., Rosato V. (1993). *Physical Review B*. Vol. 48. I. 1. P. 22–33.
7. Myasnichenko V., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S., Sdobnyakov N. Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence; ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev. Cham: Springer, 2019. Vol. 793. P. 277–289.
8. Mikhov R., Myasnichenko V., Fidanova S., Kirilov L., Sdobnyakov N. Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2018. Studies in Computational Intelligence; ed. by I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. Cham: Springer, 2021. Vol. 961. P. 278–290.

# ИЗУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФОСФАТИДИЛХОЛИНА, ХОЛЕСТЕРОЛА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Савина А. А.[1], Царькова М. С.[2], Зайцев И. С.[2],
Милаева И. В.[2], Зайцев С. Ю.[1]

[1] Федеральный исследовательский центр животноводства – ВИЖ имени академика Л. К. Эрнста (п. Дубровицы, г.о. Подольск, Московская обл., Россия)
[2] Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К. И. Скрябина (г. Москва, Россия)
E-mail: *s.y.zaitsev@mail.ru*

Создание и изучение многокомпонентных систем на основе липидов (фосфолипидов, производных жирных кислот, холестерола и др.), белков и различных типов наночастиц является важной и актуальной проблемой «на стыке» физико-химической биологии, биохимии, химии полимеров и коллоидов, химической и бионанотехнологии [1–3]. Наиболее интересными являются системы на основе фосфатидилхолина (ФХ), холестерола (Хол), белков (родопсины, липазы, мембранные ферменты) и наночастиц серебра (НЧAg), которые по отдельности (как одно- и двухкомпонентные системы в различных комбинациях) достаточно активно изучаются [4–7].

Основной задачей данной работы являлось: исследование процессов взаимодействия различного типа как в чисто липидных системах, так и смесей ЛП с различными типами НЧ; оценка структурных особенностей полученных систем ЛП-НЧ на границе раздела фаз (в липосомах и мицеллах); детальное исследование коллоидных, физико-химических и биохимических свойств полученных систем; изучение перспектив получения прототипов функциональных материалов на основе таких многокомпонентных систем.

Одним из главных результатов явилось изучение многокомпонентных систем в сравнении со смесями из одного, двух или трех компонентов того же состава [4–7]. Наиболее перспективными примерами явились системы на основе яичного фосфатидилхолина (яФХ) и холестерола в соотношении от 19:1 до 1:1 после добавления наночастиц серебра (в диапазоне концентраций от 0,01 до 1,0 отн.ед. к сумме липидов).

Например, при оптимальном соотношении яФХ:Хол как 14:1 динамическое поверхностное натяжение (ДПН) в смеси при коротких временах «существования поверхности» (до 1 с) близко к ДПН воды 72,0–72,2 мН/м [7] при концентрации НЧAg от 0,01 до 0,1 отн. ед. При

увеличении концентрации НЧAg до 1 отн. ед., ДПН снижается на 0,3–0,5 мН/м. При средних временах существования поверхности (1–5 с) ДПН при всех концентрациях НЧAg имеет близкие значения 71,9–71,5 мН/м. С увеличением времени «существования поверхности» ДПН во всех пробах снижается, расчётное значение ДПН при этих временах близко к равновесному значению и ниже на 0,5 мН/м при концентрации НЧAg 1 отн. ед., что соответствует нашим данным, полученным ранее [7].

Средний размер частиц в многокомпонентной смеси имеет близкие значения при концентрации НЧAg в смеси до 0,05 отн. ед., а при повышении концентрации НЧAg появляются частицы со значительно меньшим размером (на порядки величин). По-видимому, это связано с разрушением липидных мицелл под действием более высоких концентраций НЧAg. Эффективный диаметр уменьшается в 1,5–2 раза при концентрации НЧAg 0,5 отн. ед. и выше. Отношение эффективного диаметра к среднему значению увеличивается при концентрации НЧAg 0,1 отн. ед. и выше.

Полученные данные и модели являются основой для разработки тонких гибридных пленок на основе таких многокомпонентных систем (путем иммобилизации их компонентов в полимерные матрицы) как прототипов функциональных материалов.

---

1. Антипин И. С., Алфимов М. В., Арсланов В. А., Бурилов В. А., Вацадзе С. З., Волошин Я. З., Горбачук В. В., Горбунова Ю. Г., Громов С. П., Дудкин С. В., Зайцев С. Ю. и др. Функциональные супрамолекулярные системы: дизайн и области применения. Успехи химии. 2021. 90(8), 1028–1037.
2. Финкельштейн А. В., Птицын О. Б. Физика белка. 4-е изд. Москва: «Университет», 2012. 524 с.
3. Зайцев С. Ю. Биологическая химия: от биологически активных веществ до органов и тканей животных. Москва: ЗАО «Капитал Принт», 2017. 517 с.
4. Zaitsev S. Yu. (2017). Dynamic surface tension parameters of protein–lipid–salt solutions as a system simulating blood plasma. *Moscow University Chemistry Bulletin*. Vol. 72, no. 2. P. 104–109.
5. Oleinikov V. A., Solovyeva D. O., Zaitsev S. Yu. (2020). Nanohybrid Structures Based on Plasmonic or Fluorescent Nanoparticles and Retinal-Containing Proteins. *Biochemistry* (Moscow). 85(S1), 196–212.
6. Savina A. A., Garnashevich L. S., Zaitsev I. S., Tsarkova M. S., Zaitsev S. Yu. (2019). Changes in lipase activity in the presence of synthetic and natural polymers. *Bulletin of Moscow University.* Ser. 2: Chemistry. Vol. 60, no. 6. P. 55–59.
7. Zaitsev S. Yu., Savina A. A., Garnashevich L. S., Tsarkova M. S., Zaitsev I. S. (2019). Effect of Some Charged Polymers on the Activity of Pancreatic Porcine Lipase. *BioNanoScience*. 9(4), 773–777.

# ЗАГАДКИ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ Pt-Pd: МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Самсонов В. М., Романов А. А., Талызин И. В.,
Луцай А. В., Жигунов Д. В., Пуйтов В. В.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *samsonoff@inbox.ru*

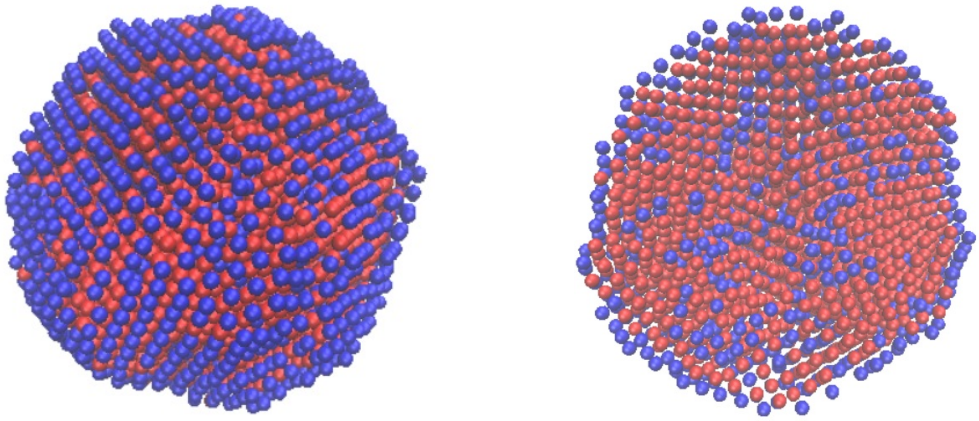
Выбор наночастиц Pt-Pd в качестве объектов нашего исследования обусловливается следующими соображениями:

1. Наночастицы (НЧ) Pt, Pd и Pt-Pd, а также другие наночастицы на основе Pt, включая наноструктуры ядро-оболочка Pt@Pd, известны как эффективные нанокатализаторы.

2. Свойства наночастиц Pt, Pd и Pt-Pd изучены значительно меньше, чем свойства наночастиц металлов с более низкими температурами плавления. В частности, как мы отмечали в [1], экспериментальные данные по размерной зависимости температур плавления Pt и НЧ Pt в литературе, по-видимому, отсутствуют. Экспериментальные данные по сегрегации компонентов в НЧ Pt-Pd относятся лишь к некоторым составам и размерам. Однако все имеющиеся экспериментальные данные предсказывают поверхностную сегрегацию Pd.

3. Некоторые теоретические модели и результаты атомистического моделирования предсказывают, что поверхностная сегрегация Pd в НЧ Pd-Pt может инвертировать, т.е. переключаться на поверхностную сегрегацию Pt.

Для моделирования методом МД мы использовали известную открытую программу LAMMPS и метод погруженного атома (МПА) Для описания межатомных взаимодействий мы использовали два набора МПА параметризаций: наш [1] и предложенный в [2]. Термодинамическое моделирование основалось на решении уравнения Батлера. Одна из конечных МД конфигураций представлена на рисунке 1, который отчетливо демонстрирует поверхностную сегрегацию Pd. Для наночастиц Pt-Pd, содержащих от 140 до 10000 атомов (рисунок 2), наши усредненные МД результаты, полученные с использованием двух альтернативных наборов параметризации (нашей [1] и [2]), предсказывают поверхностную сегрегацию Pd. Штриховая прямая соответствует предельному случаю отсутствия поверхностной сегрегации. Инверсии сегрегации, т.е. перехода к поверхностной сегрегации Pt мы не обнаружили ни при атомистическом, ни при термодинамическом моделировании. Поверхностная сегрегация уменьшается с уменьшением размера частиц и ростом температуры.



*а* *б*

Рисунок 1. Мгновенный снимок (*а*) и центральное сечение (*б*) наночастицы Pt-Pd, содержащей 5000 атомов (40% Pd) после охлаждения расплавленной наночастицы до $T = 300$ К и последующего отжига при этой конечной температуре

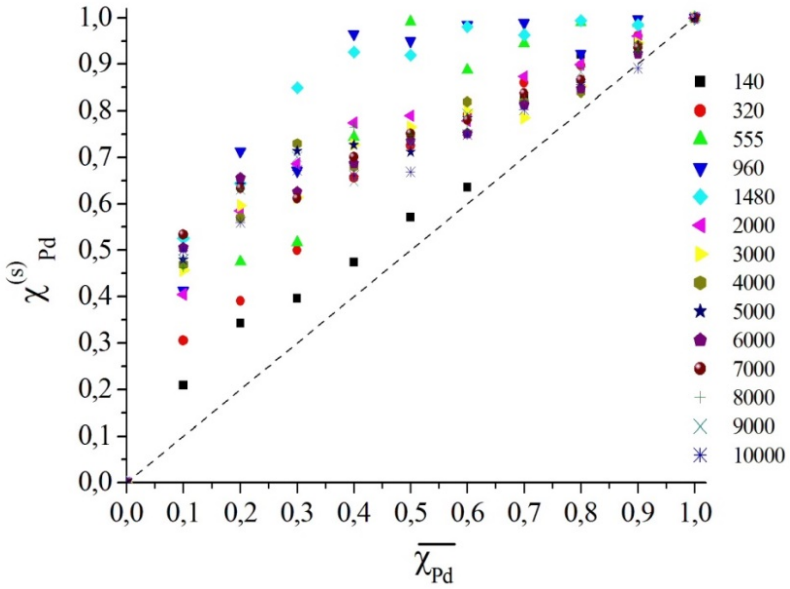



Рисунок 2. МД зависимость мольной доли $\chi^{(s)}_{Pd}$ Pd в поверхностном слое наночастиц Pt-Pd, содержащих от 140 до 10000 атомов, от среднего значения $\overline{\chi_{Pd}}$ мольной доли Pd (температура $T = 300$ К, параметризация [2], усреднение по результатам пяти МД экспериментов)

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).*

---

1. Samsonov V. M., Romanov A. A., Kartoshkin A. Yu., Talyzin I. V., Puytov V. V. (2022). *Applied Physics A*. Vol. 128. P. 826.
2. Zhou X. W., Johnson R. A., Wadley H. N. G. (2004). *Physical Review B*. Vol. 69. I. 14. P. 144113.

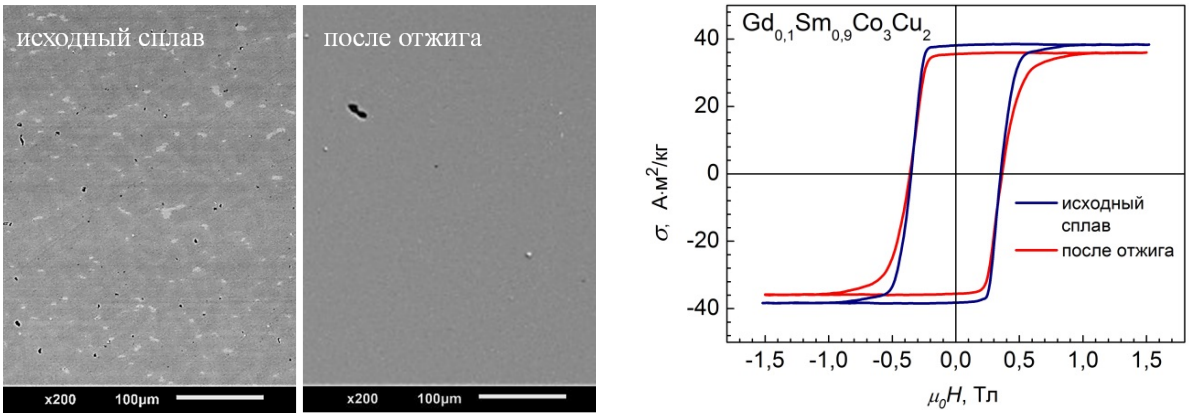
# ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ $(Gd,Sm)Co_3Cu_2$

Севрюков В. Е., Дегтева О. Б., Карпенков А. Ю.,
Иванова А. И., Семенова Е. М.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *semenova.em@tversu.ru*

Интерметаллид $SmCo_5$ с гексагональной структурой типа $CaCu_5$ является основой для высокоэнергоемких постоянных магнитов. Замещение части Sm на Gd позволяет повысить интервал температурной стабильности намагниченности, а введение Cu приводит к появлению микроструктуры с регулярными ликвационными неоднородностями, которые являются эффективными центрами задержки смещения доменных границ и обеспечивают коэрцитивность квазибинарных соединений с медью в литом состоянии.

Объектом исследования в данной работе являются квазибинарные интерметаллиды $Gd_{1-x}Sm_xCo_3Cu_2$ (x = 0,1–0,9). Исходные сплавы были получены методом индукционной плавки, после чего проводился высокотемпературный отжиг в вакууме при температуре 1050 °C в течение 4 часов. Микроструктура выявлялась средствами растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-6610LV). Петли гистерезиса образцов были измерены методом вибрационного магнитометра.




*а* *б*

Рисунок 1. Микроструктура исходного и отожженного (*а*) образцов сплава $Gd_{0,1}Sm_{0,9}Co_3Cu_2$ (*а*) и петли магнитного гистерезиса (*б*)

На рисунке 1 в качестве примера представлена микроструктура исходного сплава и после отжига. В исходном образце присутствуют

области, соответствующие вторичной фазе, состав которой близок к стехиометрии 2:17, однако после термической обработки выделения вторичных фаз не превышают 5%. Петли гистерезиса показывают одинаковую величину коэрцитивной силы, но при этом наблюдается падение намагниченности насыщения. В работе обсуждается влияние высокотемпературного отжига на микроструктуру и гистерезисные параметры образцов $Gd_{1-x}Sm_xCo_3Cu_2$.

*Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006) в лабораториях ЦКП ТвГУ*

# ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТА $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

Соболь О. В.[1], Соболев А. Ю.[1], Ожегова Л. Д.[2]

[1] Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
(г. Макеевка, Донецкая Народная Республика, Россия)
[2] Институт физики горных процессов
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *cluck@mail.ru*

Методами термического анализа было установлено снижение температуры плавления $T_{L1}$ кристаллогидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (ТСН-5) от 48,5 °С до температуры равновесной кристаллизации $T_{L2} = 32$ °С. После многочасовой выдержки затвердевшей фазы температура $T_{L1}$ в первом цикле новой серии экспериментов вновь становилась равной 48,5 °С, а в последующем цикле она опять опускалась до 32 °С. Было выдвинуто предположение, что эти переходы связаны с процессами дегидратации и гидратации по схеме: $\alpha\text{–}Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \leftrightarrow \beta\text{–}Na_2S_2O_3 \cdot 4H_2O$(мет.)+$H_2O$.

Термоциклирование проводили в интервале температур от –21 до 75 °С. В результате нагрева исходного образца ТСН-5 фиксировалось плавление при температуре $T_{L1} \approx 48{,}5$ °С на линии плато $bc$ (рисунок 1), что практически совпадает с литературными данными. При охлаждении от точки $d'$ до точки $g$ кристаллизация происходила изотермически по линии плато $hk$ при температуре $T_S \approx 32$ °С, т.е. при своеобразном переохлаждении $\Delta T_{L1S}^{-} \approx 16$ °. При последующем нагревании того же образца от точки $a'$ до точки $d'$ во втором цикле затвердевший образец плавился уже не при 48,5 °С, как в первом цикле, а при температуре $T_{L2} \approx 32$ °С, которая совпадала с температурой $T_S$ (см. плато $k'h'$ во втором цикле). При дальнейшем многократном термоциклировании того же самого образца ситуация повторялась, как и во втором термоцикле.

Наличие новой температуры плавления $T_{L2}$ свидетельствует об изменении химического состава кристаллогидрата. Наиболее приемлемым из всевозможных вариантов, предлагаемых в справочной литературе, оказывается метастабильный кристаллогидрат $\beta\text{–}Na_2S_2O_3 \cdot 4H_2O$ (ТСН-4), имеющий температуру плавления $\sim 30$ °С. По-видимому, за короткий промежуток времени после плавления, могла произойти частичная

дегидратация ТСН-5 с образованием метастабильной твёрдой фазы за счёт отрыва одной слабосвязанной молекулы $H_2O$ по схеме:

$$\alpha\text{–}Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O \rightarrow \beta\text{–}Na_2S_2O_3\cdot 4H_2O \text{ (мет.)} + H_2O. \qquad (1)$$

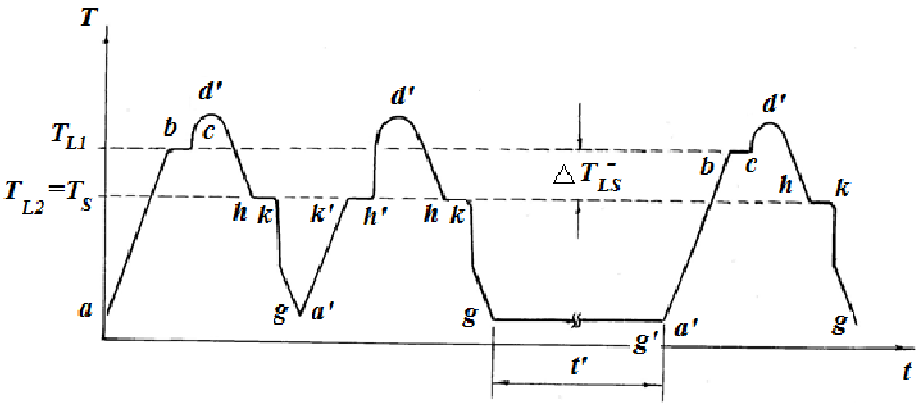



Рисунок 1. Термоциклы нагревания и охлаждения ТСН-5 с учётом плавления и равновесной кристаллизации

На следующем этапе изучали влияние времени выдержки $t'$ твёрдой фазы, образовавшейся после охлаждения в первом цикле, на параметры плавления и кристаллизации. Выдержку проводили при температурах ~20-22 °С. Установлено, что при нагреве подобного образца через несколько часов выдержки температура плавления восстанавливалась до $T_{L1} \approx 48\,°\text{C}$. Т.е., за время $t'$ при температурах $T < T_S$ возможно происходила гидратация по обратной схеме с восстановлением пятиводного тиосульфата натрия

$$\beta\text{–}Na_2S_2O_3\cdot 4H_2O \text{ (мет.)} + H_2O \rightarrow \alpha\text{–}Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O. \qquad (2)$$

Однако в новой серии термоциклов уже во втором и последующих циклах повторялась ситуация, как и в первой серии циклирования до выдержки.

Описанные выше явления относились к так называемым равновесным процессам плавления и кристаллизации. После относительно высоких прогревов жидкой фазы и охлаждения происходила неравновесная кристаллизация с переохлаждениями $\Delta T_{L1}^{-} = T_{L1} - T_{\min} \approx 42\,°$, $\Delta T_{L2}^{-} = T_{L2} - T_{\min} \approx 24\,°$, $\Delta T_{LS}^{-} = T_{L1} - T_S \approx 18\,°$, где $T_{\min} \approx 6\,°\text{C}$ – температура начала самопроизвольной кристаллизации (рисунок 2).

Установлено, что выявленные закономерности при равновесной кристаллизации (рисунок 1) имели место и при неравновесной кристаллизации.

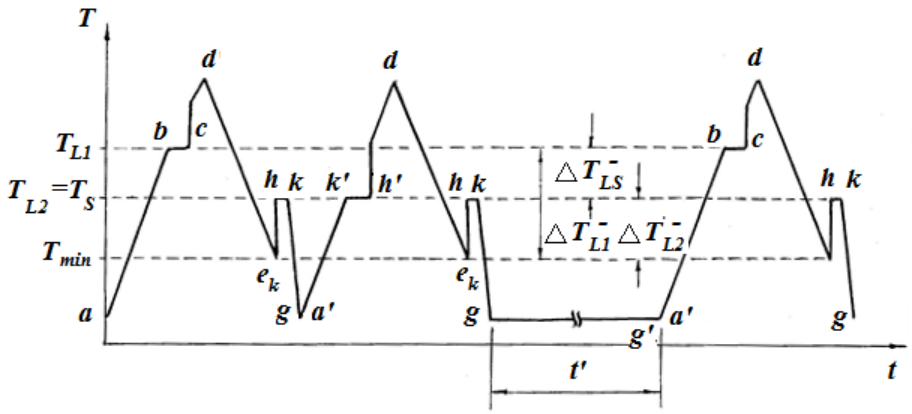



Рисунок 2. Термоциклы нагревания и охлаждения ТСН-5 с учётом плавления и неравновесной кристаллизации

# О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ В САМОНАГРЕВАЮЩИХСЯ ПОРОДНЫХ ОТВАЛАХ

Стариков Г. П., Борисенко Э. В., Гузеев О. А.,
Корвякова Н. П., Подрухин А. А.

Институт физики горных процессов
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *nata_in2020@mail.ru*

Самонагревающиеся породные отвалы угледобывающих предприятий Донбасса изучают, по меньшей мере, в трех аспектах: во-первых, как источники загрязнения экологии, во-вторых, как техногенные месторождения полезных ископаемых, а в-третьих, как накопители и генераторы тепловой энергии. Последний из указанных аспектов тесно связан с первыми двумя и является актуальным в рамках решения задач по рациональному использованию энергетических ресурсов и снижению техногенной нагрузки на старопромышленные районы Донбасса.

Для использования самонагревающегося породного отвала в качестве накопителя и генератора тепловой энергии [1] необходимо установить закономерности изменения температурного поля в трещиновато-пористой отвальной структуре углевмещающих пород. Необходимыми условиями выявления таких закономерностей являются изучение структуры и свойств пород отвала, а также его геодинамической позиции размещения [2].

Как показывает практика формирования отвалов угольных шахт, при его отсыпке «под откос» крупные куски породы, скатываясь по склону отвала, размещаются вблизи основания отвала, а мелкие породные фракции, насыщенные угольными включениями, концентрируются в верхней части отвала. Возникающая из-за сегрегации горных пород неоднородность внутреннего строения отвала является важнейшим фактором для реализации процессов его самонагревания.

Вертикальная зональность отвалов конической формы, вызванная механической сегрегацией углеотходов, контрастно проявлена в отвалах высотой более 20 м. Механизм самонагревания отвалов сводится главным образом к реализации двух процессов, первым из которых является окисляющее воздействие воздуха, подводимого через толщу пород основания отвала к очагу разогрева, а вторым – прогрессирующий характер аккумулирования тепла, выделяющегося в результате протекания экзотермических реакций окисления химически активных компонентов.

Как известно, территория Донбасса характеризуется тектонической активизацией, сопровождаемой развитием новых тектонических элементов. Границы тектонических блоков и геодинамически опасные зоны на этой территории могут как частично совпадать с тектоническими нарушениями, так и занимать секущее положение, отличаясь повышенной трещиноватостью. Если отвал расположен на границе блоков или в геодинамически опасной зоне, то создаются условия для воздушной проницаемости основания отвала и инициации его возгорания [2].

Процесс горения создает условия для термодеструкции отвальной массы. Функционирование очагов тепловыделения обеспечивает, как правило, вертикальную зональность температурного поля отвала.

В толще горящего отвала принято выделять зону активного горения пород, зону обжига отвальной массы и зону флюидогенного преобразования пород. В первой зоне, соответствующей ядерной части очага самовозгорания, температура пород превышает их температуру плавления (более 1300 °С). Во второй зоне, характеризующейся обжигом и оплавление пород, температура составляет 600–1200 °С. Третья зона температурного поля отличается флюидогенными преобразованиями пород, происходящими в температурном диапазоне от 100 до 500 °С [3].

В горящем отвале растет пористость преобразованных пород. В ядре каждого очага самовозгорания оксиды металлов и неметаллов вступают между собой в реакции. Образовавшийся в результате реакций шлак стекает к основанию отвала, пропитывая его вмещающие породы.

Таким образом, тепломассоперенос в трещиновато-пористом массиве склонных к самонагреванию углеотходов весьма сложное явление, обусловленное рядом генетических и внешних факторов. К генетическим факторам можно отнести гранулометрический и литологический составы складированных отходов, обусловливающие физико-механические и химические свойства отвальных пород. К внешним факторам следует отнести размер, форму, структуру и геодинамическую позицию отвала.

Для установления закономерностей изменения температурного поля в трещиновато-пористой структуре углевмещающих пород отвала необходимо разработать физическую модель самонагревания породного отвала. Параметры такой модели должны соответствовать установленным генетическим и внешним факторам, существенно влияющим на генерацию отвалом тепловой энергии.

