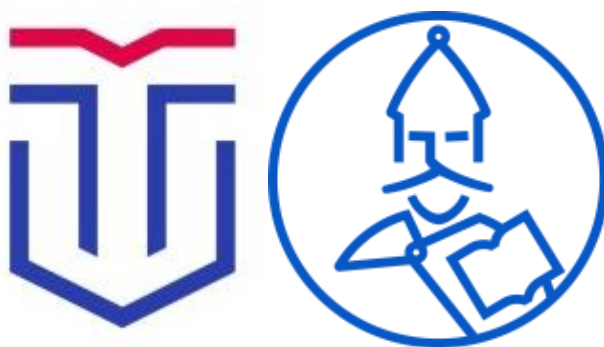


Министерство образования и науки Российской Федерации
Тверской государственный университет
Новгородский государственный университет
имени Ярослава Мудрого
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет
Общероссийская общественная организация
«Российское профессорское собрание»



Двенадцатая международная научная
конференция
**“ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И КИНЕТИКА”**

Сборник научных трудов

16 мая – 20 мая 2022 г.

г.Тверь,

УДК 544.3(082)+544.4(082)ББК
Г542я431+Г531я431
Х46

**ХII Международная научная конференция
«Химическая термодинамика и кинетика»
проводится при финансовой поддержке
Минобрнауки РФ в рамках проектной части
госзадания (проект № 3.3572.2017/ПЧ)**

XII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов– Тверь, Тверской государственный университет, 2022. – 347 с.

ISBN 978-5-7609-1127-8

Сборник содержит доклады, включенные в программу Двенадцатой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», проходившей с 16 мая по 20 мая 2022 г. в г. Тверь на базе Тверского государственного университета.

В сборник включены тезисы докладов по следующей тематике:

- термодинамические свойства индивидуальных веществ в различных фазовых состояниях, термодинамические свойства (равновесные и неравновесные) растворов, в том числе твердых, сегнетоэлектрических и полупроводниковых кристаллов и керамик, магнитных материалов (теплоты сгорания, теплоты образования, энтропия, теплоемкость, теплоты фазовых переходов, термодинамические характеристики смешения, фазовые диаграммы);
- кинетика химических процессов, катализ, физико-химические превращения композиционных материалов, влияние внешних факторов, изменение функциональных свойств в кинетических процессах;
- расчетное прогнозирование термодинамических и кинетических свойств индивидуальных веществ и композиционных материалов, квантово-химические расчеты, статистическая термодинамика, молекулярная динамика, многомасштабное компьютерное моделирование;
- особенности термодинамического и кинетического описания наноразмерных систем и процессов в них.

ISBN 978-5-7609-1127-8

© Тверской государственный университет, 2022

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель: **Зиновьев Андрей Валерьевич**, д-р биол. наук, проректор по научной и инновационной деятельности ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Заместитель председателя: **Захаров Анатолий Юльевич**, д-р физ.-мат. наук, проф. кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Заместитель председателя: **Орлов Юрий Димитриевич**, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Секретари конференции:

Ответственный секретарь: **Чернова Елена Михайловна**, канд. физ.-мат. наук, заведующий БУЛОФ ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»,

Секретарь: **Васильев Сергей Александрович**, канд. физ.-мат. наук, стар.препод. кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Члены комитета:

- **Мирошниченко Евгений Александрович**, д-р хим. наук, гл. науч. сотр. ФГБУН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, РАН», г. Москва;
- **Никольский Виктор Михайлович**, д-р хим. наук, проф. кафедры неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»;
- **Гриб Владислав Валерьевич**, д-р юр. наук, проф., председатель Российского профессорского собрания, член-корреспондент РАО;
- **Сулайманов Алмаз Омурзакович**, канд. техн. наук, доцент, директор института электронных и информационных ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»;
- **Самсонов Владимир Михайлович**, д-р физ.-мат. наук, проф. кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»;
- **Каплунов Иван Александрович**, д-р техн. наук, проф, зав. кафедрой прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», председатель Тверского отделения Российского профессорского собрания;
- **Сульман Михаил Геннадьевич**, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой стандартизацией, сертификацией и управление качеством ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»;
- **Медведева Ольга Николаевна**, канд. физ.-мат. наук, доц. кафедры общей физики, ученый секретарь ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель - Орлов Юрий Дмитриевич, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» -

Заместитель председателя - Захаров Анатолий Юльевич, д-р физ.-мат. наук, проф. кафедры общей и экспериментальной физики ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого» -

- **Каплунов Иван Александрович**, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», председатель Тверского отделения Российского профессорского собрания - **заместитель председателя;**
- **Филиппов Владимир Михайлович**, д-р физ.-мат. наук, проф., председатель Наблюдательного совета Российского профессорского собрания, академик РАО;
- **Веревкин Сергей Петрович**, д-р хим. наук, проф. Ростокского университета (Universität Rostock, Deutschland);
- **Гененко Юрий Анатольевич**, д-р физ.-мат. наук, проф. Технического университета в Дармштадте (Technische Universität Darmstadt, Deutschland);
- **Алымов Михаил Иванович**, д-р техн. наук, проф., чл.-корр. РАН, директор ФГБУМ «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова» РАН, г. Черноголовка;
- **Зайцев Сергей Юрьевич**, д-р хим. наук, д-р биол. наук, проф., зав. группой аналитической биохимии ФГБНУ ФИЦ ВИЖ им. Л.К. Эрнста;
- **Карташинская Елена Сергеевна**, д-р хим. наук, доцент кафедры физической и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»;
- **Михальчук Владимир Михайлович**, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой физической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»;
- **Опейда Иосиф Алексеевич**, д.х.н., проф., зам. директора по научной работе Института физико-органической химии и углекислотной химии НАН Украины;
- **Самсонов Владимир Михайлович**, д-р физ.-мат. наук, проф. кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Адрес сайта конференции: <https://chtermik.tversu.ru>

ОГЛАВЛЕНИЕ

1.	<i>STUDY OF BORON PHOSIDE AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES USING DEEP MACHINE LEARNING POTENTIALS</i>	20
	Chtchelkatchev N.M., Ryltsev R.E., Magnitskaya M.V., Solozhenko V.L., Brazhkin V.V.	
2.	<i>COMPUTATIONAL PREDICTION OF THE ELECTRONIC, THERMODYNAMIC AND KINETIC PROPERTIES OF NEW MATERIALS SYNTHESIZED UNDER HIGH PRESSURE</i>	22
	Magnitskaya M.V., Chtchelkatchev N.M., Kamaeva L.V., Tsvyashchenko A.V.	
3.	<i>MELTING SCENARIOS AND UNUSUAL CRYSTAL STRUCTURES IN TWO-DIMENSIONAL CORE-SOFTENED SYSTEMS</i>	24
	Ryzhov V.N., Fomin Y.D., Tareyeva E.E., Tsiok E. N.	
4.	<i>ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СПИРАЛЬНОСТИ БЛОКОВ НА МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ</i>	25
	Абрамова А.А., Глаголева А.А., Глаголев М.К., Василевская В.В.	
5.	<i>ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТОКОВ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) И КОБАЛЬТА (II) С ЭРИОХРОМОМ ЧЁРНЫМ Т ОТ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ</i>	27
	Абрамова Н.С., Стрижов Н.К.	
6.	<i>ДИНАМИКА НАПЫЛЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ СВИНЦА ОДИНОЧНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НА СТЕКЛЯННУЮ ПОВЕРХНОСТЬ</i>	29
	Акулич В.А., Лапцевич Н.А., Патапович М.П.	
7.	<i>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛ-2-ЦИАНО-3-(2-ФУРИЛ)-2-ПРОПЕНОАТА И ЕГО БЕНЗОЛ ПРОИЗВОДНОГО</i>	31
	Алейникова А.А., Блохин А.В., Орлович А.Ю., Черепенников М.Б.	
8.	<i>ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОКСИДА ГРАФИТА НА ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ИМ ГЕЛЯ</i>	33
	Алемасова Н.В., Зозуля М.А., Бугорская Д.И., Бурховецкий В.В., Глазунова В.А., Савоськин М.В.	
9.	<i>МЕМБРАННЫЕ ФИЛЬТРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЭКСТРУЗИИ ЛИПОСОМ</i>	35
	Ануфриев И.Е., Муратова Е.Н., Валеев Р.Г.	
10.	<i>МИКРОМАГНИТНЫЙ АНАЛИЗ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ $Gd(Fe,Ti)_{12}$</i>	37
	Аринчехин Н.Н., Синкевич А.И., Семенова Е.М.	
11.	<i>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДГОНОЧНОГО ПАРАМЕТРА ФРАКТАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НА ПРИМЕРЕ ВОДЯНОГО ПАРА</i>	38
	Ахмедов Э.Н., Магомедов Р.А.	
12.	<i>ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ</i>	40
	Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.	
13.	<i>ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ</i>	42
	Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.	

14.	МОДЕЛИРОВАНИЕ БАЗИСА ГОМОДЕСМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	44
	Ахметьянова А.И., Исмагилова А.С.	
15.	ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУР ПРИ СМЕНЕ ТИПА ТРЕХФАЗНОЙ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ Cu-Ni-Mn	46
	Балданов В.Д., Зеленая Ф.Э., Луцык В.И.	
16.	ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ЛЕГИРОВАНИЯ TI НА СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НИОБАТА КАЛИЯ НАТРИЯ	48
	Барабанова Е.В., Кондратьев С.Е., Иванова А.И.	
17.	ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТА СЕРЕБРА НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ В ГИДРОГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИНА И ИОДИДА-КАЛИЯ	50
	Баранник А.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.	
18.	БИНАРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ГЛЮКОЗОЙ В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ	52
	Белая Н.И., Белый А.В., Будникова Е.А., Тихонова Г.А.	
19.	РАСЧЕТ ДОЛЕЙ КОНФОРМЕРОВ ИЗ ТОРСИОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПО МЕТОДУ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ	54
	Белов А.Н., Орлов Ю.Д.	
20.	ВЛИЯНИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСКОРЕНИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ	56
	Белокобыльский М.В., Богатин А.С., Кабиров Ю.В., Сидоренко Е.Н., Дорофеева В.В.	
21.	ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИМЕРНЫХ ПАВ В РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА АЦИЛСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ	58
	Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.	
22.	КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ТИПА ZSM-5	60
	Белоусова Ю.А., Соловьев К.Э., Степанов Е.Д., Лакина Н.В., Долуда В.Ю.	
23.	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ	61
	Блохин А.В., Каланда Н.А., Демьянов С.Е., Карпушенкова Л.С., Соколова А.Д.	
24.	НАНОАРХИТЕКТОНИКА ПОРИСТЫХ ИЕРАРХИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА И СЕНСОРИКИ	63
	Бобков А.А., Радайкин Д.Г., Мошников В.А.	
25.	СЦЕНАРИИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ Au-Co	65
	Богданов С.С., Веселов А.Д., Савина К.Г., Непша Н.И., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю.	
26.	ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРУПП КОНФОРМЕРОВ КИСЛЫХ L-АМИНОКИСЛОТ	67
	Бойкова С.С., Матус Я.А., Русакова Н.П., Орлов Ю.Д.	

27. **ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ УВЛАЖНЕНИЯ ПОРОДНЫХ ОБРАЗЦОВ РАЗЛИЧНОЙ ЛИТОЛОГИИ НА ИХ ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ** 69
Борисенко Э.В., Кравченко А.В., Корвякова Н.П., Гузеев О.А.
28. **ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕНЗОРА УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ μ -ФАЗЫ Fe_7Mo_6** 71
Васильев Д.А.
29. **ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ, ЭНЕРГИИ РЕБЕР И ВЕРШИН ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ** 73
Васильев С.А., Небывалова К.К., Самсонов В.М.
30. **ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ** 75
Васильев С.А., Пуйтов В.В., Самсонов В.М., Талызин И.В., Самсонов М.В., Рыбаков Д.И.
31. **КИНЕТИКА СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ ЛИСТЬЕВ КЛЁНА** 77
Волкова В.М., Иванова А.И., Хижняк С.Д.
32. **АНАЛИЗ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ЭКСТРАКТОВ ДУБА ЧЕРЕШЧАТОГО** 79
Гешко В.В., Иванова А.И., Хижняк С.Д.
33. **МОДЕЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ НЕВЯЗКИ В БАЗИСНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ПО СРЕДНЕЧИСЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ ПОЛИМЕРА** 81
Гиззатова Э.Р., Аллагулова Д.Д., Шагиахметов А.Р.
34. **СБОРКА 1-ФОРМИЛ-2-ПИРАЗОЛИНОВ ИЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ, ГИДРАЗИНА И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ** 83
Гнатовский Г.Р., Орел В.Б.
35. **СОВМЕСТНАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ И ПЕРОКСИДАЗЫ НА МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫХ НОСИТЕЛЯХ** 85
Гребенникова О.В., Сульман А.М., Матвеева В.Г.
36. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ НЕКОТОРЫХ ДИПЕПТИДОВ** 87
Гридчин С.Н., Никольский В.М.
37. **ИК-СПЕКТРЫ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ АЛКИЛИМИДАЗОЛИЯ С PF_6^- , BF_4^- , DCA^- АНИОНАМИ** 88
Дунаев А.М., Моталов В.Б., Коробов М.А., Кудин Л.С.
38. **ДРЕВО ФАЗ СИСТЕМЫ $Li, K//F, Cl, Br, CrO_4$** 90
Егорова А.С., Сухаренко М.А., Кондратюк И.М., Вердиев Н.Н.
39. **ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ БЛОКОВ РЕГУЛЯРНОГО МУЛЬТИБЛОЧНОГО СОПОЛИМЕРА НА МАСШТАБ СТРУКТУРНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ** 92
Жеренкова Л.В.

40.	<i>РАСТВОРИМОСТЬ БИС-ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ С КОРОТКИМИ АЛКИЛЕНОВЫМИ МОСТИКАМИ</i>	93
	Заболотный А.А., Михайлов В.А.	
41.	<i>ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ КИНКА В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ</i>	95
	Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Петренко А.Г., Томашевская Е.Ю.	
42.	<i>ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ</i>	97
	Завьялова С.Д., Большакова Н.Н., Румянцев В.С.	
43.	<i>КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЖФАЗНОЙ ТЕНЗИОМЕТРИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ</i>	99
	Зайцев С.Ю.	
44.	<i>БИОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ И ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ОСНОВНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ В КРОВИ СВИНЕЙ</i>	101
	Зайцев С.Ю., Колесник Н.С., Боголюбова Н.В.	
45.	<i>РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И МЕХАНИЗМ УСТАНОВЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В КРИСТАЛЛАХ</i>	103
	Захаров А.Ю., Захаров М.А.	
46.	<i>ПРИНЦИПЫ ПОЛЕВОЙ МЕХАНИКИ И КЛАССИЧЕСКАЯ РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ</i>	104
	Захаров А.Ю., Зубков В.В.	
47.	<i>СТРУКТУРА БИС-ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ДИКАТИОНОВ С КОРОТКИМИ АЛКИЛЕНОВЫМИ МОСТИКАМИ</i>	106
	Заречная О.М., Михайлов В.А.	
48.	<i>МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ Со-КАТАЛИЗАТОРА</i>	108
	Заритовский А.Н., Котенко Е.Н.	
49.	<i>КИНЕТИКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ L-ЦИСТЕИН – НИТРАТ СЕРЕБРА – СУЛЬФАТ МЕДИ - ХИТОЗАН</i>	110
	Зеников Г.Р., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.	
50.	<i>МЕТОД ТЕНЗОРНЫХ ПОЛЕЙ В ТЕОРИИ ЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА</i>	112
	Зубков В.В., Майфат Д.А.	
51.	<i>ИЕРАРХИЯ ТЕНЗОРНЫХ ПОЛЕЙ В ТЕОРИИ МНОГИХ ЧАСТИЦ</i>	114
	Зубков В. В., Яшкин К.Ю., Майфат Д.А., Зубкова А.В.	
52.	<i>АНАЛИЗ ИНФОРМАТИВНОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ГРАФАХ ТЕМКИНА</i>	116
	Исмагилов Р.Ф., Хамидуллина З.А.	
53.	<i>СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ</i>	118
	Кабиров Ю.В., Белокобыльский М.В., Попов В.Р., Никонов П.Т.	
54.	<i>ТЕРМОЭДС В КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ</i>	119
	Кабиров Ю.В., Пиккуль А.Д., Белокобыльский М.В., Попов В.Р., Летовальцев А.О., Пруцакова Н.В.	

55. **ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО RK_A НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АМИНОВ ПРИ АГРЕГАЦИИ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ** 120
Карташинская Е.С.
56. **ДИФФУЗИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ** 121
Князева А.Г., Матвеев А.А., Коптелов А.А., Коптелов И.А.,
Рогозина А.А.
57. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-МЕТИЛДИОКСОЛАНА-1,3 В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ** 123
Ковалёва Е.В., Блохин А.В., Гарист И.В., Щемелев, А.П., Степурко Е.Н.
58. **СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ШПИНЕЛЕЙ ТИПА $CuAl_2O_4$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ АД1 И М2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА** 125
Коваленко М.Н., Алексеенко Н.А., Маркова Л.В., Рутковская Л.С.,
Воропай Е.С., Зажогин А.П.
59. **ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА $CuAl_1-XMgXO_2$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ AM_2 И М2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА** 127
Коваленко М.Н., Алексеенко Н.А., Маркова Л.В., Рутковская Л.С.,
Воропай Е.С., Зажогин А.П.
60. **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА** 129
Коваленко М.Н.
61. **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА** 131
Коваленко М.Н., Алексеенко Н.А., Рутковская Л.С., Красноперов Н.Н.,
Зажогин А.П.
62. **АНАЛИЗ ЙОДА В МОРСКОЙ КАПУСТЕ, ОСНОВАННЫЙ НА ИЗМЕНЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГАЛОГЕНОВ В КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ** 133
Козликова Е.Е., Никольский В.М.
63. **ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ ПОДХОД В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ** 135
Козлова Р.Р., Виноградова М.Г.
64. **ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЗОНДОВЫЙ ДАТЧИК НА ОСНОВЕ ККТ СИСТЕМ I-III-VI** 137
Козодаев Д.А., Корепанов О.А., Мошников В.А.
65. **РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ: МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ** 139
Комаров П.В., Халатур П.Г.

66. **ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбционных свойств хитозанов методом обращенной газовой хроматографии** 140
Коновалова А.А., Конюхов В.Ю.
67. **ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ТИПА NERE** 141
Коптелов А.А., Коптелов И.А., Матвеев А.А., Рогозина А.А.
68. **ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ L-ТРЕОНИНА И L-ФЕНИЛАЛАНИНА** 143
Коробов М.А., Моталов В.Б., Дунаев А.М., Кудин Л.С.
69. **ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТООДНООСНЫХ ВЫСОКОАНИЗОТРОПНЫХ ФАЗ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОФАЗНЫХ СПЛАВАХ И ИХ АНАЛИЗ** 145
Косолапов Н.А., Семенова Е.М., Пастушенков Ю.Г.
70. **ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРАЛКАНОВ** 147
Котомкин А.В., Орлов Ю.Д.
71. **АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ $CaO - Fe_2O_3 - CaSO_4$** 149
Кудряшов Н.И., Кривобородов Ю.Р.
72. **СПЕЦИФИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИИ S_NAr** 150
Кулишова Т.П.
73. **МИКРОСТРУКТУРА И МАГНИТНАЯ ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА СПЛАВОВ RFe_2** 152
Курносоев Ю.А., Ефимова А.Ю., Семенова Е.М., Карпенков А.Ю., Иванова А.И., Пастушенков Ю.Г.
74. **УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЮКАВЫ. “ЕДИНИЧНОЕ” ПРИБЛИЖЕНИЕ** 154
Локтионов И.К.
75. **ДВУХКОНСТАНТНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ С ДВОЙНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ЮКАВЫ** 156
Локтионов И.К.
76. **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЬНА** 158
Луговой Ю.В., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.
77. **О КОРРЕЛЯЦИИ ЭНТРОПИИ АКТИВАЦИОННОГО ПРОЦЕССА С ЭНТАЛЬПИЕЙ И С ОБЪЕМОМ АКТИВАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ** 160
Магомедов М.Н.
78. **О КОРРЕКТНОСТИ ПРИБЛИЖЕНИЯ БЕРЧА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ** 162
Магомедов М.Н.
79. **ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ НАВОДОРОЖЕННЫХ МЕТАЛЛОВ** 164
Малашенко В.В., Малашенко Т.И.
80. **ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕКЛЯННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ** 166
Малец М.А., Сенкевич А.Ю., Патапович М.П.

81. **КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛЮКОЗЫ ДО ЭТИЛЕН- И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ** 168
Манаенков О.В., Раткевич Е.А., Кислица О.В.
82. **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА БЭТ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИАПАТИТА В АДРЕСНОЙ ДОСТАВКЕ ЛЕКАРСТВ** 170
Мараева Е.В.
83. **ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ХЛОРИД НАТРИЯ – ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ДИОКСАН – ВОДА ПРИ 25⁰С** 172
Матвиенко В.Г.
84. **ТЕОРИЯ ЛАНДАУ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В СПЛАВАХ Fe₃Al** 174
Метлов Л.С.
85. **ВЛИЯНИЕ БРОМИД-АНИОНА НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ L-ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА** 176
Механников И. А., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.
86. **ИЗМЕНЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УФ НАНОСЕКУНДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ** 178
Миколуцкий С.И., Малинский Т.В., Рогалин В.Е., Хомич Ю.В., Каплунов И.А., Люшинский А.В., Пантелеенко Ф.И., Миньков А.Л.
87. **ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАДИКАЛОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ** 180
Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н.
88. **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ** 182
Михайлов С.П., Долуда В.Ю., Сульман М.Г.
89. **ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ДЛЯ КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ** 184
Монжаренко М.А., Степачёва А.А.
90. **ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ ТРИБРОМИДОВ ДИСПРОЗИЯ И ТУЛИЯ В ФОРМЕ МОНОМЕРОВ И ДИМЕРОВ** 185
Моталов В.Б., Кудин Л.С., Дунаев А.М., Бутман М.Ф.
91. **МОДЕРНИЗАЦИЯ И АПРОБАЦИЯ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ METROPOLIS ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОСЛОЙНОГО РОСТА КЛАСТЕРОВ И НАНОСПЛАВОВ** 187
Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Ершов П.М., Вересов С.А., Непша Н.И., Михов Р., Кирилов Л.
92. **ГИБРИДНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ** 189
Муратова Е.Н.
93. **МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ОКСИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ Zn-Sn-O ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ** 191
Налимова С.С., Шомахов З.В.

94. **О МЕХАНИЗМАХ РАССЕЯНИЯ В ДЫРОЧНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКАХ** 193
Немов С.А., Демьянов Г.В., Поволоцкий А.В., Проклова В.Ю.
95. **О СЦЕНАРИЯХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ Nb-Al** 195
Непша Н.И., Богданов С.С., Колосов А.Ю., Савина К.Г., Веселов А.Д., Сдобняков Н.Ю.
96. **ИЗМЕНЕНИЕ ЗАРЯДОВ ГРУПП СУЛЬФОНОВ ПРИ СМЕНЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ** 197
Нефедова И.А., Шостак М.С., Русакова Н.П., Туровцев В.В.
97. **МЕХАНИЗМ ОТЩЕПЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА ОТ N-МЕТИЛ-N'-МЕТОКСИДИАЗЕН-N-ОКСИДА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ** 199
Николаева Е.В., Аристов И.В., Храпковский Г.М., Шамов А.Г.
98. **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 2-НИТРОФЕНОЛА** 201
Николаева Е.В., Храпковский Г.М., Шамов А.Г.
99. **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА ПОВЕДЕНИЕ Pd-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ СОНОГАШИРА** 203
Никошвили Л.Ж., Kiwi-Minsker L.
100. **ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ HNO_3 В СОИНТЕРКАЛАТЕ НИТРАТА ГРАФИТА КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ** 205
Одарюк В.В., Ракша Е.В., Савоськин М.В.
101. **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СБОРКИ ФУРАНА ИЗ ХАЛКОНА И АЦЕТИЛЕНА В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ NaOH/DMSO** 207
Орел В.Б., Парахина П.Б., Манжуева А.А.
102. **МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА СУПЕРОСНОВНОЙ СИСТЕМЫ COu^I/NMR МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ** 209
Орлюк Ю.А., Тепляшин Н.В., Бобков А.С.
103. **ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОКОЛОШОВНОЙ ЗОНЫ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 12X18H9T** 211
Пантелеенко Ф.И., Миньков А.Л., Малинский Т.В., Рогалин В.Е., Каплунов И.А., Люшинский А.В.
104. **РОЛЬ ПРОТОТИПОВ T-x-y ДИАГРАММ Al-Sn-Zn И Cr-Sn-Zn ДЛЯ ВЕРИФИКАЦИИ ГРАФИКИ ДИАГРАММ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ** 213
Парфенова М.Д., Воробьева В.П., Луцык В.И.
105. **ЖИДКИЕ ЗОНДЫ НА ОСНОВЕ ИНДИЙ-ГАЛЛИЕВОГО РАСПЛАВА: ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ** 215
Пермяков Н.В.
106. **НОВАЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАК ЭТАП МНОГОМАСШТАБНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ** 217
Петрик Г.Г.

107. **АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПОВ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ** 219
Покинтелица Е.А., Притыка А.А.
108. **КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОГО ОБРАЗОВАНИЯ (E,Z)-1,3-ДИФЕНИЛ-2-АЗА-1,3-ДИЕНА В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ CO_2 /ДМСО** 221
Прадедова А.Г.
109. **СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР AlGaIn/SiC/Si И AlN/AlGaIn/SiC/Si** 223
Пронин И.П., Шарофидинов Ш.Ш., Каптелов Е.Ю., Сергеева О.Н., Солнышкин А.В., Старицын М.В., Кукушкин С.А.
110. **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЕЛАТНЫХ АГЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ** 225
Прудченко А.П., Полякова О.Ю., Протасевич Ю.С., Савоськин М.В.
111. **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ** 227
Пуйтов В.В., Васильев С.А., Самсонов М.В., Рыбаков Д.И.
112. **ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО И МАГНИТООБЪЕМНОГО ЭФФЕКТА СОЕДИНЕНИЙ RCo_2 В ОБЛАСТИ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ** 229
Ракунов П.А., Карпенков А.Ю.
113. **МАЛОСЛОЙНЫЕ ГРАФЕНЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО СОИНТЕРКАЛАТА НИТРАТА ГРАФИТА С АЦЕТОНИТРИЛОМ И УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ** 231
Ракша Е.В., Давыдова А.А., Осколкова О.Н., Сухов П.В., Гнатовская В.В., Глазунова В.А., Волкова Г.К., Бурховецкий В.В., Берестнева Ю.В., Савоськин М.В.
114. **АНАЛИЗ КОРРЕЛЯЦИИ АКТОВ РЕГИСТРАЦИИ ЧАСТИЦ ОТ РАДИОАКТИВНОГО ОБРАЗЦА** 233
Рихмайер А.М.
115. **К ПРОБЛЕМЕ СТАБИЛЬНОСТИ/НЕСТАБИЛЬНОСТИ НАНОСТРУКТУР ЯДРО-ОБОЛОЧКА Pt@Pd И Pd@Pt** 235
Романов А.А., Жигунов Д.В., Талызин И.В., Самсонов В.М.
116. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ** 237
Рудометова А.С., Саламатина Е.В., Никольский В.М., Биберина Е.С., Толкачева Л.Н.
117. **УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ** 239
Рябко А.А., Мошников В.А.
118. **ВЛИЯНИЕ PH НА КИНЕТИКУ ИНГИБИРОВАННОГО ФЕНОЛАМИ ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ** 241
Рябкова В.А., Тихонов И.В., Бородин Л.И.

119. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ КОРРОЗИИ В НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ	243
Савина К.Г., Григорьев Р.Е., Веселов А.Д., Тактаров А.А., Галузин И.Р., Митинев Е.С., Сдобняков Н.Ю.	
120. СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ В КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ПИРИДИНАМИ РЕАКЦИЯХ ФЕНИЛОКСИРАНА С N-АРОИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДАМИ	245
Садовая И.В., Шпанько И.В.	
121. О ПРОБЛЕМЕ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ К НАНОРАЗМЕРНЫМ ОБЪЕКТАМ И ИХ АНСАМБЛЯМ	247
Самсонов В.М., Васильев С.А., Небывалова К.К., Талызин И.В., Пуйтов В.В.	
122. МИКРОТВЕРДОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ	249
Свешников П.А., Гугуцидзе К.А., Мариничева К.А., Вайсбург Н.Я., Иванова А.И.	
123. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ПАРООБРАЗОВАНИИ In_2O_3 В ПРИСУТСТВИИ Pt ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ	251
Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.	
124. ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $ZNO-WO_3$	253
Смирнов А.С., Сморгчов К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.	
125. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ L-ЦИСТЕИНА, НИТРАТА СЕРЕБРА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА	254
Смирнова К.А., Пахомов П.М.	
126. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	256
Соболь О.В.	
127. ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА ПО ВЕЛИЧИНЕ ЕГО ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА	258
Старовойтов А.В., Луцик В.И., Чурсанов Ю.В.	
128. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ В ИНТЕРВАЛЕ 80 – 370 К И ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО БАРИЕМ	260
Степурко Е.Н., Блохин А.В., Мартинович М.В., Демьянов С.Е., Соколова А.Д., Черепенников М.Б., Каланда Н.А.	
129. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ, ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ ОКСИДЫ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ	262
Сульман А.М., Гребенникова О.В., Тихонов Б.Б., Долуда, В.Ю., Косивцов Ю.Ю., Матвеева В.Г.	
130. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ Ni-Al	264
Талызин И.В., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Богданов С.С., Веселов А.Д.	

131. **КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА 1,2-МИГРАЦИИ СЕРЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТИОЛАНОВОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ БИС(2-ХЛОПРОП-2-ЕНИЛ)СУЛЬФИДА В СРЕДЕ $\text{KOH}/\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$** 266
Тепляшин Н.В., Бобков А.С., Мануйлов В.В., Розенцвейг И.Б.
132. **АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИФЕНОЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ** 268
Тихонов И.В., Москаленко И.В., Рябкова В.А., Бородин Л.И.
133. **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH И ТЕМПЕРАТУРЫ НА АКТИВНОСТЬ СВОБОДНОЙ И ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ** 270
Тихонов Б.Б., Стадольникова П.Ю., Матвеева В.Г., Сидоров А.И.
134. **АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО ВОПРОСУ СОРЕЦИОННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКИ УПОРЯДОЧЕННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ** 272
Токмеилова С., Сагитова Д.Р.
135. **ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ** 274
Третьяков С.А., Каплунов И.А., Иванова А.И., Молчанов С.В., Вайсбург Н.Я.
136. **ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБРОМИДОВ БИС-ИМИДАЗОЛИЯ С КОРОТКИМИ АЛКИЛЕНОВЫМИ МОСТИКАМИ** 276
Труш Е.Н., Михайлов В.А.
137. **ОРГАНИЗОВАННЫЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИМЕРНЫХ КАТИОННЫХ ПАВ. α -ЭФФЕКТ** 278
Туровская М.К., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.
138. **СТРУКТУРА И ИК-СПЕКТРЫ H_2O_2 В ВОДНОЙ СРЕДЕ. МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ** 280
Туровский Н.А., Туровская М.К., Бидулько Э.В.
139. **МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГОМОЛИЗА КУМИЛГИДРОПЕРОКСИДА В СРЕДЕ АЦЕТОНИТРИЛА** 282
Туровский Н.А., Туровская М.К., Руднева А.А.
140. **ПРИМЕНЕНИЕ ПОПУЛЯРНЫХ ФУНКЦИОНАЛОВ В ЗАДАЧЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ** 283
Туровцев В.В.
141. **ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ СШИВКИ ГИДРОГЕЛЕВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА** 285
Тюрина Т.Г., Завязкина Т.И.
142. **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА** 286
Тюрина Т.Г., Заречная О.М.
143. **ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СШИВКИ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И Na-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ** 288
Тюрина Т.Г., Крюк Т.В., Кудрявцева Т.А., Романенко Н.А.

144. ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ II-A ПОДГРУППЫ ПРИ АНАЛИЗЕ МЕЗИМА И ПАНКРЕАТИНА С РАЗЛИЧНЫМИ ИНДИКАТОРАМИ	289
Уварова С.С., Никольский В.М.	
145. ПРИМЕНЕНИЕ НОВОГО МЕТОДА РАСЧЕТА ДЛЯ ДФТ МОДЕЛИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ MU – ФАЗЫ СИСТЕМЫ FE-MO В ФЕРРОМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ	291
Удовский А.Л., Васильев Д.А.,	
146. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИЙ СМЕШЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ СО СТРУКТУРОЙ SIGMA – ФАЗЫ В СИСТЕМЕ FE-MO В ФЕРРОМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ	293
Удовский А.Л., Купавцев М.В.	
147. ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ КОБАЛЬТ - И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА	295
Усачева В.Д., Большакова Н.Н., Дружинина Н.Ю., Семенова Е.М.	
148. СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ, ДЕКОРИРОВАННЫХ АМФИФИЛЬНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ.	297
Ушакова А.С., Лазутин А.А., Василевская В.В.	
149. ОЦЕНКА КОНСТАНТ ГИБРИДИЗАЦИИ ДНК ПО МОДЕЛИ ПОЛИМЕРАЗНОЙ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ С ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫМ КРАСИТЕЛЕМ	299
Федоров А.А.	
150. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ АНАЛИЗА ЦИНКА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ	301
Фёдорова А.А., Никольский В.М.	
151. СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ	303
Филатова А.Е., Сульман А.М., Шиманская Е.И.	
152. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИВОЙ КИПЕНИЯ И ОКОЛОКРИТИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ СМЕСИ ПРОПАНА И АЗОТА	305
Фомин Ю.Д.	
153. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИК GA-SN И GA-IN	306
Фролова С.А.	
154. СПЕКТРОСКОПИЯ ИМПЕДАНСА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ИНКОРПОРИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНОЛАМИ И КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ	308
Халугарова К., Налимова С.С., Спивак Ю.М., Истомина М.С., Герасимов В.И., Мошников В.А.	
155. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ДИКАТИОННЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ С СОЛЯМИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ	310
Хилько С.Л., Котенко А.А., Рогатко М.И.	
156. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭТОКСИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ	311
Хилько С.Л., Макарова Р.А., Семенова Р.Г.	

157. **ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЭТОКСИАМИНОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ СВОЙСТВА** 313
Хилько С.Л., Шелест В.С., Рогатко М.И.
158. **ГЛОБАЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ФОТОЛИЗЕ АЭРИРОВАННЫХ АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ П-МЕТОКСИФЕНИЛАЗИДА** 315
Хурсан С.Л., Овчинников М.Ю., Терегулова А.Н., Яруллин А.Р., Сафиуллин Р.Л.
159. **НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ИОНОВ Co^{2+}** 317
Цветкова О.И., Критченков А.С.
160. **ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ТУЛИЯ И МАРГАНЦА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ОРТОВАНАДАТА КАЛЬЦИЯ** 318
Цилих А.Д., Солнышкин А.В., Сергеева О.Н., Ивлева Л.И.
161. **ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И СЦЕНАРИЙ ПЛАВЛЕНИЯ ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМ С (n-m) ПОТЕНЦИАЛОМ** 320
Циок Е.Н., Фомин Ю.Д., Гайдук Е.А., Тареева Е.Е., Рыжов В.Н.
162. **АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАФТАЛИНА И ЕГО СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ** 321
Чернова Е.М., Рихмайер М.А., Мирошниченко Е.А., Орлов Ю.Д.
163. **ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ ПОЛИМЕРА ЛЕСТОСИЛ НА ЛОКАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ** 323
Шамарина К.А., Гальцова В.В., Веролайн Н.В., Кузнецова Ю.В.
164. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЯТЬ ДАВЛЕНИЕ ГАЗА В УГЛЕ** 325
Шажко Я.В., Ожегова Л.Д., Мельник Т.Н., Вишняк Ю.Ю.
165. **МЕХАНОСИНТЕЗ ЭТОКСИАМИНОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ** 327
Шелест В.С., Рогатко М.И.
166. **ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ РЕШЕНИЙ ДЛЯ КВАЗИГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ** 329
Шеретов Ю.В.
167. **ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ** 331
Ширялин И.М., Бондарь А.А., Лагусева Е.И.
168. **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ГАЗОВ В ПОРАХ КАТАЛИЗАТОРА ПО ДАННЫМ КИНЕТИКИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА** 332
Шуклов А.Д., Чернова Е.М.
169. **РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ ЗАРОДЫШЕЙ И РАБОТЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ** 333
Щебетовская Н.В., Притька А.А.
170. **МЕТИЛОВЫЙ КРАСНЫЙ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ** 335
Щенухина А.С., Русакова Н.П., Туровцев В.В.

171. **ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ** 337
Щипанская Е.О., Рудь Д.В., Степачёва А.А.
172. **ВЛИЯНИЕ ФЛЮИДОНАСЫЩЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНУЮ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД** 339
Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Заричняк Ю.П., Бейбалаев В.Д.,
Алиев Р.М., Амирова А.А.
173. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1-БЕНЗИЛ-4-ФЕНИЛ-1Н-1,2,3-
ТРИАЗОЛА И 1,3-БИС(1-МЕТИЛ-1Н-ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ПРОПАНА В
КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ** 341
Юркштович Я.Н., Блохин А.В., Шиман Д.И.², Зураев А.В.,
Войтехович С.В.
174. **АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ** 343

STUDY OF BORON PHOSPHIDE AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES USING DEEP MACHINE LEARNING POTENTIALS

*Chtchelkatchev N.M.*¹, *Ryltsev R.E.*^{2,1,3}, *Magnitskaya M.V.*¹,
*Solozhenko V.L.*⁴, *Brazhkin V.V.*¹

¹Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, RAS, Moscow, Russia

²Institute of Metallurgy, Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

³Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

⁴Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

nms_ch@mail.ru

The use of machine learning interatomic potentials (MLIP) for simulating the properties of materials is a revolutionary trend in modern computational materials science. Indeed, accurate density-functional-theory (DFT) methods are too costly to solve many practically important problems. On the other hand, computationally efficient methods of classical molecular dynamics often have low accuracy due to the use of empirical interparticle potentials. Modeling using such MLIPs makes it possible to achieve an accuracy close to the accuracy of first-principles calculations at lower computational costs by orders of magnitude.

Here, the features of building deep learning potentials (DP) for modeling melts of systems with a strongly non-isotropic chemical interaction were studied. As an interesting example, we considered boron phosphide BP. In the solid state, BP is a refractory wide-gap semiconductor with a cubic zincblende structure, which demonstrates a unique combination of mechanical, thermal and electrical properties, excellent thermal conductivity, and high thermoelectric power [1]. In addition to practical interest, boron phosphide exhibits non-trivial behavior, for example, an anomalous melting, that is a decrease in the melting temperature with increasing pressure [2].

An urgent task is the creation of new materials based on boron phosphide, as well as the search for new structural modifications of this system at high pressure.

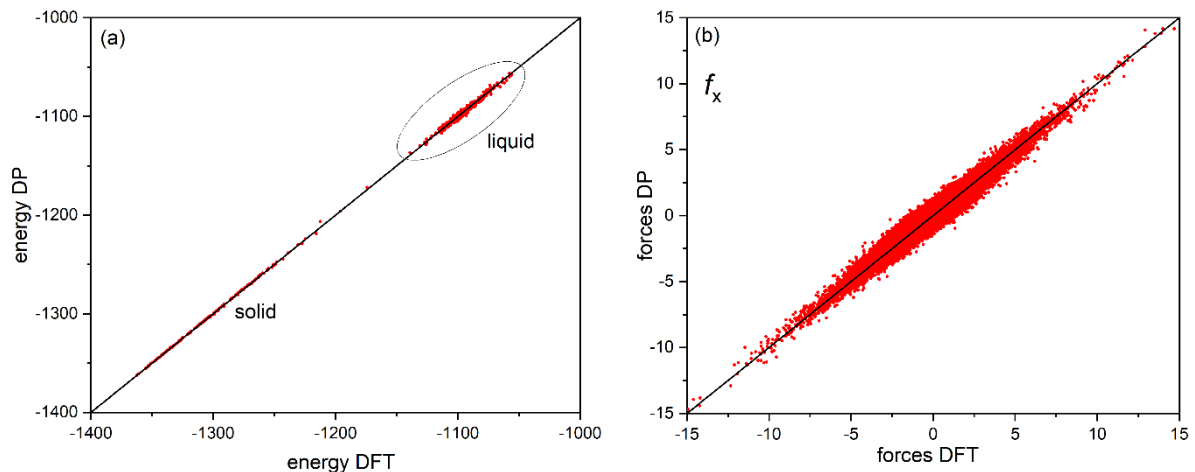


Fig. 1. Comparison of deep neural network potential (DNNP) and DFT: energies (a) and

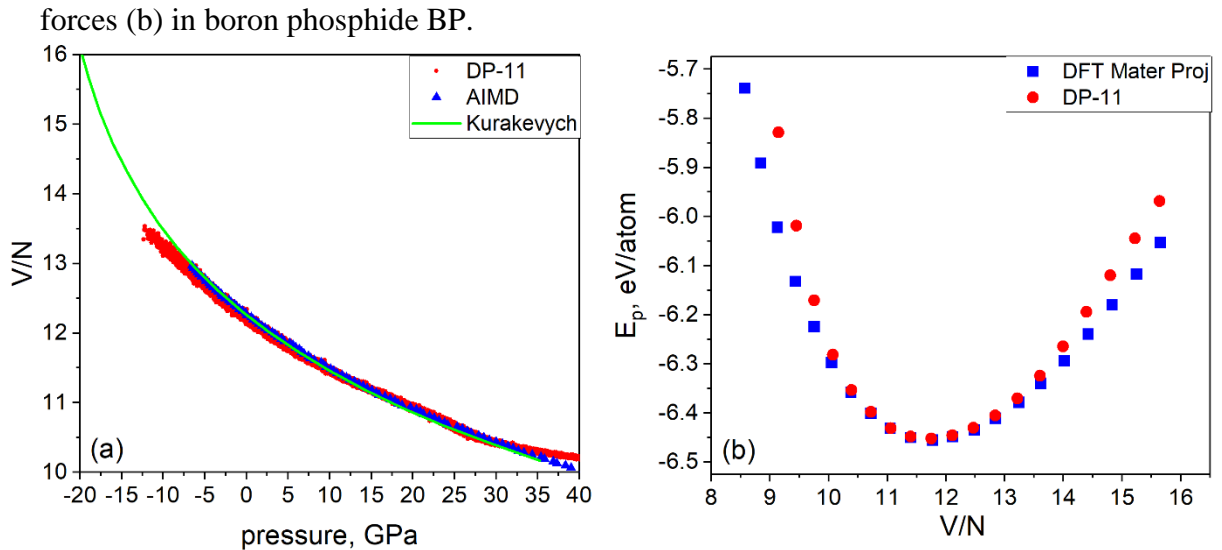


Fig. 2. Cubic boron phosphide BP at $T = 0$: (a) equation of state; (b) energy as a function of specific volume. Comparison of our deep potential (DP) with DFT, AIMD and the semiempirical model by Kurakevich et al. [5].

To optimize its solution, it is necessary to develop reliable interparticle potentials for modeling structural, dynamical, and thermodynamic properties in a wide range of temperatures and pressures. Here, we create such a potential based on neural networks (NN).

Within the framework of the ideology of active learning, using the DeePMD package [3] as a constructor of NN potentials, the VASP package as an *ab initio* DFT solver, the LAMMPS package for classical molecular-dynamics modeling, and the DPGEN control program scheduler [4], a training *ab initio* dataset of atomic configurations was generated, as well as energies and forces corresponding to them (Fig. 1). This dataset representatively reflects the behavior of BP in liquid and solid states in the temperature range of 2000–4000 K and pressures of 2–40 GPa. Using the resulting dataset, we trained a potential that gives good quantitative agreement with *ab initio* molecular-dynamics (AIMD) results for structural and dynamic properties (Fig. 2). It was shown that the BP melt exhibits significant changes in the short-range order structure with pressure changes in the range of 2–40 GPa. The results obtained show the promise of using deep learning potentials for modeling systems with directed chemical bonds and stimulate further studies of the properties of boron phosphide at high pressures.

The work was supported by Russian Science Foundation Grant 18-12-00438.

References:

1. Бражкин В.В. // УФН 2020. V. 190. P. 561.
2. Solozhenko V.L., Mukhanov V.A. // J. Superhard Mater. 2015. V. 37. P. 438.
3. Wang H. et al. // Comput. Phys. Commun. 2018. V. 228. P. 178.
4. Zhang Y. et al. // Comput. Phys. Commun. 2020. V. 253. P. 107206.
5. Kurakevych O.O. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 653. P. 012080.

COMPUTATIONAL PREDICTION OF THE ELECTRONIC, THERMODYNAMIC AND KINETIC PROPERTIES OF NEW MATERIALS SYNTHESIZED UNDER HIGH PRESSURE

Magnitskaya M.V.^{1,2}, *Chtchelkatchev N.M.*¹,
Kamaeva L.V.^{3,1}, *Tsvyashchenko A.V.*¹

¹Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, RAS, Moscow, Russia

²Lebedev Physical Institute, RAS, Moscow, Russia

³Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of RAS, Izhevsk, Russia

magma@yandex.ru

Recently, a number of novel transition-metal monogermanides with the non-centrosymmetric B20-type crystal structure (space group $P2_13$ #198) have been synthesized under high pressure $P \sim 8$ GPa (see, e.g., [1-3]). This class of compounds provides a promising basis for the search of efficient thermoelectrics and spintronics-related materials. Here, we report a complex *ab initio* study of such systems on the example of RhGe. We predicted low-energy polymorphs at $T = 0$ using the evolutionary algorithm USPEX [4] combined with the VASP package [5], and then determined their stability regions on the (P, T) phase diagram in the quasi-harmonic approximation (QHA) with the PHONOPY code [6]. Further on, kinetic properties were evaluated using the BoltzTrap2 code [7].

At moderate P , from $T = 0$ up to melting, only two stable phases of RhGe were found [8]: the low- P phase B31 and the high- P phase B20 (Fig. 1). The melting was simulated using the *ab initio* molecular dynamics [5] (Fig. 2). Figure 1 shows that, as temperature increases, the B31–B20 transition takes place at progressively lower pressures. This finding can be useful to optimize the synthesis conditions, thereby reducing the number of defects in the sample.

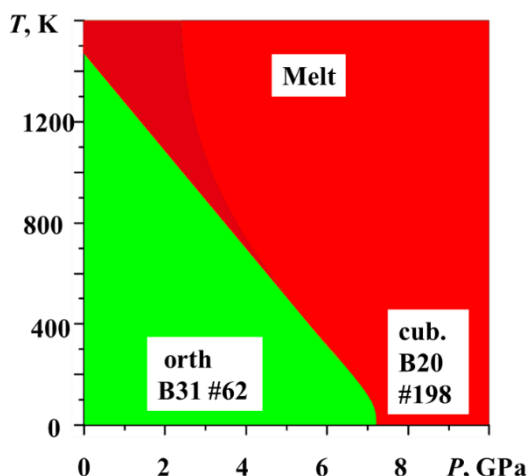


Fig. 1. The (P, T) phase diagram of RhGe found in the QHA. Structure type and space group number of the phases are shown.

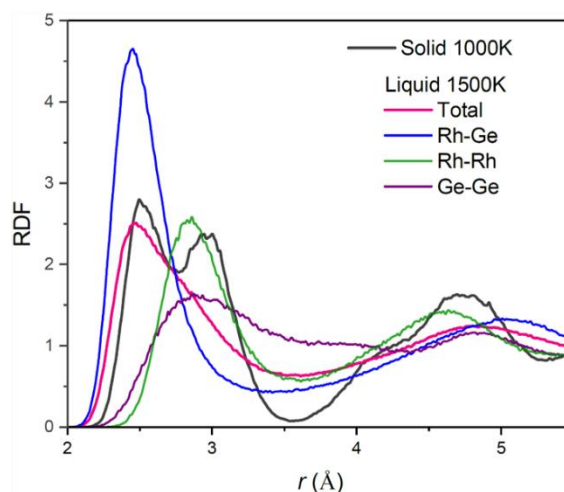


Fig. 2. *Ab initio* molecular dynamics simulation of crystalline and melted RhGe. For the melt, partial radial distribution functions are presented.

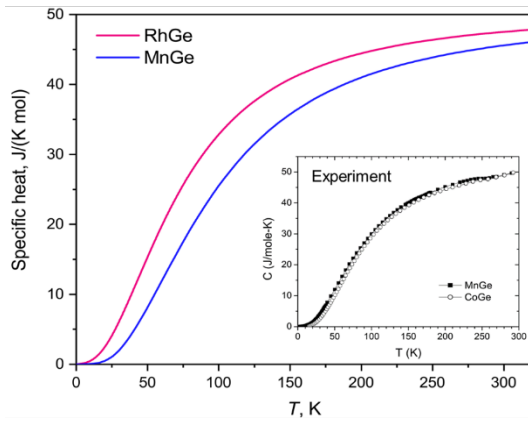


Fig. 3. The theoretical specific heat of RhGe and MnGe. Inset: the experimental measurements [1] of MnGe and CoGe, for comparison.

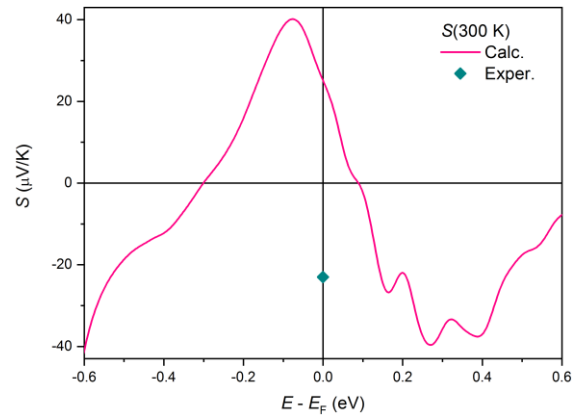


Fig. 4. Calculated Seebeck coefficient S as a function of position of the Fermi energy E_F [8]. Experimental value [2] is denoted by green symbol.

Figure 3 shows the calculated temperature dependence of specific heat for RhGe and MnGe. The inset shows a comparison with available experimental data [1] for MnGe (no data yet for RhGe). In Fig. 4, our calculated [8] thermopower S at room temperature is compared with known measurements [2].

In addition to theoretical study, we investigated the structural and thermal stability of the high-pressure phase B20-RhGe by means of differential scanning calorimetry (DSC), as described in [3]. The X-ray diffraction patterns, as well as the optical micrographs of the samples were taken before and after the DSC heating. Comparison of the observed transformations with the known equilibrium state diagram of RhGe revealed that the behavior of the metastable RhGe phase is different from the known equilibrium phases and depends on the preparation method and sample prehistory.

The work was supported by the Russian Science Foundation under Grants 22-22-00806.

References:

1. Tsvyashchenko A., Sidorov V., Fomicheva L., et al. // Solid State Phenom. 2012. V. 190. P. 225.
2. Sidorov V.A., Petrova A.E., Chtchelkatchev N.M., et al. // Phys. Rev. B 2018. V. 98. P. 125121.
3. Kamaeva L.V., Chtchelkatchev N.M., Suslov A.A., et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 888. P. 161565.
4. Oganov A.R., Glass C.W. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 244704.
5. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169.
6. Madsen G.K.H., Carrete J., Verstraete M.J. // Comput. Phys. Commun. 2018. V. 231. P. 140.
7. Togo A., Tanaka I. // Scr. Mater. 2015. V. 108. P. 1.
8. Chtchelkatchev N.M., Magnitskaya M.V., Tsvyashchenko A.V. // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2020. V. 229. P. 167.

MELTING SCENARIOS AND UNUSUAL CRYSTAL STRUCTURES IN TWO-DIMENSIONAL CORE-SOFTENED SYSTEMS

Ryzhov V.N., Fomin Y.D., Tareyeva E.E., Tsiok E. N.

*Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, 108840 Troitsk, Moscow,
e-mail:ryzhov@hppi.troitsk.ru*

Recently, there has been growing interest to investigation of behavior of confined fluids, with a special attention to the water. Water plays an important role in many natural processes where it is confined or at contact with substrates, for example, in rocks, in biological cells, at contact with surfaces of proteins, in biological membranes, etc. It is well known, that the qualitative behavior of water, including the water-like anomalies, can be described using the core-softened potentials with two length scales [1,2]. Another example of the core-softened system which also demonstrates complex phase behavior and water-like anomalies is the Hertzian spheres [3,4]. In the talk we present short description of Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) theory, modern melting scenarios of 2D crystals and computer simulation study of phase diagrams of mentioned above 2D systems: core-softened repulsive shoulder potential and Hertzian spheres. It is shown, that in contrast to the case of simple potentials, like soft disks, where the ground state always corresponds to the hexagonal close-packed structure, the various structures are possible including the square, kagome, snub-square lattices and quasicrystalline phase with 12-fold symmetry [5,6]. The possible melting scenarios are discussed and the deviations from the widely accepted Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young (BKTHNY) scenario (two BKT transitions with the intermediate hexatic phase) are discussed [5-9]. It is found that depending on the form of the potential, the melting of the systems can occur in accordance with BKTHNY scenario, through one first order transition or through two-stage transition with continuous BKT type solid-hexatic transition and first order hexatic-liquid transition. The influence of the random disorder, which is inevitable in real experiments, on the melting scenario is considered. Random pinning transforms the first order transition into two-stage melting scenario or widens the hexatic phase [7-9]. It gives the possibility to study the behavior of the diffusivity and order parameters in the vicinity of the melting transition and inside the hexatic phase.

Acknowledgements. *The work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No 19-12-00092)*

- [1] Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, V. N. Ryzhov, S. M. Stishov, Daan Frenkel, *J. Chem. Phys.*, 2008, 129, 064512.
- [2] S. V. Buldyrev *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, 21, 504106.
- [3] J. Pamies, A. Cacciuto and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, 2009, 131, 044514.
- [4] Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, and N. V. Gribova, *Phys. Rev. E*, 2010, **81**,061201.
- [5] N. P. Kryuchkov, S. O. Yurchenko, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov, *Soft Matter*, 2018, 14, 2152.
- [6] Yu. D. Fomin, E. A. Gaiduk, E. N. Tsiok & V. N. Ryzhov, *Molecular Physics*, 2018, 116, 3258.
- [7] V.N. Ryzhov, E.E. Tareyeva, Yu.D. Fomin, E.N. Tsiok, *Physics Uspekhi*, 2017, 60, 857.
- [8] E. N. Tsiok, D. E. Dudalov, Yu. D. Fomin, and V. N. Ryzhov, *Phys. Rev. E*, 2015, 92, 032110.
- [9] E. N. Tsiok, Yu. D. Fomin, and V. N. Ryzhov, *Physica A*, 2018, 490, 819.

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СПИРАЛЬНОСТИ БЛОКОВ НА МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ

Абрамова А.А.¹, Глаголева А.А.², Глаголев М.К.², Василевская В.В.²

¹Физтех-школа электроники, фотоники и молекулярной физики, г.

Долгопрудный

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва

glagolev@polly.phys.msu.ru

Методом молекулярной динамики исследовано структурообразование в разбавленных растворах мультиблок-сополимеров с чередующимися гибкими и спиральными блоками равной длины (Рис. 1) и расплавах диблок-сополимеров из гибкого и спирального блоков разной длины. Показано, что в обоих случаях при сегрегации гибких и спиральных блоков наличие локальной спиральной структуры у последних ведет к дополнительному упорядочению.