1. Стариков Г. П., Борисенко Э. В., Гузеев О. А., Корвякова Н. П. О предпосылках использования самонагревающихся породных отвалов Донбасса в качестве накопителей и генераторов тепловой энергии // Инновации в альтернативной энергетике: производство и накопление: сб. тезисов докладов Всерос. конф. с междунар. участием. Дубна, 2022. С. 25.
2. Мусина В. Р. Геодинамическая позиция горящего углепородного отвала шахты «Несветаевская» // ГИАБ. 2018. № 7. С. 219–228.
3. Труфанов В. Н., Рылов В. Г., Мещанинов Ф. В. Пирометаморфогенная трасформация шахтных углеотходов в горящих терриконниках Восточного Донбасса // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2006. № 1. С. 88–94.

# МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ И ХИТОЗАНА

Тихонов Б. Б., Лисичкин Д. Р., Матвеева В. Г., Сульман М. Г.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *tiboris@yandex.ru*

Глюкозооксидаза (К.Ф. 1.1.3.4) – фермент класса оксидоредуктаз, димерный флавопротеин, содержащий флавиналениндинуклеотид в качестве кофермента, катализирующий окисление β-D-глюкозы до D-глюконо-δ-лактона и пероксида водорода с использованием молекулярного кислорода в качестве акцептора электронов. На функционирование любого фермента оказывает влияние множество факторов: температура, значение pH, диффузионные ограничения, концентрации субстратов и продуктов реакции. Влияние этих факторов существенно снижает эффективность использования ферментов в процессах химической технологии. Перспективной возможностью повышения эффективности действия глюкозооксидазы является ее иммобилизация на поверхности твердого нерастворимого носителя, которая увеличивает устойчивость фермента к ингибирующим факторам, фиксирует его конформацию, а также дает возможность многократно использовать, легко отделяя его от реакционной среды. При этом наиболее удобны из твердых носителей для иммобилизации ферментов магнитоотделяемые материалы на основе $Fe_3O_4$, обладающие сильными магнитными свойствами и способные к модификации поверхности различными функциональными группами.

Был синтезирован биокатализатор на основе глюкозооксидазы и магнитных наночастиц $F_3O_4$, модифицированных хитозаном. Для синтеза биокатализатора в термостатируемом реакторе, оборудованном обратным холодильником, смешивали по 15 мл водных растворов $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,4 моль/л) и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0,2 моль/л). Смесь перемешивали в течение 15 минут со скоростью 400 мин$^{-1}$, нагревали до 65 ºС, после чего вносили в нее по каплям со скоростью 2 мл/мин 10 мл раствора аммиака водного. Далее к смеси добавляли 50 мл раствора хитозана (0,2 г в 50 мл 0,2 М растворе уксусной кислоты) и выдерживали при постоянном перемешивании 30 минут. После окончания синтеза наночастицы отделяли с помощью постоянного магнита и многократно промывали

дистиллированной водой для удаления неспецифически связанных реагентов.

Полученные частицы обладали хорошими магнитными свойствами, средним размером 50–100 нм и дзета-потенциалом +30–50 мВ, определенными методом дифференциального рассеяния света. Микроскопирование образцов показало, что большинство частиц обладает сферической формой с образованием небольших агломератов (рисунок).

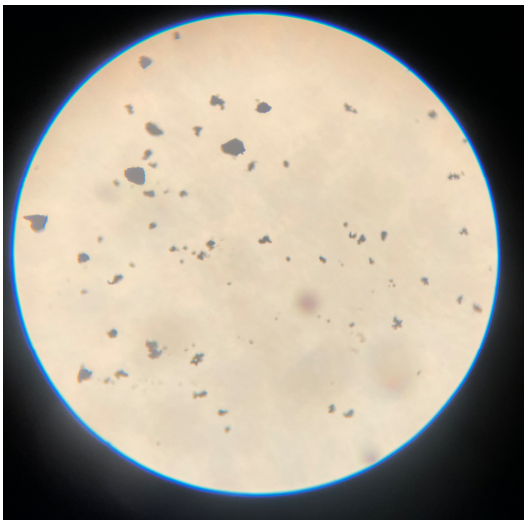


Рисунок. Изображение синтезированных магнитоотделяемых хитозансодержащих частиц, полученное с помощью микроскопа Биомед-2 (общее увеличение 150х)

Иммобилизация глюкозооксидазы на поверхности модифицированных хитозаном магнитных наночастиц проводилась двумя способами:

1) С использованием глутарового диальдегида (GA). 0,1 г модифицированных наночастиц смешивали с 10 мл 25%-ного раствора GA, выдерживали 6 часов при постоянном перемешивании, промывали дистиллированной водой, отделяли с помощью магнита, после чего выдерживали частицы в 10 мл раствора глюкозооксидазы из *Aspergillus niger* (10 мг) в фосфатном буферном растворе (pH = 6,0) в течение 1 часа при постоянном перемешивании, промывали дистиллированной водой, отделяли с помощью магнита и высушивали на воздухе.

2) С использованием 1-этил-3-(3-диметиламинопропил) карбодиимид гидрохлорида (EDC). 10 мл раствора глюкозооксидазы из *Aspergillus niger* (10 мг) в фосфатном буферном растворе (pH = 6,0) в течение 1 часа при постоянном перемешивании смешивали с 20 мл раствора, содержащего

0,1 г EDC и 0,04 г N-гидроксисукцинимида. Далее в эту смесь помещали 0,1 г модифицированных, выдерживали 12 часов при постоянном перемешивании, промывали дистиллированной водой, отделяли с помощью магнита и высушивали на воздухе.

Синтезированные биокатализаторы имели следующие показатели активности в реакции окисления D-глюкозы (начальная концентрация – 2 ммоль/л): сохранение активности – 45,1% (с GA), 58,4% (с EDC); предельная скорость реакции ($V_m$) – 0,93 ммоль/л·мин (с GA), 1,22 ммоль/л·мин (с EDC); константа Михаэлиса ($K_M$) – 5,24 ммоль/л (с GA), 2,39 ммоль/л (с EDC).

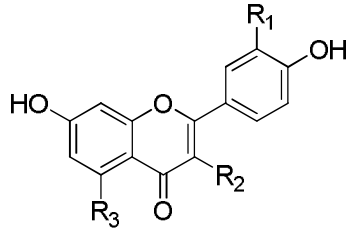
*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 075-15-2022-1232).*

# АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ФЛАВОНОИДОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

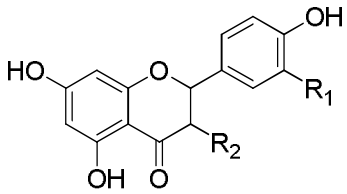
Тихонов И. В., Петрова Ю. М., Рябкова В. А.

Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова
(г. Ярославль, Россия)
E-mail: *tikhonoviv.ysu@gmail.com*

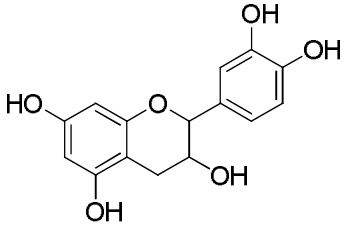
Исследована антиоксидантная активность (АОА) фенолов класса флавоноидов, представленных на схеме, при окислении тетрагидрофурана (ТГФ) в водном растворе при 310 K и различных pH среды.



$R_1 = H; R_2 = R_3 = OH$ **1** кемпферол
$R_1 = R_2 = R_3 = OH$ **2** кверцетин
$R_1 = R_2 = OH; R_3 = H$ **3** физетин



$R_1 = R_2 = H$ **4** нарингенин
$R_1 = R_2 = OH$ **5** дигидрокверцетин



**6** эпикатехин

АОА характеризовали константой скорости $k_7$ взаимодействия фенола с пероксидным радикалом $RO_2^{\bullet}$ и коэффициентом ингибирования $f$. В таблице представлены параметры АОА флавоноидов при окислении ТГФ в водном растворе при pH 7,4 в сравнении с другими модельными системами. Значения $f$ для производных пирокатехина **2**, **3**, **5**, **6** как при окислении ТГФ в водной среде, так и при окислении метиллинолеата (LH) в мицеллах, существенно превышают теоретическое значение, равное 2, а также значения $f$ в органической среде. Вероятная причина – образование новых фенольных групп в результате нуклеофильного присоединения к *орто*-хинонам (продуктам превращения ингибиторов) в водной среде.

Таблица. Значения $k_7 \cdot 10^{-3}$ ($M^{-1} \cdot c^{-1}$) и $f$ для флавоноидов при окислении стирола, LH в гомогенной среде и мицеллах, а также ТГФ в водном растворе (pH 7,4)

| PhOH | Стирол [1] | | LH (гом.) [2] | | LH (миц.) [3] | | ТГФ (pH 7,4) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $k_7 \cdot 10^{-3}$ | $f$ | $k_7 \cdot 10^{-3}$ | $f$ | $k_7 \cdot 10^{-3}$ | $f$ | $k_7 \cdot 10^{-3}$ | $f$ |
| **1** | 130 | 1,4 | 7,7 | – | 2,8 | 1,1 | 490 | 1,1 |
| **2** | 1900 | 1,9 | 160 | 1,7 | 4,4 | 5,3 | 240 | 5,7 |
| **3** | 2000 | 1,5 | 170 | 1,5 | 5,8 | 3,7 | 1270 | 6,5 |
| **4** | 12 | – | 0,81 | – | 0,019 | – | 40 | – |
| **5** | 900 | 1,9 | 110 | 1,6 | 2,7 | 6,9 | 910 | 6,2 |
| **6** | 1600 | 1,4 | 150 | 1,8 | 2,6 | 5,7 | 480 | 5,4 |

Значения $k_7$ для флавоноидов при окислении ТГФ в водной среде на 2 порядка выше, чем при окислении LH в мицеллах. Для некоторых флавоноидов они существенно превышают значения $k_7$ при окислении LH в гомогенной среде. Причиной этого может быть изменение механизма ингибирования в водной среде, в частности, участие в ингибировании ионизированных форм фенолов. Об этом свидетельствует уменьшение АОА флавоноидов при снижении pH среды (рисунок 1). Эффективная константа скорости $k_7$, учитывающая взаимодействие $RO_2^{\bullet}$ с нейтральной (PhOH) и анионной ($PhO^-$) формами антиоксиданта, определяется уравнением (1).

$$PhOH + RO_2^{\bullet} \rightarrow PhO^{\bullet} + ROOH \quad (7.1)$$

$$PhO^- + RO_2^{\bullet} \rightarrow PhO^{\bullet} + RO_2^- \quad (7.2)$$

$$k_7 = k_{7.1}\frac{[PhOH]}{[PhOH]_0} + k_{7.2}\frac{[PhO^-]}{[PhOH]_0} \quad (1)$$

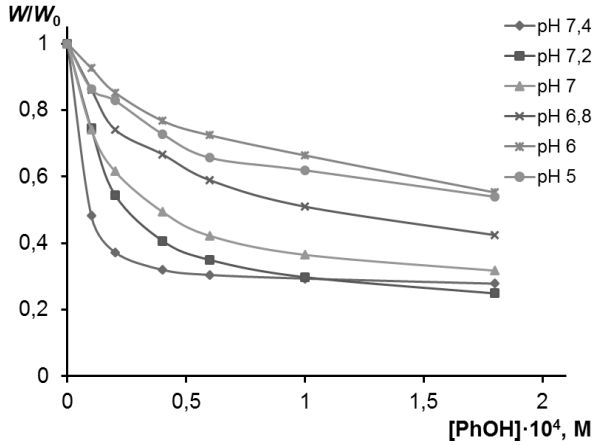



Рисунок 1. Зависимости скорости окисления ТГФ от концентрации **6** при различных pH

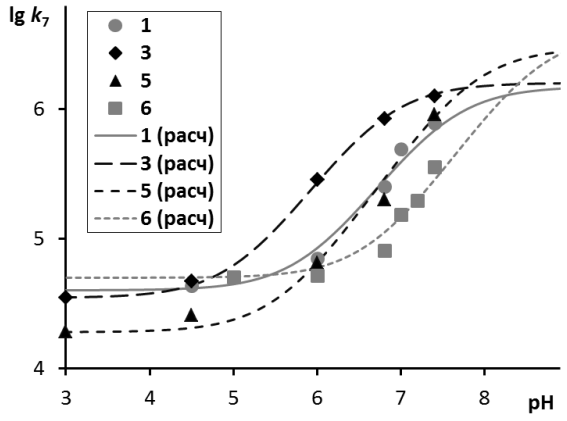



Рисунок 2. Зависимости lg $k_7$ от pH для **1**, **3**, **5**, **6**. Точки – эксперимент, линии – расчет

На рисунке 2 представлены примеры сопоставления экспериментальных значений $k_7$ при различных pH с рассчитанными по уравнению (1). Значения $k_{7.1}$ составляют $(2-5)\cdot10^4$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$ и по порядку величины сопоставимы со значениями $k_7$ при окислении LH в гомогенной среде. Оцененные путем экстраполяции значения $k_{7.2}$ лежат в диапазоне $(1{,}5-4)\cdot10^6$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$, т.е. на 1,7 – 2,2 порядка превышают $k_{7.1}$ и, по-видимому, отвечают реакции переноса электрона.

Таким образом, высокие значения $k_7$ при окислении ТГФ в водной среде при pH 7,4 объясняются реакциями феноксид-анионов с пероксидным радикалом, в том числе, по механизму переноса электрона. В свою очередь, низкие значения $k_7$ при окислении LH в мицеллах

свидетельствуют о незначительном вкладе реакций антиоксидантов в водной среде в общее ингибирование в указанной системе.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-13-00148.*

---

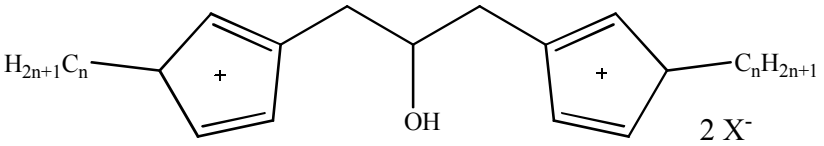
1. Tikhonov I., Roginsky V., Pliss E. (2009). *Int. J. Chem. Kinet*. Vol. 41. P. 92.
2. Tikhonov I., Roginsky V., Pliss E. (2010). *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. Vol. 112. P. 887.
3. Tikhonov I. et al. (2020). 3rd International Symposium on Lipid Oxidation and Antioxidants. Frankfurt, 23–24 November, 2020. P. 29.

# АЛЬТЕРНИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИГАЛОГЕНИДОВ БИС-ИМИДАЗОЛИЯ С АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Труш Е. Н., Михайлов В. А.

Институт физико-органической химии и углехимии
имени Л. М. Литвиненко (г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *v_mikhailov@yahoo.com*

Производные кватернизованного имидазола широко используются в поиске и создании новых ионных жидкостей, ионных жидких кристаллов и поверхностноактивных веществ, преимущественно как моноимидазолиевые и реже – как дикатионные бис-имидазолиевые соли. Препятствием для целенаправленного поиска новых агентов может служить недостаточная изученность зависимости свойств от строения, например, от особенностей строения длинноцепочечного алкильного заместителя («хвоста»). Важнейшими из таких свойств являются температура плавления (для ионных жидкостей) и растворимость в воде (для сурфактантов). Большинство существующих моделей исходят из представлений о монотонной зависимости температуры плавления (и других фазовых переходов) от длины алкильного фрагмента (хвоста в том числе) при условии его нормального (неразветвленного) строения. По крайней мере, для некоторых солей бис-имидазолия эти представления могут быть неверны; например, для дигалогенидов 1,3-бис(3`-алкилимидазолий-1`-ил)-2-гидроксипропана:




n = 8, 9, 10, 12, 14, 16
X = Cl, Br

Температуры плавления и растворимость в воде этих соединений немонотонно зависят от длины алкильного хвоста (рисунок).

Подобное альтернирование свойств может иметь достаточно общий характер и должно быть учтено при направленном [1] поиске новых и модификации известных ионных жидкостей.

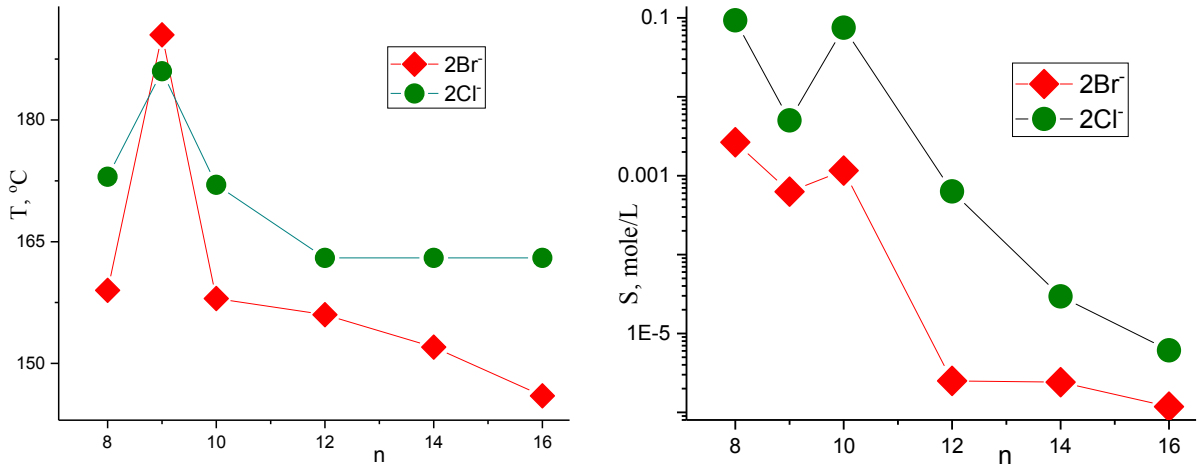



Рисунок. Зависимость температур плавления (T, в градусах Цельсия, слева) и растворимости в воде (S, моль/литр, справа) от длины алкильного заместителя $C_nH_{2n+1}$ (n – число атомов углерода в цепи)

---

1. Philippi F., Welton T. Targeted modifications in ionic liquids – from understanding to design. (2021). *Phys. Chem. Chem. Phys*. Vol. 23, iss.12. P. 6993–7021. DOI: 10.1039/D1CP00216C

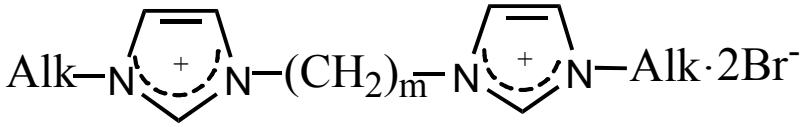
# α-НУКЛЕОФИЛЫ – ОСНОВА СУПЕРНУКЛЕОФИЛЬНЫХ ОРГАНИЗОВАННЫХ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Туровская М. К., Прокопьева Т. М., Котенко А. А.,
Гайдаш Т. С., Михайлов В. А.

Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *alla.a.kotenko@yandex.ru*

Современные подходы получения супернуклеофильных реагентов базируются на применении организованных микрогетерогенных систем (ОМС), соответствующих требованиям «зеленой» химии и характеризующихся рядом преимуществ, в том числе, эффективной солюбилизацией труднорастворимых в воде ФОС. Применение ОМС позволяет достичь скоростей реакции в $10^2$–$10^3$ раз больших чем в воде, а изменяя условия эксперимента, можно регулировать скорость процесса. Особый интерес и с научной, и с практической точек зрения представляет конструирование ОМС, в состав которых будет входить α-нуклеофил, обладающий аномально высокой нуклеофильной реакционной способностью – гидропероксид-ион.

В настоящей работе рассмотрены кинетические закономерности пероксигидролиза 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой (NPDEPN), фосфорной (NPDEP) и толуолсульфоновой (NPOTos) кислот в ОМС на основе димерных катионных ПАВ (варьирование числа метиленовых связей и структуры Alk, рисунок), проанализированы факторы, ответственные за мицеллярный катализ в реакциях с α-нуклеофилом и «нормальным» – гидроксид-анионом.



m = 2 (**1**); 3 (**2**); 4 (**3**); Alk = $C_{12}H_{25}$ (**a**), Alk = $C_{14}H_{29}$ (**b**)

В ОМС на основе димерных катионных ПАВ в присутствии пероксида водорода субстрат взаимодействует с анионами $HO^-$ и $HOO^-$. Обе реакции протекают как в водной, так и в мицеллярной псевдофазах. Однако различия в наблюдаемых скоростях реакций пероксигидролиза и щелочного гидролиза достигают ~ 10 раз. Поэтому вкладом щелочного

гидролиза можно пренебречь и обработку экспериментальных данных проводили только с учетом реакции гидропероксид-аниона с субстратом.

Сравнительный анализ закономерностей кинетического поведения «нормального» ($HO^-$-ион) и α-нуклеофила ($HOO^-$-ион) в реакциях щелочного гидролиза и пероксигидролиза свидетельствует о том, что они являются общими для этих реакций нуклеофильного замещения (таблица). Прежде всего, следует отметить, что, как и в случае гидролиза, димерные ПАВ заметно ускоряют пероксигидролиз субстратов.

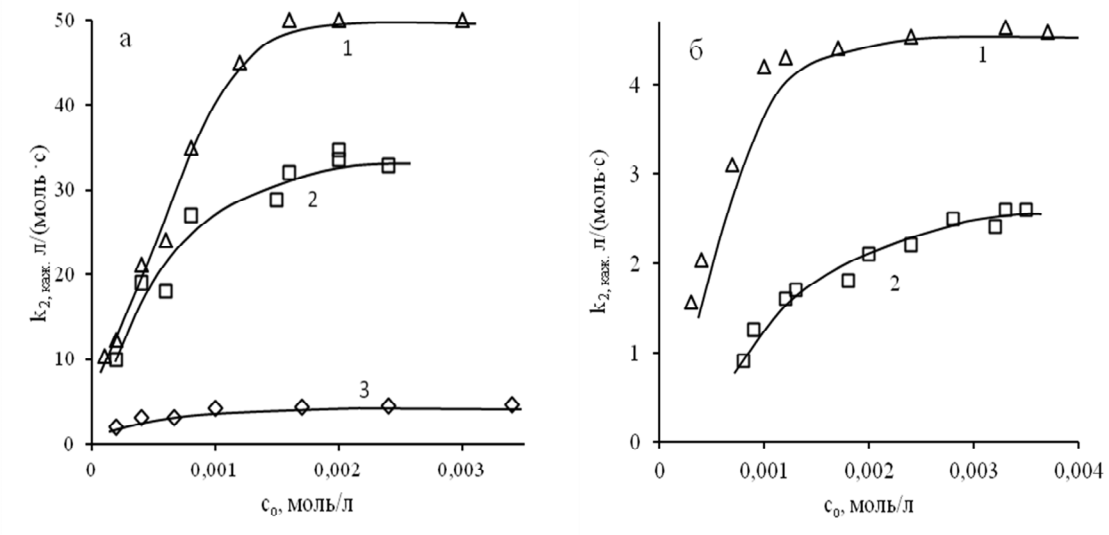



Рисунок. Зависимость величин $k_{2,каж.}$, л/(моль с) от концентрации ПАВ для реакции пероксигидролиза: а) NPDEPN (1), NPOTos (2), NPDEP (3) в присутствии **2b**; б) NPDEP в присутствии **2b** (1); **2a** (2); pH 11.0; вода; 25 °C

Таблица. Физико-химические характеристики пероксигидролиза NPDEPN и NPDEP в ОМС на основе димерных катионных ПАВ; pH = 11.0; вода, 25 °C

| ПАВ | Субстрат | $K_S$, л/моль | $K_{HOO^-}$, л/моль | $k^м_{2,HOO^-}$ л/(моль·с) | $k^в_{2,HOO^-}$ / $k^м_{2,HOO^-}$ | $k^м_{2,HOO^-}$ / $k^м_{2,HO^-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **2a** | NPDEPN | 230 ± 70 | 30 | 2.33 | 3.0 | 61 |
| | NPDEP | 160 ± 20 | 30 | 0.23 | 2.4 | 52 |
| **2b** | NPDEPN | 390 ± 90 | 30 | 2.05 | 3.4 | 17 |
| | NPDEP | 800 ± 150 | 30 | 0.13 | 4.2 | – |
| **1a** | NPDEPN | 350 | 50 | 3.80 | 1.9 | 64 |
| | NPDEP | 295 | 50 | 0.27 | 2.0 | 108 |
| **1b** | NPDEPN | 590 | 80 | 2.40 | 3.1 | – |
| | NPDEP | 550 | 80 | 0.16 | 3.4 | 70 |
| **3a** | NPDEP | 240 | 45 | 0.20 | 2.8 | 57 |
| **3b** | NPDEPN | 550 | 80 | 2.95 | 2.5 | – |
| | NPDEP | 290 | 60 | 0.24 | 2.2 | 58 |

Определяющую роль в мицеллярных эффектах играют гидрофобные свойства ПАВ/субстрата, а основным фактором, ответственным за мицеллярный катализ, выступают эффекты концентрирования реагентов. При этом $\alpha$-эффект гидропероксид-иона, охарактеризованный отношением констант скорости второго порядка пероксигидролиза и щелочного гидролиза, сохраняется и в зависимости от природы ПАВ/субстрата может составлять $\geq 100$ раз.

# МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ РАСПАДА $H_2O_2$. ЭСТАФЕТНЫЙ Н-ПЕРЕНОС

Туровский Н. А.[1], Туровская М. К.[2],
Бидулько Э. В.[1], Сямиуллина А. А.[1]

[1] Донецкий национальный университет
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
[2] Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *na.turovskij@gmail.com*

Изучена кинетика термолиза пероксида водорода в водной среде в температурном интервале 328–398 К. Энергия активации процесса равна 74 ± 6 кдж/моль. Известно, что энергия активации высокотемпературного (Т > 800–1000 К) радикально-парного распада пероксида водорода – 210 кдж/моль.