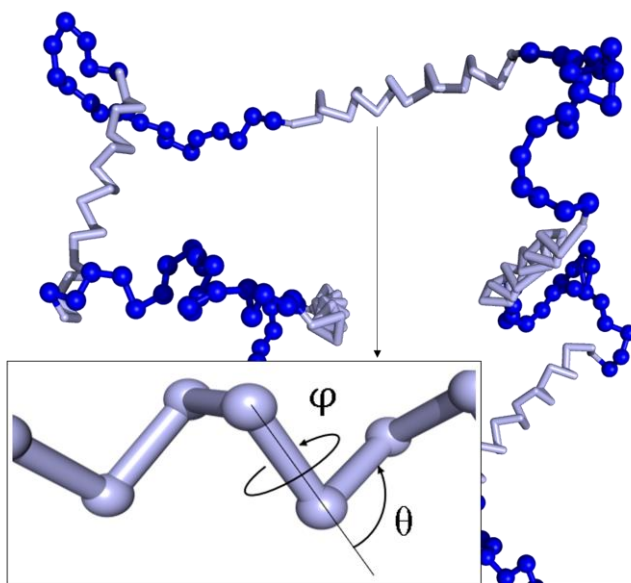


Рис. 1. Модель блок-сополимера с чередующимися спиральными и гибкими блоками.

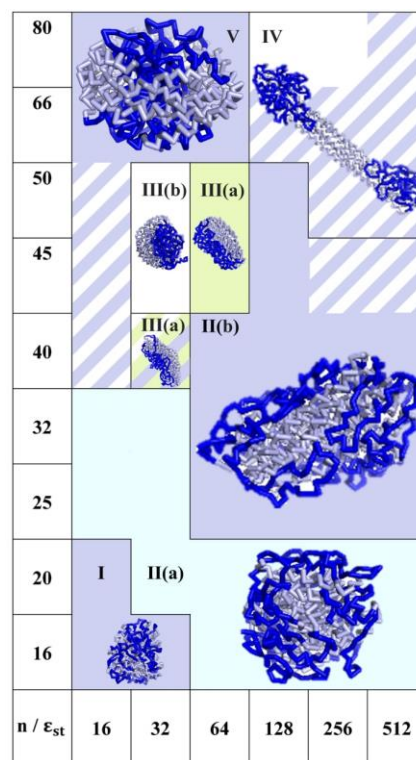


Рис. 2. Диаграмма состояний блок-сополимера в плохом растворителе в зависимости от длины блока n и жесткости спиральных блоков ϵ_{st}

В разбавленных растворах мультиблок-сополимера при ухудшении качества растворителя наблюдался коллапс полимерной цепи с формированием структурированных глобул (Рис. 2). Структурирование наблюдалось при идентичных потенциалах парного взаимодействия мономерных звеньев гибкого и спирального блоков, при наличии лишь

конформационной асимметрии. При определенной жесткости локальной спиральной структуры спиральные блоки формировали домены в которых соседние спиральные сегменты были упакованы под ненулевым углом друг к другу [1].

Фазовая диаграмма микросегрегации в расплаве блок-сополимеров из гибкого и спирального блока (Рис. 3) отличается от соответствующей диаграммы для сополимера из гибких блоков: из цилиндрической фазы выделяется область с искаженной гексагональной упаковкой и частично ориентированными спиральными блоками, формирующими цилиндры [2]. В ламелях спиральные блоки ориентированы перпендикулярно плоскости ламели, либо под небольшим углом, что, по-видимому, определяется упаковкой спиральных блоков.

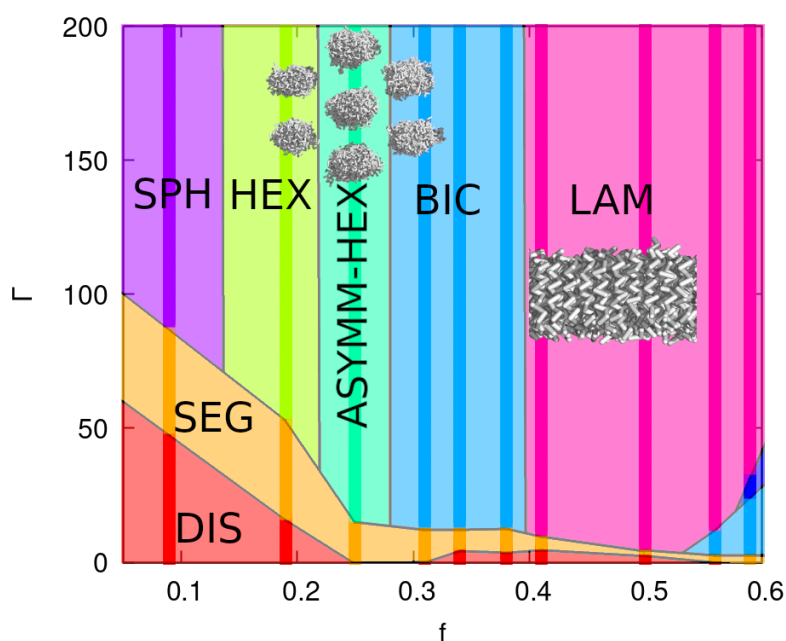


Рис. 3. Фазовая диаграмма диблок сополимера из гибкого и спирального блоков в зависимости от доли спирального блока f и параметра несовместимости блоков Γ .

Благодарности:

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 20-03-00469; вычисления проводились с использованием ресурсов Суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М. В. Ломоносова а также с использованием ресурсов Межлабораторного вычислительного центра ИНЭОС РАН при поддержке Министерства образования и науки.

Список литературы:

1. А. А. Abramova, М. К. Glagolev, V. V. Vasilevskaya // подано в Polymer, 2022
2. М. К. Glagolev, А. А. Glagoleva, V. V. Vasilevskaya. // Soft Matter, 2021 Т. 17. С. 8331.

ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТОКОВ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) И КОБАЛЬТА (II) С ЭРИОХРОМОМ ЧЁРНЫМ Т ОТ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Абрамова Н.С., Стрижов Н.К.

Кубанский государственный технологический университет

abramova.natalya.kubstu@mail.ru

Вольтамперометрическими методами было изучено влияние строения двойного электрического слоя на каталитические токи систем «Ni (II), Co (II) – ЭЧТ», а также определены заряды каталитически активных комплексов Ni (II) и Co (II) с адсорбированным на ртутном каплюющем электроде лигандом ЭЧТ. С увеличением ионной силы фонового электролита изменяется ψ_1 – потенциал, при этом процесс электровосстановления комплексных соединений облегчается и потенциал каталитической полувольтны $E_{1/2}^k$ сдвигается в катодную область потенциалов (рис. 1), что характерно для процессов с предшествующей протонизацией.

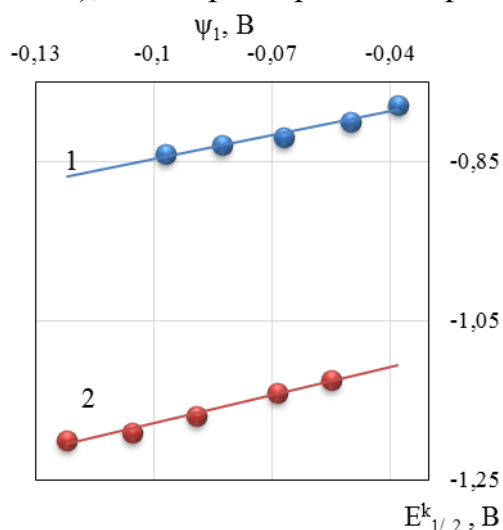


Рис 1. Зависимость $E_{1/2}^k$ от ψ_1 – потенциала: $C_{Ni(II)} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{ЭЧТ} = 9,9 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $E = -0,9$ В (1); $C_{Co(II)} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{ЭЧТ} = 9,9 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $E = -1,25$ В (2).

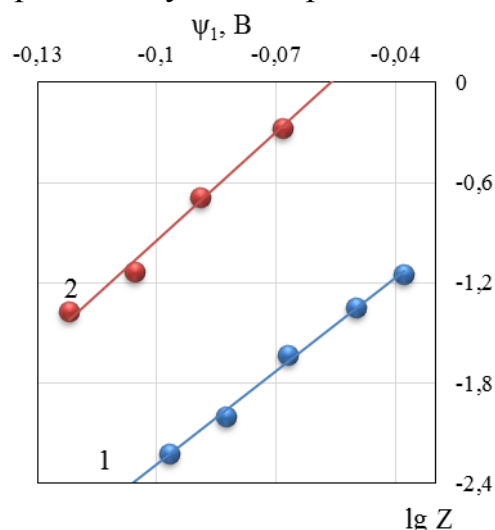


Рис 2. Зависимость $\lg Z$ от ψ_1 – потенциала: $C_{Ni(II)} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{ЭЧТ} = 4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $E = -0,9$ В (1); $C_{Co(II)} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{ЭЧТ} = 4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $E = -1,25$ В (2).

Зависимость потенциала каталитической полувольтны $E_{1/2}^k$ от ψ_1 – потенциала описывается прямой, с наклоном примерно равным 1 (рис. 1).

Для анализа зависимости предельных каталитических токов изучаемых систем от концентрации фонового электролита NaClO₄ (боратный буфер, pH=6,68) на наличие ψ_1 – эффекта, кинетическое уравнение (1), можно преобразовать в соответствии с условиями проведения эксперимента:

$$\frac{I_l^k \cdot (1 + \beta_1 \cdot [L]_s)}{(I_l^d - I_l^k) \beta_1 \cdot [L]_s} = Z \cdot (1 / \beta_1 \cdot [L]_s + 1) = a + b \cdot [L]_s, \quad (1)$$

где

$$a = 0,886 \cdot \left(\frac{t_1}{D}\right)^{1/2} \cdot k_1 \cdot \frac{K_r \cdot f_L}{\beta_1} \cdot \exp\left(-\frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_1\right), \quad (2)$$

$$b = 0,886 \cdot \left(\frac{t_1}{D}\right)^{1/2} \cdot k_2 \cdot K_r \cdot f_L \cdot \exp\left(-\frac{z_1 \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_1\right). \quad (3)$$

При условии $C_{Ni(Co)} \gg C_{ЭЧТ}$ комплексообразованием по второй стадии можно пренебречь, уравнение (1) приобретает вид (4):

$$Z = a \cdot \beta_1 \cdot [L]_s. \quad (4)$$

При очень низких концентрациях фонового электролита ($\Gamma_1^k \approx \Gamma_1^d$, $\Gamma_1^k \neq \Gamma_1^d$) возможное комплексообразование в объеме раствора практически не влияет на скорость электрокаталитического процесса в данных системах. Таким образом, можно пренебречь влиянием ионной силы на константу скорости реакции k_1 . Кинетическое уравнение (4) можно преобразовать в уравнение (5):

$$\lg Z = \lg \bar{k} - \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_1, \quad (5)$$

где

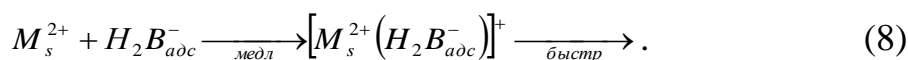
$$\bar{k} = \bar{a} \cdot [L]_s, \quad (6)$$

$$\bar{a} = 0,886 \cdot \left(\frac{t_1}{D}\right)^{1/2} \cdot k_1 \cdot K_r \cdot f_L. \quad (7)$$

Суммарный заряд реагирующих частиц (z) определяется из линейного графика $\lg Z - \psi_1$. Зависимость логарифма функции предельного каталитического тока $\lg Z$ от ψ_1 – потенциала была проанализирована в соответствии с кинетическим уравнением (5). При этом допускаем, что плоскость поверхностной реакции комплексообразования ионов Ni (II) и Co (II) с адсорбированным на р.к.э. ЭЧТ локализована вблизи внешней плоскости Гельмгольца ($\psi_1 = 0$). Наклон логарифма функции предельного каталитического тока $\lg Z$ от ψ_1 – потенциала при $C_L \approx [L]_s$ практически равен 17 В^{-1} (рис. 2).

Таким образом, суммарный заряд реагирующих частиц равен $z = z_L + z_M = +1$, заряд адсорбционной формы лиганда-катализатора равен $z_L = -1$, а соотношение реагирующих частиц в каталитически активных комплексах будет соответственно 1:1.

Для систем «Ni (II), Co (II) – ЭЧТ» на фоне боратного буферного раствора NaClO_4 в скоростьопределяющей поверхностной реакции комплексообразования с ионами Ni (II) и Co (II) должен участвовать адсорбированный на р.к.э. продукт восстановления эриохрома чёрного Т $H_2B_{адс}^-$ по схеме (8):



ДИНАМИКА НАПЫЛЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ СВИНЦА ОДИНОЧНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НА СТЕКЛЯННУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

Акулич В.А., Лапцевич Н.А., Патапович М.П.

Учреждение образования «Белорусская государственная академия связи»
mpetpat@mail.ru

Одним из основных инструментов современных нанотехнологий является техника импульсного лазерного напыления. С ее помощью можно усовершенствовать ряд устройств квантовой электроники.

Развитие технологии импульсного лазерного напыления невозможно без модернизации методик. В качестве достоинства импульсного лазерного напыления можно отметить: универсальность по отношению к материалу, возможность исключения посторонних примесей и контроль роста пленочных структур [1].

Для создания и эффективного исследования физических процессов, происходящих при взаимодействии лазерного излучения с поверхностью образца был использован лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Роль источника возбуждения плазмы здесь играет двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемым временным интервалом между импульсами. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц. Максимальная энергия излучения каждого из сдвоенных импульсов может достигать до 80 мДж, а длительность импульсов - 15 нс [2].

В ходе проведения эксперимента для изучения возможности напыления тонкой пленки на поверхность стекла был исследован результат воздействия серии как одиночных, так и сдвоенных лазерных импульсов на мишень, содержащую в своем составе соединения свинца. Следует отметить, что рост аналитического сигнала имел место при межимпульсных интервалах, больших, чем 1 мкс. В остальных случаях интенсивность спектральных линий была ниже, чем при одиночных лазерных импульсах. Данное обстоятельство позволяет сделать следующий вывод: увеличение абляции связано с уменьшением экранирования для излучения наносекундных одиночных импульсов. Для демонстрации результатов работы на рис. 1 представлен фрагмент используемого спектрометра (а) и поверхность стекла после напыления тонкой пленки с помощью одиночных лазерных импульсов (б).

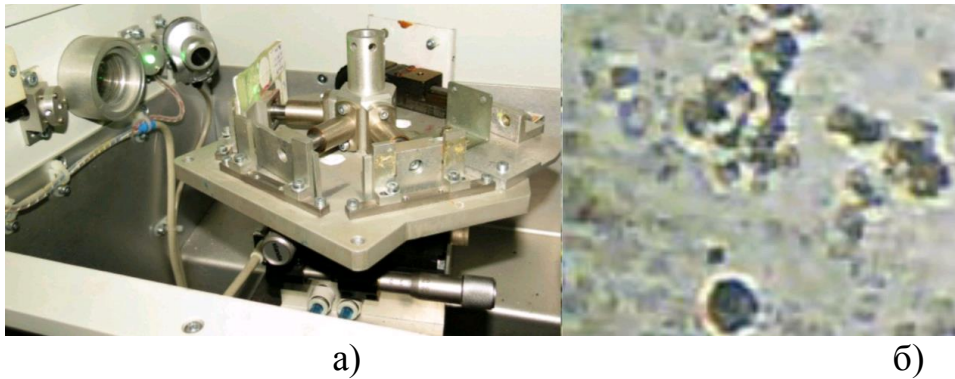


Рис. 1. Фрагмент спектрометра LSS-1 (а) и поверхности стекла после напыления свинца одиночными лазерными импульсами (б)

Таким образом, проведенный спектрометрический эксперимент показал возможность развития метода получения нанокластеров свинца на стеклянной поверхности. Данным способом можно также получать нанопорошки и нанопленки оксидов металлов и композиционных составов.

Список литературы:

1. Журавлева В.И. // Журн. прикл. спектр. – 2004. – Т. 71, № 3. – С. 394-397.
2. Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф. // Вестн. Бел. гос. ун-та. – 2008. – Сер. 1, № 3. – С. 3-6.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛ-2-ЦИАНО-3-(2-ФУРИЛ)-2-ПРОПЕНОАТА И ЕГО БЕНЗОЛ ПРОИЗВОДНОГО

Алейникова А.А., Блохин А.В., Орлович А.Ю., Черепенников М.Б.
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
sashaleinikova@gmail.com

Методами низкотемпературной адиабатической калориметрии, статистической термодинамики и изодесмических реакций исследованы термодинамические свойства этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата (I) и этил-2-циано-[3-(5-фенил)-2-фуран]-2-пропеноата (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. Подготовленные образцы имели чистоту более 99.57 % масс. по данным ВЭЖХ.

Теплоемкости образцов I ($m = 0,8209$ г) и II ($m = 0,8193$ г) в конденсированном состоянии в интервале (80 – 370) К измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области) в ходе 5 и 1 независимых серий соответственно [1]. 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 кривой температурной зависимости теплоемкости I обнаружена аномальная область, обусловленная плавлением вещества в интервале (345 – 359) К. Температура плавления $T_{\text{fus}} = (364,09 \pm 0,02)$ К и чистота образца $x = (99,72 \pm 0,02)$ % мол. определены методом фракционного плавления. Энтальпия и энтропия плавления I оказались равными $\Delta_{\text{fus}}H = (29.35 \pm 0.02)$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta_{\text{fus}}S = (80.61 \pm 0.06)$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ соответственно. На основании сглаженных значений теплоемкости и параметров плавления I рассчитаны стандартные термодинамические функции I и II в конденсированном состоянии в интервале (80 – 370) К.

Стандартные термодинамические свойства I и II в состоянии идеального газа в температурном интервале (0 – 1000) К рассчитаны с использованием методов статистической термодинамики, их значения при $T = 298,15$ К приведены в Таблице 1.

Стандартные энтальпии образования исследуемых соединений в состоянии идеального газа при $T = 298,15$ К получены в рамках метода изодесмических реакций. Оптимизация геометрий молекул и расчёт наборов частот нормальных колебаний выполнены на уровне теории DFT B3LYP/6–311G+(3df, 2p), расчет энергий наиболее устойчивых конформаций проведен с помощью композитного метода G4 для I и G3MP2 для II.

Средневзвешенные значения стандартной энтальпии образования I и II в состоянии идеального газа составили $-(233,6 \pm 1,0)$ кДж·моль⁻¹ и $-(119,5 \pm 11,0)$ кДж·моль⁻¹ соответственно и согласуются в пределах погрешностей с опытными значениями $-(230,0 \pm 8,5)$ кДж·моль⁻¹ и $-(118,7 \pm 6,5)$ кДж·моль⁻¹ [2].

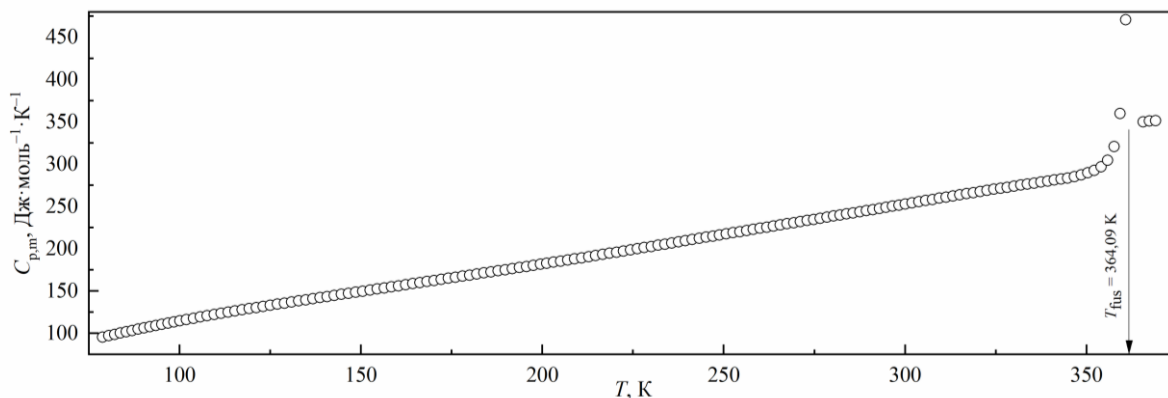


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата в конденсированном состоянии

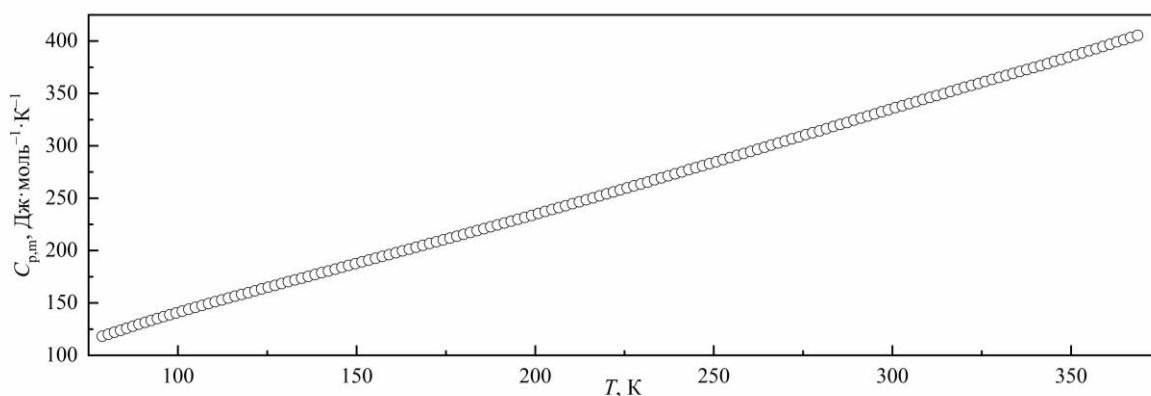


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости этил-2-циано-[3-(5-фенил)-2-фуран]-2-пропеноата в конденсированном состоянии

Таблица 1

Соединение	$C_{p,m}^{\circ}$	$\Delta_0^T H_m^{\circ} / T$	$\Delta_0^T S_m^{\circ}$	$-\Delta_0^T G_m^{\circ} / T$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			
I	$250,8 \pm 1,3$	$127,7 \pm 0,6$	$207,5 \pm 1,0$	$79,86 \pm 0,40$
II	$266,6 \pm 1,1$	$243,4 \pm 1,0$	$137,5 \pm 0,6$	$105,9 \pm 1,2$

Благодарность. Работа выполнена в рамках задания 1.1 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (2021-2025 гг.).

Список литературы:

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

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОКСИДА ГРАФИТА НА ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ИМ ГЕЛЯ

*Алемасова Н.В.¹, Зозуля М.А.¹, Бугорская Д.И.¹, Бурховецкий В.В.², Глазунова В.А.²,
Савоськин М.В.¹*

¹ Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк,
Украина

alemasova.nv@gmail.com

В последнее время интерес к оксиду графита (GO) проявляется в аспекте изготовления из него трехмерных структур. Такие структуры являются перспективными заменителями пористого углерода в элементах накопления и преобразования энергии, датчиках, в качестве сорбентов.

Молекула GO вне зависимости от метода синтеза представляет собой двумерный полиэлектролит, базисная плоскость которого гидрофобна, а кислородсодержащие функциональные группы обеспечивают ее гидрофильность. Когда в подобных структурах нарушается баланс сил притяжения Ван-дер-Ваальса и электростатического отталкивания базисных плоскостей листов GO, они соединяются друг с другом, формируя трехмерную пористую структуру (идет процесс гелеобразования). И решающим фактором при построении таких трехмерных структур является гибкость получаемых листов GO.

Замечена особенность, что исследователи для формирования трехмерных структур используют только GO, полученный окислением графита в сернокислой среде перманганатом калия (метод Хаммерса, GO-H). Наши исследования с восстановлением GO тиомочевинной или гидразином подтверждают, что из GO, полученного окислением графита хлоратом калия в азотнокислой среде (метод Броди, GO-B), получить гидрогель не представляется возможным. Для выяснения причины этого методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена морфология частиц GO-H и GO-B. Водные суспензии образцов высушивали методом сублимации. Исследовали суспензии GO сразу после синтеза (обозначены «свежеприготовленные»), а также после проведения предусмотренной методиками синтеза стадии высушивания образца на воздухе при 50°C и последующего приготовления из сухого GO водных суспензий. На рис. 1 приведены соответствующие СЭМ-изображения.

Частицы «свежеприготовленного» GO-H представляют собой растянутую гармошку, внешний вид подобен терморасширенному графиту. В приготовленной из сухого GO-H суспензии формируются частицы многослойного оксида графена, края которого подкручиваются для дополнительной стабилизации этого двумерного материала. Ультразвук, традиционно применяемый при приготовлении суспензий GO, приводит к

хаотичному объединению листов GO-H и формированию непрерывной структуры, в которой уже крайне сложно определить края отдельных частиц.

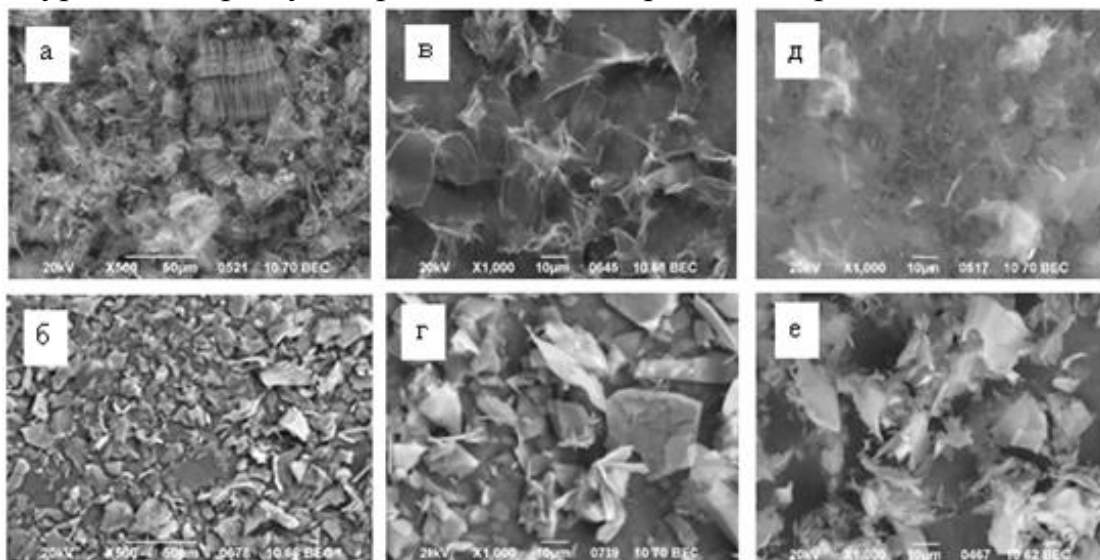


Рис. 1. СЭМ-изображения лиофилизатов суспензий «свежеприготовленных» GO-H (а) и GO-V (б); после повторного приготовления водных суспензий из сухих GO-H (в) и GO-V (г) с механическим перемешиванием; после повторного приготовления водных суспензий из сухих GO-H (д) и GO-V (е) при воздействии ультразвука.

Морфологические характеристики GO-V после повторного перемешивания с водой сухого GO-V (с или без воздействия ультразвука) практически не отличаются от «свежеприготовленного». Частицы слоисты, слегка распушены, но форма подобна чешуйкам исходного графита, изгиба или подкручивания краев частиц не наблюдается.

Итак, хотя GO-V является ковалентным соединением графита, его графитовые сетки почти полностью сохраняют плоский характер аналогично интеркалированным соединениям графита. Это видно на изображениях, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), которые представлены на рис. 2.

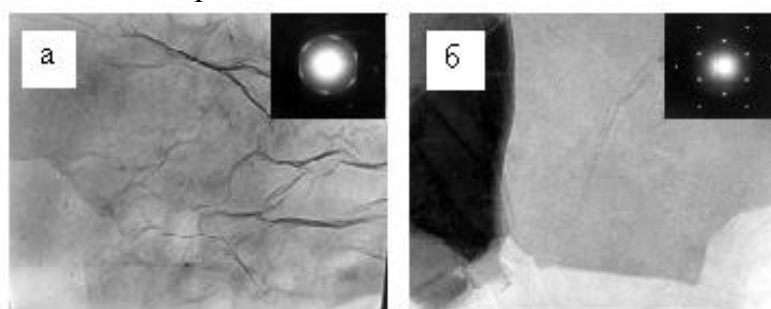


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии частиц GO-H (а) и GO-V (б) (на вкладках соответствующие им электронограммы).

Таким образом, способ окисления графита, и, соответственно, природа образующегося GO, определяет возможность формирования им гидрогеля. Структурные особенности GO-V не позволяют ему формировать гидрогель.

МЕМБРАННЫЕ ФИЛЬТРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЭКСТРУЗИИ ЛИПОСОМ

Ануфриев И.Е.¹, Муратова Е.Н.¹, Валеев Р.Г.²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
имени В.И. Ульянова (Ленина)

²Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН
ilya_anufriev_00@mail.ru

Разработка лекарственных препаратов с системой целевой доставки лекарств (СЦДЛ) – востребованное направление фармакологии [1]. Оно позволяет снизить побочные эффекты, возникающие при воздействии препарата на ткани организма, не нуждающиеся в лечении, и наоборот повысить воздействие на необходимые участки организма. Одна из реализаций таких систем – использование липосом как транспорт внутри организма [2].

Благодаря своему строению липосомы могут заключить внутри себя вещества различных классов, причем как гидрофобных, так и гидрофильных. Экспериментально установлено [3], что для использования липосом в качестве СЦДЛ необходимо, чтобы их размер был от 100 до 200 нм. Липосомы такого размера создаются несколькими способами [4]: конвекционный, звуковой, метод растворения и удаления детергента, метод высокого давления (экструзии), метод испарения с обращением фаз. Удобным является метод экструзии, который позволяет наиболее просто получить однородные липосомы заданного размера, с минимальной возможностью их разрушения. В ходе экструзии липосомальный препарат пропускается через мембранный фильтр с размером пор, равным необходимому диаметру частиц. После нескольких циклов прохождения, частицы с разбросом по объему становятся одинаковыми. Главной частью экструдера можно назвать мембранный фильтр. Именно он определяет размер частиц на выходе. Различают извилистые и трековые фильтры [5]. Извилистые мембраны представляют собой систему волокон, образующих сложную систему ходов с одинаковым размером. Диаметр этих ходов регулируется плотностью волокон. Такие фильтры быстро выходят из строя (забиваются), если через них проходят частицы, размером много больше чем размер пор. В экструдерах используются трековые фильтры. Они состоят из непрерывного листа материала, в котором созданы сквозные отверстия с помощью лазерного или химического травления.

Как правило, в качестве фильтров используют поликарбонатные, нейлоновые и полиэфирсульфоновые фильтры. В данной работе рассматривалась возможность создания и использования мембран из пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) в экструзии. ПАОА представляет собой структуру из однородных и упорядоченных пор на поверхности оксида алюминия, образующихся в процессе электрохимического анодирования. Диаметр пор варьируется путем

изменения условий синтеза, таких как температура, состав электролита и напряжение анодирования [6-8]. В данной работе были изготовлены мембраны с толщиной пленки оксида алюминия 90-100 мкм и диаметром пор около 120 нм.

Для получения мембран использовали пластину алюминия (99,99%) размером 2,5x2,5 см и толщиной 0,5 см. Анодирование проходило в электролите 0,3М раствора щавелевой кислоты в течение 50 минут при температуре -10 °С и 4 часа при 0 °С. Алюминий удалялся с помощью химического взаимодействия алюминия с хлоридом меди. Барьерный слой оксида алюминия удалялся с помощью специальной электрохимической ячейки, контролирующей открытие пор за счет смешения двух растворов: 5% раствор ортофосфорной кислоты и 0,2 М раствор поваренной соли[9]. Полученные образцы выдерживают давление в несколько атмосфер, и имеют структуру, полностью удовлетворяющую необходимым требованиям по использованию их в качестве мембранных фильтров в экструдере.

Список литературы:

1. Nobuto H. et al. //Int. J. Cancer. – 2004. – V. 109. – P. 627-635
2. Вистельник А.В., Ханин А.Л. Медицина в Кузбассе 2014 Т. 13 № 2 2014 С. 7-16
3. Дмитриева М.В. Создание липосомальной лекарственной формы фотосенсибилизатора на основе борированного хлорина Еб. Диссертация на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук. 14.04.01. – Москва, 2015.
4. Новикова А.А., Кезимана П., Станишевский Я.М. // Разработка и регистрация лекарственных средств 2017 с. 134-138
5. Дмитриева М. В. // Вестник ВГУ, серия: химия. Биология. Фармация, 2020, № 3 С. 87-96
6. Муратова Е.Н., Лучинин В.В., Мошников В.А., и др. // Физика и химия стекла, 2017, Т.43, №2, С. 207-215.
7. Под ред. Мошникова В.А., Александровой О.А.. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование. // Лабораторный практикум. Спб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. 248 с.
8. Под. ред. Мошникова В.А., Максимова А.И.. Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика» // Монография. Спб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. 273с.
9. Петухов Д.И., Валеев Р.Г., Решетников С.М. Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез // Удмуртский государственный университет, Учебное пособие, Ижевск 2018.

МИКРОМАГНИТНЫЙ АНАЛИЗ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ $Gd(Fe,Ti)_{12}$

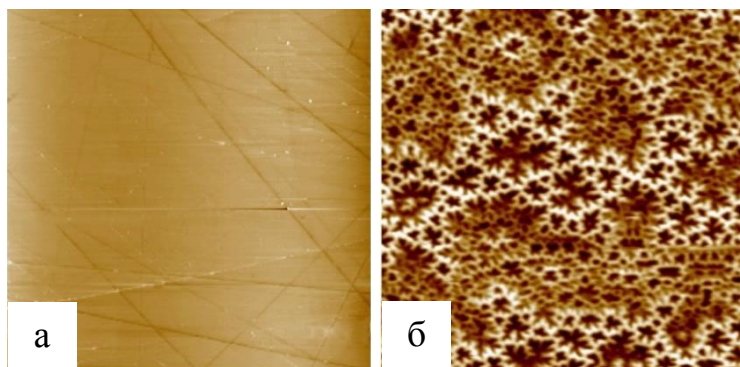
Аринчехин Н.Н., Синкевич А.И., Семенова Е.М.

Тверской государственной университет, Тверь

semenova.em@tversu.ru

Соединение $Gd(Fe,Ti)_{12}$ относится к категории высокоанизотропных редкоземельных интерметаллидов с широкой областью гомогенности, имеющих перспективы для применения в качестве основы для постоянных магнитов. Этот состав характеризуется тетрагональной $I4/mmm$ кристаллической структурой типа $ThMn_{12}$, высокой константой магнитокристаллической анизотропии (МКА) и температурой Кюри до 607 К. Во всем температурном интервале существования ферромагнитного упорядочения в этих образцах реализуется МКА типа «ось легкого намагничивания». [1, 2]

Рис.1. Изображение участка 100x100 мкм базисной плоскости монокристалла $GdFe_{8,7}Ti$, полученное методом атомно-силовой (а) и магнитно-силовой (б) микроскопии ($dz=100$ нм).



Исходные сплавы $Gd(Fe,Ti)_{12}$ были получены методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Магнитная доменная структура выявлялась средствами сканирующей зондовой микроскопии с применением магнитно-силовой методики в режиме двухпроходного сканирования (Solver Next, NT-MDT). Методом Боденбергера-Хуберта по данным МСМ с применением оригинального программного обеспечения [2, 3] произведена оценка поверхностной плотности энергии доменных границ этих соединений. Ширина доменов при сканировании полей рассеяния ДС образца на высоте 100 нм составляет 0,9 мкм.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) на оборудовании ЦКП ТвГУ.

Список литературы:

1. Wo-Ping Hu et al // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V.1. P.755.
2. Синкевич А.И., Карпенков А.Ю., Семенова Е.М. Программа для обработки и анализа изображений магнитной доменной структуры, полученных на магнитно-силовом микроскопе. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ 2020661938, 05.10.2020.
3. Semenova E.M., Lyakhova M.B., Sinkevich A.I., Karpenkov A.Y., Pastushenkov Y.G. // IEEE Magnetics Letters. 2020. T. 11. C. 8964473.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДГОНОЧНОГО ПАРАМЕТРА ФРАКТАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НА ПРИМЕРЕ ВОДЯНОГО ПАРА

Ахмедов Э.Н., Магомедов Р.А.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ФГБУН Института высоких температур РАН, Махачкала
aen-code@yandex.ru

На основе ранее предложенной методики [1, 2] рассчитано уравнение состояния водяного пара в диапазоне температур от $T = 773$ К до $T = 1273$ К. Выражение, использованное для расчёта имеет следующий вид:

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

Здесь P – давление, ρ – плотность, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, B – второй вириальный коэффициент, e – экспонента, M – молярная масса, N_A – число Авогадро, m – атомная масса, k – постоянная Больцмана, \hbar – постоянная Планка, $\psi(x)$ – пси функция числа x .

На рисунке 1. представлены изотермы уравнения состояния водяного пара. Символами показаны экспериментальные значения из [3]. Пунктирными линиями показаны расчетные значения для соответствующих температур. Как видно из рисунка, расчётные результаты хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Следует отметить, что в нашей модели подгоночным является только показатель производной дробного порядка α .

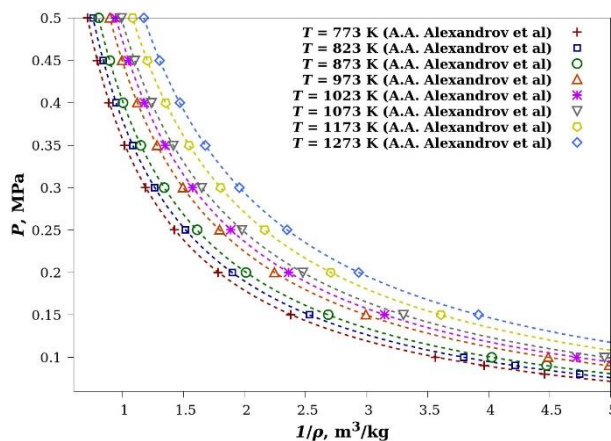


Рис. 1. Изотермы уравнения состояния водяного пара для различных температур в сравнении с экспериментальными данными.

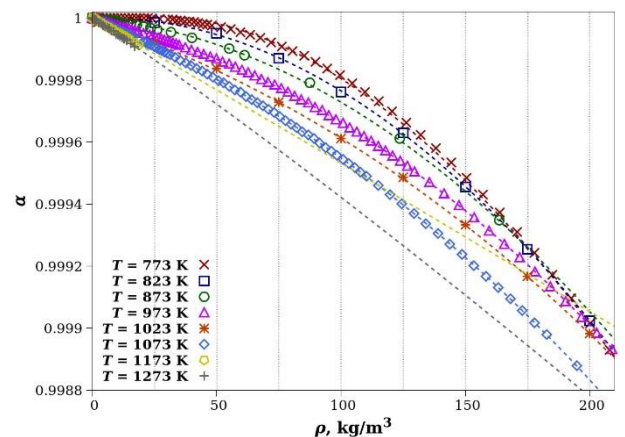


Рис. 2. Зависимость показателя производной дробного порядка α от плотности водяного пара для различных температур.

Как и любой подход для расчёта уравнения состояния, предложенная нами методика имеет свои недостатки. Так в ходе исследований выяснилось, что показатель производной дробного порядка α зависит не только от температуры, но и от плотности. То есть, α нужно подгонять для каждой экспериментальной точки изотермы. В результате для каждой температуры мы имеем целое семейство немного отличающихся расчётных изотерм. Для

повышения точности расчёта и универсализации методики, зависимость α от плотности можно аппроксимировать полиномом. На рисунке 2 представлена зависимость показателя производной дробного порядка α от плотности ρ водяного пара для различных температур. Символами показаны значения, полученные для экспериментальных точек изотермы. Пунктиром показаны аппроксимационные линии для соответствующих температур. Полином, использованный для аппроксимации имеет вид:

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^{b_0} \quad (2)$$

Как видно из рисунка, чем выше температура изотермы, тем ниже пролегает кривая зависимости $\alpha(\rho)$. Кривизна линии уменьшается с увеличением температуры. Кривые для температур от $T = 773$ К до $T = 1023$ К имеют пересечения друг с другом в области плотностей от $\rho = 170 \text{ kg/m}^3$ до $\rho = 210 \text{ kg/m}^3$. В этой области плотностей показатель производной дробного порядка α слабо зависит от температуры. Такой характер поведения α проявляется для водяного пара. Для других веществ характер зависимости $\alpha(\rho)$ будет иным.

На рисунке 2 зависимость $\alpha(\rho)$ для температур $T = 823$ К (показана квадратами) и $T = 1023$ К (показана звёздочками) определена не из экспериментальных данных, а с помощью интерполяции. Для этого, для плотностей $\rho = 1, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175$ и 200 kg/m^3 произведена аппроксимация по температуре. Затем, для температур $T = 823$ К и 1023 К получены значения параметра α для указанных 9 значений плотностей. Этих 9 значений достаточно, чтобы с помощью полинома (2) аппроксимировать зависимость $\alpha(\rho)$ для нужных температур. Затем, произведён расчёт уравнения состояния, результаты которого представлены на рисунке 1. Квадратами показаны экспериментальные значения для температуры $T = 823$ К, звёздочками – значения для температуры $T = 1023$ К. Пунктирной линией, проходящей через них, показан расчёт уравнения состояния. Как видно из рисунка расчётные значения хорошо согласуются с экспериментом.

Таким образом, полученное фрактальное однопараметрическое уравнение состояния [2] хорошо согласуется с экспериментом. Это показывает, что оно подходит для исследования не только простых веществ, таких как идеальные газы, но и для более сложных, таких как вода. Недостаток методики, состоящий в том, что α , зависит не только от плотности, но и от температуры, устранён с помощью полинома.

Список литературы:

9. Meilanov R.P., Magomedov R.A. // Journal of Engineering physics and thermophysics. 2014. Т. 87. №. 6. С. 1521-1531.
10. Magomedov R.A., Meilanov R.R., Meilanov R.P., Akhmedov E.N., Beybalaev V.D., Aliverdiev A.A. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. Т. 133. №. 2. С. 1189-1194.
11. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. М.: Издательство МЭИ. 1999.

ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.

Уфимский институт химии

Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа

e.s.burtseva@mail.ru

Свободные радикалы являются интермедиатами множества важных химических процессов, и исследование их термодинамических характеристик является актуальной задачей современной физической органической химии, так как ее решение позволяет понять природу химического взаимодействия и дает возможность разработать основы управления процессами, участниками которых являются свободные радикалы. Настоящая работа посвящена разработке протокола расчета стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) свободных алкильных радикалов, в качестве исследуемого тестового набора выбраны первичные, вторичные, третичные углеводородные радикалы C_5 - C_9 нормального и разветвленного строения.

В основе разрабатываемой методики лежит авторская концепция полного набора гомодесмотических реакций (ГДР), описанная в [1]. ГДР – формальное термодинамическое уравнение, в основе которого лежит сохранение ряда балансов: материального, связевого, группового, изогирического и баланса по невалентным взаимодействиям. В случае сохранения этих балансов тепловой эффект ($\Delta_r H^\circ$) корректно сконструированной ГДР должен быть близок или равен нулю, и при условии доступности данных по $\Delta_f H^\circ$ реперных структур-участниц ГДР становится возможным расчет $\Delta_f H^\circ$ анализируемого соединения. Такой расчет по одной ГДР сопряжен с потенциальными ошибками, связанными, например, с недостоверностью данных по реперным структурам, а использование предлагаемой концепции полного набора ГДР решает эту проблему, т.к. конструируются несколько независимых реакций.

Наименьшая структура, доступная для анализа с помощью описанной методики, должна содержать 5 атомов углерода для свободных алкильных радикалов в основной цепи, что обуславливается необходимостью учета влияния электрона радикального центра на соседние атомы углерода. Для соединений тестового набора сконструированы полные наборы ГДР, содержащие от 1 до 22 независимых ГДР (пример для *втор*-гептила на рисунке 1). В качестве минимальных структур-сореагентов выбраны *втор*-пропильный радикал и этан, остальные структуры соответствуют декомпозиции молекулярного графа анализируемого соединения по связям, показанным пунктиром.

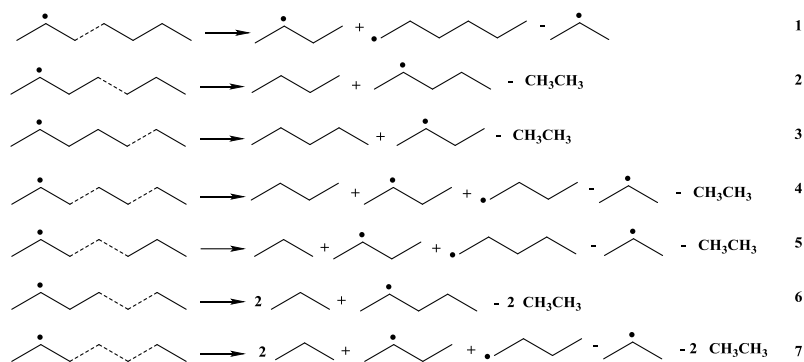


Рис. 1 Полный набор ГДР для втор-гептила.

Тепловые эффекты $\Delta_f H^\circ$ сконструированных ГДР рассчитывали в приближении M062X/cc-pVTZ в пакете программы Gaussian-09, Revision C1. Отметим, что в результате поиска наиболее стабильных конформаций радикальных структур выявлен ранее не известный эффект стабилизации радикального центра в скошенной *gauche*-конформации углеводородной цепи. Показано, что сконструированные ГДР являются практически «идеальными», значения $\Delta_f H^\circ$ не превышают 1.7 кДж/моль. С использованием литературных экспериментальных данных $\Delta_f H^\circ$ реперных малых структур вычислены $\Delta_f H^\circ$ исследуемых соединений, на основании которых рассчитаны энергии диссоциации связей (*BDE*) C-CH₃ и C-H в алканах. Полученные данные позволили проанализировать изменение прочностей связей в алканах в зависимости от их строения. Например, энергии диссоциации связей в *n*-гептане с образованием структур с радикальным центром в различном положении *BDE* C-H (C-CH₃) соответственно равны для первого, второго, третьего и четвертого положений (в кДж/моль): 422.0 (371.6); 410.8 (367.5); 410.3 (364.1); 408.7 (362.0). В целом, величины *BDE*(C-H) первичных алкильных радикалов лежат в довольно узком диапазоне 418 – 423 кДж/моль, для вторичных радикалов он составляет 405 – 413 кДж/моль. Наибольший диапазон наблюдается для третичных алкильных радикалов (371 – 400 кДж/моль), что связано с большими возможностями стабилизации радикального центра. В докладе будут обсуждены тонкие эффекты влияния структуры радикала на *BDE*.

Таким образом, основным результатом работы стал разработанный протокол определения $\Delta_f H^\circ$ свободных алкильных радикалов. Сделан вывод, что использование концепции полного набора ГДР позволяет определить $\Delta_f H^\circ$ свободных алкильных радикалов с высокой степенью точности. Рассчитанные результаты показывают хорошую сходимость с известными экспериментальными данными. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90194.

Список литературы:

1. Хурсан С.Л., Исмагилова А.С., Ахмеров А.А., Спивак С.И. Конструирование гомодесмических реакций для расчета энтальпий образования органических соединений // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 4. С. 569–575

ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л.

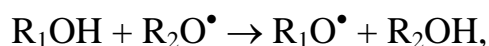
Уфимский институт химии

Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа

e.s.burtseva@mail.ru

Исследование молекулярной энергетики органических веществ – фундаментальная задача физической органической химии. Определение термодинамических характеристик вещества позволяет анализировать его реакционную способность, а также прогнозировать количественные характеристики его превращений. Оксильные радикалы – первичные продукты гомолитического распада органических пероксидов, интермедиаты окислительных процессов, важных как с технологической, так и с биологической точки зрения, что обуславливает интерес к исследованию их характеристик. Экспериментальное определение термодинамических параметров таких нестабильных частиц либо является дорогостоящим и сложным в исполнении, либо вообще невозможно, в связи с этим актуальной становится задача применения теоретических методов. Настоящая работа посвящена определению стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) оксильных радикалов, содержащих от двух до девяти атомов углерода в цепи, нормального и разветвленного строения, с первичной и вторичной структурой радикального центра.

Определение $\Delta_f H^\circ$ проводили с использованием авторского подхода, основанного на концепции гомодесмотичности в сравнительном методе расчета термодинамических величин. В его основе лежит конструирование формальных термодинамических схем – гомодесмотических реакций (ГДР). При их конструировании необходим учет ряда балансов – группового, связевого, материального, изогирического и баланса по невалентным взаимодействиям. При условии соблюдения этих балансов ГДР является – литературных данных по $\Delta_f H^\circ$ реперных структур определить $\Delta_f H^\circ$ неизвестного соединения. Ранее гомодесмотическая методология была успешно применена к определению энергий диссоциации связей О–Н в фенолах [1]. Конструирование ГДР проводили согласно формальному превращению:



где R_2O^\bullet – исследуемый радикал, R_1 , R_2 – структурно подобные алкильные заместители.

Сконструированные наборы ГДР содержали от 1 до 8 формальных превращений в зависимости от длины углеродной цепи исследуемого радикала. Тепловые эффекты $\Delta_f H^\circ$ ГДР рассчитывали в приближении M062X/cc-pVTZ. Для выбора $\Delta_f H^\circ$ основной реперной структуры – метоксильного радикала – использовали надежные литературные данные, а также различные референсные процессы, в частности, реакцию атомизации и

ряд изодесмических реакций, тепловые эффекты которых рассчитаны с помощью высокоуровневого композитного метода W1BD. Все расчеты проведены в пакете программы Gaussian-09, Revision C1. В качестве «*best value*» принято значение $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{O}^\bullet) = 19 \pm 4$ кДж/моль. Отметим, что конформационный анализ оксильных радикалов выявил как наиболее стабильную конформацию структуру с *gauche*-контактом радикального центра (атома кислорода) с γ -атомом С углеводородной цепи. С использованием рассчитанных $\Delta_f H^\circ$ гомодесмотических реакций и критически отобранных, надежных данных по $\Delta_f H^\circ$ реперных соединений рассчитаны $\Delta_f H^\circ$ тестового набора оксильных радикалов. Вычислены значения энергий диссоциации связи О-Н (*BDE*) в соответствующих первичных и вторичных спиртах. Найдено, что *BDE* связи О-Н во вторичных спиртах систематически выше, чем в первичных, например, для *n*-пропильного и *изо*-пропильного спиртов *BDE* равны 435.5 и 443.4 кДж/моль, соответственно. Полученные величины энергий диссоциации О-Н связи в спиртах удовлетворительно согласуются с немногочисленными известными литературными данными. Вычисленные значения *BDE* иллюстрируют независимость природы связи О-Н от длины углеводородной цепи в спирте, так для первичных спиртов $\text{C}_2 \div \text{C}_9$ среднее значение *BDE* равно 435.7 ± 1.6 кДж/моль, для вторичных $\text{C}_3 \div \text{C}_7 - 442.4 \pm 1.4$ кДж/моль.

На основании проделанной работы можно сделать вывод, что гомодесмотическая методология с использованием квантово-химических расчетов позволяет определить термодимические характеристики органических оксильных радикалов с высокой степенью точности, не уступающей и зачастую превосходящей точность известных, широко применяемых теоретических и экспериментальных методов современной термодимии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90194.

Список литературы:

1. Хурсан С.Л. Гомодесмический метод определения энергии диссоциации связей О-Н в фенолах// Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 2. С. 164-175

МОДЕЛИРОВАНИЕ БАЗИСА ГОМОДЕСМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ахметьянова А.И.¹, Исмагилова А.С.¹

¹Башкирский государственный университет, Уфа
ai-albina@mail.ru

Наилучшее решение для разработки химико-технологических процессов возможно только при наличии достоверной информации о физико-химических и термодинамических свойствах химических соединений. Накоплен значительный объем этих данных. Однако стремительный технический прогресс и появление все новых и новых химических соединений приводят к разрыву между потребностью в данных и их доступностью.

Актуальной задачей является прогнозирование свойств химических соединений, которые позволяют проводить независимую оценку энергосодержания вещества, выявление ошибочных данных и, в конечном счете, достоверное определение тепловых эффектов веществ в химических реакциях, что важно для разработки технологических регламентов и сознательного управления химическими процессами.

Гомодесмический алгоритм предусматривает сравнительный термодинамический анализ энергетики исследуемых соединений, т.е. для этого анализа требуется априорная информация о значениях энергии эталонных соединений, полученная как экспериментально, так и с помощью надежных теоретических расчетов[1].

Алгоритм конструирования базиса гомодесмических реакций состоит из следующих нижеописанных пунктов:

1) Выявить все возможные комбинации внутренних групп, образующих химическое соединение. Под комбинацией внутренних групп будем понимать сумму сочетаний внутренних групп, взятых по N соседних групп из M ($N < M$), образующих химическое соединение. Каждое такое сочетание представляет собой независимые (отличные друг от друга) подграфы молекулярного графа.

2) Для каждого слагаемого подобрать концевые группы из тех, что присутствуют в исходном химическом соединении или получить «новую» заменой лиганда на атом водорода в смежной простой внутренней группе. Сформировать правые части гомодесмических реакций.

3) Для определения реагента (реагентов) для исходного химического соединения учесть групповой состав продуктов правой части ГДР. Реагенты состоят из концевых групп, входящих в продукты. Проставить стехиометрические коэффициенты в гомодесмических реакциях согласно групповому балансу – сохранение числа групп (внутренних и концевых) каждого типа.

Авторы предлагают использовать теоретико-графовый метод для реализации гомодесмического алгоритма анализа органических соединений и

получения информации о значениях энергии эталонных соединений. В программе, разработанной для анализа исследуемых графов, для нахождения гомодесмических реакций используется метод поиска в глубину (Depth-first search)[2].

Результатом работы является новая система, разработанная для оценки молекулярной энергии химических соединений: набор математических методов, моделей и алгоритмов; комплекс различных функций и взаимосвязанных программ, а также программных документов, необходимых для работы этих программ[3]. Получены надежные количественные данные об энергосодержании ациклических и циклических органических соединений и рассчитаны энергии напряжений циклов различного строения. Продемонстрирован универсализм оригинальной теоретической методики изучения молекулярной энергии. Массив, сформированный из количественных данных, важен для понимания закономерностей различных химических реакций, протекающих с образованием или разрывом циклов[4].

Помимо фундаментального значения, эти знания могут быть применены при анализе технологических схем промышленно важных химических процессов современной нефтехимии.

Список литературы:

1. Khursan S.L., Ismagilova A.S., Akhmetyanova A.I., Ziganshina F.T. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. Т. 95. № 7. С. 1386-1393;
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. Ахметшина Е.С., Ахметьянова А.И., Исмагилова А.С., Хурсан С.Л. // Вестник Башкирского университета. 2020. Т. 25. № 4. С. 731-736.
4. 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

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУР ПРИ СМЕНЕ ТИПА ТРЕХФАЗНОЙ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ Cu-Ni-Mn

Балданов В.Д.¹, Зеленая Ф.Э.¹, Луцык В.И.^{1,2}

¹ Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

vluts@ipms.bsnet.ru

Вследствие большого значения сплавов марганца растет внимание к фазовым диаграммам с его участием. Построена первая 3Д компьютерная модель высокотемпературной части T-x-y диаграммы тройной системы с марганцем [1]. Анализ схем фазовых реакций с участием трех полиморфных модификаций железа увеличил число вариантов его T-x диаграмм с четырех до шести [2]. Вследствие большего многообразия полиморфных форм у марганца, ему должно быть свойственно наличие большого количество вариантов T-x диаграмм. Особый интерес вызывают трехфазные области со сменой типа фазовой реакции [3-4]. При упрощенном анализе [5] рассматривают только точки инверсии (рис. 1). В данной схематической диаграмме эвтектическая линия, начинающаяся в точке e_5 , в точке Y_1 превращается в перитектическую, а перитектическая линия, исходящая из точки p_1 , в точке Y_2 превращается в эвтектическую.