Предполагается, что процесс термолиза пероксида водорода с образованием воды и молекулярного кислорода может протекать по механизму внутримолекулярного Н-переноса, схема которого представлена ниже. Рассмотрим процесс разложения пероксида водорода с участием в реакции двух молекул пероксида - реакция (1):

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (1)$$

Процесс разложения пероксида водорода протекает с выделением молекулярного кислорода в возбужденном или в основном электронном состоянии. Энтальпия реакции составляет –103.8 кДж/ моль при образовании синглетного молекулярного кислорода и –233.9 кДж/моль приобразовании молекулярного кислорода в основном электронном состоянии. Следует отметить, что в случае распада пероксида водорода по маршруту (схема 1) вычисленная и измеренная энтальпии реакции согласуются. Их величины равны –103.8 и –98.25 кДж/моль соответственно.

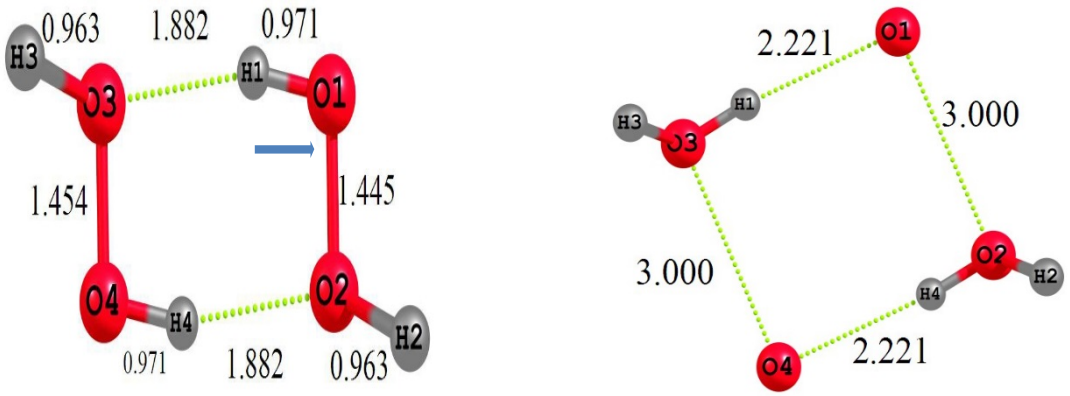



Схема 1

Молекулярное моделирование комплекса пероксида водорода с водой на уровне теории MP2/6-311G (*d*, *p*) показывает, что наиболее устойчивой является структура комплекса с двумя водородными связями: – $O_1$-$H_2$•••$O_3$- и -$O_3$-$H_3$•••$O_2$- ..

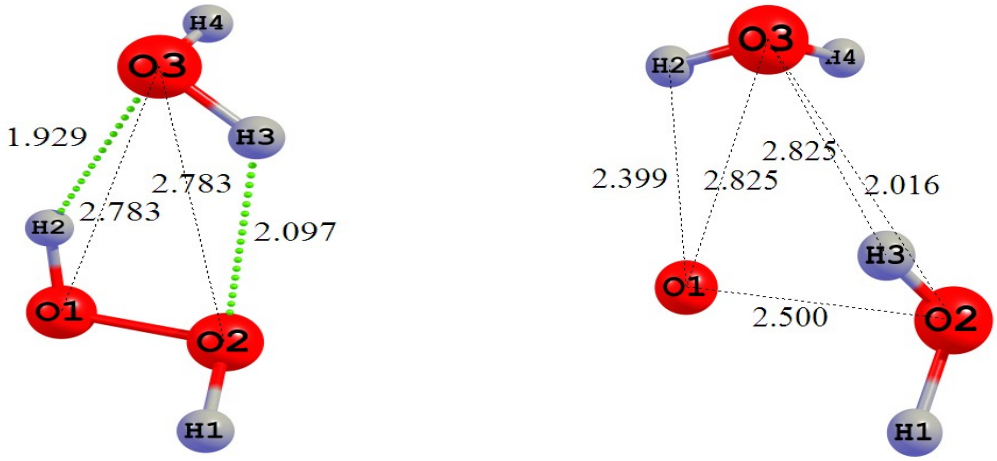



Схема 2

Геометрические параметры HOOH в комплексе с $H_2O$ практически не отличаются от таковых в изолированных молекулах. Более сильной водородной связью является та, в которой вода выступает донором электронов. Эта связь короче, а угол -$O_1$-$H_2$•••$O_3$- больше, чем -$O_3$-$H_3$•••$O_2$-, что характерно для нормальных водородных связей. Энергия связывания в комплексе $H_2O_2$ …$H_2O$ составляет -26.8 кДж/моль, а расстояния между атомами кислорода удовлетворительно согласуются с данными в кристалле HOOH · $H_2O$.

В процессе термолиза пероксида водорода в водной среде эстафетный механизм синхронного переноса H- атома является только необходимым условием разложения пероксида водорода на воду и молекулярный кислород. Эстафетный H- перенос будет эффективным лишь

при условии наличия акцептора атомов кислорода, который образуется в процессе разложения пероксида водорода в водной среде. Таковым акцептором атомарного кислорода может быть второй атом кислорода. Поэтому очевидно реакционноактивный водно-пероксидный кластер должен включать как минимум две молекулы пероксида водорода, два источника атомарного кислорода, и минимум две молекулы воды на каждую молекулу пероксида. Синхронный процесс разрыва пероксидной связи, эстафетного Н – переноса и связывания образующегося атомарного кислорода будет являться достаточным условием распада пероксида водорода с аномально низкими величинами активационных параметров, соизмеримых с активационными параметрами химически активированного или каталитического распада пероксида.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ И СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ВЕЩЕСТВ В АНГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Туровцев В. В.

Тверской государственный медицинский университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *turtsma@tversu.ru*

К настоящему времени существует несколько хорошо разработанных методик теоретического определения энтальпии образования веществ в газовой фазе. Однако устоявшегося и апробированного алгоритма расчёта энтропии и свободной энергии Гиббса на сегодняшний день нет. Широко применяемое гармоническое приближение даёт неприемлемую погрешность. При этом набор и последовательность процедур в каждом расчёте может отличаться. Нами для определения энтропии и свободной энергии Гиббса в газовой фазе используется ангармоническая модель «жёсткий ротатор – ангармонический осциллятор» вместе с проверенными наборами функционал/базис. В представленном докладе изложена методика применения данной модели на примере расчёта термодинамических свойств оксокана в широком температурном интервале.

Оксокан относится к макроциклическим простым эфирам (рисунок). Это восьмичленный циклический эфир, содержащий 7 ядер углерода, 14 протонов, ядро кислорода и 64 электрона.

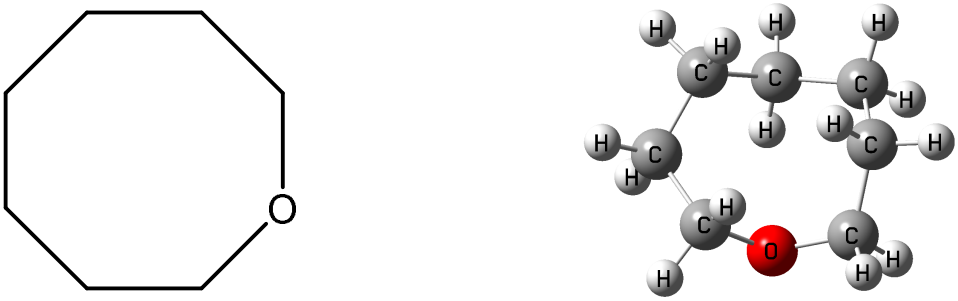



Рисунок. Структурная формула и строение оксокана

Конформеры оксокана были сгенерированы в программе ADF 2021 и оптимизированы методом молекулярной механики в валентно-силовом поле UFF. С учётом оптических изомеров было найдено 29 изомеров. Полученные структуры далее были оптимизированы в программе ADF 2021 методом M06/DZ2P в декартовом базисе слетеровых

функций 6d 10f. При этом количество структур уменьшилось до 22, а их порядок на энергетической диаграмме (при выстраивании вверх по энергии) поменялся. Предварительная оценка мольных долей (таблица) показала, что при расчёте свойств нужно учитывать не более 11 изомеров. Расположение ядер в четырёх конформерах описываются точечной группой симметрии $C_1$, т.е. они не имеют элементов симметрии и каждый состоит из двух оптических изомеров. Три конформера описываются точечной группой симметрии $C_s$ и не имеют зеркальных изомеров (единственная структура).

Таблица. Мольные доли $\chi_i(T)$ в равновесной смеси и энтропия смешения $S_{mix}$ (Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$) оксокана, M06/6-311++g(3df,3pd) 5d 7f, модель «жесткий ротатор – ангармонический осциллятор»

| $T$, K | $\chi_i(T)$ | | | | | | | $S_{mix}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **I** | **II** | **III** | **IV** | **V** | **VI** | **VII** | |
| 298.15 | 0.205 | 0.050 | 0.283 | 0.041 | 0.407 | 0.001 | 0.013 | 13.4 |
| 300 | 0.205 | 0.050 | 0.283 | 0.041 | 0.406 | 0.001 | 0.013 | 13.4 |
| 400 | 0.159 | 0.061 | 0.258 | 0.051 | 0.443 | 0.005 | 0.023 | 13.6 |
| 500 | 0.135 | 0.066 | 0.241 | 0.057 | 0.461 | 0.010 | 0.030 | 13.8 |
| 600 | 0.118 | 0.070 | 0.228 | 0.061 | 0.470 | 0.016 | 0.037 | 14.0 |
| 700 | 0.107 | 0.072 | 0.216 | 0.063 | 0.477 | 0.022 | 0.042 | 14.2 |
| 800 | 0.100 | 0.073 | 0.207 | 0.064 | 0.480 | 0.029 | 0.047 | 14.3 |
| 900 | 0.094 | 0.074 | 0.199 | 0.066 | 0.481 | 0.035 | 0.050 | 14.4 |
| 1000 | 0.089 | 0.076 | 0.193 | 0.066 | 0.481 | 0.041 | 0.054 | 14.5 |
| 1100 | 0.085 | 0.076 | 0.188 | 0.066 | 0.481 | 0.046 | 0.057 | 14.6 |
| 1200 | 0.083 | 0.077 | 0.184 | 0.067 | 0.478 | 0.051 | 0.060 | 14.7 |
| 1300 | 0.081 | 0.078 | 0.180 | 0.067 | 0.476 | 0.056 | 0.062 | 14.8 |
| 1400 | 0.079 | 0.078 | 0.178 | 0.068 | 0.473 | 0.060 | 0.064 | 14.9 |
| 1500 | 0.077 | 0.079 | 0.175 | 0.068 | 0.470 | 0.064 | 0.066 | 15.0 |

Строение, полная электронная энергия $E_{total}$ и частоты гармонических колебаний были получены в программе Gaussian 09 методами B3LYP/aug-cc-pvtz 6d 10f, M06/6-311++g(3df,3pd) 5d 7f, M06/aug-cc-pvQZ 5d 7f и wB97x/aug-cc-pvQZ 5d 7f. Также для определения энтальпии образования при 298.15 K были использованы составные методы G3MP2, G4MP2, G4. Ангармонические частоты колебаний двух основных конформеров были найдены методом VPT2 QFF B3LYP/6-311++g(3df,3pd) 10f 6d. Сходимость по полной электронной энергии во всех случаях была лучше, чем $10^{-6}$ Hartree, сходимость по градиентам (силам) лучше, чем $10^{-5}$ Hartree/bohr; использовалась сетка grid=250974.

Используемая в работе модель «жёсткий ротатор – ангармонический осциллятор» (RRAO) предполагает, что колебательный вклад в термодинамические свойства в температурном интервале 298–1500 К находится прямым суммированием энергий конечного числа $n_{max}$ ангармонических колебательных уровней каждой моды.

Термодинамические свойства оксокана, найденные с учётом температурных зависимостей мольных долей $\chi_i(T)$ и энтропии смешения $S(T)_{mix}$, были вычислены в модели RRAO методами M06/aug-cc-pvQZ 5d 7f и wB97x/aug-cc-pvQZ 5d 7f.

*Работа была частично выполнена с использованием ресурсов Лаборатории «Перспективные технологии переработки возобновляемого органического сырья и аккумулирования водорода» СамГТУ.*

*Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СШИВКИ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА, КМЦ И ПВС

Тюрина Т. Г., Крюк Т. В., Кудрявцева Т. А., Романенко Н. А.

Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *t_tiurina@mail.ru*

Матричные формы на основе возобновляемого и дешевого крахмала (Кр) являются перспективными системами доставки биологически активных веществ; для улучшения механических и физико-химических свойств сетчатых структур (гелей и пленок) крахмал обычно комбинируют с другими полимерами. Среди них можно выделить биоразлагаемые, биосовместимые и нетоксичные поливиниловый спирт (ПВС) и карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) [1, 2]. Введение в полимерную матрицу КМЦ, как и применение поликарбоновой кислоты для ее сшивки, приводит к появлению в составе сетчатой структуры ионогенных групп. Поскольку в большинстве случаев как потенциальные лекарственные матрицы рассматриваются именно ионогенные гидрогели, а их структура и свойства могут значительно варьироваться путем изменения pH растворов [3], изучению поведения гидрогелей в различных средах уделяется пристальное внимание.

Целью работы было определение параметров сшивки гидрогелей на основе кукурузного крахмала, КМЦ и ПВС и их зависимости от pH среды.

Пленочные материалы получали методом литья. Состав пленок: Кр:КМЦ = 80:20 мас.%, ПВС (M = 72000 Да), сшивающий агент (лимонная (ЛК), янтарная (ЯК) или глутаровая (ГК) кислота), пластификатор (глицерин) в количестве 7, 7, 50 мас.% от массы полисахаридов соответственно. Степень набухания $\alpha_\infty$, плотность сшивки $\rho_c$, среднюю молекулярную массу между узлами сшивки $\overline{M}_C$ и размер ячейки полимерной сетки $\xi$ рассчитывали по результатам набухания в водном растворе при температуре 20 °C в соответствии с [4] при различных значениях pH; результаты представлены в таблице.

Результаты определения параметров набухания и сшивки гидрогелей

| Параметр | pH 1,68 (оксалатный буфер) | | | pH 6,7 (диствода) | | | pH 7,96 (боратный буфер) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ЛК | ЯК | ГК | ЛК | ЯК | ГК | ЛК | ЯК | ГК |
| $\alpha_\infty$, % | 273 | 331 | 324 | 365 | 449 | 511 | 371 | 500 | 558 |
| $\rho_c \cdot 10^{-4}$, моль/см$^3$ | 11,1 | 7,4 | 7,8 | 5,9 | 3,8 | 2,9 | 6,1 | 3,2 | 2,6 |
| $\overline{M}_C$, г/моль | 1418 | 2118 | 2022 | 2663 | 4144 | 5594 | 2591 | 4852 | 6131 |
| $\xi$, Å | 94 | 121 | 118 | 139 | 184 | 220 | 138 | 205 | 237 |

Как видно, степень набухания полисахаридных сеток варьируется в диапазоне от 270 до 560%; в нейтральной и щелочной среде гели набухают в большей степени вследствие ионизации боковой кислотной группы КМЦ [5], влияние природы сшивающего агента на набухание незначительно. Наличие в составе гидрогелей ПВС способствует увеличению значения $\alpha_\infty$, особенно это проявляется в случае использования ГК, как показано на рисунке.

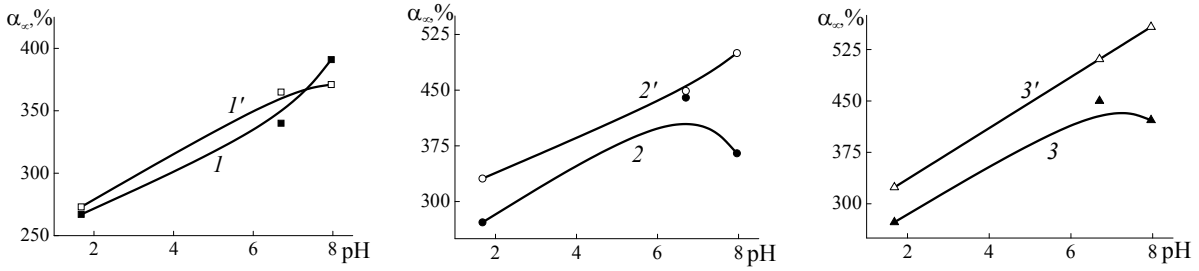



Рисунок. Результаты определения степени набухания гидрогелей на основе Кр:КМЦ (80:20 мас.%) без (*1*, *2*, *3*) и при введении ПВС (*1′*, *2′*, *3′*) в зависимости от pH (20 °C). Кислота: ЛК (*1*, *1′*); ЯК (*2*, *2′*); ГК (*3*, *3′*)

При повышении pH до 6,7 средняя молекулярная масса межузловых сегментов увеличивается в 1,5–3 раза, а плотность сшивки уменьшается; максимальное изменение происходит, когда сшивающим агентом выступает ГК. Дальнейший рост pH до 7,96 приводит к незначительному изменению этих показателей. Размер ячеек гидрогелей составляет от 94 до 237 Å, тогда как в отсутствие ПВС $\xi$ не превышает 182 Å [6]. Наибольший размер ячеек наблюдается при набухании пленок, полученных в присутствии ГК; значения $\xi$ изменяются от 118 до 220 и далее до 273 Å при переходе из кислой в нейтральную и щелочную среды.

Поскольку большинство гидрогелей, используемых в биомедицинских целях, имеют размер ячеек в набухшем состоянии от 50 до 1000 Å [7], приведенные выше результаты свидетельствуют о соответствии этим требованиям полученных нами материалов на основе кукурузного крахмала, КМЦ и ПВС. Возможность регулирования структуры таких гидрогелевых матриц путем замены сшивающего агента и/или введения в состав полимерной композиции поливинилового спирта обеспечивает получение матриц с параметрами сетки, наиболее пригодными для систем доставки лекарств.

---

1. Rahman M. S. et al. (2021). *Polymers*. Vol. 13, no. 8. P. 1345.
2. Rivera-Hernández G. et al. (2021). *Int. J. Pharm*. Vol. 600. P. 120478.

3. Chai Q., Jiao Y., Yu X. (2017). *Gels*. Vol. 3, no.1. P. 6.
4. Singh B., Sharma V. (2014). *Carbohydr. Polym*. Vol. 101. P. 928–940.
5. Peppas N. A., Hoffman A. S. (2020). *Biomaterials Science* (eds. W. R. Wagner, S. E. Sakiyama-Elbert, G. Zhang, M. J. Yaszemski). P. 153–166.
6. Тюрина Т. Г. и др. // Вестник ДонНУ. Сер. А. 2022. № 1. С. 115–122.
7. Lin C.-C., Metters A. T. (2006). *Adv. Drug Deliv. Rev*. Vol. 58, no. 12–13. P. 1379–1408.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМИДИРОВАНИЯ ЯНТАРНОГО АНГИДРИДА БЕНЗОКАИНОМ

Тюрина Т. Г., Заречная О.М., Крюк Т. В.

Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *t_tiurina@mail.ru*

Ранее [1] нами была изучена кинетика амидирования янтарного ангидрида бензокаином (БК) и сульфаниламидом и найдены величины энергии активации реакции (63 кДж/моль), практически совпадающие для обоих аминов в диоксане, что логически вытекает из природы реакционных центров. Кинетика амидирования была проанализирована также исходя из положения о том, что она является автокаталитической, поскольку карбоксильная группа, которая может быть катализатором, входит в состав амида [2]. Вместе с тем было обнаружено, что на величины констант скорости оказывает влияние природа заместителя в ароматическом амине, что отмечали для реакции замещенных анилинов с ангидридами других карбоновых кислот, например, фталевого [2] и бензойного [3].

Нами были проведены теоретические исследования возможных путей взаимодействия янтарного ангидрида с бензокаином для двух вариантов согласованного механизма реакции – некаталитического (1) и каталитического (2) – с участием молекулы бензокаина, структуры представлены на рисунке.

Расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности DFT в газовой фазе, в основном состоянии, с использованием композитного метода $r^2$SCAN-3c [4], реализованного в пакете ORCA 5.0.3 [5]. Активационные и термодинамические параметры реакций относительно суммы свободных молекул реактантов и продуктов в их наиболее стабильных конформациях для стандартного состояния 1 атм и T 298 K приведены в таблице.

Катализ второй молекулой БК снижает ожидаемый барьер активации $\Delta H^{\neq}$ реакции амидирования более чем в 2 раза. При этом барьер $\Delta G^{\neq}$ практически не изменяется из-за существенного уменьшения энтропии при образовании тримолекулярного активированного комплекса реакции (2).

С учетом поправки для перехода от стандартного состояния газовой фазы к стандартному состоянию фазы раствора (1 моль/л при 298 К и

1 атм), равной в случае каталитического пути 2 RT, величина барьера активации $\Delta H^{\neq}$ составит 58,8 кДж/моль.

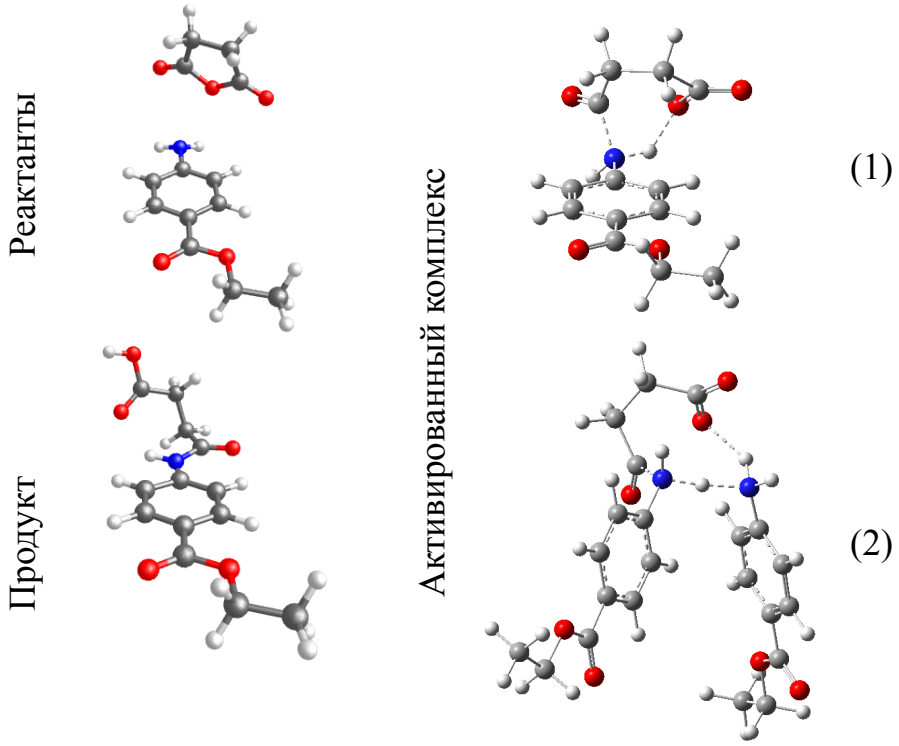



Рисунок. Структура исходных реагентов, продукта реакции и активированных комплексов в некаталитической (1) и каталитической (2) реакции

Таблица. Активационные и термодинамические параметры реакций

| Параметры (кДж/моль) | T$\Delta S$ | $\Delta H$ | $\Delta G$ |
|---|---|---|---|
| Термодинамические | –53,53 | –58,01 | –4,48 |
| Активационные, реакция (1) | –58,10 | 114,75 | 172,85 |
| Активационные, реакция (2) | –117,33 | 53,88 | 171,21 |


1. Tyurina T. G., Kryuk T. V., Kudryavtseva T. A. (2020). *J. Phys.: Conf. Series*. Vol. 1658. P. 012063.
2. Калниньш К. К. // Известия АН СССР. Сер.: Химия. 1988. Т. 37, № 9. С. 1978.
3. Prankerd R. J. Profiles of drug substances. excipients. and related methodology / ed. H. G. Brittain. 4th ed. Academic Press. London, 2011. Vol. 33. 741 p.
4. Grimme S., Hansen A., Ehlert S., Mewes J. M. (2021). *J. Chem. Phys*. Vol. 154. P. 064103.
5. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. (2020). *J. Chem. Phys*. Vol. 152. P. 224108.

# ИННОВАЦИОННЫЙ СПОСОБ АНАЛИЗА СООТНОШЕНИЯ КАЛЬЦИЙ : МАГНИЙ В РАСТВОРАХ

Уварова С. С., Никольский В. М.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *draconofus@gmail.com*

В настоящее время главной задачей аналитической химии является проведение эффективного, быстрого и точного анализа. Поэтому вопросы разработки или усовершенствования различных методов проведения анализа с целью повышения их эффективности с наименьшими затратами – одна из современных мировых тенденций.

Оптимальный режим жизнедеятельности живого организма обеспечивается поступлением из окружающей среды различных микро- и макроэлементов. Особенно важно не только стабильное поступление, например, металлов, но и их сбалансированность. Жизнедеятельность живого организма напрямую зависит от поступления в него кальция и магния.

Для оптимального функционирования человеческого организма соотношение кальций : магний в организме должно быть 2:1 [1]. Контроль этого соотношения в различных растворах важен, а потому актуален.

Целью данной работы является разработка инновационного способа анализа соотношения кальция и магния в растворах, исключающего многооперационность, использование большого количества реактивов, большие затраты времени на проведение анализа.

Известно комплексонометрическое определение кальция и магния титрованием исследуемого раствора Трилоном Б сначала суммы кальция и магния, затем отдельно кальция, содержание магния определяют по разности результатов титрования [2]. Недостатками являются многооперационность, приготовление и дополнительное использование кислоты/щелочи и буферного раствора для изменения кислотности среды. Проблемой является и малая производительность из-за необходимости проведения дополнительных подготовительных операций. Известен способ фотометрического определения магния с титановым желтым в присутствии кальция [3], по которому влияние кальция устраняют связыванием его с сахарозой или маннитом в растворимый комплекс. Недостатком этого метода является отсутствие возможности определения содержания кальция, а значит и соотношения кальций : магний.

Нами впервые был разработан способ [4], позволяющий количественно и быстро установить присутствие магния и кальция в одной подготовленной пробе растворе при одном и том же значении pH > 12.

Задачей, на решение которой направлен разработанный нами способ, является оперативный и точный анализ содержания магния, а также кальция в одном подготовленном растворе при одном и том же значении pH > 12.