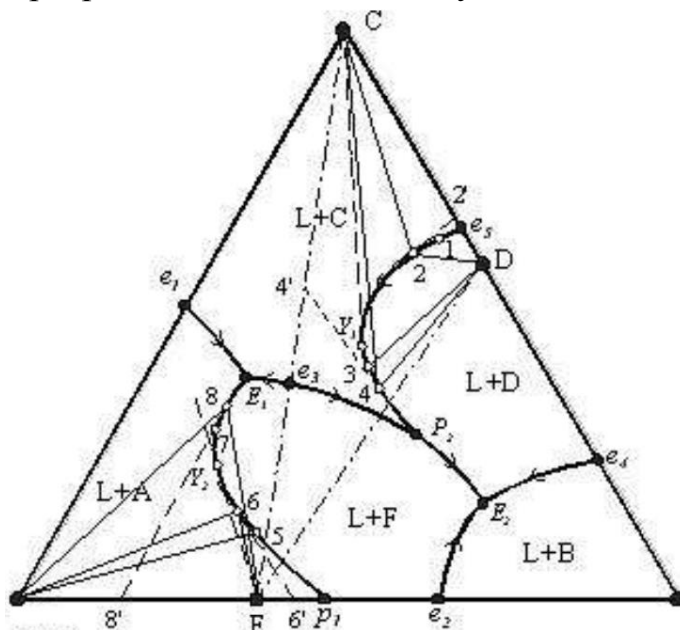


Рис. 1. Точки инверсии Y_1 и Y_2 со сменой типа трехфазной реакции на моновариантных кривых ликвидуса e_5P_2 и p_1E_1 [5, с. 208, рис. 3.64]

Пример реальной картины показан на рис. 2. В области $L_1+L_2+\delta$ проявляется две «двухфазные» поверхности, на которых происходит замена синтектического равновесия $L_1+L_2 \rightarrow \delta$ на монотектическое ($L_1 \rightarrow L_2+\delta$ или $L_2 \rightarrow L_1+\delta$) [6-7]. Эффект смены типа реакции происходит и при аномальном строении области $L_1+L_2+\delta$ (при пересечении проекций линии RR' и контура mk^0n). Более детально проследить процесс смены типа фазовой реакции позволяют материальные балансы для произвольно заданного центра масс. Состав G_1 при пересечении поверхности i^f из двухфазной области L_1+L_2

попадает в трехфазную $L_1+L_2+\delta$, где сначала происходит уменьшение доли фаз L_1 и L_2 , т.е. протекает синтетическая реакция $L_1+L_2\rightarrow\delta$. При $T=557.2$ прекращается уменьшение доли фазы L_1 и начинается ее рост, т.е. происходит смена синтетического равновесия ($L_1+L_2\rightarrow\delta$) на монотектическое ($L_2\rightarrow L_1+\delta$). При достижении поверхности i_m^r фаза L_2 исчезает, и ниже этой температуры состав попадает в двухфазную область $L+\delta$. Для точки G_2 смена типа фазовой реакции происходит относительно фазы L_2 , т.е. при $T=562$ равновесие $L_1+L_2\rightarrow\delta$ меняется на $L_1\rightarrow L_2+\delta$.

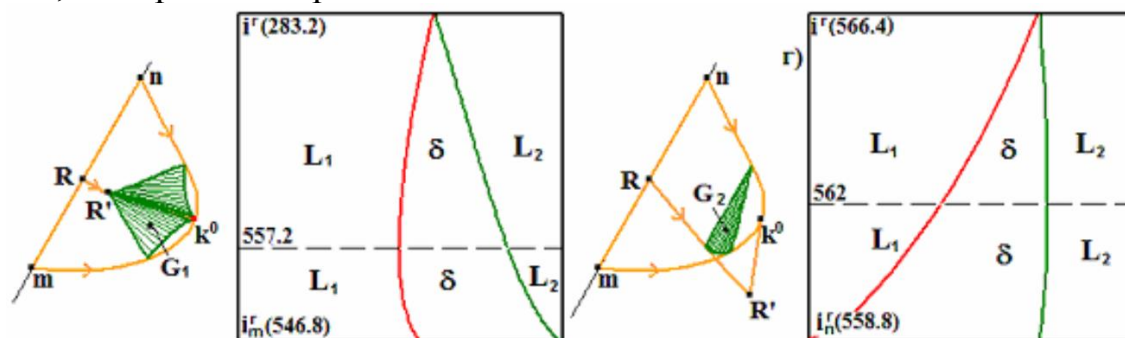


Рис. 2. Поверхности двухфазных реакций в области $L_1+L_2+\delta$ без скрещивания и со скрещиванием направляющих линий RR' и mk^0n ; материальные балансы для центров масс G_1 и G_2 [6]

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН (проект № 0336-2016-0002).

1. Балданов В.Д., Зеленая А.Э., Луцык В.И. Построение 3D модели T-x-y диаграммы для тройной системы Cu-Mn-Ni // Сб. докл. XIX конф. по фундаментальным и прикладным проблемам физики (молодых ученых, аспирантов и студентов). 2022. Улан-Удэ. (В печати)

2. Parfenova M.D., Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I. New variants of T-x diagram with three allotropes of one component // Сб. материалов конф. «MSF'2022: Материаловедение будущего», 5-7 апреля 2022 г. Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского. (В печати)

3. Baldanov V.D., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. Three-phase region with a change of metatectic reaction for the peritectic one in the system Cu-Ni-Mn // Там же. (В печати)

4. Фомина Е.А., Балданов В.Д., Зеленая А.Э. Метатектическое и перитектическое превращения марганца в тройной системе Cu-Mn-Ni // XXVIII Каргинские чтения: тез. докл. Тверь: ТГУ. 2022. С. 161.

5. Жариков В.А. Основы физической геохимии. М.: МГУ. 2005, 654 с.

6. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. Specific features of the crystallization of melts in systems with a transition from syntectic equilibrium to monotectic equilibrium // Crystallography Reports. 2009. Vol. 54. No 7. P. 1300-1307. DOI 10.1134/S1063774509070281.

7. Луцык В.И., Зеленая А.Э. Расшифровка разрезов t-x-y диаграмм с синтетико-монотектическими трансформациями // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 2. С. 37-41.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ЛЕГИРОВАНИЯ ТИ НА СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НИОБАТА КАЛИЯ НАТРИЯ

Барабанова Е.В.¹, Кондратьев С.Е.¹, Иванова А.И.¹

¹Тверской государственный университет, Тверь

Barabanova.EV@tversu.ru

Поиск составов и создание новых сегнетоэлектрических бессвинцовых материалов является одной из актуальных задач современного материаловедения.

Данная работа посвящена изучению влияния технологии легирования на формируемую структуру и свойства керамики системы ниобата калия натрия (KNN). Целью работы является получение системы твердого раствора ниобата-титаната калия-натрия ($K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ti_{0.1}O_{3-\delta}$).

Синтез керамики производился двумя разными способами. В первом случае сначала синтезировались ниобаты калия $KNbO_3$ и натрия $NaNbO_3$, которые смешивались в определенных пропорциях с двуокисью титана TiO_2 . Полученная смесь спекалась в два этапа с промежуточным измельчением (образец KN-NN-T). Во втором случае TiO_2 смешивался с каждым ниобатом по отдельности, проводился синтез при $900\text{ }^\circ\text{C}$ и последующее спекание синтезированных твердых растворов (KNT-NNT). Во всех случаях спекание проводили при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Исследования структуры и химического состава проводили с помощью растрового электронного микроскопа JEOL 6610 LV. Измерение диэлектрических характеристик выполняли на фазочувствительном измерителе Вектор-175 при температурах от 25 до $650\text{ }^\circ\text{C}$ в диапазоне частот $0.1 - 10^6$ Гц.

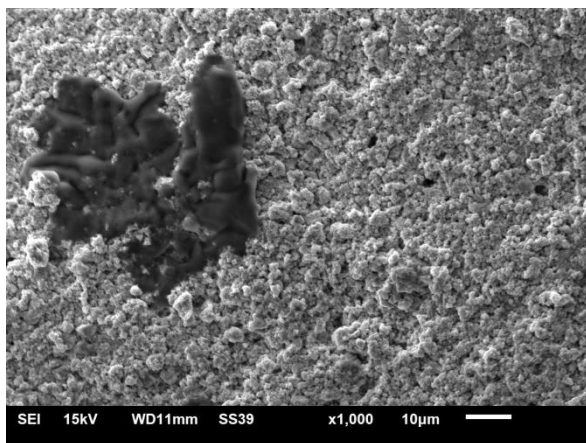


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности образцов керамики KN-NN-T.

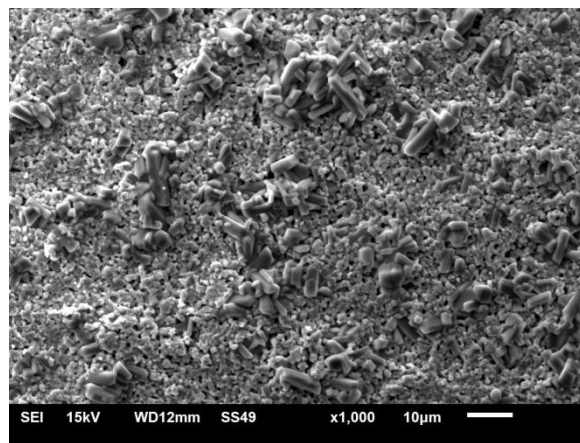


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности образцов керамики KNT-NNT.

Как можно видеть на рисунках 1, 2 оба образца получились неоднородными по структуре и химическому составу. Проведенный энергодисперсионный анализ показал, что наблюдаемые в образце KN-NN-T большие «пятна» соответствуют ниобату калия, а мелкие кубической формы

зерна – ниобату-титанату калия-натрия. У второго образца крупные зерна в форме параллелепипеда представляют собой ниобат-титанат калия с малой примесью натрия, а мелкая кубическая структура – ниобат калия-натрия с малой долей титана. Таким образом, можно сделать вывод, что в случае если титан встраивается как примесь в кристаллическую решетку KNN, то получается мелкозернистая кубическая структура (0.5-2 мкм).

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры имеет ярко выраженный максимум при 400 и 420 °С для KN-NN-T и KNT-NNT соответственно. Что в целом согласуется с температурой фазового перехода в ниобате калия-натрия. У обоих составов положение максимума не зависит от частоты внешнего электрического поля. На частотах меньше 100 Гц максимум маскируется диэлектрическими потерями. Главным различием для полученных образцов является величина диэлектрической проницаемости в максимуме.

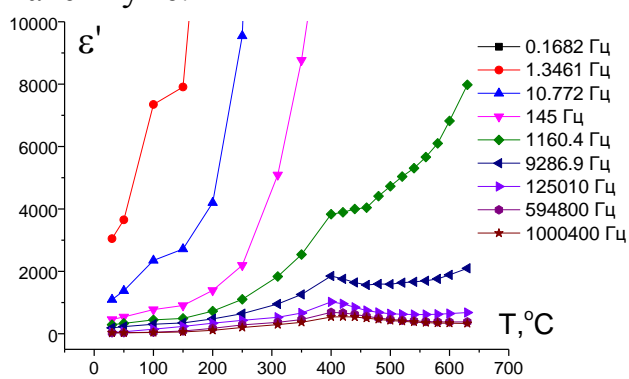


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на различных частотах для керамики KN-NN-T.

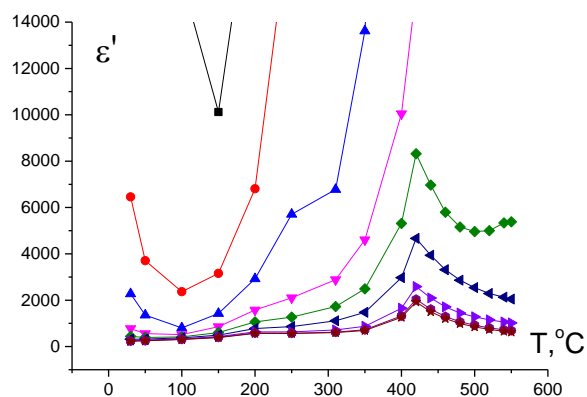


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на различных частотах для керамики KNT-NNT.

Таким образом, при легировании титаном сохраняется кубическая форма зерен и значение температуры Кюри, характерные для керамики KNN, что согласуется с литературными данными [1, 2]. Энергодисперсионный анализ показал, что более однородное распределение титана по зернам KNN наблюдается при получении керамики по первой технологии. Удаление наблюдаемых спеков ниобата калия может быть достигнуто увеличением температуры спекания или времени выдержки.

Список литературы:

1. Vendrell X., García J.E., Bril X., Ochoa D.A., Mestres L., Dezanneau G. Improving the functional properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoceramics by acceptor doping // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. V. 35. P.125–130.
2. Hussain F., Khesro A., Lu Z., Alotaibi N., Mohamad A.A., Wang G., Wang D. and Zhou D. Acceptor and donor dopants in potassium sodium niobate based ceramics // *Front. Mater.* 2020. 7:160.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТА СЕРЕБРА НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ В ГИДРОГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИНА И ИОДИДА-КАЛИЯ

Баранник А.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.

Тверской государственной университет, Тверь

Супрамолекулярные гидрогели на основе низкомолекулярных соединений (аминокислот и их производных), образующиеся за счет различного рода межмолекулярных взаимодействий нековалентного характера, продолжают оставаться в фокусе внимания исследователей благодаря потенциальному применению в области биомедицины, фармакологии и т.д. Гелеобразование в таких системах может быть инициировано различными факторами, например, добавкой электролита, изменением рН и др. Целью данной работы является изучение механизма гелеобразования в низкоконцентрированных водных растворах аминокислоты L-цистеин (L-Cys), нитрата серебра и иодида калия. Авторам удалось получить прозрачные, устойчивые во времени гидрогели (рис. 1) по так называемому одностадийному методу – путем смешения в определенной последовательности растворов исходных компонентов. Учитывая высокое

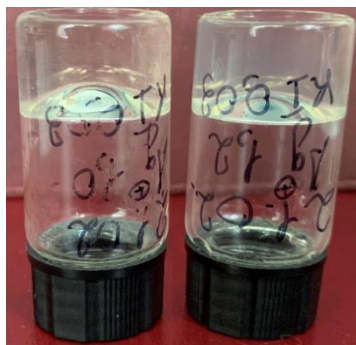


Рис. 1. Образцы гидрогелей с различным содержанием AgNO_3

сродство ионов серебра к Γ , сам факт получения устойчивых во времени гидрогелей, содержащих L-Cys, AgNO_3 и KI, представляется явлением неординарным. В образцах при постоянном содержании аминокислоты варьировали концентрацию нитрата серебра, при этом молярное соотношение компонентов Ag^+/Cys изменяли в интервале 1.5–2.2, концентрация KI составляла 0.75 мМ.

В результате исследований было установлено, что прочность гидрогелей и их стабильность во времени зависит от отношения молярных концентраций Γ и AgNO_3 . Кинетику формирования супрамолекулярной 3D сетки исследовали с помощью вибрационной вискозиметрии, результаты представлены на рис. 2. Как мы видим из рисунка с течением времени (через 7, 14, 21 день) вязкость образцов растет, при этом образец с меньшим содержанием AgNO_3 характеризуется более высокими значениями вязкости в начальный момент измерения (рис. 2а и б). Важно отметить, что во время измерений из-за вибраций сенсоров вязкость гелей падает, что является следствием частичного разрушения межмолекулярных контактов между фрагментами пространственной гель-сетки. Однако все гель-образцы проявляют тиксотропию – способность восстанавливать структуру после разрушения, что подтверждается количественно значениями вязкости. Таким образом, добавление KI в качестве инициатора гелеобразования в систему L-

Cys-AgNO₃ позволяет получить образцы с высокими для такого типа гидрогелей значениями вязкости.

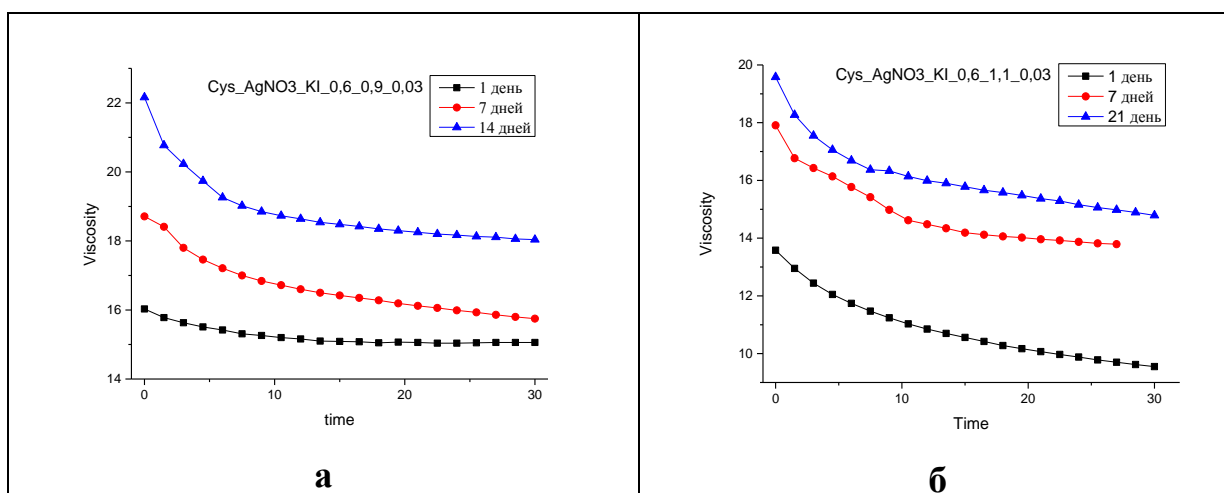


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости L-Cys/AgNO₃/KI гидрогелей с различным содержанием ионов серебра от времени: а - $CAg^+ = 4,5$ мМ, б - $CAg^+ = 5,5$ мМ

Кинетика образования супрамолекулярных структур в L-Cys/AgNO₃/KI системах была исследована с помощью метода динамического светорассеяния (ДСР). Эти экспериментальные данные (рис. 3а и б) позволяют наглядно увидеть, как в системе меняются размеры агрегатов в зависимости от содержания нитрата серебра или, что более показательнее, от соотношения молярных концентраций Γ и AgNO₃. Можно заметить, что при увеличении концентрации серебра в системе формируются более компактные агрегаты (рис. 3б) и исчезает бимодальность в распределении частиц. Система со временем становится более однородной. Важно помнить, что эти структурные изменения в образцах протекают на фоне конкурентных реакций между ионами серебра в молекулах меркаптида серебра, избыточного серебра, координирующегося по атому серы и иодид-анионом. В результате в системах формируются различного типа фрагменты гелевой сетки, что подтверждается данными УФ спектроскопии.

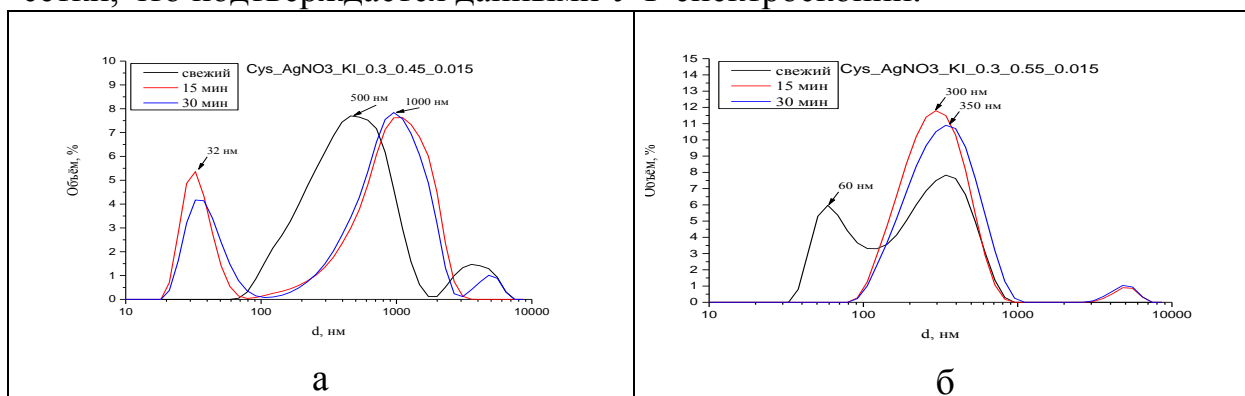


Рис. 3. Распределения частиц по размерам в L-Cys/AgNO₃/KI системах с различным содержанием ионов серебра от времени: а - $CAg^+ = 2,25$ мМ, б - $CAg^+ = 2,75$ мМ

Данная работа выполнена на оборудовании лаборатории спектроскопии центра коллективного пользования ТвГУ.

БИНАРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ГЛЮКОЗОЙ В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ

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

Донецкий национальный университет, Донецк

nat.iv.belaya@gmail.com

В практике торможения окислительных процессов большое значение имеет явление синергизма – взаимного усиления эффективности антиоксидантов в их смеси либо в присутствии других веществ. В настоящее время актуальными являются исследования природного синергизма растительных фенолов с сахарами, белками, фосфолипидами [1, 2]. В первую очередь это связано с низкой токсичностью таких смесей, а также с возможностью на их примере моделировать механизм действия природных синергических композиций в составе растительного сырья.

Цель работы – изучение закономерностей окисления бинарной смеси галловой кислотой (ArOH) с глюкозой (Sacch) в реакции с гидразильным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH[•]) в неполярных средах (бензол, гексан) при T = 298±2 К методом фотоколориметрии.

Таблица

Величина синергического эффекта (SE) композиций галловой кислоты с глюкозой в реакции с DPPH[•] в бензоле при T = 298±2 К

Состав бинарной композиции ArOH : Sacch (в %)	SE, %
98 : 4	28,4
96 : 5	32,0
90 : 10	33,4
80 : 20	27,7
60 : 40	13,8
50 : 50	11,8
20 : 80	0

Установлено, что глюкоза по сравнению с галловой кислотой фактически не реагирует с радикалом, но при этом в определенной концентрации в смеси с кислотой способна усиливать ее антирадикальную активность (АРА), проявляя тем самым функции синергиста.

Величину синергического эффекта (SE) оценивали по изменению АРА (времени превращения радикала DPPH[•] на 50 %) смеси по сравнению с аддитивным действием галловой кислоты и глюкозы.

$$SE = \frac{\tau_{см.} - \tau_{адд.}}{\tau_{адд.}} \cdot 100\% = \frac{\Delta\tau}{\tau_{адд.}} \cdot 100\%$$

где $\tau_{см.}$ – время превращения радикала DPPH \cdot на 50 % со смесью галловой кислоты с глюкозой; $\tau_{адд.} = \tau_{ArOH} + \tau_{Sacch}$ – время превращения радикала DPPH \cdot на 50 % в предположении, что действие смеси аддитивно; τ_{ArOH} – время превращения радикала DPPH \cdot на 50 % в реакции с галловой кислотой; τ_{Sacch} – время превращения радикала DPPH \cdot на 50 % в реакции с глюкозой.

Максимальное синергическое действие наблюдается при соотношении галловая кислота–глюкоза 90 : 10 %. При этом максимальный SE проявляется только в области низких концентраций моносахарида и увеличивается от 33,4 % в бензоле до 51,8 % в гексане.

Причиной синергизма являются межмолекулярные водородные комплексы, образующиеся между галловой кислотой и глюкозой, которые более эффективно взаимодействуют с DPPH \cdot , чем исходные вещества. Их образование подтверждено методом ЯМР-спектроскопии в системе галловая кислота–глюкоза (10 : 1) в смеси CCl $_4$: ДМСО-d $_6$ (90 об.% : 10 об.%) при T = 298 К.

Причем для реакций с участием радикалов принципиально важны только Н-комплексы галловой кислоты с глюкозой, где фенолокислота выступает в роли донора протона. Это связано с тем, что согласно литературным данным [3] и ранее проведенным исследованиям [4], донорные водородные комплексы фенол–моносахарид проявляют более высокие восстанавливающие свойства (низкие потенциалы ионизации), а значит, более высокую АРА, чем исходные мономеры или Н-комплексы акцепторного или смешанного типа.

Список литературы:

1. Antioxidant activity of quercetin and its glucosides from propolis: a theoretical study – Zheng Y.-Z., Deng G., Liang Q., Chen D.-F., Guo R., Lai R.-C. // *Sci. Reports*. 2017. V. 7. P. 1–11.
2. Reviews on Mechanisms of In Vitro Antioxidant Activity of Polysaccharides – Wang J., Hu S., Nie S., Yu Q., Xie M. // *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. 2016. V. 64. P. 1–13.
3. A DFT study of proton transfers for the reaction of phenol and hydroxyl radical leading to dihydroxybenzene and H $_2$ O in the water cluster – Yamabe S., Yamazaki S. // *Int. J. Quantum Chem*. 2017. V. 118, N 6. – art. 25510.
4. Активность межмолекулярных водородных комплексов кверцетина с глюкозой в реакциях с пероксирадикалами хлопкового масла – Белая Н.И., Белый А.В., Тихонова Г.А., Удалов Я.С. // *Химия раст. сырья*. 2020. № 3. С. 57–65.

РАСЧЕТ ДОЛЕЙ КОНФОРМЕРОВ ИЗ ТОРСИОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПО МЕТОДУ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ

Белов А.Н., Орлов Ю.Д.

Тверской государственной университет, Тверь

belov.an@tversu.ru

Решение торсионного уравнения Шрёдингера в рамках задачи на собственные вектора и собственные значения позволяет найти энергетические уровни и аналитический вид волновой функции. В нашей предыдущей работе [1] получено численное решение в матричном виде в базисе

$$U_n = ce_n(q, \varphi) + i \cdot se_n(q, \varphi), \quad (1)$$

где $ce_n(q, \varphi)$, $se_n(q, \varphi)$ функции Матье порядка n с параметром q (действительное число).

Различные конформационные состояния можно описывать энергетически, рассматривая соответствующие им потенциальные ямы, как это показано на рис.1, где приведен случай потенциальной функции внутреннего вращения с отсутствием симметрии и потенциальными ямами различной глубины.