Поставленная задача решается тем, что в анализируемый раствор, содержащий соли кальция и магния, добавляется несколько крупинок сахарозы или маннита для удержания кальция в растворе в виде комплекса с константой нестойкости равной $1.79 \cdot 10^{-3}$. И далее осуществляется спектрофотометрический анализ магния с титановым желтым при 545 нм. По этому способу не мешает определению магния даже пятикратный избыток кальция. После спектрофотометрического определения магния используется комплексонометрический метод определения кальция при этом же значении pH > 12 в той же аликвоте приготовленного раствора титрованием Трилоном Б в присутствии мурексида по ГОСТ 26487, п. 2.4.2. В результате определения содержания магния и кальция устанавливается соотношение магний : кальций в анализируемом объекте.

Такое техническое решение обеспечивает оперативность определения, исключает приготовление, а также использование кислот, щелочей и буферных растворов для корректировки pH среды, что значительно упрощает процесс.

Эффективность разработанного способа показана в процессе анализа содержания металлов в воде реки Волга от истока до Иваньковского водохранилища. Результаты анализа опубликованы в научном журнале РАН «Водные ресурсы» [5].

---

1. URL: https://www.realbrest.by/interesnye-sovety/kalciy-i-magniem-sovmestimost.html
2. Основы аналитической химии: практическое руководство / под ред. Ю. А. Золотова. Москва: Высшая школа, 2001. С. 243–244.
3. Инструкция НСАМ 175-х. Химические методы. Магний. Фотометрическое определение магния с титановым желтым в породах и рудах / Мин. геологии СССР, ВИМС. Москва, 1980.
4. Пат.2788746. Российская Федерация, МПК G01N 31/22 G01N 31/16 G01N 21/25. Способ определения соотношения кальций: магний в растворах / С. С.Уварова, В. М. Никольский, Л. Н. Толкачева, С. Н. Гридчин, заявитель и патентообладатель ТвГУ. №2022111702. заявл. 28.04.22, опубл. 24.01.23. Бюл. № 3. 5 с.
5. Тихомиров О. А., Бочаров А. В., Никольский В. М., Сердитова Н. Е., Смирнов С. Н. Региональный ретроспективный анализ воды и донных отложений верхней Волги // Водные ресурсы. 2022. Т. 49, № 3. С. 325–332.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Филатова А. Е., Сульман А. М., Михайлов С. П., Шиманская Е. И., Гребенникова О. В., Монжаренко М. А.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *afilatowa@mail.ru*

Переработка непищевой растительной биомассы является наиболее перспективным направлением развития современной химической промышленности. Целлюлоза, находящая в составе непищевой растительной биомассы, является крупнейшим в мире источником органического сырья. В то время как природа синтезирует 40 миллиардов тонн целлюлозы ежегодно, из них используется не более 200 млн. тонн этой непищевой биомассы, в основном в качестве сырья для производства бумаги и упаковки. Применение непищевой целлюлозы в качестве сырья для производства полиолов позволит не только расширить использование сырьевой базы, но и улучшить экологию планеты.

В настоящее время достаточно подробно изучены процессы, связанные с каталитической переработкой растительной биомассы, однако, исследований, направленных на изучение кинетики данного процесса, практически нет. Многие коллективы ученых проводили исследования, направленные на усовершенствование процесса переработки целлюлозы. Например, в работе [1] был исследован прямой гидрогенолиз целлюлозы, позволяющий получить низкомолекулярные ($C_2$-$C_3$)-полиолы, такие как этиленгликоль (ЭГ), 1,2-пропиленгликоль (1,2-ПГ) и гликоль (ГЛ), которые являются основой химических веществ и прекурсоров в синтезе топлива, сложных полиэфиров и других добавок. А в 2006 году коллектив ученых разработал технологию одностадийной каталитической реакции селективной конверсии целлюлозы в гекситолы [2]. В случае проведения процесса в одну стадию наблюдалось одновременное протекание реакций гидролиза целлюлозы и гидрирования глюкозы в присутствии катализатора Pt / $Al_2O_3$, что позволило достигнуть высокой конверсии. Более того, использование твердого катализатора и воды в качестве реакционной среды позволили сделать процесс наиболее экологически чистым. Далее коллективы исследователей стали развивать использование бифункциональных катализаторов в переработке растительной биомассы. Исследователи в своей работе [3] показали, что механизм гидрогенолиза

целлюлозы в полиолы на бифункциональных катализаторах был построен на трех основных реакциях. Первая реакция позволяет гидролизировать целлюлозу до водорастворимой глюкозы и олигосахаридов (расщепление связей С-О). Вторая реакция представляет собой реакцию расщепления связей С-С в олигосахаридах и глюкозе с образованием гликолевого альдегида. И наконец, третья реакция представляет собой гидрирование гликолевого альдегида с помощью катализатора на основе переходного металла, которое позволяет получить целевые продукты (ЭГ, ПГ, ГЛ). Так же в литературе описываются процессы гидрогенолиза целлюлозы с использованием катализаторов на основе металлов Ni, W, Ru, Pt, Pd и Cu [4–6].

Предлагается использование металлосодержащих катализаторов на основе полимерной матрицы для переработки целлюлозы. Проведено исследование кинетики процесса. На основании проведенных исследований был предложен механизм протекания реакции конверсии целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии металлосодержащего катализатора на полимерной матрице Ru/СПС MN 270. Так же провели подбор наиболее адекватной кинетической модели, описывающей пути протекания реакций в ходе процесса конверсии целлюлозы. Было проведено иследование влияния температуры на механизм протекания процесса, а также влияние величины парциального давления. На основании полученных экспериментальных данных был определен порядок реакции по водороду n = 0. Данный порядок вызван избыточным давлением водорода, однако, при увеличении давления было отмечено снижение конверсии целлюлозы, что обусловлено блокировкой активных центров катализатора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-4300.2022.1.3).*

---

1. Liu Y., Luo C. and Liu H. C. (2012). Tungsten promoted selective conversion of cellulose into propylene glycol and ethylene glycol on a ruthenium catalyst. *Angew. Chem. Int*. 124. P. 3303–3307.
2. Fukuoka A., Dhepe P. L. (2006). *Angew. Chem*. 118. P. 5285–5287.
3. Wang A. Q. and Zhang T. (2013). One-pot conversion of cellulose to ethylene glycol with multifunctional tungsten-based catalysts. *Acc. Chem. Res*. 46. P. 1377–1386.
4. Liu Q. Y., Liao Y. H., Wang T. J., Cai C. L., Zhang Q., Tsubaki N. and Ma L. L. (2014). One-pot transformation of cellulose to sugar alcohols over acidic metal phosphates combined with Ru/C. *Ind. Eng. Chem. Res*. 53. P. 12655–12664.

5. Liu C. W., Zhang C. H., Liu K. K., Wang Y., Fan G. X., Sun S. K., Xu J., Zhu Y. L. and Li Y. W. (2015). Aqueous-phase hydrogenolysis of glucose to value-added chemicals and biofuels: A comparative study of active metals. *Biomass Bioenergy*. 72. P. 189–199.
6. Xiao Z. H., Jin S. H., Pang M. and Liang C. H. (2013). Conversion of highly concentrated cellulose to 1, 2-propanediol ethylene glycol over highly efficient CuCr catalysts. *Green Chem*. 15. P. 891–895.

# НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ГАЛЛИЙ-ИНДИЙ

Фролова С. А.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
(г. Макеевка, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *primew65@mail.ru*

Целью работы являлось исследование влияния перегрева расплава на величину предкристаллизационного переохлаждения относительно температур ликвидус и солидус сплавов системы галлий-индий и построение неравновесной диаграммы состояния с нанесенными метастабильными областями относительно линий ликвидус и солидус.

Для определения температур начала равновесной и неравновесной кристаллизаций были выбраны следующие сплавы: Ga (I), Ga+5,3 моль.% In (II); Ga+10,1 моль.% In (III); Ga+14,2 моль.% In (IV, эвтектика); Ga+20,0 моль.% In (V); Ga+30,1 моль.% In (VI); Ga+40,1 моль.% In (VII); Ga+50,2 моль.% In (VIII); Ga+60,1 моль.% In (IX); Ga+70,3 моль.% In (X); Ga+80,0 моль.% In (XI); Ga+90,2 моль.% In (XII); Ga+98,1 моль.% In (XIII); In (XIV).

Сплавы массой 0,5 г марки ОСЧ готовили методом сплавления компонентов определенной концентрации. При сплавлении компоненты нагревали в алундовом тигле до температуры 480 К, т.е. выше температур плавления галлия (305 К) и олова (429 К), перемешивали до гомогенного состояния. Термоциклирование сплавов I–XIV проводили методом циклического термического анализа (ЦТА). Безградиентная печь сопротивления находилась в холодильной камере с температурой 239 К. Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой цифровым термометром UT325 с автоматической записью кривых нагревания-охлаждения в программе Microsoft Office Excel. Погрешность измерения составила 0,2 К. Скорость нагревания и охлаждения сплавов была в пределах 6–7 К/с. Всего испытано по два образца каждого состава, на которых для достоверности результатов записывали по 10 термоциклов. Расшифровка термограмм проводилась по методике [1].

Анализ термограмм, как чистых веществ, так и сплавов системы галлий-индий, позволил установить, что перегрев расплава влияет на величину предкристаллизационного переохлаждения относительно температуры плавления $\Delta T_L^-$ ($\Delta T_L^- = T_{\text{L}} - T_{\min}$, где $T_L$ – температура

плавления для чистого вещества или температура ликвидус для сплава, $T_{\min}$ – минимальная температура в области переохлаждения), относительно температуры ликвидус $\Delta T_L^-$ и относительно температуры солидус (эвтектической температуры $T_E$) $\Delta T_E^-$ ($\Delta T_E^- = T_E - T_{\min}$). Для чистых Ga, In и эвтектики эта зависимость описана в работах [2–4].

Установлено, что кристаллизация всех доэвтектических сплавов носила неравновесно-взрывной характер. На рисунке 1 приведены кривые нагревания-охлаждения доэвтектического сплава III (Ga+10,1 моль. % In, $T_L \approx 295$ К), на которых не наблюдается ни точек перегиба, ни плато и взрывная кристаллизация начинается ниже температуры солидус. Учитывая, что у галлия $\Delta T_L^- = 34$ К [2], а у эвтектики $\Delta T_E^- = 26$ К [4], можно предположить, что кристаллизация проходила с глубоким прекристаллизационным переохлаждением, которое «складывалось» из переохлаждения относительно температуры ликвидус $\Delta T_L^-$ и переохлаждения $\Delta T_E^-$ относительно температуры солидус.

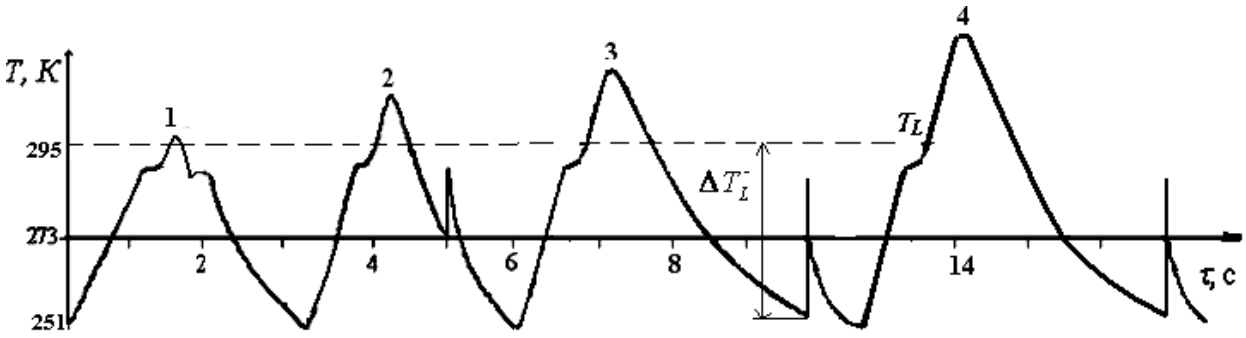



Рисунок 1. Кривые нагревания-охлаждения доэвтектического сплава Ga+10,1 моль.% In

При кристаллизации заэвтектических плавов установлено отсутствие предкристаллизационных переохлаждений $\Delta T_L^-$ при любых перегревах расплава и наличие переохлаждений $\Delta T_E^-$. Величина $\Delta T_E^-$ для всех сплавов составляла $\approx 38$ К, а кристаллизация носила неравновесно-взрывной характер только относительно температуры эвтектического превращения $T_E$.

Кристаллизация сплава XIII ($\beta$-твердый раствор) носила квазиравновесный характер относительно всех температур структурных превращений.

С учетом обнаруженных предкристаллитзационных переохлаждений на диаграмму состояния Ga-In нанесены области метастабильного состояния (затемненная область) всех сплавов системы относительно линий ликвидус и солидус (рисунок 2).

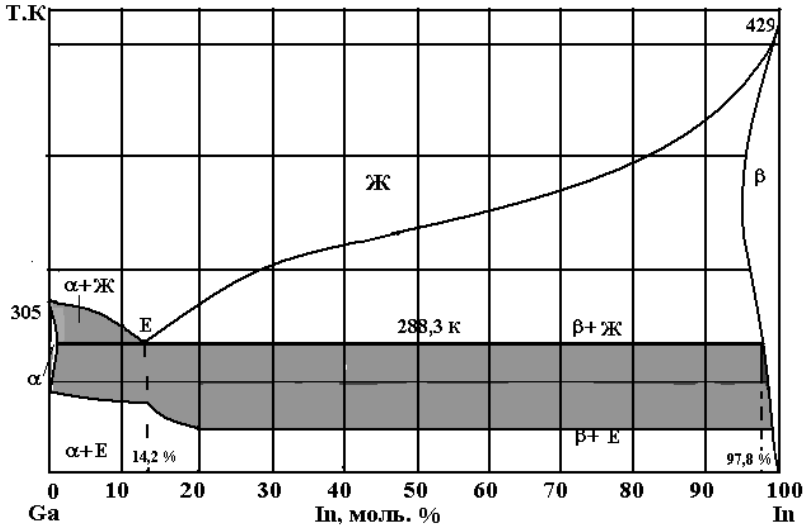



Рисунок 2. Метастабильная диаграмма состояния системы Ga-In

---

1. Шестак Я. Теория термического анализа. Москва: Мир, 1987. 456 с.
2. Александров В. Д., Фролова С. А. Влияние перегрева расплава галлия на его переохлаждение при кристаллизации // Металлы. 2014. № 1. С. 19–24.
3. Александров В. Д., Фролова С. А. Исследование переохлаждений при кристаллизации сплавов в системе In-Bi // Стародубовские чтения-2003: сборник трудов междунар. конф. Днепропетровск, 2003. Т. 1. С. 164–169.
4. Aleksandrov V. D., Frolova S. A. (2021). Solidification of the Eutectic Alloy in the Gallium-Indium System. *Russian Metallurgy (Metally)*. 3, 308–312.

# ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЕЙ АМИНОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Хилько С. Л., Шелест В. С., Макарова Р. А., Семенова Р. Г.

Институт физико-органической химии и углехимии
имени Л. М. Литвиненко (г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *sv-hilko59@yandex.ru*

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой природные наноразмерные ароматические полиоксиполикарбоновые кислоты [1]. Структурное модифицирование ГК путем введения в состав макромолекул новых функциональных групп позволит использовать их в качестве эффективных и дешевых ПАВ, а также продуктов для различных технических и биологических направлений [2].

Кислотно-основные свойства ГК определяются характером диссоциации полиоксикислоты в водном растворе. Исследования поведения солей модифицированных ГК в растворах при варьировании pH среды позволит прогнозировать их поведение при использовании.

Целью работы было исследование влияния pH среды на дилатационные реологические характеристики аминогуминовых кислот.

Аминогуминовые кислоты были получены методом механосинтеза в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при взаимодействии ГК с мочевиной или циангуанидином.

На рисунке 1 приведен ИК спектр продукта взаимодействия ГК с циангуанидином. В спектре регистрируется широкая полоса поглощения в области 1600–1700 $см^{-1}$ в результате наложения полос поглощения C=O гуминового фрагмента, валентных колебаний C=N и деформационных колебаний $NH_2$ гуанидиновой части. В области 1000–1200 $см^{-1}$ наблюдается изменение по сравнению со спектром исходной гуминовой кислоты, что также указывает на взаимодействие ГК с циангуанидином. В спектре выделенного продукта отсутствует полоса поглощения цианидной группы в области 2200 $см^{-1}$. Из этого следует, что реакция присоединения протекает по этой группе.

Результаты потенциометрического титрования показали, что во всех солях аминогуминовых кислот уменьшается количество активных OH-групп и увеличивается количество COOH-групп (таблица). Уменьшение количества OH-групп в макромолекулах ГК указывает на

возможность взаимодействия по этой группе. Возрастание количества СООН-групп в продуктах аминирования ГК обусловлено окислением фрагментов макромолекул при механохимическом воздействии.

Как следует из рисунка 2, снижение pH среды приводит к возрастанию модуля поверхностной вязкоупругости растворов солей ГК. Снижение pH среды способствует уменьшению заряда поверхностного слоя за счет протонирования СООН- и ОН- групп, что приводит к уменьшению электростатической составляющей адсорбционного барьера и позволяет выйти на поверхность дополнительному количеству ПАВ. Это вызывает заметный рост модуля поверхностной вязкоупругости. В области $pH \le 3$ значения $|E|$ уменьшаются за счет агрегации макромолекул ГК [3].

Рисунок 1. ИК-спектры:
1 – циангуанидин,
2 – ГК+циангуанидин, 3 – $ГН_{исх}$

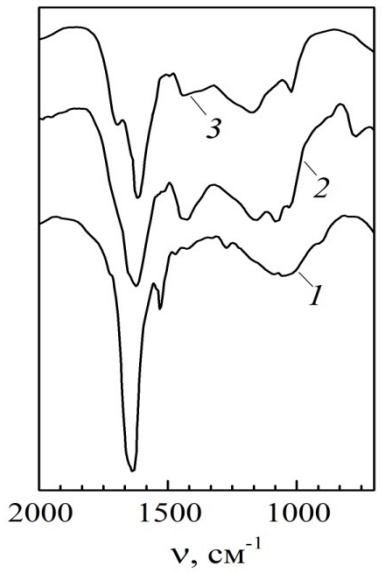



Таблица. Количество функциональных групп в образцах гуминовых соединений

| Образец | Количество активных кислых групп, мг-экв/г | |
|---|---|---|
| | [OH] | [COOH] |
| $ГН_{\textbf{исх}}$ | 3,2 | 3,2 |
| $ГН_{\textbf{ГК + мочевина}}$ | 1,6 | 4,8 |
| $ГН_{ГК + \textbf{циангуанидин}}$ | 1,6 | 4,8 |

В результате включения аминогрупп в структуру молекул ГК получен новый вид ПАВ, который сочетает в себе функции анионного и катионного ПАВ. Существенное отличие продукта взаимодействия ГК с мочевиной, $|E|_{мах}$=180 мН/м при pH=3 (рисунок 2), может быть использовано в суспензиях и эмульсиях в широком диапазоне изменения pH среды.

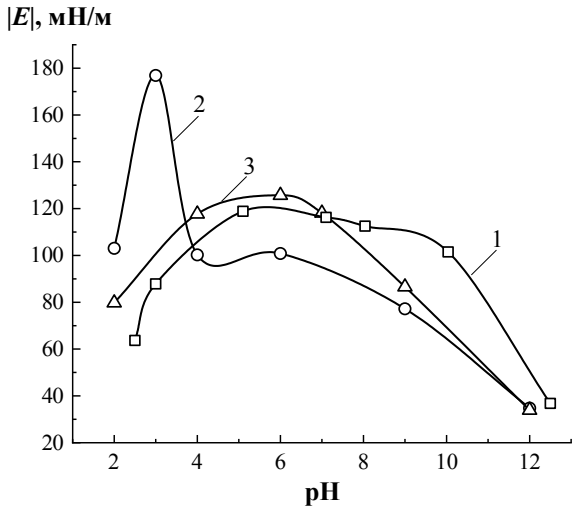



Рисунок 2. Зависимость модуля вязкоуп-ругости от pH среды для растворов гуматов натрия:

1 – $ГН_{исх}$; 2 – $ГН_{\textbf{ГК + мочевина}}$;
3 – $ГН_{ГК + \textbf{циангуанидин}}$.
$С_{ГН}$ = 0,8 %, f = 0,1 Гц

1. Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / под ред. Е. И. Ермакова. Санкт-Петербург: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. 248 с.
2. Yang F., Antonietti M. (2020). The sleeping giant: a polymer view on humic matter in synthesis and applications. *Progress in Polymer Science*. Vol. 100, 101182.
3. Prado A. G. S., Pertusatti J., Nunes A. R. (2011). Aspects of Protonation and Deprotonation of Humic Acid Surface on Molecular Conformation. *J. Braz. Chem. Soc*. Vol. 22, no. 8. P. 1478–1483.

# ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ИХ ЭТОКСИЛИРОВАНИЯ

Хилько С. Л., Макарова Р. А., Семенова Р. Г., Невечеря О. И.

Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *sv-hilko59@yandex.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется процессам механосинтеза органических соединений. Механохимические процессы относятся к экологически чистым технологиям и обладают высокой эффективностью, не требуют катализаторов и растворителей, реакции проводят при комнатной температуре и при значительном сокращении времени реагирования [1, 2].

Процесс этоксилирования органических соединений обычно проводят при продувке газообразного этиленоксида через содержащие активный водород соединения [3]. В таких реакциях используют газообразный оксид этилена под давлением, щелочной или кислотный катализатор. Реакции проводят при высокой температуре в течение длительного времени. Возможность проведения реакции этоксилирования твердофазным методом значительно упростит этот процесс.

Целью работы было изучение взаимодействия производных бензойной кислоты с полиэтиленгликолем методом механосинтеза.

Механохимическое этоксилирование ароматических кислот проводили с участием полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000) в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ. Степень превращения исходных реагентов в продукты реакции (S, %) определяли как отношение разности количества карбоксильных групп в исходной кислоте ($[COOH]_К$) и в продукте реакции ($[COOH]_П$) к количеству этих групп в исходной кислоте:

$$S = \frac{[COOH]_К - [COOH]_П}{[COOH]_К} \times 100$$

На приведенном ниже рисунке можно проследить тенденцию увеличения степени этоксилирования с увеличением константы диссоциации кислоты, $К_а$, или с уменьшением показателя кислотности кислоты, $рК_а$. Эти показатели характеризуют поведение кислоты в водном растворе и являются величинами, по которым вычисляют значения σ-констант Гаммета и определяют меру общего электронного влияния

заместителей на реакционную способность ароматических соединений. Величины $К_а$ и $рК_а$ характеризуют способность протона кислоты к отрыву, что важно для протекания реакции этерификации, в том числе, и в случае механохимического синтеза.

Из общей закономерности выпадает результат для *орто*-оксибензойной кислоты (см. рисунок).

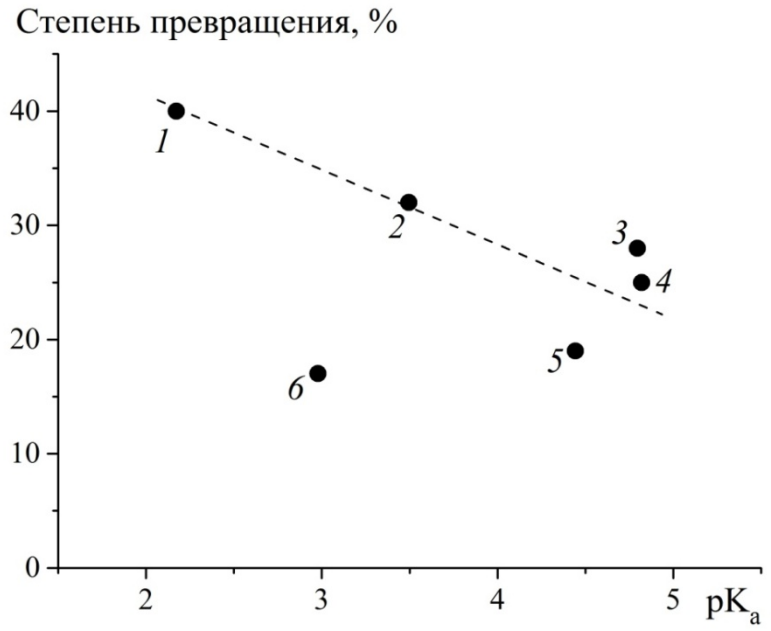
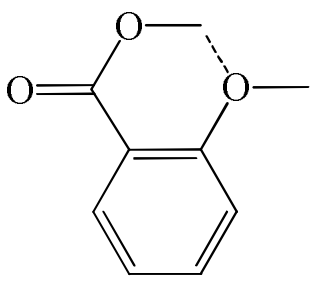



Рисунок. Зависимость степени этоксилирования бензойных кислот от показателя их кислотности ($рК_а$): 1 – *орто*-нитробензойная кислота, 2 – *мета*-нитробензойная кислота: 3 – *орто*-аминобензойная кислота; 4 - 3,5-динитробензойная кислота; 5 – *пара*-нитробензойная кислота; 6 – *орто*-оксибензойная кислота

Это может быть обусловлено специфическими пространственными эффектами. В твердом состоянии в молекуле этой кислоты возможно образование конформации с устойчивым шестичленным циклом с сильной внутримолекулярной водородной связью между протоном карбоксильной группы и атомом кислорода гидроксильной группы кислоты (энергия водородной связи 10.5 ккал/моль) [4]:



1. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Болдырева Е. В. и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / отв. ред. Е. Г. Аввакумов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 342 с.
2. Gratz S., Borchardt L. (2016). Mechanochemical polymerization – controlling a polycondensation reaction between a diamine and a dialdehyde in a ball mill. *RSC Adv*. Vol. 6, no. 69. P. 64799–64802.
3. Sallaya P., Farkas L., Szlovak Z., Rusznak I., Bako P., Ahmed M., Tungler A., Fogassy G. (2002). Novel general procedure for the preparation of homogeneous nonionic surfactants. *J. Surfactants Deterg*. Vol. 5, no. 4. P. 353–357.
4. Kwon Y. (2000). Theoretical study on salicylic acid and its analogues: intramolecular hydrogen bonding. *J. Molecular Structure: THEOCHEM*. Vol. 532. P. 227–237.

# ТЕНЗИОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИКАТИОННОГО ПАВ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР-ВОЗДУХ

Хилько С. Л., Котенко А. А.

Институт физико-органической химии и углехимии
имени Л. М. Литвиненко (г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *sv-hilko59@yandex.ru*

Использование смесей ПАВ с различной поверхностной активностью и различной молекулярной массой позволяет целенаправленно изменять адсорбционные и реологические характеристики межфазных слоев. Для усиления эффективности действия основного ПАВ часто применяют вспомогательные ПАВ (*co-surfactants* или *co*ПАВ), в качестве которых могут быть использованы различные низкомолекулярные вещества, такие как спирты, диолы, кислоты [1].

Димерные ПАВ активно изучаются в настоящее время, поскольку, в отличие от мономерных аналогов, обладают более высокой поверхностной активностью на межфазных границах. В этой связи исследование влияния различных факторов на физико-химические свойства димерных ПАВ является актуальным направлением химии поверхностных явлений, так как это позволит регулировать их поведение на границах раздела фаз для различных технических применений и повысит их биологическую активность.

Целью работы было исследование поведения дикатионного имидазолиевого ПАВ в водных растворах метанола или этанола на границе раздела раствор-воздух.

В работе был использован дикатионный имидазолиевый ПАВ с цетилсодержащим радикалом и мостиковым фрагментом с количеством метиленовых групп m = 4. Вещество было синтезировано по усовершенствованной общей схеме, разработанной в работе [2]*. Общая формула ПАВ приведена на рисунке 1.

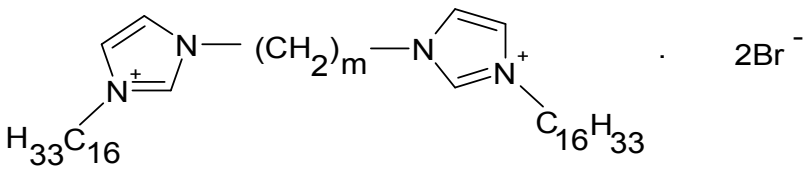



Рисунок 1. Общая формула дикатионного диимидазолиевого ПАВ (дибромид 1,3-бис-(3′-цетилимидазолий-1′-ил)-2-алкана)

* Вещество синтезировано к.х.н. В. А. Михайловым (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко).

Равновесное поверхностное натяжение ($\gamma_P$, мН/м) водных растворов имидазолиевого ПАВ в зависимости от концентрации этанола или метанола (С, %) измеряли методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P, SINTERFACE, Technologies, Germany).

Концентрация ПАВ была постоянной в смесях ($C_{ПАВ}=1{,}0\times10^{-5}$ моль/л, $\gamma_P = 35$ мН/м), концентрацию спиртов варьировали в широком диапазоне.

Как следует из рисунка 2, равновесное поверхностное натяжение дикатионного ПАВ остается практически без изменений вплоть до концентрации спиртов 30 об.%. Дальнейшее увеличение концентрации спиртов в растворе приводит к резкому снижению величины $\gamma_P$.

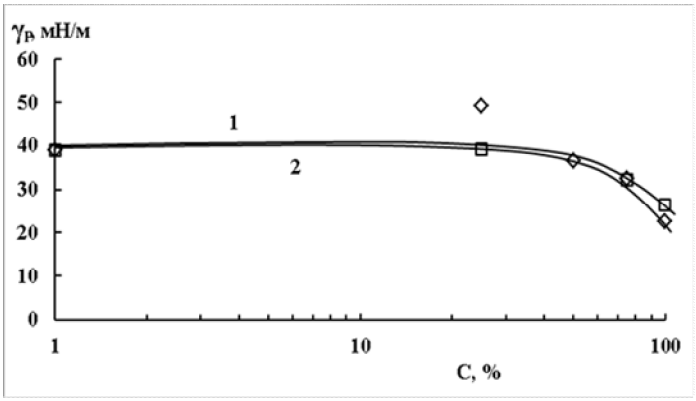



Рисунок 2.
Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов дикатионного ПАВ от концентрации спирта в водных растворах: 1 – метанол, 2 – этанол

Известно, что добавки спиртов изменяют степень ионизации и степень связывания противоионов мономерными ионогенными ПАВ. Кроме того, полярные органические соединения заметно влияют на агрегацию таких ПАВ в водных растворах [3].

В отличие от мономерных ионогенных ПАВ, добавки высоких концентраций спиртов в водные растворы не вызывают агрегации дикатионного ПАВ, который остается растворим даже в растворах спиртов. При этом величина $\gamma_P$ в растворах спиртов для дикатионного ПАВ достигает величины, характерной для метанола и этанола ($\gamma_P \approx 22{,}5$ мН/м). Такое поведение может быть связано с конкурентной адсорбцией между молекулами дикатионного ПАВ и спирта с доминированием спирта в диапазоне концентраций $\geq 30$ об. %.

Полученные закономерности поведения дикатионного ПАВ могут быть использованы в технологических и биологических процессах, связанных со смешанными средами.

1. Chennamsetty N., Bock H., Scanu L. F., Siperstein F. R., Gubbins K. E. (2005). Cosurfactant and cosolvent effects on surfactant self-assembly in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Phys*. Vol. 122. P. 094710.
2. Ren C., Wang F., Zhang Z., Nie H., Li N., Cui M. (2015). Synthesis, surface activity and aggregation behavior of Gemini imidazolium surfactants 1,3-bis(3-alkylimidazolium-1-yl) propane bromide. *Colloids Surf. A*. Vol. 467. P. 1–8.
3. Forland G. M., Samseth J., Hoiland H., Mortensen K. (1994). The Effect of Medium Chain Length Alcohols on the Micellar Properties of Sodium Dodecyl Sulfate in Sodium Chloride Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 164. P. 163–167.

# МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Хилько С. Л., Макарова Р. А., Семенова Р. Г.

Институт физико-органической химии и углехимии
имени Л. М. Литвиненко (г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *sv-hilko59@yandex.ru*

В настоящее время актуальным направлением химии природных соединений является разработка методов их структурного модифицирования с целью усиления имеющихся свойств или введения в состав молекул новых функциональных групп.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой один из наиболее обширных классов природных соединений, которые относят к классу природных полиэлектролитов. Набор уникальных свойств гуминовых кислот позволяет использовать их в качестве эффективных и дешевых ПАВ, антиоксидантов, ингибиторов коррозии металлов, редокс-полимеров, сорбентов, основы для получения новых лекарственных препаратов [1, 2].

Нитрогуминовые кислоты привлекают внимание как потенциальные добавки азота в почву. Кроме того, такие модифицированные гуминовые кислоты могут быть использованы как биологически активные вещества, сорбенты, ингибиторы коррозии металлов [3].

Описанные в литературе методики по нитрованию гуминовых кислот достаточно трудоемки и связаны с использованием концентрированной азотной кислоты (до 60%) при высокой температуре (до 95°С) в течение длительного времени (часы) [4]. Также, известно, что обработка азотной кислотой связана с окислительной деструкцией природных углеродсодержащих материалов (углей, торфа, сапропелей) для увеличения выхода гуминовых кислот. В этом случае, наряду с окислительным действием азотной кислоты, реализуется нитрование гуминовых кислот [3, 5].

Применение механохимических методов для получения новых производных природных соединений позволяет проводить реакции модификации простым, экологически чистым и экономически выгодным способом. В связи с этим исследование возможности проведения механохимического синтеза нитрогуминовых кислот может оказаться более перспективным, чем традиционные методы.

Целью работы было исследование возможности нитрования гуминовых кислот механохимическим методом.

Реакцию нитрования проводили при взаимодействии гуминовых кислот с нитритом натрия в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3{,}0 \div 5{,}0$ мм в течение 5 мин.

ИК спектры регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках KBr.

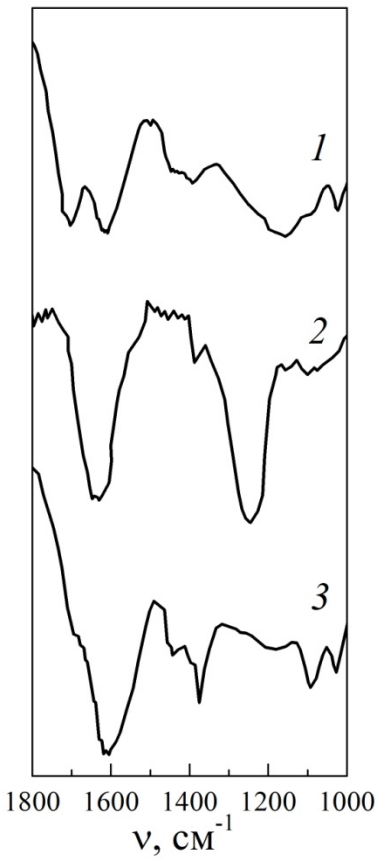



Рисунок. ИК спектры
в таблетках KBr:
1 – $ГК_{исх}$, 2 – нитрит натрия;
3 – $ГК_{исх}$ + нитрит натрия

На рисунке приведены ИК спектры гуминовой кислоты, нитрита натрия и продукта их взаимодействия после механохимического воздействия.

В ИК спектре продукта совместной механохимической активации гуминовой кислоты с нитритом натрия не регистрируются полосы поглощения свободного нитрита в области 1640 и 1260 $см^{-1}$ (см. рисунок, спектры 2 и 3). Кроме того, в ИК спектре продукта нитрования ГК регистрируется очень широкая интенсивная полоса поглощения в области 1620 $см^{-1}$, которая может являться результатом наложения полос поглощения валентных колебаний $\nu_{C=C}$ и $\nu^{as}_{NO2}$, существенно уменьшаются полосы поглощения ГК при 1700 и 1160 $см^{-1}$, растут интенсивности полос при 1370 и 1080 $см^{-1}$. Отсутствие в реакционной смеси $NaNO_2$ и приведенные спектральные изменения могут свидетельствовать о механохимическом нитровании ГК.

1. Мальцева Е. В., Шеховцова Н. С., Шиляева Л. П., Юдина Н. В. Влияние механохимического модифицирования на поверхностно-активные и структурные свойства гуминовых и гиматомелановых кислот // Журнал физ. химии. 2017. Т. 91. С. 1174–1179.
2. Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / под ред. Е. И. Ермакова. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2004. 249 с.
3. Syahren A. M., Wong N. C. (2008). Extraction and chemical characteristics of nitro-humic acids from coals and composts. *J. Trop Agric. and Fd. Sc*. Vol. 36 (2). P. 269–279.
4. Yang Yuan, Ji Ping Liu, Zhuo Chen, Hong Cheng Li (2013). Extraction Study of Nitro Humic Acid from Lignite by Dry and Wet Process. *Applied Mechanics and Materials*. Vol. 483. P. 119–123.
5. Thorn K. A., Cox L. G. (2013). Nitrosation and Nitration of Fulvic Acid, Peat and Coal with Nitric Acid. *Applied Mechanics and Materials*. Vol. 483. P. 119–123.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Хурсан С. Л.

Институт органической химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (г. Уфа, Башкортостан, Россия)
E-mail: *khursansl@gmail.com*

Гомодесмотическая методология открывает широкие возможности для априорной оценки физико-химических свойств органических соединений. Авторский метод конструирования гомодесмотических реакций (ГДР), представляющий собой оригинальный механизм декомпозиции исследуемой структуры, состоит в алгоритмизированном подборе конечного числа независимых ГДР. В докладе кратко рассмотрены базовые положения концепции полного набора ГДР (CS HDR), недавние авторские результаты и подробно обсуждается приложение концепции к определению стандартной изобарной теплоемкости органических соединений.

Рассмотрены четыре случая расчета стандартных мольных изобарных теплоемкостей $C_P$ применением концепции CS HDR. Во-первых, осуществлена оценка газофазных $C_P$ *н*-алканов $C_2$–$C_{10}$ в интервале температур 200–1500 К со средней ошибкой расчета теплоемкости 0.93 Дж/моль·К. Для всех *н*-алканов определены коэффициенты уравнения Шомейта, удовлетворяющие условию гомодесмотичности (таблица 1).

Таблица 1. Газофазные изобарные мольные теплоемкости *н*-алканов (Дж/моль·К) в форме коэффициентов уравнения Шомейта, 200–1500 К

| Алкан | $a_0$ | $a_1$ | $a_2$ | $a_3$ | $a_{-2}$ | $C_P$(298 К) | $C_P$ (расч) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Этан | –8.48 | 64.96 | –9.63 | 0.56 | 5.10 | 52.49 | 52.5 |
| Пропан | –16.75 | 100.42 | –16.54 | 1.07 | 5.59 | 73.60 | 73.8 |
| Бутан | –26.19 | 136.84 | –23.75 | 1.61 | 9.10 | 98.49 | 97.6 |
| Пентан | –35.92 | 173.84 | –31.30 | 2.19 | 11.50 | 120.0 ± 0.1 | 120.3 |
| Гексан | –45.66 | 210.85 | –38.86 | 2.76 | 13.90 | 142.6 ± 0.2 | 143.0 |
| Гептан | –55.40 | 247.86 | –46.42 | 3.33 | 16.31 | 165.2 ± 0.3 | 165.7 |
| Октан | –65.13 | 284.87 | –53.98 | 3.91 | 18.71 | 187.8 ± 0.4 | 188.4 |
| Нонан | –74.87 | 321.88 | –61.53 | 4.48 | 21.12 | 210.4 ± 0.5 | 211.1 |
| Декан | –84.61 | 358.89 | –69.09 | 5.06 | 23.52 | 233.1 ± 0.6 | 233.8 |

$C_P = a_0 + a_1 \cdot \tau + a_2 \cdot \tau^2 + a_3 \cdot \tau^3 + a_{-2} \cdot \tau^{-2}$, $\tau = T/298.15$ – безразмерная температура.

Во-вторых, изучена возможность гомодесмотической оценки $C_P$ с помощью квантово-химических расчетов. Хотя прямой расчет $C_P$ по уравнениям статистической термодинамики сопряжен с рядом модельных проблем, гомодесмотический метод, основанный на принципе максимального подобия исследуемого соединения и референсных структур, вполне приемлем для эффективной компенсации систематической погрешности расчета $C_P$ участников ГДР. Вычислены $\Delta C_P$ всех ГДР соединений тестового набора KIAS16, найдено, что в подавляющем большинстве случаев эта величина равна или близка к нулю (таблица 2).

Таблица 2. DFT средние абсолютные значения теплоемкости ГДР (МА $\Delta C_P$, Дж/моль·К) для KIAS16 тестового набора соединений, 298 К

| Соединения | Число ГДР | B3LYP/6-31G(d) | M06-2X/cc-pVTZ |
|---|---|---|---|
| Углеводороды (16) | 44 | 0.53 | 1.64 |
| Спирты и эфиры (20) | 60 | 1.04 | 2.00 |
| Карбонильные (7) | 14 | 0.53 | 0.91 |
| N-Содержащие (10) | 20 | 0.44 | 1.27 |
| KIAS16 набор (53) | 138 | 0.74 | 1.67 |
| ГДР2 и ГДР3 | 24 | 0.25 | 0.78 |

В скобках – число соединений.

В-третьих и в-четвертых, на основании литературных данных о газо- и жидкофазных $C_P$ органических соединений различных классов при 298 К вычислены средние абсолютные теплоемкости ГДР МА $\Delta C_P$ в газовой и жидкой фазах, соответственно (таблица 3).

Таблица 3. Средние абсолютные значения теплоемкости ГДР (МА $\Delta C_P$, Дж/моль·К), определенные из экспериментальных данных, 298 К

| Соединения | Газ | | Жидкость | |
|---|---|---|---|---|
| | Число ГДР | МА $\Delta C_P$ | Число ГДР | МА $\Delta C_P$ |
| Углеводороды | 44 (16) | 1.66 | 26 (9) | 3.18 |
| Спирты и эфиры | 56 (16) | 1.23 | 47 (11) | 2.17 |
| Карбонильные | 12 (5) | 1.59 | 13 (6) | 3.80 |
| N-Содержащие | – | – | 16 (6) | 3.37 |
| KIAS16 набор | 112 (37) | 1.44 | 102 (32) | 2.83 |
| ГДР2 и ГДР3 | 20 | 1.36 | 18 | 2.68 |

В скобках – число соединений.

Получены новые значения теплоемкостей для 41 соединения в газовой и жидкой фазах. Возможна экспресс оценка $C_P$ по уравнению, связывающему теплоемкости в разных фазах:

$$C_P(\text{г.ф.}) = (0.72 \pm 0.04) \cdot C_P(\text{ж.ф.}) - (11.2 \pm 6.2)\ \text{Дж/моль·К},$$

выполняющаяся с коэффициентом корреляции $R = 0.94$. В пределах погрешности определения, коэффициенты регрессии совпадают с параметрами известного уравнения Acree и Chickos: 0.74 and 10.58, соответственно. В целом, концепция CS HDR для расчета $C_P$ органических соединений характеризуется высокой точностью, не уступающей лучшим аддитивным схемам оценки $C_P$, позволяет анализировать надежность результатов расчета и исключать недостоверные справочные данные.

# ВЛИЯНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА ПРОЦЕСС ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Чалов К. В., Луговой Ю. В., Никитин П. А.,
Косивцов Ю. Ю., Сульман М. Г.

Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *tschalov_k@mail.ru*

На протяжении последних десятилетий наблюдается постоянный рост объемов производства полимерных изделий. Разрабатываются новые виды полимеров для получения изделий со специальными свойствами. Одним из таких полимеров является сшитый полиэтилен, применяемый для изготовления изоляции кабелей, сантехнических труб и фитингов для горячего водоснабжениях [1].

Изделия из сшитого полиэтилена характеризуются высокими физико-механическими и химическими свойствами. Это создает дополнительные трудности в процессе утилизации отходов изделий из данного вида полимера [2]

Существующие в настоящее время методы утилизации полимерных материалов, имеющих сшитую структуру, по разным причинам не позволяют создать эффективный метод переработки отходов с сохранением углеводородной составляющей в промышленном масштабе [3]. Для сшитых полимеров, не способных переходить в вязко-текучее состояние, невозможно применять экструзионный метод вторичной переработки термопластов. Как следствие, возрастают объемы отходов производства и потребления пластиковых материалов, так как большая их часть складируется на полигонах твердых отходов или направляется на сжигание. Такие отходы являются потенциальным источником загрязнения окружающей среды.

Основным направлением утилизации и переработки сшитого полиэтилена является разрушение трехмерной сетчатой структуры. Применяемые для этой цели методы принято разделять на две группы: химические и термические [4]. Химические методы направлены на получение ценного химического сырья (исходных мономеров) и жидких топлив. Термические методы основаны на способности углеводородной составляющей отходов деструктировать под действием тепловой энергии с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов. Наиболее перспективным методом переработки является пиролиз, так как

обеспечивает переработку сшитого полимера, загрязненного различными примесями и другими полимерами. Также изменение технологических параметров процесса обеспечивает вариативность выхода жидких и газообразных углеводородов в широком диапазоне.

В данной работе был исследован процесс термокаталитической деструкции отходов сшитого полиэтилена методом пиролиза. Исследование проводилось в стальном реакторе со стационарным слоем. Лабораторная установка пиролиза оснащена сборниками жидких и газообразных продуктов. Исследование проводилось в температурном диапазоне 450–600 °C в инертной среде (азот). В качестве катализаторов использовались синтетические алюмосиликаты (цеолиты). Хроматографическим методом определялся качественный и количественный состав продуктов.

В ходе анализа влияния температуры на процесс разложения сшитого полиэтилена установлено оптимальное значение 550 °C. При данной температуре достигается высокий выход газообразных и жидких, 25 и 62% (масс.) соответственно. При повышении температуры процесса выход данных продуктов увеличивается незначительно.

Было исследовано влияние цеолитов разной структуры на выход и состав продуктов пиролиза. Применялись следующие катализаторы: H-ZSM-5 с различным кремнеземным модулем, H-Y, H-BETA. Цеолиты широко применяются в процессах вторичной переработки нефти и нефтепродуктов. Они проявляют высокую активность и стабильность в термических процессах. Кислые цеолитные катализаторы (HZSM-5, H-Y) более эффективны в процессе пиролиза, чем менее кислый аморфный Al2O3, и мезопористый MCM-41.

Применяемые в процессе катализаторы структуры H-ZSM-5 интенсифицировали выход газообразных продуктов до 63% (масс.). В газообразных продуктах значительно возрастало содержание углеводородов $C_3$-$C_4$, тогда как в некаталитическом процессе их содержание не превышало 4% (об.). Цеолит типа H-BETA увеличивал выход жидких продуктов на 4% по сравнению с некаталитическим процессом. Цеолит типа H-Y не показал высокой активности в процессе пиролиза сшитого полиэтилена. Наблюдалось повышенное закоксовывание поверхности катализатора, увеличение твердых коксообразных продуктов составило 7% (масс.) по сравнению с некаталитическим процессом.

Таким образом, использование цеолитов с различной структурой позволяет влиять на выход продуктов пиролиза и их состав.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 20-69-47084.*

---

1. Tamboli S. M., Mhaske S. T., KaleIndian D. D. (2004). *J. of Chem Tech*. No. 11, pp. 853–864.
2. Marcilla A., Ruiz-Femenia R., Herńdez J. and Garća-Quesada J. C. (2006). *J. Analyt*. *Appl. Pyrolysis*. No. 76 (1–2), pp. 254–259.
3. Mater J. (2017). *Polyethylene Cycles Waste Manag*. No. 19, pp. 1400–1404.
4. Scheirs J., Kaminsky W. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. 2006. 816 p.

# КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ Ag НАНОЧАСТИЦ

Череповская А. А., Гафнер С. Л.

Хакасский государственный университет имени Н. Ф. Катанова
(г. Абакан, Республика Хакасия, Россия)
E-mail: *sgafner@rambler.ru*

Вследствие явления поверхностного плазмонного резонанса частицы металла размером меньшим, чем длины волн видимого света, могут сильно поглощать свет. Его частота и интенсивность зависят от распределения поляризационного заряда в наноструктуре, что, в свою очередь, определяется формой наночастицы, поэтому очень важным является определение границ размерной стабильности начальной структуры наночастиц, так как контроль строения металлической наноструктуры позволяет контролировать длины волн света, которые он поглощает и рассеивает. Также очень важно выбрать металл, который будет поддерживать сильный плазмонный эффект. Нами для исследования было выбрано серебро, так как оно значительно дешевле из всех подходящих металлов, а именно малые серебряные нанокластеры обладают очень сильным оптическим поглощением и эмиссией.

Всё вышеперечисленное и определило, что в работе нами будут рассмотрены возможные конфигурационные изменения наночастиц серебра в процессе нагрева до температуры плавления и предпринята попытка обозначить размерные границы кластеров, в которых может происходить политипный переход.

Ранее считалось, что при малых размерах металлических кластеров они, в большинстве случаев, должны обладать структурой с наличием пятичастичной симметрии, так как именно такое строение дает выигрыш в поверхностной энергии. Однако, как было показано в предыдущих исследованиях, такое представление является слишком упрощенным и, по крайней мере, для наночастиц серебра необходимо более подробно изучать вопросы термической стабильности кластерного строения.

Мы провели цикл МД экспериментов для малых Ag нанокластеров, содержащих разное количество атомов и обладающих первоначально аморфным строением. Для того чтобы проанализировать все возможные предельные случаи формирования строения AgНЧ, были рассмотрены размеры кластеров, соответствующих геометрическим магическим числам ГЦК, ГПУ, Ih и Dh строения. Предполагалось, что «магические» ГЦК

структурные числа должны были полностью стабилизировать данный вид внутреннего построения, но ситуация оказалась не такой однозначной. Исследуемые частицы Ag можно условно разбить на две группы в зависимости от размера: с $N < 100$ атомов и $N > 100$ атомов. В первой группе сохраняется более энергетически выгодная аморфная структура, а во второй – наблюдается формирование икосаэдра, декаэдра.

Исходя из указанных выше результатов, попытаемся найти методом МД моделирования размерную границу, при которой нанокластеры серебра, обладающие начальной аморфной морфологией, самопроизвольно изменяют свое строение на ГЦК структуру, характерную для объемного материала.

Анализируя результаты проведенного моделирования, можно увидеть две основные тенденции. Первая связана с ожидаемым увеличением доли ГЦК/ГПУ структур с ростом размеров нанокластеров. Вторая – с параллельным уменьшением вероятности возникновения Ih или Dh конфигураций с пиком Ih морфологии для частиц с размерами около 3.8 нм. В нанокластере Ag, содержащем 791 атом ($D \approx 3.0$ нм), мы видим явную конкуренцию между Ih и Dh структурами, что в целом подтверждает тенденцию, наблюдавшуюся ранее для частиц, размером от 100 до 200 атомов.

Однако здесь же впервые возникает смешанное ГЦК/ГПУ строение. При переходе к нанокластеру, содержащему 1553 атома ($D \approx 3.8$ нм), наблюдается резкий скачок доли Ih конфигураций. Для следующего ансамбля частиц, состоящих из 3055 атомов ($D \approx 4.8$ нм), доля ГЦК/ГПУ структур составляет уже 50%, конкурируя с Dh конфигурацией. При достижении нанокластерами размеров порядка 7.0 нм ($N = 10005$ атомов) происходит формирование ГЦК/ГПУ структуры уже в подавляющем большинстве случаев.

Проведенное далее МД моделирование для Ag наночастиц диаметром 10.0 нм появление пятичастичной симметрии в них уже не фиксировало, даже при условии начальной аморфной фазы. То есть можно предположить, что размер Ag наночастицы примерно в 8–10 нм может считаться тем барьером, выше которого в обычных условиях физических методик синтеза уже не удается получить пятичастичное внутреннее строение.