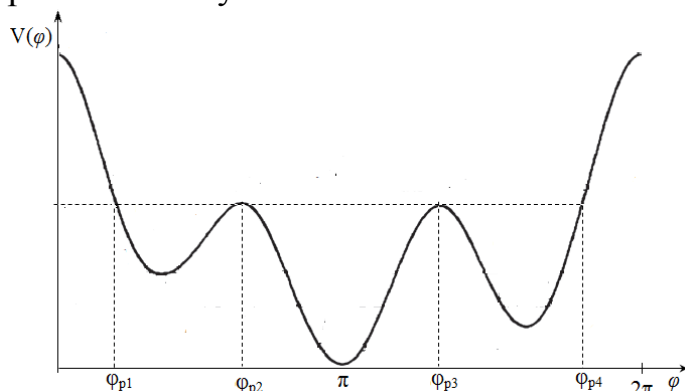


Рис. 1. Схематичный вид зависимости $V(\varphi)$ для несимметричного случая с двумя потенциальными ямами различной глубины

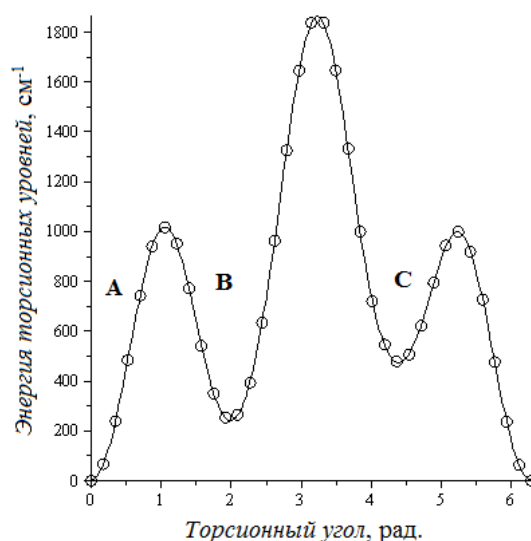


Рис. 2. Аппроксимация потенциальной функции внутреннего вращения для волчка $FC_2H_4-(C)$ в молекуле 1-монофторалкана $FC_2H_4-C_2H_5$

Для полученных в базисе (1) торсионных состояний определена вероятность их локализации по потенциальным ямам, например (как показано на рис.1), для вероятности крутильных колебаний в диапазоне $\varphi \in [\varphi_1, \varphi_2]$

$$p_{12} = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \rho(\varphi) d\varphi, \quad (2)$$

где полученные нами выражение для плотности вероятности $\rho(\varphi)$ в базисе (1) имеет вид

$$\rho(\varphi) = \frac{\sum_l \sum_m \left((a_l a_m - b_l b_m) (c e_i(q, \varphi) c e_{\tilde{m}}(q, \varphi) + \text{sgn}(l_m) s e_i(q, \varphi) s e_{\tilde{m}}(q, \varphi)) - (a_l b_m - b_l a_m) (\text{sgn}(m) c e_i(q, \varphi) s e_{\tilde{m}}(q, \varphi) - \text{sgn}(l) s e_i(q, \varphi) c e_{\tilde{m}}(q, \varphi)) \right)}{2\pi \sum_l (a_l^2 - b_l^2)}. \quad (3)$$

Постоянные коэффициенты в (3) определяются из решения торсионного уравнения Шрёдингера и условия нормировки

$$A \int_0^{2\pi} \rho(\varphi) d\varphi = 1. \quad (4)$$

На рис. 2. показана потенциальная функция внутреннего вращения молекулы 1-монофторалкана $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$ [2], где очевидно наличие трех потенциальных ям различной глубины. Отсутствие симметрии приводит к появлению трех конформеров, каждый из которых соответствует потенциальной яме А, В, С. Вероятность распределения состояний по потенциальным ямам для нижних торсионных уровней неравномерна. В свою очередь мольная доля конформера пропорциональна вероятности состояния в соответствующей потенциальной яме. С учетом вероятности, мольные доли можно определить из отношения статистических сумм. Например, для конформера А из примера на рис.1, мольную долю можно вычислить как

$$n_A = \frac{\sum_i p_i^{(A)} e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}, \quad (5)$$

где суммирование происходит по индексам состояний с вероятностью $p_i^{(A)}$, лежащих в диапазоне энергии конформера А. Так, при $T=298,15$ К, мольная доля конформеров А, В, С составит около 0.69, 0.23, 0.08. Используемые в (5) значения торсионных энергий были получены решением торсионного уравнения Шрёдингера в матричном виде в базисе функций Матье. Отметим, что в широком диапазоне температур, наибольшие концентрации наблюдаются для конформера, соответствующего яме с глобальным минимумом, в данном случае, это А.

Список литературы:

1. Белов А.Н. Туровцев В.В. Орлов Ю.Д. Гамильтониан одномерного торсионного уравнения Шрёдингера в комплекснозначном базисе функций Матье// Известия высших учебных заведений. Физика. т.60. №6. с. 7-12
2. А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов Изучение внутреннего вращения в молекулах 1-монофторалканов // Вестник казанского технологического университета, 2016, Т. 19, №18, с. 5-8

ВЛИЯНИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСКОРЕНИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

*Белокобыльский М.В.¹, Богатин А.С.¹, Кабилов Ю.В.¹,
Сидоренко Е.Н.¹, Дорофеева В.В.¹*

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
marks007@mail.ru

Цель настоящей работы – исследование электрических свойств керамических и полимерных композитных материалов в условиях экстремальных ускорений, близких по характеру и величинам к ударно-волновому воздействию. В нашем эксперименте мы использовали несколько видов синтезированных композитов, имеющих в своем составе около 80-90% массы проводящего компонента, и примерно 10-20% масс. упругого, например: 80%LDPE/20%LSMO, где LSMO – проводящий манганит $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, LDPE – полиэтилен низкой плотности. Для сравнения мы проводили опыт с магниторезистивной керамикой, в которой отсутствует органическая матрица: 80%LSMO/20%GeO₂, GeO₂ – аморфный оксид германия IV, [1,2]. Для воздействия была использована центрифуга ЦЛН-2. При максимальных оборотах 8000 об/мин образцы подвергались воздействию центростремительного ускорения около 5500g. Для керамических образцов при таких воздействиях не наблюдалось изменений электрического сопротивления. Это позволяет надеяться на использование такой магниторезистивной керамики в экстремальных условиях. Для полимерных составов наблюдалось значительное увеличение электрического сопротивления, и последующая медленная частичная релаксация. После воздействия максимальных ускорений не происходит возвращение к начальным значениям сопротивления, рис. 1,2.

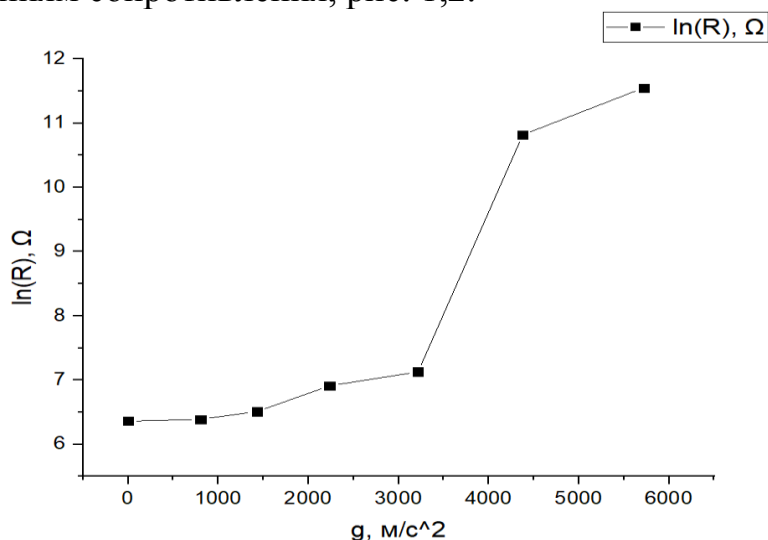


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления образца 80%LDPE/20%LSMO после воздействия ускорений.

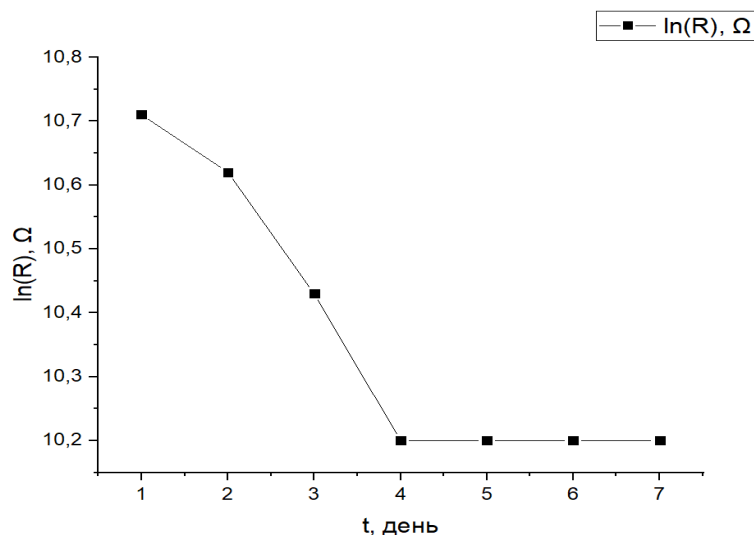


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления образца 80%LDPE/20%LSMO от времени после воздействия.

В изученных образцах с органической матрицей, вероятно, наблюдается расслоение компонентов по их плотности, что и приводит к возрастанию электрического сопротивления образцов.

Список литературы:

1. Кабиров Ю.В., Богатин А.С., Сидоренко Е.Н., Белокобыльский М.В., Михайкин А.С., Летовальцев А.О., Буланова А.Л, Пруцакова Н.В. Пьезорезистивность и магниторезистивность полимерных композитов на основе манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ // Письма о материалах. 2019. Вып. 9. № 2. С. 223-227.
2. Баяндин Ю.В., Наймарк О.Б., Уваров С.В. Структурно-скейлинговые переходы при динамических и ударно-волновых нагрузках в твердых телах // Физика экстремальных состояний вещества. 2008. Черноголовка. 2008. С. 122–124.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИМЕРНЫХ ПАВ В РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА АЦИЛСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ

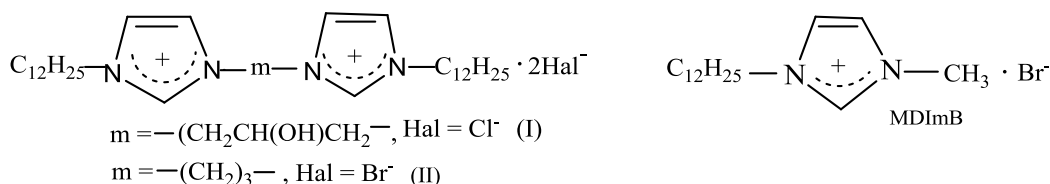
*Белюсова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С.,
Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.*

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко», ДНР, 283114, г.Донецк, ул Р.Люксембург, 70.

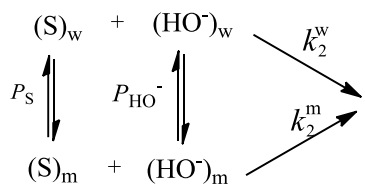
E-mail: nrazum@ukr.net

Дизайн супернуклеофильных организованных микрогетерогенных систем (ОМС) на основе ПАВ для быстрого и необратимого разложения экотоксикантов базируется на реализации ряда принципов. Во-первых, в качестве реакционной среды особый интерес представляют водные растворы детергентов, мицеллярная псевдофаза которых эффективно солюбилизирует гидрофобные субстраты. Во-вторых, реакции нуклеофильного замещения у электронодефицитных центров – фосфора, серы – обычно ускоряются катионными ПАВ. В третьих, дополнительные возможности в мицеллярном катализе обеспечивает введение функциональных групп в молекулу детергента. И, наконец, следует иметь в виду, что наблюдаемые аномалии в изменении скорости щелочного гидролиза несомненно зависят как от природы электронодефицитного центра субстрата, так и от его гидрофобных свойств.

В настоящей работе исследованы мицеллярные эффекты димерных катионных ПАВ (Gemini Surfactant, GS I, II) и мономерного аналога (MDImB) в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой (NPDEPN), фосфорной (NPDEP) и толуолсульфоновой (NPOTos) кислот.



Щелочной гидролиз ацилсодержащих субстратов (S) протекает по двум параллельным маршрутам: в воде (w) и мицеллярной псевдофазе (m) схема:



Анализ кинетических данных проведен в рамках псевдофазной распределительной модели. В таблице представлены основные физико-химические параметры,

позволяющие описать процесс щелочного гидролиза в ОМС на основе I, II и MDImB и факторы, ответственные за наблюдаемые мицеллярные эффекты (смс, M – критическая концентрация мицеллообразования; K_S, M^{-1} – константы связывания субстрата; $k_m = (k_2^m/V_m), s^{-1}$ – приведенная константа скорости реакции в мицеллярной псевдофазе).

Таблица

Физико-химические параметры щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов в ОМС на основе ПАВ –I, II и MDImB; pH 11,0, 25 °С, вода

ПАВ	Субстрат	cmc, М	K_S, M^{-1}	k_m, s^{-1}	$k_2^m, M^{-1}s^{-1}$	k_{obs}^m / k_{obs}^w
I	NPDEPN	$8 \cdot 10^{-5}$	170 ± 20	1,28	0,76	$91 (c_0=4 \cdot 10^{-3}, M)$
	NPDEP		190 ± 20	0,064	0,033	$81 (c_0=4,5 \cdot 10^{-3}, M)$
	NPOTos		1530 ± 10	1,23	0,73	$3100 (c_0=4,5 \cdot 10^{-3}, M)$
II	NPDEPN	$1,6 \cdot 10^{-4}$	310 ± 20	0,065	0,037	$8 (c_0=5 \cdot 10^{-3}, M)$
	NPDEP		230 ± 20	0,0073	0,0044	$10 (c_0=5 \cdot 10^{-3}, M)$
	NPOTos		3040 ± 250	0,011	0,0065	$28 (c_0=5 \cdot 10^{-3}, M)$
MDImB	NPDEPN	$8,5 \cdot 10^{-3}$	43 ± 5	0,29	0,096	$12 (5 \cdot 10^{-2}, M)$
	NPDEP		32 ± 2	0,0166	0,0055	$7 (5 \cdot 10^{-2}, M)$
	NPOTos		390 ± 85	0,018	0,006	$20 (1,3 \cdot 10^{-2}, M)$

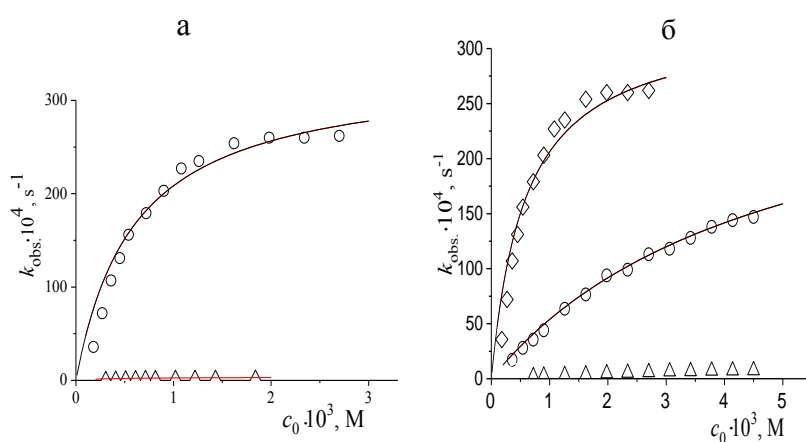


Рис. Зависимость величин k_{obs} от концентрации ПАВ для щелочного гидролиза: а) NPOTos в мицеллах I (o) и II (Δ); б) NPOTos (\diamond), NPDEPN (o) и NPDEP (Δ) в мицеллах I.

Анализ физико-химических характеристик щелочного гидролиза свидетельствует (см. табл.): 1) максимальный каталитический эффект для всех субстратов отмечается в мицеллярной псевдофазе I (сравни k_{obs}^m / k_{obs}^w); 2) нуклеофильность гидроксид-иона в исследованных ОМС как выше, так и ниже по сравнению с водой; 3) эффективность сольubilизации субстрата зависит от строения ПАВ – K_S (II) > K_S (I) > K_S (MDImB); 3) важнейшее значение в увеличении скорости реакции имеет структура субстрата, а определяющая роль принадлежит концентрированию ацилсодержащего соединения в мицеллах GS; 4) эффект концентрирования отвечает за величину мицеллярных эффектов в мицеллярной псевдофазе GS I – NPOTos \rightarrow NPDEPN > NPDEP (см. рис.) и 5) функционализация димерного ПАВ гидроксильной группой создает дополнительные условия для роста скорости щелочного гидролиза в ОМС на основе GS I.

В заключении следует отметить, что аномально низкое cmc для GS I, высокие мицеллярные эффекты делают ОМС на основе этого ПАВ весьма перспективной системой для разложения экотоксикантов.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ТИПА ZSM-5

Белусова Ю.А., Соловьев К.Э., Степанов Е.Д., Лакина Н.В., Долуда В.Ю.

Тверской государственной технической университет

E-mail: belousowa.yuliya2013@yandex.ru

В наши дни широкий интерес представляют исследования методов каталитической трансформации этанола 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. Каталитическое превращение спиртов на катализаторах ZSM-5 создает альтернативный путь получения различных углеводородов, применимых в качестве топливных элементов. Для улучшения качества получаемого топлива необходимо отслеживать состав углеводородов, получаемых в процессе каталитического превращения [1].

В данной работе процесс синтеза проводился в трубчатой реакторной установке непрерывного действия при температуре 470 °С, со скоростью подачи этанола через реактор заполненный катализатором ZSM-5 равной 0,05 мл/мин. Состав органической фазы исследовался с помощью газового хроматографа Кристалл 2000М. Полученные данные представлены на рисунке 1.

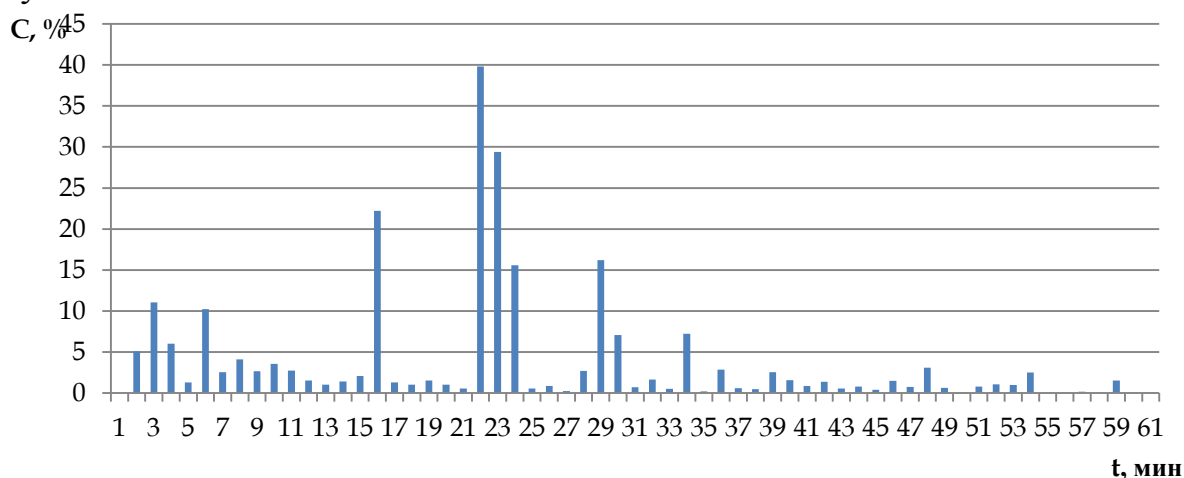


Рис.1. Изменение концентрации органической фазы относительно времени проведения анализа

Полученная в ходе эксперимента смесь веществ обладала маслянистой структурой и имела ярко выраженный бензиновый запах. Хроматомасс-спектроскопический анализ органической фазы, показал наличие ароматических соединений.

Список литературы:

1. Nejad, A. In-situ immobilization of silver nanoparticles on ZSM-5 type zeolite by catechol redox chemistry, a green catalyst for A3-coupling reaction // A. Nejad, G. S. Yang // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2016. - V. 225. - P. 296-302.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ

*Блохин А.В.¹, Каланда Н.А.², Демьянов С.Е.², Карпушенкова Л.С.¹,
Соколова А.Д.¹*

¹ Белорусский государственный университет, Минск

² ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск

e-mail: blokhin@bsu.by

Выполнено калориметрическое исследование температурной зависимости теплоемкости двух образцов ферромolibдата стронция составов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.93}$ в области 7 – 370 К.

Поликристаллические образцы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ синтезировали методом твердофазного синтеза из исходных реагентов SrCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 марки «ОСЧ». Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводились в вибромельнице в этиловом спирте в течение 3 часов. Полученные смеси сушились при температуре 350 К и прессовались в таблетки. При синтезе двойных перовскитов предварительный отжиг осуществлялся на воздухе при температурах вблизи 970 К в течение 20 часов. Для повышения однородности шихты использовали вторичный помол.

Окончательный синтез двух образцов ферромolibдата стронция производили в потоке газовой смеси (5 % H_2/Ar) при температуре 1450 К и 1420 К соответственно в течение 25 часов с последующей закалкой при комнатной температуре. Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что исходные образцы имели однофазный состав со степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена, равной $P = 78\%$ и $P = 88\%$. На основании полного восстановления магнетика в потоке водорода при 1370 К в течение 20 часов до оксида SrO и металлов Fe и Mo найдено, что химический состав первого образца соответствует формуле $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$, а второго образца – $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.93}$.

Теплоемкости ферромolibдатов стронция $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ ($m = 2.0844$ г) и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.93}$ ($m = 2.6278$ г) измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области). Измерения проводились в автоматическом режиме и контролировались системой, состоящей из компьютера и блока аналогового регулирования и сбора данных АК-6.25. Температура измерялась железно-родиевым термометром сопротивления ($R_0 \approx 50$ Ом), откалиброванным по МТШ-90 во ВНИИФТРИ (г. Москва). Погрешность измерения теплоемкости не превышала $\pm 0.4\%$ в интервале 20 – 80 К, $\pm 1\%$ в интервале 10 – 20 К и $\pm 2\%$ в области 5 – 10 К.

Установлено, что теплоемкости $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.93}$ монотонно увеличиваются с ростом температуры в интервале 7 – 370 К, при этом молярные теплоемкости $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ практически всегда больше теплоемкостей $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.93}$ (от 20 % при 10 К до 5 % при 80 К и в среднем на 3.5 % в интервале от 80 до 370 К). Существует только небольшая

температурная область от 20 К до 25 К, где теплоемкости двух образцов совпадают в пределах погрешностей их определения. Наиболее значительны различия в теплоемкости образцов при самых низких температурах (от 7 К до 15 К) вследствие особой чувствительности теплоемкости к кислородной нестехиометрии в этой области и особенностям сверхструктурного упорядочения катионов. Таким образом, уменьшение содержания кислорода в образце и соответствующее уменьшение степени сверхструктурного упорядочения катионов P (от 88 % до 78 %) приводит к существенному увеличению молярной теплоемкости ферромолибдата стронция. Показано, что при температурах выше 350 К теплоемкости $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.93}$ находятся в хорошем согласии с законом Дюлонга и Пти (предельная теплоемкость равна $30R$, опытные значения теплоемкости меньше в среднем на 4 % и 7 %, соответственно).

На кривых температурной зависимости теплоемкости исследованных образцов ферромолибдата стронция обнаружены λ -образные аномалии в области (159 – 202) К. Характер изменения теплоемкости образцов с температурой свидетельствует о том, что обнаруженные превращения являются фазовыми переходами второго рода (λ -типа) и могут быть обусловлены появлением антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов внутри перовскитоподобных блоков. Установлено, что температуры, избыточные энтальпии и энтропии λ -образных фазовых переходов для изученных образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.93}$ совпадают в пределах их совместной погрешности определения (Таблица).

Таблица. Термодинамические параметры фазовых переходов второго рода образцов ферромолибдата стронция

Образец	Область Перехода, К	T_{\max} , К	$\Delta_{\text{ex}}H$, Дж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ex}}S$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$	159 – 202	186 ± 1	16 ± 1	0.092 ± 0.006
$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.93}$	159 – 202	186 ± 1	17 ± 1	0.084 ± 0.004

Обнаружено, что молярные теплоемкости изученных образцов ферромолибдата стронция в области низких температур от 7 К до 15 К не подчиняются закону T -кубов. Анализ температурных зависимостей теплоемкостей оксидов в области 7 – 10 К свидетельствует о переходном характере их структуры (между слоистой и трехмерной).

На основе полиномиальных зависимостей сглаженных значений теплоемкости рассчитаны стандартные термодинамические функции (приведенные энтальпия и энергия Гиббса, энтропия) двух образцов ферромолибдата стронция в области до 370 К. Получены рекомендованные для практических расчетов (с погрешностью в пределах $\pm 2\%$) стандартные термодинамические параметры ферромолибдата стронция строгого стехиометрического состава в области 10 – 370 К.

Работа выполнена в рамках задания 1.1 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (2021-2025 гг.).

НАНОАРХИТЕКТОНИКА ПОРИСТЫХ ИЕРАРХИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА И СЕНСОРИКИ

Бобков А.А.¹, Радайкин Д.Г.¹, Мошников В.А.¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург.
anton.a.bobkov@yandex.ru

В настоящее время в связи с ростом угрозы биотерроризма и ухудшением экологической обстановки все большее внимание к себе привлекают вопросы, связанные с разработкой газочувствительных сенсоров и структур для фотокаталитической очистки воды.

Оптимизация строения как сенсоров, так и фотокатализаторов нового поколения предусматривает перераспределение функциональных ролей между микро-, мезо- и макропорами в дизайне иерархических пористых структур. Наиболее популярными методами для формирования таких структур являются золь-гель метод и 3D-печать. В литературе систематизированы структуры, состоящие из пористых и полых сфер и наностержней, а также 3D структуры с различной организацией пор [1].

В СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в течение многих лет ведутся научно-технические разработки оптимальных структур на основе ZnO [2-13]. На рисунках 1-3, приведены некоторые результаты данной деятельности. На рис. 1 представлен сенсорный слой с развитой поверхностью, которому можно придать фрактально-перколяционные свойства за счет контактирования как с аналогичными рядами, так и с «ежиками» из других материалов. Анализируя результаты самосборки фрактальных элементов, были получены интересные результаты о возможностях нанолитографии [6,7]. Также был разработан новый метод нанолитографии, при помощи которого возможно формирование топографического рисунка за счет контактирующих ограниченных наностержней (рис. 2) [8-10].

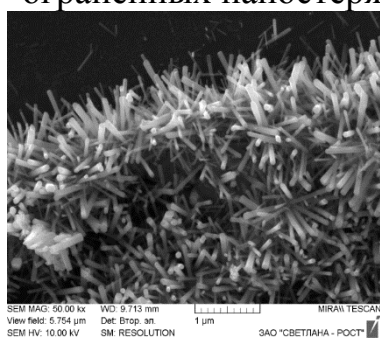


Рис. 1. Наностержни оксида цинка, выращенные на нанокompозитном зародышевом слое

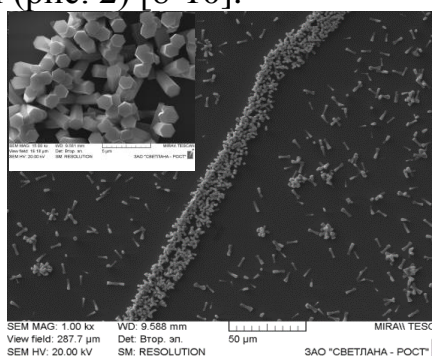


Рис. 2. Наностержни ZnO, выращенные на заранее созданной рисунке шаблоне

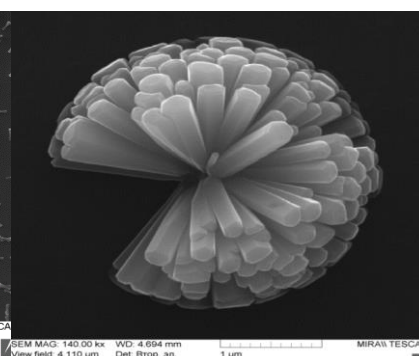


Рис. 3. Массив полусфероподобных ограниченных наностержней

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и индикаторов были получены данные о влиянии модификации поверхностных слоев огранённых наностержней на условия протекания тока и каталитическую активность [11-13].

В данной работе также представлены фотокатализаторы нового поколения, в которых, по сравнению с традиционной пористой структурой, предложены и реализованы микроэлементы созданные из наностержней. Эти микроэлементы обеспечивают повышенную каталитическую активность благодаря монокристалличности граней и высокой удельной поверхности по сравнению с традиционными пористыми сферами (рис. 3).

Список литературы:

1. Matter F., Niederberger M. // *Advanced Science*. 2022. P. 1-15.
2. Бобков А. А., Кононова И. Е., Мошников В. А. Материаловедение микро- и наносистем. Иерархические структуры. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. 204 с.
3. Бобков А.А., Мошников В.А. // В сборнике: Нанофизика и Наноматериалы. Сборник научных трудов Международного семинара. 2020. С. 61-65.
4. Bobkov A., Luchinin V. Moshnikov V., Nalimova S., Spivak Y. *Sensors*. 2022. Т. 22. № 4.
5. Bobkov A. et al. // *Sensors*. – 2019. – Т. 19. – №. 19. – С. 4265.
6. Мошников В. А. и др. // Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. – №. 18. – С. 81-87.
7. Nalimova S.S., Bobkov A.A., Moshnikov V.A. // *Smart Nanocomposites*. 2016. Т. 7. № 1. С. 21-26
8. Бобков А.А. и др. // Письма в Журнал технической физики. 2018. Т. 44. № 15. С. 87-92.
9. Аверин И.А., Бобков А.А. и др.// патент на изобретение RUS 2687869 09.010.2018
10. Аверин И.А., Бобков А.А., и др.// патент на изобретение RUS 2655651 12.07.2017
11. Шомахов З.В. и др. // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2021. Т. 26. № 6. С. 481-490.
12. Шомахов З.В. и др. // В сборнике: Интеллектуальные системы и микросистемная техника. сборник трудов научно-практической конференции. М.: 2021. С. 219-226.
13. Налимова С.С. др. // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. № 7. С. 1132-1135.

СЦЕНАРИИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ Au-Co

Богданов С.С., Веселов А.Д., Савина К.Г., Непша Н.И., Колосов А.Ю.,
Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю.

Тверской государственный университет, Тверь
nsdobnyakov@mail.ru

К настоящему времени имеются исследования сегрегации атомов золота к поверхности слоев кобальта как экспериментальные в работах [1, 2], так и с использованием компьютерных (молекулярно-динамических) и термодинамических экспериментов [3]. Однако, результаты работы [4] именно для наносистемы Au-Co экспериментально обнаруживают большое разнообразие конфигураций наночастиц как разделенных на фазы, так и смешанных.

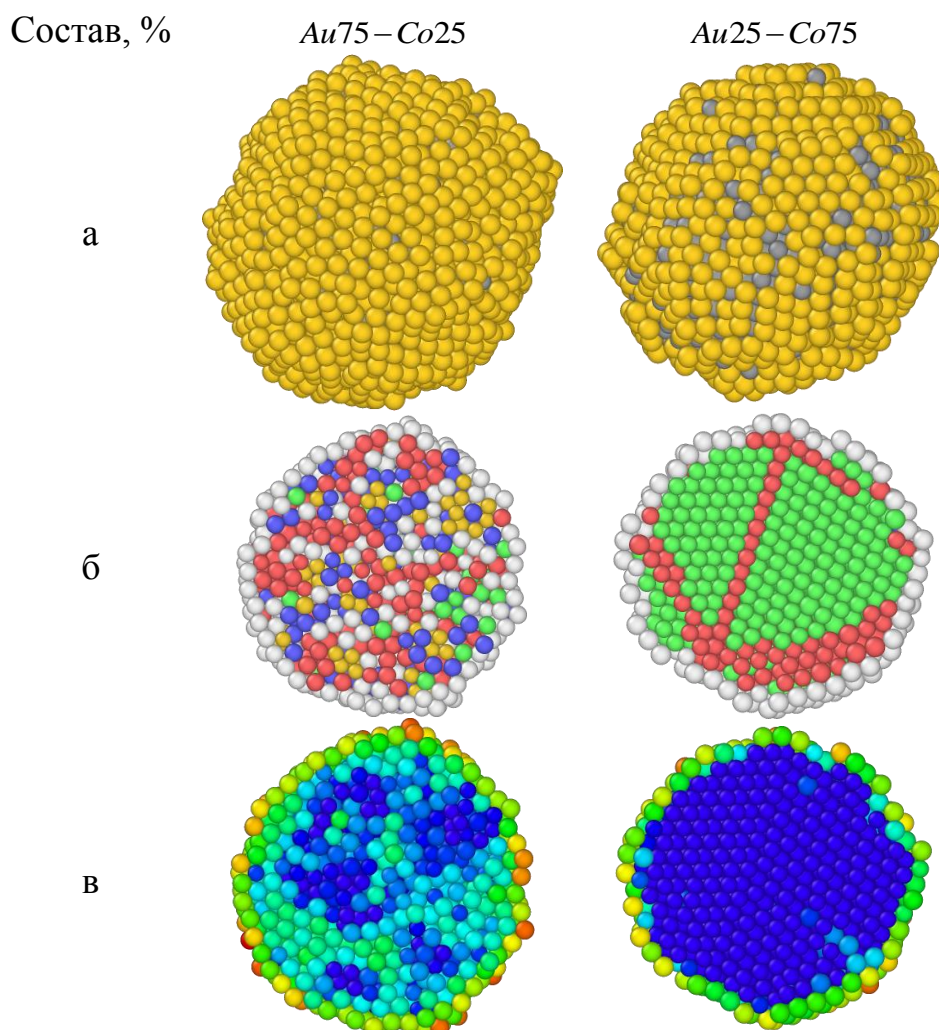



Рис. 1. Биметаллические наночастицы Au-Co: а – внешний вид наночастиц (золото – желтый цвет, кобальт – серый цвет); б – экваториальные сечения наноструктур. Цветовое обозначение атомов соответствует соотнесённым им упорядоченным фазам: зеленый – ГЦК, красный – ГПУ, синий – ОЦК, желтый – ИК ядра, белый – нераспознанные; в – экваториальные сечения наноструктур с раскраской атомов, отвечающей их энергетическому спектру. Энергетический спектр: -4,100 эВ/атом  -3,200 эВ/атом.

При изучении конфигураций [7] использовался параметр RMSD (root-mean-square deviation) со значением равным 0,155. Установлено (см. рис. 1), что сценарии структурообразования двух зеркальных стехиометрических составов биметаллических наночастиц $Au-Co$ имеют принципиальные различия. Показаны конечные конфигурации при температуре 0,001 К. Для состава $Au_{75}-Co_{25}$ доминирующей фазой является ГПУ фаза, однако и другие упорядоченные фазы присутствуют в отдельных участках наночастицы локализовано. В то время как для состава $Au_{25}-Co_{75}$ формируются отдельные зоны ГЦК фазы, границы которой представляют локальную ГПУ структуру. Отметим, что в последнем случае энергетический спектр ядра в достаточной мере однороден. В Таблице 1 приведены температуры кристаллизации для соответствующего состава. Также было подтверждено предположение о том, что для биметаллических наночастиц размерный эффект температуры кристаллизации выражен слабее, как это наблюдалось для монометаллических наночастиц золота и кобальта [8, 9].

Таблица 1. Данные по температуре кристаллизации биметаллической наночастицы $Au-Co$ двух зеркальных стехиометрических составов.

Состав, %	$Au_{75}-Co_{25}$	$Au_{25}-Co_{75}$
T_c , К	528	825

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и РФФИ (проект № 20-33-90192).

Список литературы:

1. Train C., Nývlt M.N., Bartenlian B., et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1997. – V. 165. – I. 1-3. – P. 417-420.
2. Sato K., Matsushima Y., Konno T.J. // AIP Advances. – 2017. – V. 7. – I. 6. P. 065309-1-065309-6.
3. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A. // Applied Nanoscience. – 2019. – V. 9. – I. 1. – P. 119-133.
4. Palomares-Baez J.-P., Panizon E., Ferrando R. // Nano Letters. – 2017. – V. 17. – I. 9. – P. 5394-5401.
5. Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
6. Мясниченко В.С, Ершов П.М., Савина К.Г. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 612-623.
7. Stukowski A. // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7.
8. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Базулев А.Н. и др. // Расплавы. – 2012. – № 5. – С. 88-94.
9. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Тверь: – ТвГУ, 2018. – 176 с.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРУПП КОНФОРМЕРОВ КИСЛЫХ *L*-АМИНОКИСЛОТ

Бойкова С.С., Матус Я.А., Русакова Н.П., Орлов Ю.Д.

Тверской государственный университет, Тверь

ssboykova@edu.tversu.ru

Роль глутаминовой и аспарагиновой кислот в жизни человека огромна, они выполняют многие важнейшие функции, поэтому их физико-химические свойства хорошо изучены. Однако, различие электронных свойств конформеров этих АМК не рассмотрено. Целью работы стало сравнение электронных параметров групп (заряд, энергия и объем) для трех состояний *L*-глутаминовой и двух *L*-форм аспарагиновой кислот (Рис.).

Оптимизация геометрии конформаций *L*-глутаминовой (Рис., I–III) и *L*-аспарагиновой (Рис., IV–V) проведена методом ВЗЛР в программе Gaussian 03 [1]. Интегральные электронные характеристики групп COOH, CH, CH₂ и NH₂ (заряд $q(R)$, объем $V(R)$ и электронная энергия $E(R)$) суммированы из соответствующих атомных параметров, полученных в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» [2] с использованием программы AIMALL [3] (Таблица). Ранее, данные подходы использовались для получения интегральных электронных характеристик. Поскольку $E(R)$ зависит от метода и базиса, в работе представлены относительные энергии - $\Delta E(R)$, полученные вычитанием стандартной величины ($E(R)_{cm}$) из рассматриваемого значения. В качестве $E(R)_{cm}$ использованы параметры $E(R)$ для конформера с наименьшей полной электронной энергией (E_{total}).

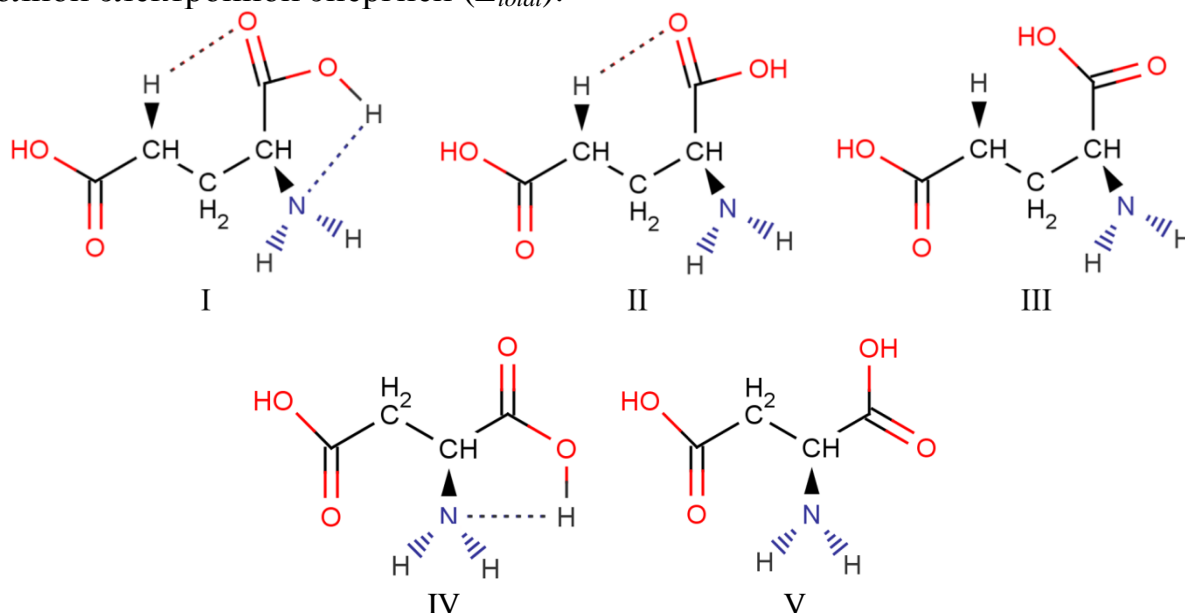


Рис.:

Конформер *L*-глутаминовой кислоты с водородными связями N[⋯]H и O[⋯]H – I, с O[⋯]H – II, без слабых взаимодействий – III; *L*-аспарагиновая кислота с N[⋯]H – IV, без – V

Среди конформеров I–III наименьшей E_{total} обладает конформер I, что делает его наиболее энергетически выгодным состоянием. В структуре III параметр E_{total} выше на 2кДж/моль, а в II - на 7 кДж/моль по отношению к I.

Среди конформеров IV–V минимальное значение E_{total} соответствует IV. В структуре V параметр E_{total} выше на 9 кДж/моль. Наименьшие величины $E(R)$ для COOH, CH₂, NH₂ и CH структур I и IV взяты в качестве стандартных для дальнейшего сравнения.

Таблица:

Электронные характеристики групп* глутаминовой и аспарагиновой кислот.

	1COOH	1CH ₂	2CH ₂	CH	2COOH	NH ₂
$q(R)$, а.е.						
I	-0,162	0,145	0,078	0,370	-0,116	-0,316
II	-0,160	0,116	0,109	0,378	-0,148	-0,296
III	-0,151	0,103	0,111	0,414	-0,185	-0,296
IV	-0,144	0,108	–	0,424	-0,098	-0,320
V	-0,137	0,134	–	0,454	-0,161	-0,290
$\Delta E(R)$, кДж/моль						
I	0	40	0	0	10	0
II	0	10	10	10	-50	60
III	10	10	20	40	-80	50
IV	20	0	–	0	0	0
V	-10	20	–	50	-80	50
$V(R)$, Å ³						
I	46,92	21,88	22,34	13,78	45,41	25,55
II	46,94	22,24	21,95	13,86	45,93	26,72
III	46,89	22,51	22,11	13,38	46,67	26,69
IV	46,29	22,44	–	13,09	45,55	25,85
V	46,97	22,11	–	13,21	46,64	26,61

*Нумерация групп COOH и CH₂ по молекуле в порядке расположения слева направо

Наличие водородной связи (ВС) в I и IV приводит к оттоку электронной плотности с 2COOH в сторону аминогруппы, что сопровождается уменьшением $V(2COOH)$ и увеличением $q(2COOH)$ по отношению к аналогичным характеристикам в остальных структурах (Таблица). Отсутствие данной ВС в II, III, V стабилизирует энергию 2COOH, и соответственно понижает $\Delta E(2COOH)$. В I и IV группа NH₂, являясь акцептором электронного заряда COOH, понижает $q(NH_2)$, $V(NH_2)$ и $\Delta E(NH_2)$ по сравнению с NH₂ конформеров II, III, V. Второе ВМСВ в I между кислородом 2COOH и водородом 1CH₂, приводит к обеднению $\rho(r)$ атомного бассейна 1CH₂ и значительным увеличением ее $q(1CH_2)$, $\Delta E(1CH_2)$ и уменьшением $V(1CH_2)$.

Список литературы:

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
3. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ УВЛАЖНЕНИЯ ПОРОДНЫХ ОБРАЗЦОВ РАЗЛИЧНОЙ ЛИТОЛОГИИ НА ИХ ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Борисенко Э.В., Кравченко А.В., Корвякова Н.П., Гусев О.А.

ГУ «Институт физики горных процессов», г. Донецк
nata_in2020@mail.ru

Более четверти века в Донбассе осуществляется реструктуризация угольной отрасли, в результате которой, уже закрылись десятки угольных шахт путем «мокрой консервации» [1]. Вследствие этого выработанное пространство каждой шахты, как правило, оказывается затоплено. Изучение изменений физико-механических свойств горных пород непосредственно в массиве, насыщенном водой, является практически невыполнимым.

Наиболее эффективным методом изучения изменений деформационных свойств горных пород в процессе их насыщения водой, является опытное моделирование естественных условий нагружения увлажненного породного массива.

Воздействие шахтной воды на горные породы является весьма сложным, поскольку вода способна не только заполнять поры и трещины горной породы, но и изменять структуру самой породы и, соответственно ее физико-механические свойства [2].

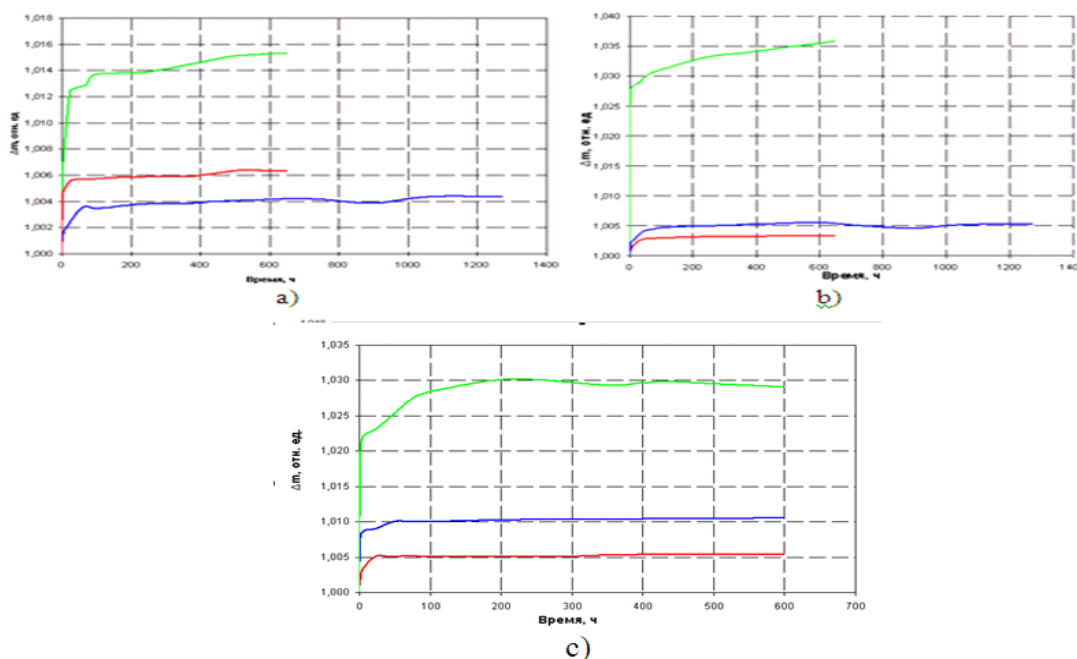


Рис. 1 – Зависимость относительного изменения массы образцов от времени водонасыщения образцов горных пород различного литотипа: а) сланцы глинистые; б) сланцы песчаные; в) песчаники.

Проведена серия лабораторных исследований, целью которых был сбор данных для установления механизмов деформирования породных слоев с учетом фазового состояния воды и кинетики ее насыщения. Из проб, отобранных на 8 шахтах Донецкого угольного бассейна, изготовлены 150

цилиндрических образцов различной литологии. При проведении исследований пробы горных пород были разделены на три партии. Водонасыщение образцов выполнялось в течении 56 дней.

Исследования показали, что основное увлажнение происходит в первые пять дней (120 часов): образцы горных пород набирают влагу (т.е. масса образцов растёт). Далее процесс набора массы резко замедляется, а после 28 дней водонасыщение практически прекращается. На рисунке 1 представлена зависимость насыщения горных пород различной литологии от длительности водонасыщения. Замечено, что для одного и того же литотипа горных пород с ростом плотности соответствующих образцов интенсивность и объем водонасыщения снижается.

Проведена серия экспериментов по оценке деформационного поведения и прочности образцов горных пород до и после их водонасыщения. Испытания на одноосное сжатие показали, что наличие воды в порах образцов горных пород, существенно изменяет их деформационное поведение и значительно снижает прочность.

В табл. 1 сведены экспериментальные данные изменения прочности и массы образцов горных пород (выборка)

Таблица 1

№ п/п	Литологический тип	Прочность исходного образца, МПа	Прочность увлажненного образца, МПа	Относительное изменение прочности, %	Относительное изменение массы образца, %
1	Сланец глинистый	28,19	8,40	29,8	1,58
2	Сланец песчаный	47,63	31,79	66,7	3,58
3	Песчаник	79,76	41,51	52,0	0,44
4	Сланец глинистый	90,51	34,51	38,1	0,67
5	Сланец песчаный	76,38	49,14	64,3	0,33
6	Сланец глинистый	29,11	25,87	88,9	0,34
7	Сланец песчаный	108,07	92,32	85,4	0,44
8	Сланец глинистый	41,21	17,02	41,3	0,63
9	Сланец песчаный	77,13	82,8	107,4	0,41
10	Песчаник	34,90	34,54	99,0	3,44
11	Песчаник	70,77	69,21	97,8	1,25
12	Песчаник	61,55	51,26	83,3	0,55

Список литературы:

1. Гавриленко Ю. Н. Техногенные последствия закрытия угольных шахт Украины [Текст] / Ю. Н. Гавриленко, В. Н., Ермаков, Ю. Ф. Кренида, О. А. Улицкий, В. А. Дрибан – Донецк: Норд пресс, 2004. – 632 с.
2. Алексеев, А. Д. Разрушение горных пород в объемном поле сжимающих напряжений. [Текст] / А. Д. Алексеев, В. Н. Ревва, Н. А. Рязанцев. – Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕНЗОРА УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ μ -ФАЗЫ Fe_7Mo_6

Васильев Д.А.

Институт Металлургии и Материаловедения им.А.А. Байкова РАН, Москва
dvasilyev@imet.ac.ru; vasilyev-d@yandex.ru

μ -фаза Fe_7Mo_6 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. μ -фаза представляет собой соединение, выделение которого вызывает локальное напряжение ферритной матрицы или суперсплавов, а игольчатая морфология μ -фазы может легко инициировать разрыв и влиять, в частности, на сопротивление ползучести, предел текучести и пластичность. Поэтому, выделение μ -фазы необходимо тщательно контролировать.

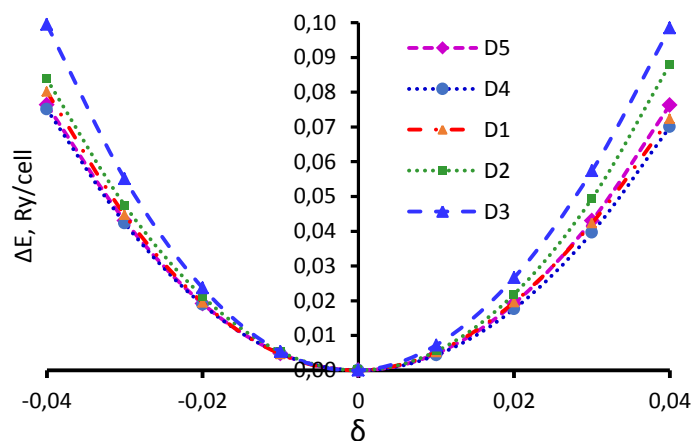


Рис. 1. Кривые разностей полных энергий, ΔE , в зависимости от приложенных деформаций δ , возникающих при воздействии матриц искажений $D_1 - D_5$ [2] на кристаллическую решетку Fe_7Mo_6 .

Для этого необходимо исследовать диапазон стабильности μ -фазы, рассчитать потенциалы Гиббса, термодинамические свойства и траекторию теплового расширения μ -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_6 со структурой μ -фазы [1]. Упругие константы тензора деформаций C_{ij} определялись последовательным воздействием матриц искажений D_i [2] на кристаллическую решетку Fe_7Mo_6 , согласно (1)

$$R \cdot D_i = R'; \quad R = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

где \mathbf{R} – решетка μ -фазы в матричной форме, описываемой векторами решетки Браве гексагонального кристалла с параметрами a и c , \mathbf{R}' – деформированная матрица, содержащая искаженные векторы решетки. Для каждого типа искажений решетки были получены соответствующие энергетические зависимости для различных деформаций $\delta = \pm 0,01i$. Изменения полных энергий $\Delta E(\delta)$ в зависимости от приложенных деформаций для различных типов искажений D_i представлены на Рис. 1. Затем пять независимых упругих постоянных C_{ij} , присущих гексагональной природе решетки Fe_7Mo_6 , вычислялись путем решения соответствующей системы уравнений аналогично тому, как это было сделано в [2,3]. Рассчитанные упругие константы C_{ij} приведены в Таблице 1.

Таблица 1.

Коэффициенты упругости C_{ij} тензора деформации (в ГПа) μ -фазы Fe_7Mo_6 рассчитанные для основного состояния ($T = 0$ К).

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Fe_7Mo_6	424.6	191.7	136.3	393.9	103.6	116.4

Расчеты в настоящей работе проводились с помощью программы WIEN2k [4] методом полного потенциала и линейаризованных плоских волн [5]. Для моделирования кристаллической решетки Fe_7Mo_6 была использована сетка с $15 \times 15 \times 2$ k- точками в первой неприводимой зоне Бриллюэна. Как видно из Табл. 1, C_{ij} удовлетворяют критерию механической стабильности для гексагональных кристаллов при нулевом давлении [6]

$$C_{11} > 0; (C_{11} \cdot C_{33} - 2C_{13}^2 + C_{12} \cdot C_{33}) > 0; C_{11} - |C_{12}| > 0; C_{44} > 0 \quad (2)$$

и, как следствие, соединение Fe_7Mo_6 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 $\langle 110 \rangle$, в то время как C_{44} является величиной сопротивления сдвигу в плоскости $\{010\}$ или $\{100\}$ в направлении $\langle 001 \rangle$. Большие значения величин C_{11} и C_{33} для этого соединения могут отражать факт, что его сжатие при одноосном напряжении вдоль осей a - (ϵ_{11}) или c - (ϵ_{33}) может быть затруднено.

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

Список литературы:

1. Васильев Д. А. // Сборник тезисов LXIV Межд. конф. «Актуальные проблемы прочности», 4 - 8 апреля, 2022, Екатеринбург. с. 300 - 301.
2. Vasilyev D. // Physica B: Condensed Matter. 2021. 621, p. 413307.
3. Vasilyev D. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. 1942, p. 012017.
4. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G.K.H. and Marks L.D. // J. Chem. Phys. 2020. 152, p. 074101.
5. Kohn W. and Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. A 140, 4A, p. A1133.
6. Nye J.F. Physical Properties of Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1964.

ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ, ЭНЕРГИИ РЕБЕР И ВЕРШИН ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Васильев С.А., Небывалова К.К., Самсонов В.М.
Тверской государственный университет, Тверь
nebuvalova.kristina@mail.ru

Чтобы продемонстрировать применимость метода Гиббса даже к малым металлическим нанокластерам, содержащим 13 атомов, нами проведены оценки удельной (в расчете на единицу площади) поверхностной энергии ε икосаэдрических металлических наночастиц, содержащих от 13 до 10^9 атомов с полностью заполненными внешними оболочками. Потенциальная часть внутренней энергии наночастицы U находилась в рамках локально-координационного приближения, рассмотренного в работе [1] с использованием значений энергии связи объемных металлов, взятых из [2]. Выбор разделяющей поверхности отвечал эквимолекулярной поверхности. Соответственно,

$$\varepsilon = \frac{U - U^{(\infty)}}{\omega} \quad (1)$$

находится через избыточную потенциальную (когезионную) энергию $\Delta U = U - U^{(\infty)}$, где $U^{(\infty)}$ относится к объемной фазе в расчете на то же число атомов, ω – площадь поверхности частицы. Применительно к наночастицам мы исходим здесь из концепций материнской фазы [3] и фазы сравнения [4], связанных с распространением метода Гиббса на малые объекты. В данной работе в качестве фаз сравнения выступали объемные фазы металлов. Для ГЦК - металлов структура их объемных фаз и значения первого координационного числа очень близки к локальной структуре и первому координационному числу во внутренних оболочках ИК – кластеров.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что удельная поверхностная энергия ε монотонно уменьшается с уменьшением радиуса ИК–наночастицы r . В качестве r мы рассматриваем расстояние от центра икосаэдра до его вершин. Это расстояние примерно равно длине ребра икосаэдра L (см. рис. 1). На рис. 2 представлена зависимость $\varepsilon(r)$ для наночастиц Cu.

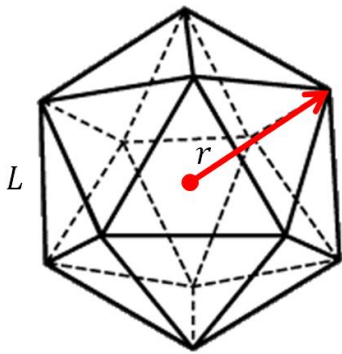


Рис. 1. Схематическое изображение 13-атомного ИК-нанокластера.