Таким образом, начальная конфигурация наночастиц оказывает значительное влияние на их дальнейшую эволюцию под воздействием температуры. Если рассматривать политипные превращения ГЦК

нанокластеров серебра диаметром до 2.0 нм, то можно увидеть, что нанокластеры, содержащие более 200 атомов, не претерпевают спонтанной реконфигурации внутреннего строения. А вот в случае нанокластеров, имеющих первоначально аморфное строение, полное изменение своей внутренней структуры на структуру, свойственную объемному серебру, происходит примерно при диаметре частиц около 8.0–10.0 нм.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-20003, https://rscf.ru/project/23-12-20003/ при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.*

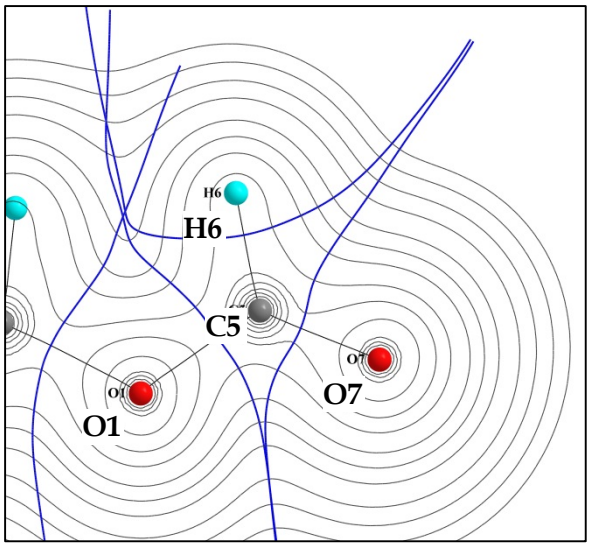
# ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА $CH_3(CH_2)_nOC(O)H$

Чернова Е.М., Чернов А.П., Орлов Ю.Д.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *Chernova.EM@tversu.ru*

Квантовая механика молекул в рамках квантовой теории атомов в молекуле (QTAIM) [1] позволяет изучить внутреннее строение химических соединений через топологическое выделение атомов, групп атомов и фрагментов в молекуле.

В настоящей работе проведено исследование кислородсодержащих фрагментов гомологического ряда $CH_3(CH_2)_nOC(O)H$. Равновесная геометрия получена с использованием метода функционала плотности B3LYP с базисом 6-311++G(3df,3pd) 6d 10f [2]. Разбиение молекулярной плотности на атомы и расчет для них интегральных параметров (заряд q(R), энергия E(R), объем V(R)) проводился в программе AIMALL [3].




На рисунке представлено распределение электронной плотности в кислородсодержащем фрагменте гомологического ряда $CH_3(CH_2)_nOC(O)H$. Границы атомов в фрагменте выделены синими линиями. Ниже для примера приведена таблица интегральных параметров (заряда (q), полной энергии (E) и объема (V)) атомов, групп атомов и кислородсодержащего фрагмента в молекуле при n = 5.

Параметры фрагмента позволяют описать его индуктивное воздействие на углеводородную цепь.

| | атомы | | | | группы | | фрагмент |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | O1 | C5 | H6 | O7 | -O- | -C(O)- | -OC(O)H |
| q, a.e. | –1,107 | 1,648 | 0,020 | –1,156 | –1,107 | 0,492 | –0,595 |
| E, a.e. | –76,010 | –37,038 | –0,619 | –76,045 | –76,010 | –113,0,83 | –189,712 |
| V, $Å^3$ | 15,2 | 6,4 | 7,2 | 20,6 | 15,2 | 27,0 | 49,4 |

Выделение внутри фрагмента групп атомов позволит произвести сравнение аналогичных структур в других гомологических рядах.

---

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. Москва: Мир, 2001. 532 с.
2. Frisch M. J. et. al. (2003). *Gaussian 03. Revision E.1.* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
3. AIMALL (version 17.01.25), Todd A. Keith 2017. URL: http://aim.tkgristmill.com.

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В РЯДУ S-, N- И O- СОДЕРЖАЩИХ Н-АЛКАНОВ И ИХ РАДИКАЛОВ

Чернова Е. М.[1], Орлов М. Ю.[1], Русакова Н. П.[1],
Орлов Ю. Д.[1], Мирошниченко Е. А.[2]

[1] Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
[2] Федеральный исследовательский центр химической физики
имени Н. Н. Семенова РАН (г. Москва, Россия)
E-mail: *Chernova.EM@tversu.ru*

Современные квантовомеханические методы расчета позволяют получить не только данные о соединении целиком, но и, при использовании QTAIM [1], рассчитать атомные и групповые параметры. Такое представление позволяет изучать внутреннее строение молекул и радикалов, а также описывать на квантовом уровне обнаруженные ранее закономерности «строение-свойство».

Известно, что свойства органических соединений зависят от вида функциональной группы, включенной в структуру алкана. Замена одной метиленовой группы на группу с O-, N или S атомами приводит к сильному искажению в электронном строении соединения. Количественное описание индуктивного влияния функциональных групп в углеводородной цепи необходимо для совершенствования феноменологических методов расчетов [2–6] экстенсивных, в том числе, термодинамических свойств соединений. В настоящей работе для анализа выбраны молекулы и радикалы $CH_3(CH_2)_7R$, R= $CH_3$, OH, $NH_2$, SH, $C^{\bullet}H_2$, $O^{\bullet}$, $N^{\bullet}H$, $S^{\bullet}$.

Равновесная геометрия этих соединений была получена Gaussian’03 методом B3LYP 6-311++G(3df,3pd) [7]. Разбиение молекулярной электронной плотности на фрагменты (атомы и группы атомов) и вычисление интегральных параметров (заряд (q(R)) и объем V(R)) этих фрагментов производилось в программе AIMALL [8].

В таблице приведены параметры электронного строения функциональных групп в выбранных органических молекулах. Наибольшее индуктивное влияние на углеводородную цепь оказывает кислородсодержащая группа, при этом дальность такого влияния максимальна у кислородсодержащей и серосодержащей групп. Отметим, что ближайшая к тиольной группе $CH_2$ и вторая $CH_2$ в аминах имеют

отрицательный заряд. Концевой фрагмент $CH_3$-$CH_2$- для всех исследуемых соединений остается неизменным.

На основании зарядовых характеристик построим качественную шкалу групповых электроотрицательностей для рассмотренных соединений:

$$\chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(C^{\bullet}H_2) < \chi(S^{\bullet}) < \chi(SH) < \chi(NH_2) < \chi(N^{\bullet}H) < \chi(OH) < \chi(O^{\bullet}).$$

Наибольшим объемом обладает тиольная группа. Влияние на объем ближайшей метильновой группы OH и $NH_2$ оказывают одинаковое, однако аминовая группа сильнее воздействует на следующую $CH_2$.

Таблица. Сравнение интегральных параметров для R-замещенных алканах и их радикалов

| R= | $CH_3$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | R |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| q(R), a.e. | | | | | | | | | |
| $CH_3$ | –0,015 | 0,015 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,001 | 0,015 | –0,015 |
| $C^{\bullet}H_2$ | –0,015 | 0,015 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,003 | 0,018 | 0,051 | –0,066 |
| $NH_2$ | –0,015 | 0,015 | 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,001 | –0,015 | 0,363 | –0,354 |
| $N^{\bullet}H$ | –0,014 | 0,015 | 0,002 | 0,003 | 0,006 | 0,011 | 0,014 | 0,370 | –0,409 |
| OH | –0,015 | 0,015 | 0,002 | 0,000 | 0,008 | 0,000 | 0,047 | 0,492 | –0,551 |
| $O^{\bullet}$ | –0,014 | 0,016 | 0,003 | 0,000 | 0,011 | –0,002 | 0,030 | 0,649 | –0,697 |
| SH | –0,014 | 0,015 | 0,003 | 0,002 | 0,008 | 0,008 | 0,043 | –0,006 | –0,061 |
| $S^{\bullet}$ | –0,014 | 0,015 | 0,002 | 0,002 | 0,009 | –0,001 | 0,046 | –0,004 | –0,058 |
| V(R), Å$^3$ | | | | | | | | | |
| $CH_3$ | 33,1 | 23,6 | 23,5 | 23,5 | 23,5 | 23,5 | 23,5 | 23,6 | 33,1 |
| $C^{\bullet}H_2$ | 33,1 | 23,6 | 23,5 | 23,5 | 23,5 | 23,4 | 23,3 | 23,6 | 30,4 |
| $NH_2$ | 33,1 | 23,7 | 23,5 | 23,5 | 23,5 | 23,5 | 23,7 | 22,5 | 28,0 |
| $N^{\bullet}H$ | 33,1 | 23,7 | 23,5 | 23,5 | 23,5 | 23,4 | 23,4 | 22,5 | 24,9 |
| OH | 33,1 | 23,7 | 23,5 | 23,5 | 23,4 | 23,5 | 23,1 | 22,5 | 22,2 |
| $O^{\bullet}$ | 33,1 | 23,6 | 23,5 | 23,5 | 23,4 | 23,5 | 23,4 | 21,9 | 19,2 |
| SH | 33,1 | 23,7 | 23,5 | 23,5 | 23,4 | 23,4 | 23,2 | 23,5 | 39,9 |
| $S^{\bullet}$ | 33,1 | 23,6 | 23,5 | 23,5 | 23,4 | 23,5 | 23,3 | 23,5 | 35,8 |

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. Москва: Мир, 2001. 528 с.
2. Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А. // Изв. АН СССР. Серия химическая. 1984. № 6. С. 1335–1339.
3. Орлов Ю. Д., Туровцев В. В., Лебедев Ю. А. // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2001. № 9. С. 1494–1495.
4. Орлов Ю. Д., Туровцев В. В., Степников И. В., Кизин А. Н., Лебедев Ю. А. // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2004. № 8. С. 1574–1577.

5. Орлов Ю. Д., Чернова Е. М., Туровцев В. В. // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2010. № 10. С. 1959–1962.
6. Чернова Е. М., Орлов М. Ю., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2021. № 2. С. 330–335.
7. Frisch M. J. (2007). *Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP)*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA.
8. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010. URL: http://aim.tkgristmill.com.

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПЛЕНОК ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ПОВЕРХНОСТЬ МЕТАЛЛОВ СЕРИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Чинь Н. Х.[2], Лапцевич Н. А.[1], Фокина М. А.[1],
Петюль Д. В.[1], Патапович М. П.[1]

[1] Белорусская государственная академия связи (г. Минск, Республика Беларусь)
[2] Виньский университет (г. Винь, Вьетнам)
E-mail: *mpetpat*@mail.ru

В последнее время наблюдается стремительное развитие научных исследований с целью создания наноматериалов, содержащих в своём составе различные химические элементы, например, олово и цинк. Эти металлы как в чистом виде, так и в составе более сложных структур вызывают интерес благодаря обширной сфере возможных применений. Это же касается и оксида цинка как многофункционального полупроводникового материала.

Одним из методов создания различных наноплёнок и изготовления необходимых приборов является лазерный синтез, когда образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на твёрдые тела, содержащие в своем составе соединения различных металлов. Метод двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (одно из направлений атомно-эмиссионной спектроскопии) в качестве источника возбуждения эмиссионных спектров использует сдвоенные лазерные импульсы, которые сдвинуты друг относительно друга во времени. Это позволяет увеличить аналитический сигнал и снизить погрешность анализа. Следовательно, при исследовании многокомпонентных сплавов целесообразно применять различные схемы и методы двухимпульсного лазерного воздействия на поверхность образца, что позволяет обеспечить более высокую степень ионизации плазмы.

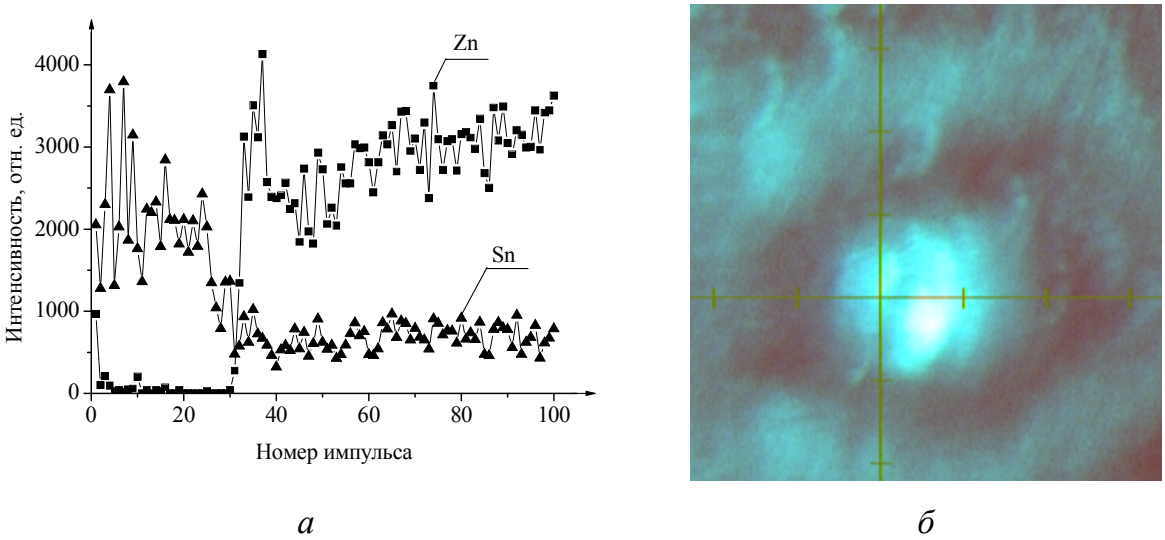
Для создания корректных методик определения концентраций и интенсивностей химических элементов, входящих в состав сплава, необходимо учитывать внешние факторы: параметры лазерного излучения, давление окружающего газа.

При исследовании свойств различных соединений может эффективно использоваться лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1, в котором изменение параметров лазерного излучения осуществляется через программное обеспечение

Laesspectrometer. Имеется возможность проводить качественный и количественный анализ различных веществ как в твёрдой, так и в жидкой фазе и сохранять зарегистрированные спектры для последующей обработки.

С целью выбора оптимальных условий проведения эксперимента предварительно были зарегистрированы спектры при различных энергиях сдвоенных лазерных импульсов и временных интервалах между импульсами. Образование полученных структур изучалось по следующим аналитическим линиям химических элементов: Zn – 481,205 нм и Sn – 452,560 нм.

В качестве примера на рисунке приведен послойный анализ исследуемого образца (зависимость интенсивности линий цинка и олова от номера импульса (*а*)), а также изображение поверхности металла, полученное камерой микроскопа, после серии сдвоенных лазерных импульсов (*б*).




*а* *б*

Рисунок: *а* – зависимость интенсивности линий цинка и олова от номера импульса; *б* – изображение поверхности металла после серии сдвоенных лазерных импульсов

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что комплекс предложенных методов исследования процессов взаимодействия лазерного излучения с поверхностью образца и эрозионной плазмой позволяет разработать качественную модель двухимпульсной лазерной абляции металлов и многокомпонентных сплавов и демонстрирует возможность управлять составом напыленной структуры.

# ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЯЕМОСТИ УГЛЕЙ СКЛАДИРОВАННЫХ ОТХОДОВ В ОТВАЛАХ УГЛЕДОБЫЧИ

Шажко Я. В., Ожегова Л. Д.

Институт физики горных процессов
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *syarilo@mail.ru*

В результате окисления вес угля уменьшается. Пропорционально уменьшается и количество кислорода, прореагировавшего в единицу времени. Если общее количество кислорода, прореагировавшего с углем, отнести ко времени продолжительности опыта, то получим среднюю скорость окисления. Тогда среднюю скорость окисления можно выразить степенными функциями следующего вида: $M = M_o\, e^{-kt}$, где $M_o$ – начальная скорость; $k$ – константа скорости окисления; $\tau$ – время.

Отсюда можно определить $M_o$ и $k$ как показатели окисляемости угля, которые не зависят от продолжительности опыта, проводимого по окисляемости. В опыте с антрацитом фракции 0,6–0,9 мм продолжительность окисления при 300 °С в чистом кислороде составляла 35 суток. Общее количество кислорода, прореагировавшего со 100 г антрацита, было 202,4 г и уменьшение веса антрацита составило 78,2%. По данным этого опыта, на логарифмической сетке получена прямолинейная зависимость скорости окисления от количества прореагировавшего кислорода $M = 10^3 E^{-3,3} 10^{-5Mo}$, где $M$ – общее количество прореагировавшего кислорода.

Скорость окисления в воздухе для разных углей разная. Если для зерен диаметром 0,8 ± 0,35 мм принять скорость окисления за единицу, то относительная скорость окисления для зерен другой величины приведена в таблице.

Таблица. Зависимость относительной скорости окисления углей $M_o/M$ от размера зерен $d$

| d, мм | 4,7 ÷ 2,4 | 2,4 ÷ 1,1 | 1,1 ÷ 0,59 | 0,8 ÷ 0,35 | 0,3 ÷ 0,15 | 0,15 ÷ 0,074 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $M_o$ /M | 0,2 | 0,41 | 0,73 | 1,0 | 1,79 | 1,97 |

Из экспериментальных данных видно, что с уменьшением зерен относительная скорость окисления возрастает.

Мы полагаем, что эти данные вполне могут быть трансформируемы на все угли складируемых отходов в отвалах угледобычи.

Следует отметить, если тепло от внешнего или внутреннего источника не успевает рассеиваться, в системе возникают разности температур и протекающие в ней процессы приобретают неизотермические формы. Разность температур создает в системе особого рода гетерогенность: количественные значения физических величин изменяются в объеме системы. Существенными становятся тепловые элементы, которые не участвуют в изотермических процессах.

Процесс может быть неизотермическим в пространстве и времени. Типичную форму пространственно неизотермического процесса представляет нестационарное горение: разность температур имеется только между частями системы, во времени же температурное поле не изменяется. Вторую группу составляют процессы неизотермические во времени – возгорание и взрыв.

Специфическими элементами неизотермических процессов являются генерация и миграция тепла, т.е. скорости образования и перемещения. Для окислительных процессов генерация тепла пропорциональна скорости окисления.

Для самовозгорания наибольший интерес представляет теплота окисления при низких температурах, ниже 100 °С. При этом происходит неполное окисление угля и количество образующегося тепла на 1 мл израсходованного кислорода значительно меньше, чем при полном сгорании угля. Если рассчитать теплоту низкотемпературного окисления, то на 1 мл кислорода получается около 10 кал.

Количество тепла, которое приходится на 1 мл кислорода, удерживаемого углем, должно быть определено особо. Определение удерживаемого углем тепла происходит до 300 °С, а при температурах выше 350 ÷ 400 °С кислород не удерживается углем.

Элементам миграции тепла химических процессов присущи: теплопроводность, подчиненная закону Фурье; конвекция, т.е. перенос тепла вместе с веществом; теплопередача с поверхности по закону Ньютона; излучение.

Механизм этих процессов в разных случаях может быть различным. Излучение пропорционально 4-й степени температуры. Другие же элементы миграции тепла зависят от температуры значительно меньше. Поэтому значимость излучения увеличивается с температурой. При низких температурах ею можно пренебречь, но уже при 150 °С твердая поверхность в спокойном комнатном воздухе теряет излучением больше

тепла, чем конвекцией и теплопроводностью. Выше 500 °С конвекцией обычно можно совсем пренебречь, а при 1000 °С она в десять раз меньше излучения. Закон Фурье не предусматривает никакого механизма миграции тепла. Поэтому основанные на нем уравнения теплопроводности применимы не только тогда, когда происходит кондукция тепла в собственном смысле, но и когда в миграции тепла принимают участие теплоотдача с внутренних поверхностей и излучение. Для нас представляет особый интерес самовозгорание углей складированных отходов в отвалах угледобычи. Если хотя бы в небольшой части скопления угля, находящейся в массиве отвальной породы угледобычи, достигается критическая температура, самонагревание быстро переходит в возгорание целого массива. Эта температура обычно находится в пределах от 60 до 100 °С.

# АНАЛИЗ ТОЧНОСТИ ОЦЕНОК ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МОНО- И ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ, РАССЧИТАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Шамов А. Г., Николаева Е. В., Чачков Д. В.,
Егоров Д. Л., Храпковский Г. М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет
(г. Казань, Татарстан, Россия)
E-mail: *nikol_ek@mail.ru*

Любые методы изучения строения и реакционной способности химических соединений, а также механизмов химических реакций, будь то экспериментальные или теоретические, неизбежно дают погрешности измерения или расчета. Знание предела этих погрешностей позволяет нам правильно делать выводы. Именно поэтому при теоретическом исследовании очень важна предварительная работа по подбору метода расчета. Для изучения строения и реакционной способности органических соединений, в том числе и механизмов их реакций, широко применяются квантово-химические методы, основанные на теории функционала плотности (DFT). Главные их преимущества связаны со сравнительно небольшими затратами машинного времени и возможностью получения достаточно надёжных оценок геометрических и энергетических параметров молекул, а также барьеров химических реакций [1–5]. Альтернативные варианты проведения расчетов с использованием неэмпирических методов высокого уровня, например, методов связанных кластеров, и базисов большого размера, малопригодны при изучении барьеров реакций в ряду, хотя анализ подобных изменений и представляет наибольший интерес.

В данной работе предпринята попытка оценить точность определения энтальпий образования соединений, радикалов, а также энергии диссоциации связи CN (D(CN)), модельных моно- и полинитросоединений, а именно: $CH_3NO_2$, $CH_2(NO_2)_2$, $CH(NO_2)_3$, $C(NO_2)_4$, $CH_3CH_2NO_2$, $CH_3CH(NO_2)_2$, $CH_3C(NO_2)_3$, $C_2(NO_2)_6$, $C_6H_5NO_2$, п-$C_6H_4(NO_2)_2$, м-$C_6H_4(NO_2)_2$, 1,3,5-$C_6H_3(NO_2)_3$ с использованием различных функционалов. Расчеты проводились с полной оптимизацией геометрических параметров. В работе использовались следующие группы методов: 1. Неэмпирические функционалы, основанные на meta-GGA обменном и корреляционном функционалах (TPSS и TPSSh); 2. Полуэмпирические meta-GGA функционалы, включающие корреляцию

по 20 параметрам (VSXC); 3. Гибридные полуэмпирические функционалы, включающие обменный HF-функционал (B3LYP, O3LYP, B98); 4. Полуэмпирические широкорадиусные функционалы с атомно-дисперсионной корреляцией wB97X и wB97XD; 5. Метод снижения кулоновских взаимодействий CAM-B3LYP, являющийся существенной модификацией функционала B3LYP; 6. Методы Миннесоты M06, M06HF, M06L, M062X, M11, M11L, MN12L, MN12SX, N12, N12SX, предложенные Zhao и Truhlar с функционалом широкой нелокальности и удвоенной суммой нелокального обменного потенциала, хорошо описывающие комплексные соединения, нековалентные соединения и возбужденные состояния; 7. τ-Depend метод BMK, который, как указывают Boese и Martin, наиболее оптимален для исследования кинетики и оценок барьеров реакций, уровней энергий переходных состояний; 8. Метод PBE, реализованный в рамках программного пакета PRIRODA. Со всеми рассматриваемыми нами методами использовался хорошо зарекомендовавший себя базис 6-31+G(2df,p) (за исключением функционала PBE, для которого был взят базис L11). По данным Киселева и его соавторов базис 6-31+G(2df,p) для многих DFT-методов дает наилучшее согласие с экспериментом энтальпий образования и барьеров реакций [6].

Для анализа полученных результатов расчетов реакций газофазного распада нитрометана использовались наиболее надежные термохимические оценки его D(CN) и энтальпии образования метильного радикала [7]. Для реакций полинитроалканов и ароматических нитросоединений термохимические оценки D(CN) и энтальпий образования, получающиеся в результате реакции разрыва связи радикалов, существенно менее надежны. В связи с этим нами использовались кинетические оценки, полученные с использованием уравнения: D(CN) = E – RT, где E – энергия активации радикального газофазного распада, T – средняя температура интервала, в котором проводились экспериментальные определения [8].

Проведенное изучение показало, что для всех используемых нами методов отклонение расчетных значений энтальпий образования от экспериментальных значений увеличивается с ростом числа нитрогрупп в указанных выше соединениях. Однако близкие к экспериментальным данным значения барьеров реакций часто получаются вследствие компенсации погрешностей. Например, для реакций радикального распада нитросоединений это происходит за счёт компенсации погрешностей

исходных соединений и образующихся при гомолитическом разрыве связи CN радикалов. Среди используемых нами методов функционала плотности, где отклонение расчетных энергетических характеристик от экспериментальных значений наименьшие, можно указать: B3LYP, B98, CAM-B3LYP, MN12L, N12SX и wB97XD с базисом 6-31+G(2df,p).

---


1. Peverati R., Trular D. G. (2014). *Phil. Trans. R. Soc. A,* 372, 20120476.
2. Medvedev M. G., Bushmarinov I. S., Sun J., Perdew J. P., Lyssenko K. A. (2017). *Science.* 355, 49.
3. Khrapkovskii G. M., Tsyshevsky R. V., Chachkov D. V., Egorov D. L., Shamov A. G. (2010). *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 958, 1.
4. Khrapkovskii G. M., Shamov A. G., Tsyshevsky R. V., Chachkov D. V., Egorov D. L., Aristov I. V. (2011). *Comput. Theor. Chem.* 966, 265.
5. Khrapkovskii G. M., Aristov I. V., Egorov D. L., Denisova Ya. V., Nikolaeva E. V. (2022). *Rus. J. Phys. Chem. B.*, 5, 862.
6. Kiselev V. and Gritsan N. (2008). *J. Phys. Chem. A*, 112, 4458.
7. Miroshnichenko E. A., Konkova T. S., Matushin Yu. N., Inozemcev Ya. O., Vorobyeva V. P. (2011). *Butlerov commun*., 26, 11, 46.
8. Linstrom P. J., Mallard W. G. eds. (2011). *NIST Chemistry WebBook*, 20899, http://webbook.nist.gov

# КОНФОРМЕРЫ ПРОПАНОЛА-1 В QTAIM

Шебеченкова А. Н., Русакова Н. П., Орлов Ю. Д.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *asasebecenkova@gmail.com*

Получение пропанола-1 сопровождается образованием неразделимой смеси всех возможных конформеров. Общие физико-химические свойства полученного вещества являются средним значением по сумме вкладов всех конформационных состояний. Описание свойств каждого поворотного изомера – одна из сложнейших химических задач, часть которой можно решить в приближениях квантовой химии. В связи с этим целью работы является квантово-химическое изучение зарядов групп $q(R)$, объемов $V(R)$ и энергии $E(R)$ конформационных изомеров пропанола-1 (рисунок 1) в «квантовой теории атомов в молекулах» – QTAIM [1].

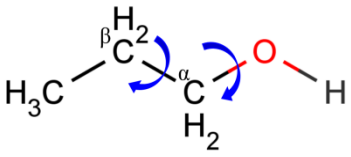



Рисунок 1:
Пропанол-1 (*tt*); стрелочками показаны внутренние вращения

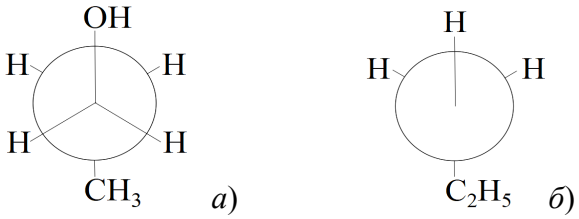



Рисунок 2.
Проекции Ньюмена пропанола-1 (*tt*) с взаимным *trans* расположением *а*) групп OH и $CH_3$ вдоль связи $^{\beta}C–^{\alpha}C$ и *б*) H и $C_2H_5$ относительно связи $^{\alpha}C–O$

Девять конформеров пропанола-1 получены внутренним вращением вокруг связи $^{\beta}C–^{\alpha}C$ фрагмента ($-H_2{}^{\beta}C–{}^{\alpha}CH_2-$) и $^{\alpha}C–O$, образованной группой $^{\alpha}CH_2$ и гидроксилом (рисунок 1). Ротамеры с взаимным расположением групп OH и $CH_3$, H и $C_2H_5$ в *trans* (*tr*), *gosh*$^+$ ($g^+$), *gosh*$^-$ ($g^-$) позициях: *tr-tr, tr-g*$^+$, *tr-g*$^-$, *g*$^+$*-tr, g*$^-$*-tr, g*$^-$*-g*$^-$, *g*$^+$*-g*$^+$, *g*$^-$*-g*$^+$, *g*$^+$*-g*$^-$ оптимизированы методом B3LYP с помощью программы Gaussian03 [2]. Объемы, заряды и энергии атомов рассчитаны численным интегрированием в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» [1] с использованием программного пакета AIMALL [3], суммированы в соответствующие параметры групп и сведены в таблицу. Погрешность вычисления $q(R)$ и $E(R)$ составила 0,001 а.е. (1 а.е. заряда составляет $1{,}6\cdot10^{-19}$ Кл, 1 а.е. энергии – 2625,5 кДж/моль), $V(R)$ – 0,01 Å$^3$.

Параметры $q(R)$ и $E(R)$ гидроксильной группы проявляют устойчивость к смене пространственного положения атомных ядер $CH_3$ и

$CH_2$ в конформерах, изменение значений происходит в пределах вычислительной погрешности (таблица). Электроноакцепторная способность OH отражена в величине отрицательного заряда группы, который составляет –0,552 ± 0,001 а.е. Переток электронной плотности $\rho(r)$ в сторону OH вдоль связевого пути (*-I*-эффект) в $g^+$-*tr*, $g^-$-*tr*, $g^-$-$g^-$, $g^+$-$g^+$ наблюдается с $CH_3$ и $CH_2$, а в *tr-tr*, *tr*-$g^+$, *tr*-$g^-$,$g^-$-$g^+$, $g^+$-$g^-$ только с $CH_2$. Это явление сопровождается положительным $q(R)$ групп, отдающих свою $\rho(r)$. На $V$(OH) заметное влияние оказывает торсионное состояние волчка (-$H_2{}^{\beta}C-{}^{\alpha}CH_2$-): в *trans* положении групп OH и $CH_3$ величина $V$(OH) имеет наибольшее значение, тогда как в *gosh*$^{\pm}$ параметр $V$(OH) меньше на 0,020 Å$^3$.

Таблица. Основные характеристики конформеров пропанола-1

| Группы | *tr-tr* | *tr*-$g^+$, *tr*-$g^-$ | $g^+$-*tr*, $g^-$-*tr* | $g^-$-$g^-$, $g^+$-$g^+$ | $g^-$-$g^+$, $g^+$-$g^-$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $q(R)$, а.е. | | | | | |
| $CH_3$ | –0,005 | –0,001 | 0,009 | 0,010 | –0,015 |
| ${}^{\beta}CH_2$ | 0,062 | 0,025 | 0,049 | 0,015 | 0,038 |
| ${}^{\alpha}CH_2$ | 0,494 | 0,529 | 0,492 | 0,528 | 0,529 |
| OH | –0,551 | –0,553 | –0,551 | –0,552 | –0,552 |
| $V(R)$, Å$^3$ | | | | | |
| $CH_3$ | 32,98 | 32,95 | 32,72 | 32,71 | 32,85 |
| ${}^{\beta}CH_2$ | 23,31 | 23,62 | 23,51 | 23,77 | 23,58 |
| ${}^{\alpha}CH_2$ | 22,49 | 22,19 | 22,55 | 22,23 | 22,24 |
| OH | 22,17 | 22,19 | 21,97 | 21,98 | 21,96 |
| $E(R)$, а.е. | | | | | |
| $CH_3$ | –39,897 | –39,895 | –39,896 | –39,896 | –39,903 |
| ${}^{\beta}CH_2$ | –39,287 | –39,301 | –39,286 | –39,299 | –39,293 |
| ${}^{\alpha}CH_2$ | –39,017 | –39,005 | –39,016 | –39,005 | –39,003 |
| OH | –76,236 | –76,237 | –76,238 | –76,238 | –76,238 |

Объем, энергия и заряд метильной группы зависят от пространственного положения в конформере, нежели $E$(OH) и $q$(OH) (таблица). Наименьшим $V(R)$ обладает $CH_3$ в структурах $g^-$-$g^-$, $g^+$-$g^+$, $g^+$-*tr*, $g^-$-*tr*, $V(CH_3)$ на 0,025 Å$^3$ меньше, чем в конформерах с *trans* положением групп OH и $CH_3$ относительно связи (-$H_2{}^{\beta}C-{}^{\alpha}CH_2$-). Таким образом, взаимное стерическое влияние OH и $CH_3$ в *tr-tr* ослаблено и эти группы обладают наибольшим $V(R)$.

Структуры $g^-$-$g^+$, $g^+$-$g^-$ достаточно уникальны: группа $CH_3$ в них обладает наименьшей величиной $q(CH_3)$ и $E(CH_3)$, что показывает

увеличение стабилизации метила в этих конформерах по сравнению с *tr*-*tr*. При этом $V(CH_3)$ носит промежуточное значение, отличаясь от максимума в *tr*-*tr*, *tr*-$g^+$, *tr*-$g^-$ и минимума в $g^-$-$g^-$, $g^+$-$g^+$, $g^+$-*tr*, $g^-$-*tr* на 10 Å$^3$.

---

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. Москва: Мир, 2001. С. 532.
2. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. (2007). *Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP)*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA.
3. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), 2010 (http://aim.tkgristmill.com)

# АНАЛИЗ ПЕРВИЧНЫХ СМОЛ ПИРОЛИЗА УГЛЕЙ РАЗНОГО ГЕНЕТИЧЕСКОГО ТИПА ПО ВОССТАНОВЛЕННОСТИ

Шевкопляс В. Н., Семенова Р. Г., Макарова Р. А.

Институт физико-органической химии и углехимии
(г. Донецк, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *v-shevkoplyas@ukr.net*

Одной из задач современной углехимии является определение вклада общей и органической серы в основной показатель технического анализа – выход летучих продуктов из углей низкой и средней стадии метаморфизма, но разного генетического типа по восстановленности (ГТВ). При этом чрезвычайно важно анализировать летучие продукты, полученные в мягких условиях, не допускающих вторичные превращения продуктов разложения, как это имеет место при полукоксовании и коксовании.

Целью данной работы было применение термических методов исследования в сочетании с физико-химическими методами анализа для характеристики и оценки структурно-группового состава первичных смол пиролиза, полученных из углей разного ГТВ.

Для этого был использован метод [1] оценки качества углей, основанный на получении и исследовании первичных продуктов их пиролиза при оптимальной температуре $T_{max}$, (по дериватограмме), и которая является характеристической для конкретного угля, т.е. определяется его структурой.

В качестве объектов исследования использовали угли Донецкого бассейна (марки Д, Г, Ж) разного генетического типа по восстановленности (ГТВ). Дериватографию и пиролиз углей проводили по методике [2]. Анализ первичной смолы пиролиза проводили методами ИК- и $^1$ЯМР-спектроскопии.

Из данных таблицы 1 видно, что угли восстановленного типа «b» отличаются от углей маловосстановленного типа «a» пониженным содержанием углерода ($C^{daf}$) и повышенным содержанием серы ($S^d_t$).

Таблица 1. Данные ДТГ и проведенный пиролиз для углей разного типа

| Образец | Тип угля | $C^{daf}$, % | $S^d_t$, % | Данные ДТГ, °С | | | Пиролиз, %daf | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $T_{н.}$ | $T_{мак.}$ | $T_{к.}$ | $СМ^{daf}$ | Твердые | Конверсия |
| Д, $l_2$ | «b» | 76,2 | 5,6 | 305 | 405 | 480 | 3,7 | 82,6 | 17,4 |
| Д, $l_4$ | «a» | 79,0 | 1,0 | 320 | 405 | 480 | 3,2 | 86,0 | 14,0 |
| Г, $l_3$ | «b» | 82,2 | 2,3 | 295 | 425 | 550 | 3,2 | 80,7 | 11,3 |
| Г, $l_1$ | «a» | 82,7 | 1,0 | 335 | 425 | 510 | 2,9 | 88,7 | 11,3 |
| Ж, $k_8$ | «b» | 85,4 | 4,1 | 365 | 445 | 545 | 2,4 | 93,4 | 6,6 |
| Ж, $l_1$ | «a» | 86,1 | 1,1 | 360 | 440 | 550 | 3,1 | 90,6 | 10,4 |

Видно, что $T_{max}$ для всех углей растет с увеличением $C^{daf}$, а температурный интервал основного эндоэффекта ($T_{н.}$-$T_к$) смещается в сторону более высоких температур. Проведенный пиролиз при $T_{max}$ показал, что угли марки Д и Г (тип «b») характеризуются повышенным выходом смолы. Для углей марки Ж данная тенденция не обнаружена. Также в таблице 1 приведены данные по твердому остатку и общей конверсии ОМУ.

Согласно таблице 2, смолы, полученные из углей типа «b», имеют более высокую величину $E_x/E_{1600}$ для полос поглощения при 2900 $см^{-1}$ и при 810 $см^{-1}$. Можно отметить, что содержание серы в исходном угле также влияет на величину $E_x/E_{1600}$ для других проанализированных полос поглощения.

Таблица 2. Данные ИК-спектроскопии смол пиролиза, полученных при $T_{max}$ из углей разного ГТВ

| Образец | Тип угля | Отношение полос поглощения $E_x/E_{1600}$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 3400 | 2920 | 1700 | 1500 | 1270 | 1100 | 810 |
| Д, $l_2$ | «b» | 1,10 | 1,71 | 0,52 | 0,71 | 0,81 | 0,33 | 0,43 |
| Д, $l_4$ | «a» | 0,93 | 1,26 | 0,63 | 0,84 | 0,88 | 0,37 | 0,37 |
| Г, $l_3$ | «b» | 0,88 | 1,17 | – | 0,67 | 0,83 | 0,29 | 0,40 |
| Г, $l_1$ | «a» | 0,82 | 0,82 | – | 0,67 | 0,80 | 0,31 | 0,41 |
| Ж, $k_8$ | «b» | 0,57 | 3,33 | 0,48 | 0,62 | 0,71 | 0,33 | 0,76 |
| Ж, $l_1$ | «a» | 0,89 | 2,15 | 0,41 | – | 0,70 | 0,30 | 0,63 |

Из таблицы 3 видно, что содержание протонов $H_{ар}$ в смоле пиролиза и отношение $H_{ар}/H_{ал}$ растет в ряду $C^{daf}$, при этом выше для углей типа «a». Структурный параметр $f_a$, вычисленный по уравнению Брауна–Ладнера, также имеет тенденцию к увеличению в ряду углефикации.

Таблица 3 Данные $^1$H ЯМР-спектроскопии, смол пиролиза, полученных при температуре $T_{max}$ из углей разного ГТВ

| Образец | Тип угля | Содержание протонов | | $H_{ар}/H_{ал}$ | $f_a$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $H_{ар}$ | $H_{ал}$ | | |
| Д, $l_2$ | «b» | 23,2 | 76,8 | 0,30 | 0,66 |
| Д, $l_4$ | «a» | 23,4 | 76,6 | 0,30 | 0,70 |
| Г, $l_3$ | «b» | 23,8 | 76,2 | 0,31 | 0,71 |
| Г, $l_1$ | «a» | 25,8 | 74,2 | 0,35 | 0,71 |
| Ж, $k_8$ | «b» | 25,0 | 75,0 | 0,33 | 0,73 |
| Ж, $l_1$ | «a» | 26,8 | 73,2 | 0,37 | 0,71 |

Таким образом, предложенный подход может быть использован практически для оценки качества углей одинакового марочного состава, но разного ГТВ.

1. Шевкопляс В. Н., Лящук С. Н., Бутузова Л. Ф. Новый показатель для оценки качества углей // Химия твердого топлива. 2006. № 4. С. 12–21.
2. Шевкопляс В. Н., Лящук С. Н., Бутузова Л. Ф. Оценка качественных характеристик углей по данным дериватографии и пиролиза // Вопр. химии и хим. технологии. 2005. № 3. С. 180–184.

# О СУПЕРПОЗИЦИИ РЕШЕНИЙ КАЛЬДОНАЦЦО И СТРАХОВИЧА ДЛЯ КВАЗИГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Шеретов Ю. В.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *Sheretov.YV@tversu.ru*

Квазигидродинамическая (КГД) система [1–3] для описания движений слабосжимаемой вязкой жидкости в стандартных обозначениях имеет вид

$$div\,\vec{u} = div\,\vec{w}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \big((\vec{u} - \vec{w})\cdot\nabla\big)\vec{u} + \nabla p = \nu\,\Delta\vec{u} + \nu\nabla(div\,\vec{u}) + div(\vec{u}\otimes\vec{w}). \tag{2}$$

Влияние внешних сил не учитывается. Вектор $\vec{w}$ вычисляется по формуле $\vec{w} = \tau\big((\vec{u}\cdot\nabla)\vec{u} + \nabla p\big)$. Здесь $\nu$ – коэффициент кинематической вязкости. Символом $\Delta$ обозначен оператор Лапласа. Постоянная средняя плотность жидкости $\rho$ положена равной единице. Система (1) – (2) замкнута относительно неизвестных функций – скорости $\vec{u} = \vec{u}(\vec{x},t)$ и давления $p = p(\vec{x},t)$. Характерное время релаксации $\tau$ вычисляется по формуле $\tau = \nu / c_s^2$, где $c_s$ – скорость звука в жидкости. Параметры $\nu$ и $\tau$ являются положительными константами.

При $\tau \to +0$ система (1) – (2) переходит в классическую систему Навье–Стокса для вязкой несжимаемой жидкости:

$$div\,\vec{u} = 0, \tag{3}$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u}\cdot\nabla)\vec{u} + \nabla p = \nu\,\Delta\vec{u}. \tag{4}$$

Пусть $\Omega$ – область в пространстве $R^3_{\vec{x}} \times R_t$. Будем рассматривать гладкие решения $\vec{u} = \vec{u}(\vec{x},t) \in C^\infty(\Omega)$, $p = p(\vec{x},t) \in C^\infty(\Omega)$ систем Навье–Стокса и КГД.

**Теорема 1.** *Пусть* $\vec{u} = \vec{u}(\vec{x},t)$, $p = p(\vec{x},t)$ *– гладкое решение системы Навье–Стокса (3) – (4), удовлетворяющее дополнительному условию*

$$(\vec{u}\cdot\nabla)\left(\frac{\partial\vec{u}}{\partial t} - \nu\Delta\vec{u}\right) + \left(\left(\frac{\partial\vec{u}}{\partial t} - \nu\Delta\vec{u}\right)\cdot\nabla\right)\vec{u} = 0\,. \tag{5}$$

*Тогда пара* $(\vec{u}, p)$ *является точным решением квазигидродинамической системы (1) – (2).*

Пусть $\vec{\omega} = rot\,\vec{u}$ – вихрь векторного поля $\vec{u}$.

**Теорема 2 (Принцип суперпозиции решений).** *Пусть* $(\vec{u}^{(1)}, p^{(1)})$ *и* $(\vec{u}^{(2)}, p^{(2)})$ *– два гладких решения переопределенной системы (3) – (5), и существует такая функция* $\Phi = \Phi(\vec{x}, t)$*, что выполнены условия*

$$\left[\vec{u}^{(1)} \times \vec{\omega}^{(2)}\right] + \left[\vec{u}^{(2)} \times \vec{\omega}^{(1)}\right] = \nabla\Phi, \tag{6}$$

$$(\vec{u}^{(1)} \cdot \nabla)\left(\frac{\partial \vec{u}^{(2)}}{\partial t} - \nu\Delta\vec{u}^{(2)}\right) + \left(\left(\frac{\partial \vec{u}^{(2)}}{\partial t} - \nu\Delta\vec{u}^{(2)}\right) \cdot \nabla\right)\vec{u}^{(1)} +$$

$$+ (\vec{u}^{(2)} \cdot \nabla)\left(\frac{\partial \vec{u}^{(1)}}{\partial t} - \nu\Delta\vec{u}^{(1)}\right) + \left(\left(\frac{\partial \vec{u}^{(1)}}{\partial t} - \nu\Delta\vec{u}^{(1)}\right) \cdot \nabla\right)\vec{u}^{(2)} = 0. \tag{7}$$

*Тогда пара* $(\vec{u}, p)$*, где*

$$\vec{u} = \vec{u}^{(1)} + \vec{u}^{(2)}, \tag{8}$$

$$p = p^{(1)} + p^{(2)} - \left(\vec{u}^{(1)} \cdot \vec{u}^{(2)}\right) + \Phi, \tag{9}$$

*является точным решением как системы Навье–Стокса (3) – (4), так и квазигидродинамической системы (1) – (2).*

Доказательства теорем 1, 2 приведены в [3, 4]. В качестве $(\vec{u}^{(1)}, p^{(1)})$ можно взять нестационарное точное однородно-винтовое решение системы Навье−Стокса, построенное итальянским математиком Бруто Кальдонаццо [5]. В качестве $(\vec{u}^{(2)}, p^{(2)})$ − стационарное решение системы Навье−Стокса, найденное Константином Ивановичем. Страховичем (см. [6], с. 140). Можно проверить, что все условия теоремы 2 выполнены с некоторой функцией $\Phi$. Таким образом, пара $(\vec{u}, p)$, определяемая формулами (8) – (9), задает общее точное решение системы Навье–Стокса и квазигидродинамической системы.

---

1. Шеретов Ю. В. Динамика сплошных сред при пространственно-временном осреднении: монография. Москва; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009. 400 с.

2. Шеретов Ю. В. Регуляризованные уравнения гидродинамики: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2016. 222 с.
3. Шеретов Ю. В. Двухскоростная негалилеева гидродинамика: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2022. 196 с.
4. Шеретов Ю. В. Принцип суперпозиции решений квазигидродинамической системы // Вестник Тверского государственного университета. Сер.: Прикладная математика. 2022. № 2. С. 60−73.
5. Caldonazzo B. (1926). Moti elicoidali, simmetrici ad un asse, di liquidi viscosi. Ist. Lom-bardo Accad. *Sci. Lett. Rend A*. Vol. 59. P. 657−665.
6. Страхович К. И. Механика вязкой жидкости. Ленинград: Изд-во Ленингр. гос. ун-та, 1940. 200 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Ширялин И. М.[1], Бондарь А. А.[1,2], Лагусева Е. И.[1]

[1] Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
[2] ООО «Ключевые системы и компоненты» (г. Тверь, Россия)
E-mail: *shiryalini@mail.ru*

Стремительное развитие электронной, строительной и обрабатывающей промышленности способствует увеличению спроса на надежные, качественные и недорогостоящие материалы.

Одним из таких материалов являются ненасыщенные полиэфирные смолы – олигомерные соединения, содержащие группы (–CH=CH–), которые при взаимодействии с мономерами образуют сетчатую структуру.

Среди различных типов смол, ортофталевая полиэфирная смола является наиболее часто используемой и недорогостоящей. Смола обладает высокими механическими свойствами, устойчивостью к различным химическим веществам и долговечностью [1, 2].

Главный компонент ортофталевой ненасыщенной полиэфирной смолы – олигомер полиэфира, получаемый в процессе поликонденсации гликолей и карбоновых кислот, получаемых из соответствующих им ангидридов.

Процесс поликонденсации проводят при перемешивании, в атмосфере азота до молекулярной массы готового продукта в пределах 1400–5100.

В процесс синтеза олигомера, необходимо производить контроль кислотного числа – содержания свободной карбоновой кислоты в полиэфирном связующем материале.

В данной работе проведены исследования кинетики синтеза ненасыщенных полиэфирных смол различного состава с целью определения степени превращения мономеров или глубины процесса поликонденсации, оказывающие решающее влияние на будущие физико-механические показатели отвержденных ненасыщенных полиэфирных смол.

---

1. Ширялин И. М., Бондарь А. А., Лагусева Е. И. Влияние процесса постполимеризации на прочностные свойства стеклопластиков // Химическая термодинамика и кинетика: сборник науч. трудов XII Междунар. науч. конф. Тверь, 16–20 мая 2022 г. / Тверской гос. ун-т; Новгородский гос. ун-т им. Ярослава Мудрого. Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2022. С. 375.
2. Ширялин И. М. Исследование влияния агрессивных сред на прочностные показатели и степень отверждения стеклокомпозита // XXIX Каргинские чтения: тезисы докладов Всерос. науч.-техн. конф. молодых учёных. Тверь, 2023. С. 203.

# ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ СТЕКЛОКОМПОЗИТОВ

Ширялин И. М.[1], Бондарь А. А.[1, 2], Колобков В. В.[1], Лагусева Е. И.[1]

[1] Тверской государственный технический университет (г. Тверь, Россия)
[2] ООО «Ключевые системы и компоненты» (г. Тверь, Россия)
E-mail: *shiryalini@mail.ru*

Полиэфирные композитные пластмассы, состоящие из термореактивной матрицы, армированной стеклом, обладают сочетанием прочности, долговечности и малого веса, что делает их все более важными и перспективными конструкционными материалами, особенно в отраслях авиа- и машиностроения.

В процессе эксплуатации и хранения полиэфирные стеклокомпозиты могут утрачивать свои первоначальные характеристики ввиду воздействия внешних факторов, а именно агрессивных сред.

В данной работе проведены исследования деструктивного воздействия жидких агрессивных сред на прочностные свойства стеклопластиков, сформованных методом контактного формования из трехслойного силанового стекломата и ортофталевой полиэфирной смолы.

В качестве агрессивных сред использовались: кислоты, щелочи, растворители, соли, оксид и нитрид водорода, пероксиды, амины, спирты, минеральные масла и смесь жидких углеводородов.

Образцы полиэфирного стеклокомпозита помещались в жидкие среды, выдерживались в них до постоянства масс и высушивались. После испытаний на химическую стойкость производилось деформирование образцов с применением разрывной машины, результаты испытаний прочности на разрыв исходного и образцов после воздействия химических сред представлены на рисунке.

Анализ экспериментальных данных показал, что наибольшее деструктивное воздействие на полиэфирные стеклокомпозиты оказывают концентрированные кислоты, щелочи и растворители [1, 2].

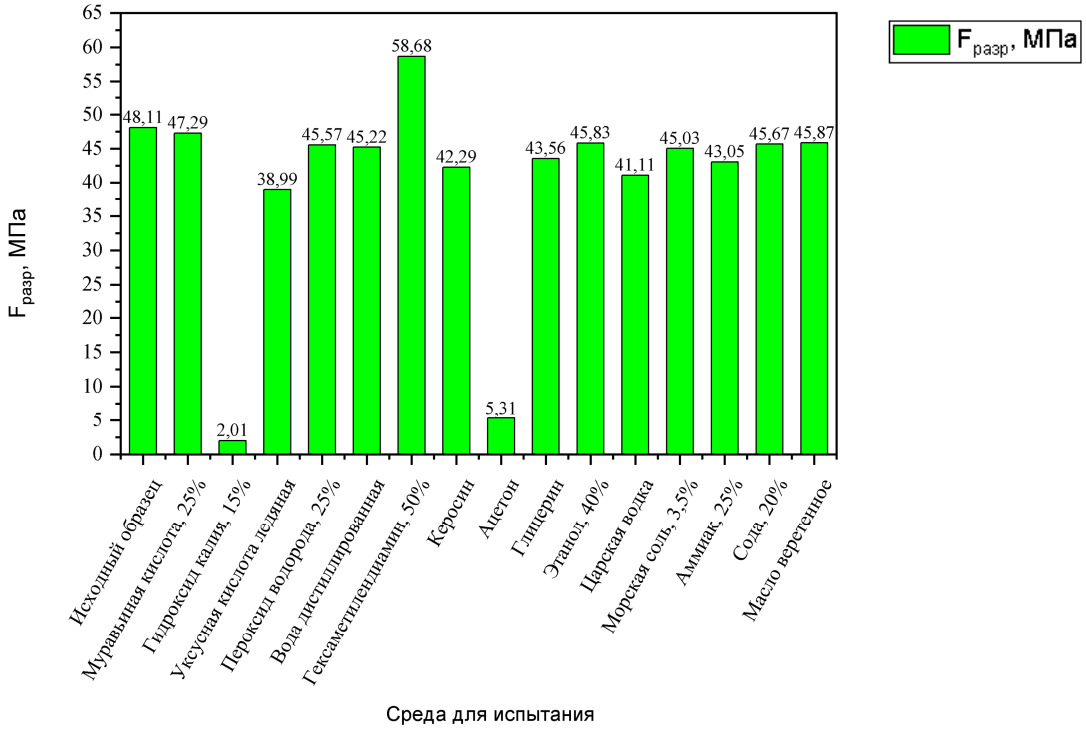



Рисунок. Зависимость изменения прочности на разрыв от природы агрессивной среды

---

1. Ширялин И. М., Бондарь А. А., Лагусева Е. И. Влияние процесса постполимеризации на прочностные свойства стеклопластиков // Химическая термодинамика и кинетика: сборник науч. трудов XII Междунар. науч. конф. Тверь, 16–20 мая 2022 г. / Тверской гос. ун-т; Новгородский гос. ун-т им. Ярослава Мудрого. Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2022. С. 375.

2. Ширялин И. М. Исследование влияния агрессивных сред на прочностные показатели и степень отверждения стеклокомпозита // XXIX Каргинские чтения: тезисы докладов Всерос. науч.-техн. конф. молодых учёных. Тверь, 2023. С. 203.

# QTAIM ЗАРЯДЫ БЕНЗОЛЗАМЕЩЁННЫХ СУЛЬФОНОВ

Шостак М. С., Нефедова И. А., Русакова Н. П.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)
E-mail: *shostack.misha@yandex.ru*

Применение сульфонов в медицине стало основой исследований свойств этих серосодержащих веществ – химических и физических, и их последующего уточнения. Одними из таких лекарственных препаратов являются сульфаниламиды – это группа химиотерапевтических веществ, обладающих широким противомикробным спектром. К примеру: диаминодифенилсульфон (Dupsone) (рисунок) является антибиотиком. Уточнение термодинамических характеристик сульфаниламидов требует знания распределения в молекулах электронной плотности и описания ее свойств. Такие рассмотрения удобнее проводить в рамках квантовой химии, в том числе «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) [1], а их результаты можно использовать в феноменологических подходах определения термодинамических свойств соединений. Поэтому ***целью*** данной работы стало получение и изучение интегральных электронных зарядов функциональных групп ($q(R)$): $SO_2$, $NH_2$, ароматического цикла в молекулах дифенилсульфона, *napa*-аминодифенилсульфа, сульфаниламида и *napa*-диаминодифенилсульфона (рисунок).

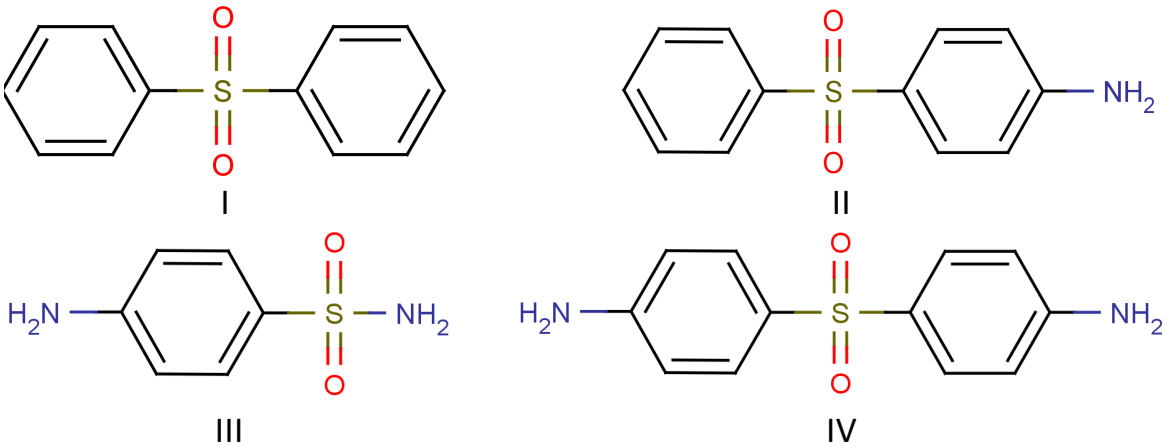



Рисунок. Дифенилсульфон-I; *napa*-аминодифенилсульфон-II; сульфаниламид-III; *napa*-диаминодифенилсульфон (Dupson)-IV

Поиск равновесной геометрии четырёх соединений I–IV (рисунок) осуществлён методом B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) в программе Gaussian 03 [2]. Заряды атомов получены численным интегрированием по изоповерхности электронной плотности 0,001 а.е. в постулатах QTAIM с

помощью программного пакета AIMALL [3], суммированы в параметр функциональных групп – $q(R)$ и сведены в таблицу. Погрешность вычисления $q(R)$ составила 0,001 а.е. (1 а.е. заряда – $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл). Ранее QTAIM заряды функциональных групп сульфаниламида (рисунок, структура III) были рассмотрены в работе [4].

Таблица. Заряды функциональных групп ($q(R)$) исследуемых молекул в а.е.

| | $1NH_2$ | $1C_6H_4\backslash C_6H_5$ | $SO_2$ | $2C_6H_4\backslash C_6H_5$ | $2NH_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | – | 0,041 | –0,082 | 0,041 | – |
| II | – | 0,025 | –0,092 | 0,408 | –0,340 |
| III | –0,341 | 0,435 | 0,349 | – | –0,443 |
| IV | –0,342 | 0,392 | –1,485 | 0,392 | –0,342 |

* нумерация групп соответствует положению их на рисунке (слева-направо)

Распределение электронного заряда на функциональных группах симметричных молекул I и IV ожидаемо симметрично. Сульфогруппа обладает подвижной электронной плотностью ($\rho(r)$) и, соответственно, высокой изменяемостью $q(SO_2)$ в I–IV (таблица) от +0,350 а.е. (структура III) до -1,485 а.е. (Dupson), зависящих от ближайшего окружения группы. Таким образом, в разных соединениях $SO_2$ может выступать как донор $\rho(r)$, перераспределяя ее в сторону аминогруппы (III), так и ее акцептор, стягивая в свою сторону $\rho(r)$ с ароматических циклов.

Значение $q(R)$ аминогруппы в I–IV всегда отрицательно, что показывает ее электроноакцепторность. Сопоставление $q(NH_2)$ в II–IV указывает, что для $NH_2$ более эффективный донор $\rho(r)$ – группа $SO_2$, по сравнению с $C_6H_4$ и $C_6H_5$ ($q(NH_2)$ в III на 0,099 а.е. ниже, чем II–IV). Таким образом, соседство с $SO_2$ повышает нуклеофильные свойства $NH_2$.

Фрагменты бензола во всех рассматриваемых структурах имеют электронодонорные свойства, о чем свидетельствует положительная величина их $q(R)$. Тем не менее, изменение окружения тоже влияет на способность $C_6H_4$ и $C_6H_5$ отдавать $\rho(r)$: так, соседство сразу с $SO_2$ и $NH_2$ приводит к перераспределению $\rho(r)$ к этим группам (Dupson), что сопровождается увеличением электронного заряда $C_6H_4$ на 0,350 а.е. по сравнению с $C_6H_5$ в I.

---

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. Москва: Мир, 2001. 528 с.
2. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. and all. (2007). *Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP)*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA.

3. Todd A. Keith (2010). AIMAll (Version 11.09.18, Professional) (http://aim.tkgristmill.com).
4. Нефедова И. А., Шостак М. С., Русакова Н. П., Туровцев В. В. Изменение зарядов групп сульфонов при смене заместителя // Химическая термодинамика и кинетика: сборник науч. трудов XII Междунар. науч. конф. Тверь, 16–20 мая 2022 г. / Тверской гос. ун-т; Новгородский гос. ун-т им. Ярослава Мудрого. Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2022. С. 218–220.

# АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ

Щебетовская Н. В., Притыка А. А.

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
(г. Макеевка, Донецкая Народная Республика, Россия)
E-mail: *n.v.shchebetovskaya@donnasa.ru*

В работе сделана попытка объяснения явления взрывной кристаллизации с позиции известных положений теории цепных реакций.

Учитывая малый размер зародышей, приняли за «строительные кирпичики» роста кристаллов наряду с молекулами кристаллоподобные кластеры и наноразмерные зародыши. Допустили, что зародыш кубической формы имеет линейный размер, сопоставимый с параметрами элементарной ячейки. Межфазная поверхностная энергия на границе подобного кристалла с жидкостью будет равна $W_з = 6l_k^2 \cdot \sigma_{LS}$, где $l_k$ – критический размер зародыша, $\sigma_{LS}$ – удельная поверхностная энергия. В качестве примера выбрали висмут, для которого $l_k$ = 0.485 нм, а $\sigma_{LS}$ = $54.4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м$^2$ и сурьму, для которой $l_k$ = 0.451 нм, а $\sigma_{LS}$ = $101 \cdot 10^{-3}$ Дж/м$^2$. Межфазная поверхностная энергия одной грани такого кубика будет равна для Bi $W_1 = l_k^2 \cdot \sigma_{LS} \approx 1.28 \cdot 10^{-20}$ Дж, а для Sb – $2.05 \cdot 10^{-20}$ Дж. Если две подобные грани двух соседних зародышей объединятся, то энергия, выделяющаяся за счет сокращения их общей поверхности, будет равна $W_{12} = 2W_1 \approx 2.56 \cdot 10^{-20}$ Дж для Bi и $4.1 \cdot 10^{-20}$ Дж – для Sb. Эти энергии эквивалентны энергиям квантов электромагнитного излучения с длиной волны ~7.32 и ~11.7 мкм, что соответствует инфракрасной области спектра. При объединении таких зародышей по всем граням исходного зародыша высвободится энергия в 6 раз больше ~$11.55 \cdot 10^{-20}$ и $18.49 \cdot 10^{-20}$ Дж соответственно. Этой энергии достаточно для образования 5–6 новых зародышей, так как работа образования одного зародыша висмута равна ~$3.1 \cdot 10^{-20}$ Дж и ~$7.8 \cdot 10^{-20}$ Дж для сурьмы.

Энергия $E_i$, высвобождающаяся при образовании зародышей и их коагуляции, должна способствовать активации «замороженных» кластеров в активные, активных кластеров в устойчивые зародыши, а также стимулировать коагуляцию соседних зародышей. В инкубационный период эти переходы могут происходить медленно, так как часть активных частиц дезактивируется, либо исчезает за счет их превращения в

устойчивые зародыши, а зародышей – в более крупные кристаллиты. В конце инкубационного периода процесс накопления активных кластеров и зародышей кристаллов резко возрастает, что должно привести к их коагуляции и взрывной кристаллизации.

Таким образом, процессы зародышеобразования и массовой кристаллизации можно уподобить цепной реакции с автономными и разветвляющимися «звеньями», в которой исходным «материалом» служат молекулы и кластеры, а продуктами реакции – зародыши и их группировки. В этой связи попытаемся адаптировать основные положения теории цепных реакций к процессу кристаллизации переохлажденной жидкости. Согласно этой теории, скорость реакции со временем увеличивается по экспоненциальному закону. Скачок скорости в ходе реакции не связан с внешними случайными воздействиями, а определяется закономерно процессами внутренней структурной перестройки в течение определенного индукционного периода $\tau$. Таким образом, в периоде так называемого «ложного» равновесия имеют место не состояния равновесия и отсутствие реакции, а, наоборот, в этот период происходит медленное непрерывное накопление новых частиц. В конечном итоге это накопление приводит к эффекту самовозбуждения, т.е. автогенезису цепного взрыва, когда по всему объему с большой скоростью часть исходного вещества превращается в промежуточное, а затем в конечные продукты.

Показано, что при коагуляции даже двух зародышей выделяется энергия, эквивалентная квантам электромагнитного излучения, способствующим активации присоединения других зародышей по цепному механизму.

Расчеты показали, что при коагуляции множества зародышей выделяется теплота, достаточная для быстрого прогрева вещества из области переохлаждения до температуры плавления.

По аналогии с известной диаграммой теплового взрыва по Н. Н. Семенову построена и проанализирована подобная диаграмма зависимости тепловыделения и теплооотвода от времени.

Найдены критические значения начала взрывного процесса $q_k^+ = 2q_0$ и скорости охлаждения жидкой фазы $v_{охл}^+ = 2q_0 / S\chi\tau$ .

Результаты трактуются с точки зрения известной теории цепных реакций взрывного типа.

# SOLIDIFICATION OF THE GLASS-FORMING $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ MELT UNDER HIGH PRESSURE

Chtchelkatchev N. M.[1], Menshikova S. G.[2], Brazhkin V. V.[1]

[1] L. F. Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, RAS
[2] Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of RAS
E-mail: *nms_ch@mail.ru*

High pressure allows to synthesize new metastable compounds that remain intact for a sufficiently long time at normal conditions. Until now, it has not been fully understood how pressure, glass-forming ability and solidification of liquids are interconnected. We investigate the structure of the glass-forming eutectic alloy $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ obtained by rapid cooling from the melt having a temperature of 1800 K under a pressure of $P$ = 10 GPa. The samples were obtained at 10 GPa in a Toroid-type high-pressure cell [1]. X-ray diffraction analysis and electron microscopy show that the samples are homogeneous and dense. The structure is finely dispersed. New stable crystalline phases with cubic (cP4/2) and tetragonal (tI26/1) structures are found to form in the $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ alloy. We show that the average microhardness of the samples obtained at 10 GPa is almost 2 times higher than that of the original sample at ambient pressure and is about 1700 MPa. Distribution of elements in the samples at $P$ = 0 and 10 GPa is shown in Figura 1.

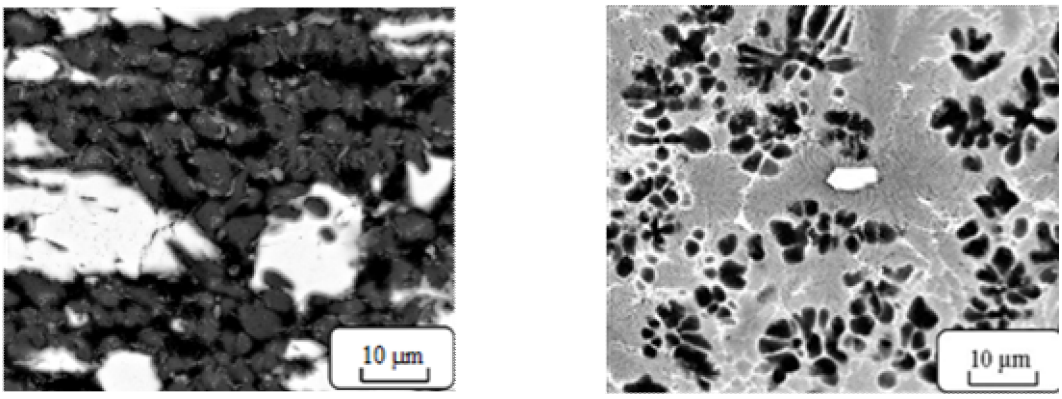



Figura 1. Distribution of elements in the sample at ambient pressure (left) and $P$ = 10 GPa (right); $T$ = 1800 K, cooling rate is 1000 deg/s

We also theoretically studied how the melt changes with pressure by means of quantum molecular dynamics (QMD) simulations. Our *ab initio* DFT calculations were made with the VASP package [2]. Due to the low concentrations of Ni, Co, and Gd, the QMD simulation was performed using

10 independent QMD trajectories with different initial random arrangement of atoms. Random initial configurations were created based on the interatomic potential of hard spheres and classical (LAMMPS) molecular dynamics simulation. Then the most disordered configurations (special quasi-random structures) were selected using USPEX package [3]. The calculation approach is described in detail in [4].

Figura 2 shows the obtained total radial distribution function (RDF) at $P = 0$ and 10 GPa. It is shown that at a temperature of 1800 K, high pressure increases the concentration of icosahedral clusters in the melt so that at 10 GPa atoms inside the icosahedra form a percolation cluster, while at atmospheric pressure they do not. Thus, the glass-forming ability of a melt increases at high pressure strongly influencing solidification processes.

High pressure mainly affects the local environment of Gd and Al in the melt. The study of the short-range order shows that there are a certain number of icosahedra in the melt. At zero pressure, the number of icosahedra is about 0.5%, while at 10 GPa, it increases to 4%. Figura 3. shows all atoms in the $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ melt contained in icosahedral clusters at zero pressure and 10 GPa. For convenience, the atoms are surrounded by a surface (shown in green).

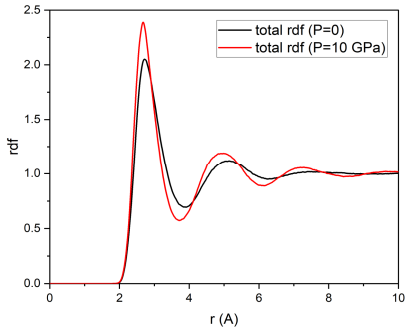



Figura 2. RDF of the melt at $T = 1800$ K

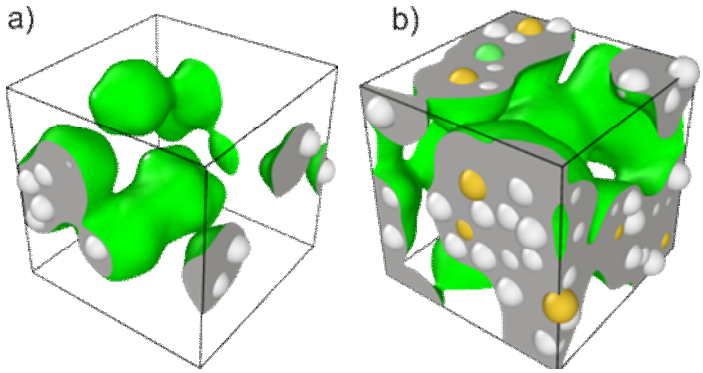



Figura 3. Only atoms within icosahedral clusters are shown. $T = 1800$ K, $P = 0$ (a) and 10 GPa (b)

These features indicate an increase in the glass forming ability of the melt with increasing pressure. The results are partly published in [5]. A deeper theoretical study of this system on the basis of machine learning for constructing neural-network interatomic potentials will allow to consider much longer spans of time in numerical simulation and to investigate solidification processes directly. These results will be published elsewhere.

*The work was supported by the Russian Science Foundation under Grant #22-22-00674.*

---

1. Khvostantsev L. G., Slesarev V. N., Brazhkin V. V. (2004). *High Press. Res*. 371. 24.
2. Kresse G., Hafner J. (1994). *Phys. Rev. B*. 49, 14251.
3. Oganov A. R., Glass C. W. (2006). *J. Chem. Phys*. 124, 244704.
4. Kamaeva L. V., Ryltsev R. E., Lad'yanov V. I., Chtchelkatchev N. M. (2020). *J. Mol. Liq*. 299, 1.
5. Menshikova S. G., Chtchelkatchev N. M., Brazhkin V. V. (2023). *Materialia.* 28, 101713.

# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ 1-БЕНЗИЛ-4-(4-*ТРЕТ*-БУТИЛФЕНИЛ)-1*Н*-1,2,3-ТРИАЗОЛА, 1-БЕНЗИЛ-4-(*м*-ТОЛИЛ)-1*Н*-1,2,3-ТРИАЗОЛА И 1-БЕНЗИЛ-4-ФЕНИЛ-1*Н*-1,2,3-ТРИАЗОЛА В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ (0 – 370) К

Юркштович Я. Н., Блохин А. В., Вербило К. М., Зураев А. В.

Белорусский государственный университет (г. Минск, Республика Беларусь)
E-mail: *yanayurksht@gmail.com*

Определены температурные зависимости теплоемкостей 1-бензил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-1*Н*-1,2,3-триазола (далее – соединение **I**), 1-бензил-4-(*м*-толил)-1*Н*-1,2,3-триазола (далее – соединение **II**) и 1-бензил-4-фенил-1*Н*-1,2,3-триазола (далее – соединение **III**) в конденсированном состоянии в температурном интервале (0 – 370) К. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции исследуемых триазолов в том же температурном интервале.

Измерение теплоемкостей соединений в интервале (5–370) К выполнено в автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (ЗАО «Термис», г. Москва, Россия). Конструкция калориметра, методика измерений и результаты градуировки и поверки установки подробно описаны в [1, 2]. Измерения проводились в автоматическом режиме и контролировались системой, состоящей из компьютера и блока аналогового регулирования и сбора данных АК-6.25. Температура измерялась железо-родиевым термометром сопротивления ($R_0 \approx 50$ Ом), откалиброванным по МТШ-90 во ВНИИФТРИ (г. Москва). Погрешность измерения теплоемкости в калориметре ТАУ-10 составляет ± 0.4% для основного температурного интервала (20–370) К, с понижением температуры от 20 К она линейно увеличивается, но не превышает ± 2.0 % вблизи 5 К.

На кривых теплоемкостей образцов **I**, **II** и **III** (рисунок) отсутствуют аномальные области, связанные с наличием твердофазных переходов и/или плавления. Экстраполяция теплоемкостей веществ в низкотемпературной области (ниже 5 К) выполнялась на основании уравнений Дебая и Эйнштейна для трехмерного континуума:

$$C_{p,m} \approx C_{v,m} = 3R\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}}-1\right)^2} + 3R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^n n \cdot \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{t^{n+1}e^t}{\left(e^t-1\right)^2}dt, \qquad (1)$$

где $R$ – универсальная газовая постоянная, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; $\Theta_E$ – средняя характеристическая температура Эйнштейна, К; $n$ – порядок функции Дебая; $\Theta_D$ – средняя характеристическая температура Дебая, К.

Характеристические температуры Дебая и Эйнштейна для каждого исследуемого соединения находились путём аппроксимации экспериментальных значений теплоемкостей в интервале от самого низкого измеренного значения до значения, при котором модель Эйнштейна–Дебая переставала описывать эксперимент. В случае, когда переход от однопараметрической модели Дебая к двухпараметрической модели Дебая–Эйнштейна не приводил к существенному увеличению среднеквадратичного отклонения, из уравнения (1) исключалось слагаемое, соответствующее функции Эйнштейна. Степень соответствия математической модели опытным данным определялась по несмещенному среднеквадратичному отклонению. Значения характеристических температур Дебая и Эйнштейна для исследуемых образцов составили $\Theta_D$ (**I**) = 53.7 К, $\Theta_D$ (**II**) = 79.4 К, $\Theta_E$ (**II**) = 60.5 К, $\Theta_D$ (**III**) = 79.6 К, $\Theta_E$ (**III**) = 77.8 К.

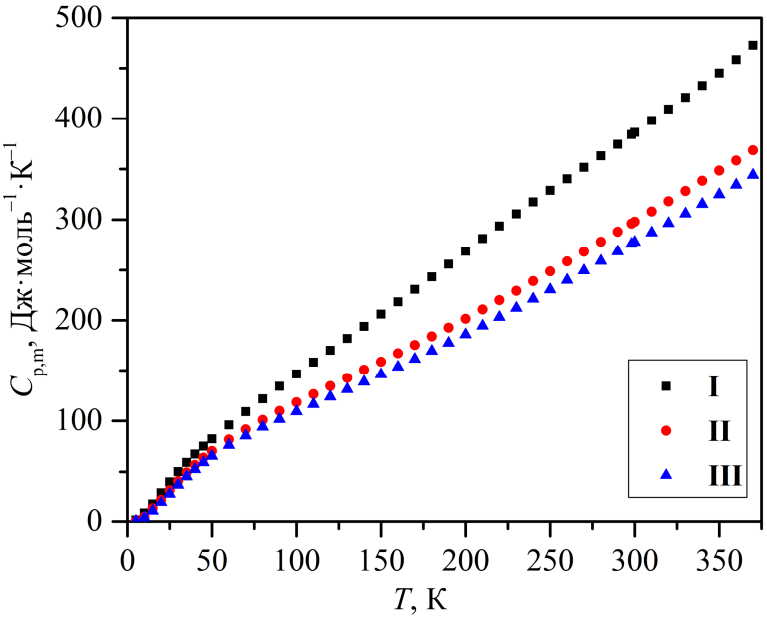



Рисунок. Температурные зависимости сглаженных теплоемкостей образцов **I**, **II** и **III** в конденсированном состоянии

На основании сглаженных значений теплоемкостей рассчитаны стандартные термодинамические функции соединений **I**, **II** и **III** в

конденсированном состоянии в интервале (0 – 370) К, их значения при $T$ = 298.15 К приведены в таблице.

Таблица. Значения соединений **I**, **II** и **III** в конденсированном состоянии в интервале (0 – 370) К при $T$ = 298.15 К

| Соединение | $C^{\circ}_{p,\mathrm{m}}$ | $\Delta_0^T H^{\circ}_{\mathrm{m}} / T$ | $\Delta_0^T S^{\circ}_{\mathrm{m}}$ | $-\Delta_0^T G^{\circ}_{\mathrm{m}} / T$ |
|---|---|---|---|---|
| | Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ | | | |
| **I** | 384.1 ± 1.5 | 202.9 ± 0.9 | 409.8 ± 1.7 | 206.9 ± 1.9 |
| **II** | 296.1 ± 1.2 | 156.5 ± 0.7 | 320.1 ± 1.3 | 163.7 ± 1.5 |
| **III** | 276.1 ± 1.1 | 144.7 ± 0.6 | 294.8 ± 1.2 | 150.1 ± 1.3 |

*Работа выполнена в рамках задания 2.1.1 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (2021–2025 гг.).*

---

1. Blokhin A. V., Paulechka Y. U., Kabo G. J. (2006). *Journal of Chemical & Engineering Data*. Vol. 51, no. 4. P. 1377–1388.
2. Kabo G. J., Blokhin A. V., Paulechka E., Roganov G. N., Frenkel M., Yursha I. A., Diky V., Zaitsau D., Bazyleva A., Simirsky V. V., Karpushenkova L. S., Sevruk V. M. (2019). *J. Chem. Thermodyn*. Vol. 131. P. 225–246.

*Научное издание*

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

*Сборник научных трудов*
*XIII Международной научной конференции*
*г. Великий Новгород, 15–19 мая 2023 г.*

Редактор *В. Г. Павлов*
Компьютерная верстка *И. В. Люля*

Подписано в печать 03.11.2023. Бумага офсетная. Формат 60×84 1/16.
Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 22,1. Уч.-изд. л. 23,8. Тираж 500 экз. Заказ № 03112023.
Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого.
173003, Великий Новгород, ул. Б. Санкт-Петербургская, 41.
Отпечатано: ИП Копыльцов П.И.,
394052, Воронежская область, г. Воронеж,
ул. Маршала Неделина, д. 27, кв. 56.
Тел.: 89507656959. E-mail: Kopyltsow_Pavel@mail.ru