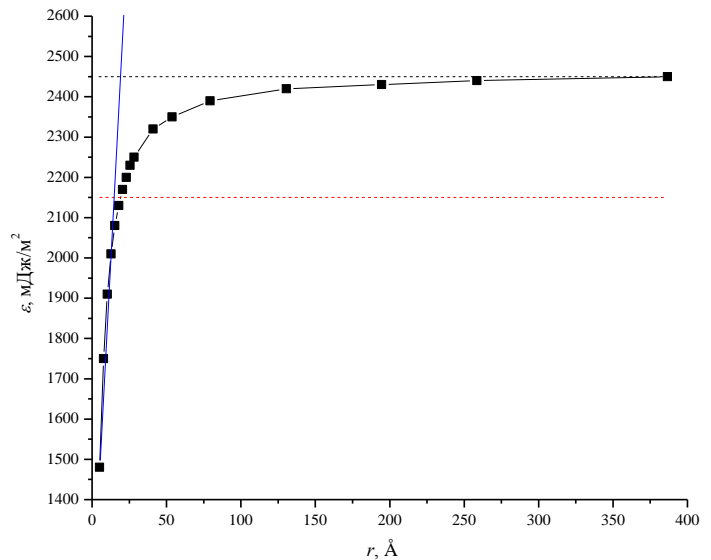


Рис. 2. Зависимость $\varepsilon(r)$ для ИК-наночастиц Cu. Штриховая линия – экспериментальное значение.

Экспериментальные значения поверхностной энергии находились по экспериментальным значениям поверхностного натяжения σ и его температурной производной $d\sigma/dT$ [5] с использованием термодинамического соотношения Гиббса - Гельмгольца $\sigma = +T(d\sigma/dT)$. При малых r зависимость $\varepsilon(r)$ является линейной.

Мы также оценили удельные энергии ребер ε_e и вершин ε_v . Найденные значения ε_e порядка 10^{-10} Дж/м согласуются с экспериментальными и расчетными оценками линейного напряжения других типов линейных границ раздела [6].

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2020-0007).

Список литературы:

1. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K. et al // Journal of Nanoparticle Research. 2020. V. 22. I. 8. P.247.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
4. Самсонов В.М. // Журнал физической химии. 2002. Т.76. №11. С. 2063-2067.
5. Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. // Trans JWRI. 2001. V. 30. P. 287-291.
6. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Васильев С.А., Пуйтов В.В., Самсонов В.М., Талызин И.В.,
Самсонов М.В., Рыбаков Д.И.*

Тверской государственной университет, Тверь

vsa812@yandex.ru

В рамках данной работы с использованием молекулярной динамики и метода погруженного атома мы исследовали форму и структуру наночастиц, образующихся в результате синтеза из газовой фазы.

Начальная конфигурация, отвечающая пересыщенному пару и состоящая из 1100 атомов серебра, была получена путем увеличения межатомного расстояния в ГЦК-решетке до 3,1 нм. Начальная температура соответствовала 2000 К, 3000 К и 4000 К. Далее в течение 10 нс или 100 нс (1 нс соответствует 1 млн. шагов моделирования) она равномерно понижалась до 77 К, что соответствует температуре жидкого азота.

На Рис. 1 представлена временная зависимость количества n отдельных частиц в системе. Из рисунка видно, что повышение начальной температуры приводит к замедлению процесса синтеза, т.е. он происходит только при охлаждении до температур порядка 1500 К.

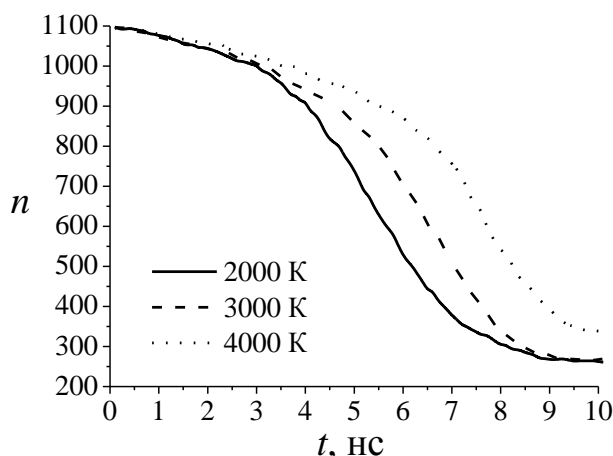


Рис. 1. Зависимость количества отдельных частиц n в системе от времени моделирования t .

На Рис. 2 представлено распределение количества частиц n , содержащих определенное число атомов N после 10 нс моделирования при различных начальных температурах. Полученные результаты свидетельствуют о близких результатах для разных начальных температур, однако, число частиц, содержащих более 10 атомов, составляет малую долю.

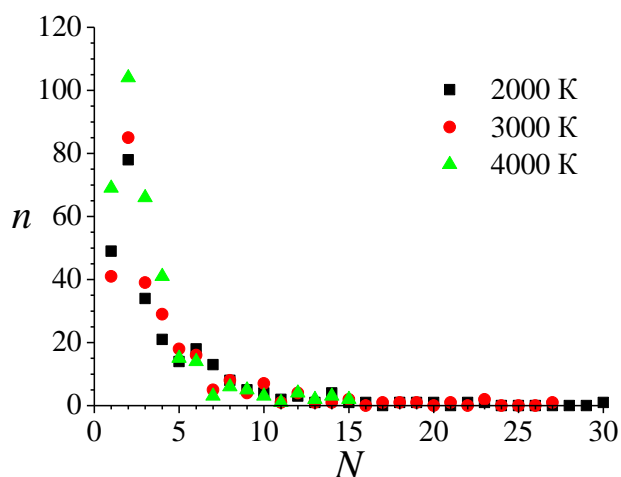


Рис. 2. Распределение количества частиц n , содержащих определенное число атомов N после 10 нс моделирования.

Увеличение времени моделирования до 100 нс позволило получить значительно большие наночастицы. На Рис. 3 представлена наночастица Ag, содержащая 440 атомов и полученная в результате такого моделирования с начальной температурой 3000 К. Из рисунка видно, что полученная частица имеет хорошо сформированную ГЦК структуру.

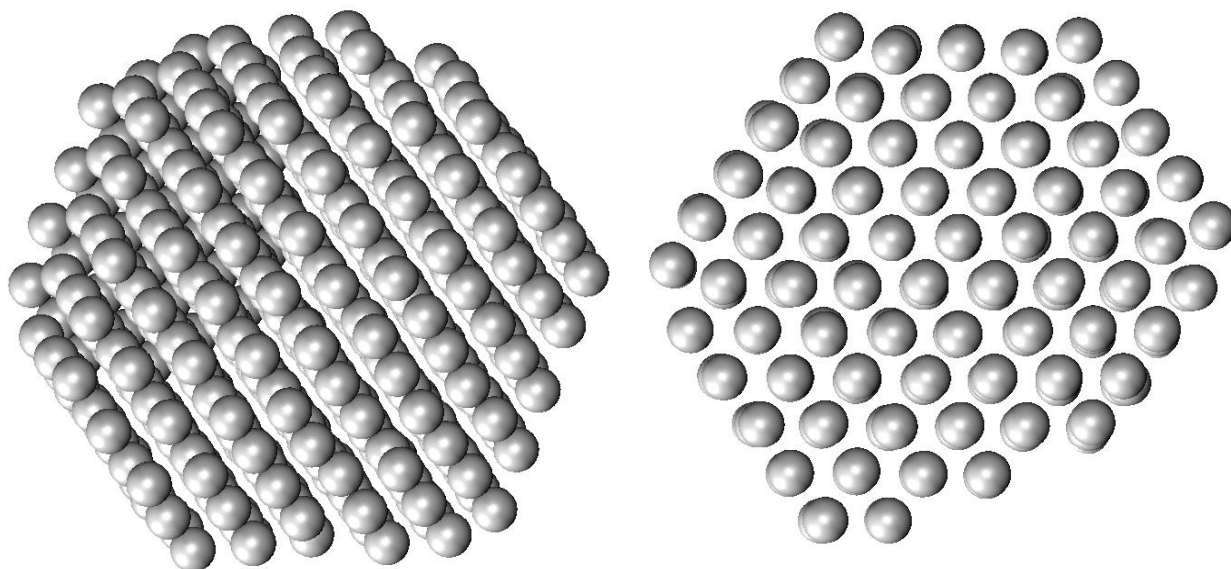


Рис. 3. Разные ракурсы наночастицы Ag, содержащей 440 атомов и полученной в результате 100 нс моделирования с начальной температурой 3000 К.

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2020-0007).

КИНЕТИКА СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ ЛИСТЬЕВ КЛЁНА

Волкова В.М., Иванова А.И., Хижняк С.Д.

Тверской государственной университет, Тверь

Valeriava170900@gmail.com

Синтез наночастиц серебра (НЧС) с помощью экстрактов различных растений является перспективным, экономически выгодным методом, который предполагает и крупномасштабное производство. Главное преимущество использования растительных экстрактов для синтеза наночастиц в простоте метода - экстракт смешивают с раствором соли металла при комнатной температуре. При этом концентрация растительного экстракта и соли металла, температура, время влияют на скорость образования, количество, размер и другие свойства наночастиц. Кроме того, важно, что наночастицы, синтезированные в экстрактах растений, обладают функционализированной - модифицированной поверхностью, которая может содержать органические лиганды, белки, полисахариды и многоатомные спирты, отсутствующие в наночастицах, синтезированных с помощью физических и химических методов. Присутствие этих биологических компонентов способствует повышению стабильности частиц и определяет их область применения в фармакологии, биомедицине и др. Целью данной работы является изучение кинетики зеленого синтеза наночастиц серебра с использованием водных экстрактов листьев клена.

В данной работе НЧС были получены с помощью зеленого синтеза с использованием водных экстрактов листьев клёна, собранных в июле 2021 г. в г. Феодосия (В1), г. Кимры (В6), дер. Полустово (В3), г. Твери на Вагжановском переулке (В2) и в районе Мамулино (В4). Основные характеристики НЧ изучали с помощью методов УФ спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 2 показаны электронные спектры водных



Рис. 1 Фото водных экстрактов листьев клена с различным соотношением объем водного экстракта/ Ag^+ 1:1; 1:0,5; 1:2 через 20 мин после приготовления (слева направо)

экстрактов листьев клена из различных мест сбора через 10 мин (а) и через 7 дней (б) после добавления нитрата серебра. Как мы видим полоса плазмонного резонанса (ППР) наночастиц имеет разную форму, максимум и интенсивность, что свидетельствует о разном распределении частиц по размерам и различной концентрации НЧ. Для оценки влияния концентрации Ag^+ на скорость образования НЧ и на их размеры были приготовлены три образца из листьев, собранных в Мамулино, в которых варьировали соотношение: объем водного экстракта/ Ag^+ следующим образом: 1:1; 1:0,5; 1:2. Электронные спектры этих

экстрактов (рис. 2, в-г) дают представление о кинетике формирования НЧ. Через 7 дней концентрация НЧС в образцах увеличивается в 2 раза. Результаты СЭМ (рис. 3) подтверждают разницу в размере частиц в зависимости от содержания нитрата серебра.

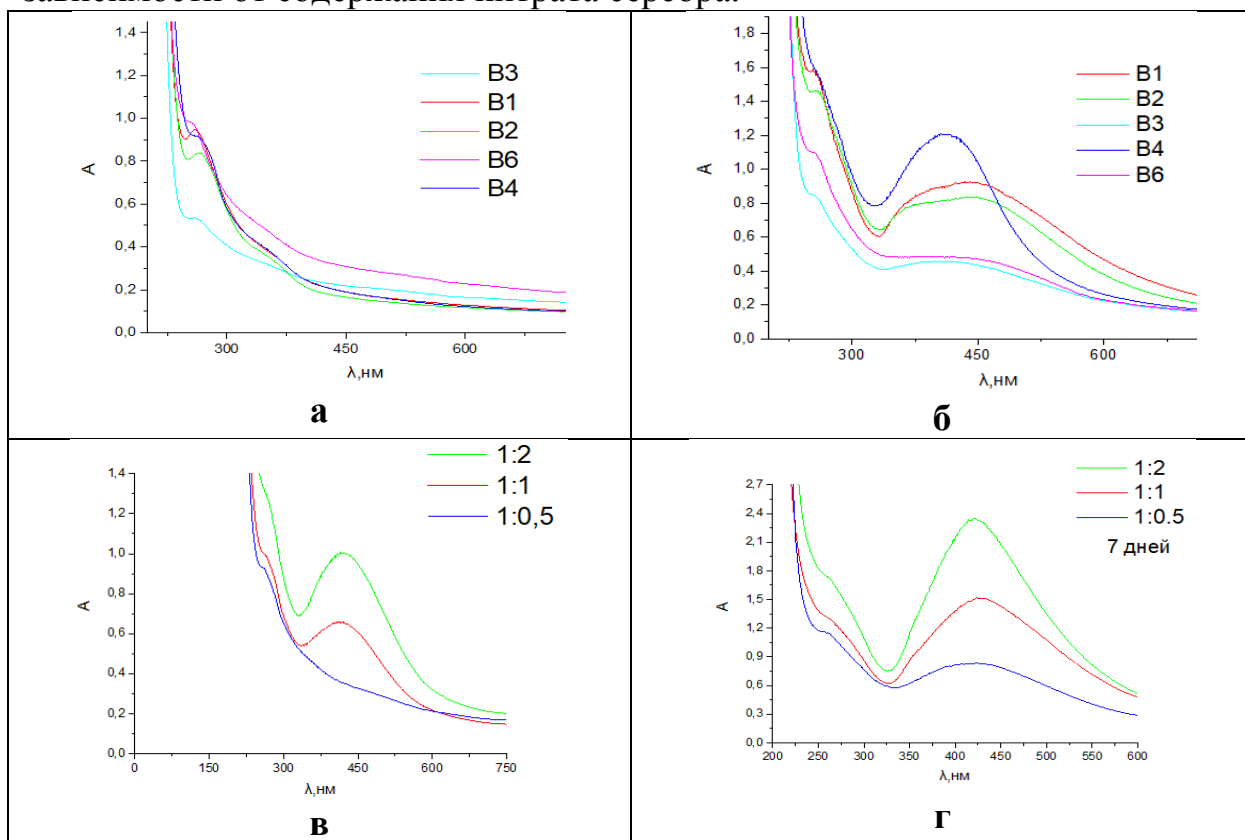


Рис. 2. Электронные спектры водных экстрактов листьев клена из различных мест сбора: а - через 15 мин после добавления нитрата серебра, б - через 7 дней;

Электронные спектры водных экстрактов листьев клена с различным соотношением объем водного экстракта/ Ag^+ - 1:0,5 (в) и 1:2 (г) через 15 мин и через 7 дней после приготовления

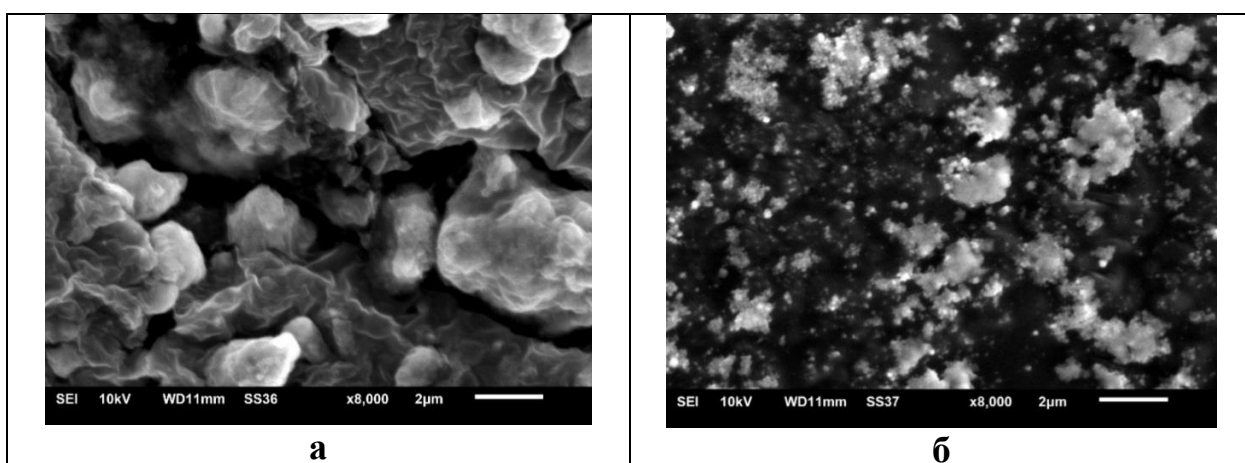


Рис. 3. СЭМ изображения образцов НЧС, полученных в экстрактах с разным содержанием нитрата серебра: а - 1:0,5; б - 1:2

Данная работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

АНАЛИЗ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ЭКСТРАКТОВ ДУБА ЧЕРЕШЧАТОГО

Гешко В.В., Иванова А.И., Хижняк С.Д.

Тверской государственной университет

В настоящее время известны различные способы получения наночастиц серебра, при этом каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. Наиболее предпочтительными в условиях загрязнения окружающей среды останутся методы «зеленой химии», благодаря которым наночастицы серебра (НЧС), а также других металлов – золота, диоксида титана, оксида цинка – можно получать с использованием водных экстрактов различных растений. Поскольку НЧС можно использовать в разных областях, таких как медицина, производство катализаторов, биосенсоров и так далее, актуальность разработки зеленых методов синтеза НЧС очевидна. Цель данной работы – изучение кинетики образования наночастиц серебра, синтезированных по зеленой технологии в водных экстрактах листьев дуба черешчатого.

Листья дуба черешчатого были собраны в Центральном районе г. Твери (ул. Троицкая – «Белая троица», городской парк, колледж им. Коняева) в августе 2021 г. Основным экологическим загрязнителем в этом районе является автотранспорт.

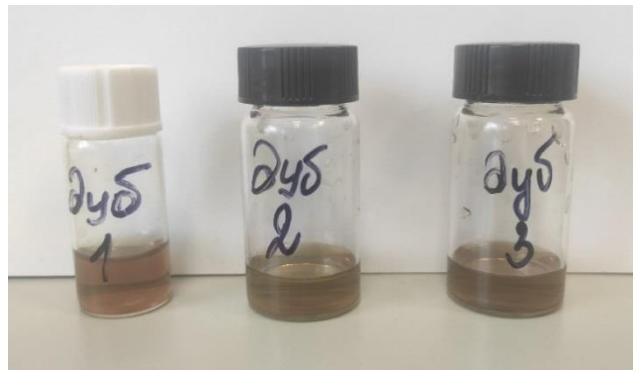


Рис. 1. Водные экстракты листьев дуба, собранных на ул. Троицкой, через 15 мин и 1 день после добавления AgNO_3 (слева направо). Соотношение объема экстракта и Ag^+ : 1/0,5; 1/1; 1/2

НЧС синтезировали по зеленой технологии путем восстановления ионов серебра в водных экстрактах листьев дуба при комнатной температуре. На рис. 1 представлены фотографии водных экстрактов образца, собранного на ул. Троицкой, через 15 мин и 1 день после добавления AgNO_3 . Соотношение объема экстракта и Ag^+ : 1/0,5; 1/1; 1/2. По цвету образцов можно судить о скорости формирования НЧС.

Основными методами анализа стабильности наночастиц были УФ спектроскопия и динамическое светорассеяние (ДСР). Изучение процесса формирования НЧС с помощью УФ спектроскопии показало, что в электронных спектрах водных экстрактов листьев после добавления раствора нитрата серебра появляется полоса поглощения в диапазоне ~400-430 нм –

полоса плазмонного резонанса (ППР) наночастиц серебра (рис. 2 а-в). Именно анализ ППР позволяет контролировать процесс синтеза, стабильность во времени и агрегацию НЧС. Кинетика образования НЧС в водных экстрактах дуба черешчатого из мест с разной антропогенной нагрузкой после добавления нитрата серебра показана на рис. 2, а-в. Установлено, что поглощение в электронных спектрах образцов в диапазоне ~420-430 нм соответствует по данным ДСР агрегатам наночастиц серебра с диаметром ~107 нм (рис. 2г). Обнаружено, что соотношение объема экстракта и нитрата серебра (1/0,5; 1/1; 1/2) влияет не только на скорость синтеза, но определяет также размер и агрегативную устойчивость наночастиц серебра. Кроме того, содержание биоактивных веществ в образцах, зависящее от места сбора, а следовательно, антропогенного фактора, определяет основные характеристики НЧС (количество, размер, стабильность), что подтверждается результатами СЭМ.

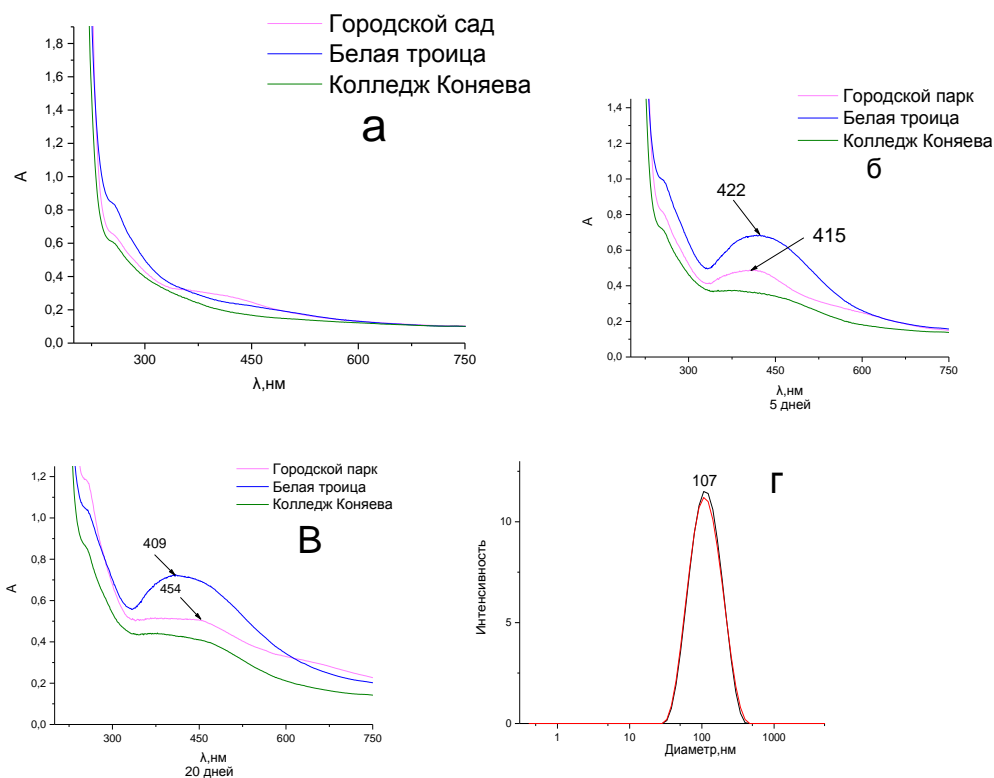


Рис. 2. Электронные спектры водных экстрактов листьев дуба после добавления нитрата серебра в зависимости от времени (а-в), распределение частиц по размерам в образце, собранном на ул. Троицкая (г)

Данная работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии центра коллективного пользования ТвГУ.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ НЕВЯЗКИ В БАЗИСНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ПО СРЕДНЕЧИСЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ ПОЛИМЕРА

Гиззатова Э.Р.^{1,2}, Аллагулова Д.Д.¹, Шагиахметов А.Р.²

¹Башкирский государственный университет, Уфа

²Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,

Стерлитамак

makella@rambler.ru

Исследование процессов полимеризации невозможно без применения математического моделирования. Поскольку именно его аппарат позволяет строить математические модели сложных химических процессов, к примеру, полимеризации, которая представляет собой бесконечное число элементарных реакций.

Так, процессы безобрывной полимеризации диенов протекают в три элементарные стадии: рост цепи, передачу цепи на мономер и передачу цепи на алюмоорганическое соединение. Основными числовыми характеристиками полимера являются значения среднечисленной молекулярной массы и значения среднемассовой молекулярной массы, распределенные во времени. Для гомополимера, значение среднечисленной молекулярной массы можно определить через функцию от трех показателей: константы скорости реакции роста цепи k_p , константы скорости реакции передачи на мономер k_M и константы скорости реакции передачи цепи на алюмоорганическое соединение k_A :

$$M_N(t) = \frac{k_p C_A M_0 e^{-tk_p C_A}}{k_M C_A M_0 e^{-tk_p C_A} + k_A C_A A_0 e^{-tk_A C_A}} \quad (1)$$

Величина M_N является одной из ряда экспериментально получаемых кривых, поэтому может быть использована для поиска решения обратной кинетической задачи по определению значений кинетических констант. Тогда, составляя функцию невязки как функционал соответствия расчетных и экспериментальных данных, он примет вид:

$$Z(k_p, k_M, k_A) = \sum_{j=1}^n (Mn_j^{\text{exp}} - Mn_j^{\text{calc}})^2 \quad (2)$$

Функционал (2) дает возможность перейти к построению его изображения на области изменения трех кинетических констант. Однако, наглядность поверхности Z возможна только при фиксации одной из трех констант. Основываясь на выводах, полученных в работе [1], базисной плоскостью (двумерным пространством) для исследуемого полимеризационного процесса является плоскость, построенная на векторах $(k_p \cdot k_M) \times k_A$. Следовательно, функционал (2), определенный на базисной плоскости, будет представлять собой сеточную поверхность, у которой проявляются локальные области максимумов и минимумов. Максимумы являются аналогами максимальных отклонений расчетных значений от

экспериментальных, и соответственно, означают, промежутки, которые необходимо исключить из области поиска значений кинетических констант, и минимумы, которые, в свою очередь, идентифицируют области детального слежения за изменением значений кинетических констант скоростей реакций, поскольку именно взятые из этих областей наборы констант будут обладать свойством оптимальности.

Таким образом, моделирование поверхности по отклонениям расчетных и экспериментальных данных среднечисленных молекулярных масс может являться предварительным этапом решения обратной кинетической задачи по локализации областей оптимального сочетания значений кинетических констант скоростей элементарных стадий процесса.

Список литературы:

1. Гиззатова Э.Р., Исмагилова А.С., Спивак С.И., Подвальный С.Л. // Химическая физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 58–62.

СБОРКА 1-ФОРМИЛ-2-ПИРАЗОЛИНОВ ИЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ, ГИДРАЗИНА И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Гнатовский Г.Р., Орел В.Б.

Иркутский государственный университет, Иркутск

gmat140299@yandex.ru

Экспериментально обнаружено [1], что взаимодействие ацетофенона, фенилацетилена, гидразина и муравьиной кислоты в системе $\text{KOBu}^t/\text{DMCO}$ позволяет получать 1-формил-2-пиразолины с выходом до 81% (Схема 1).

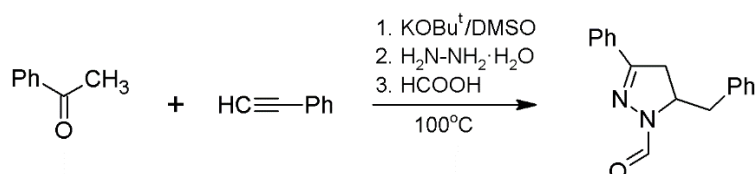


Схема 1. Образование 1-формил-2-пиразолина из ацетофенона, фенилацетилена, гидразина и муравьиной кислоты в системе $\text{KOBu}^t/\text{DMCO}$

Эта реакция имеет практическое значение, поскольку структура пиразолина проявляет антиамёбную [2], противоопухолевую [3] и антибактериальную [4] активности. Важными интермедиатами этой сборки являются β,γ - и α,β -ненасыщенные кетоны, которые образуются в результате катализируемой супероснованием реакции С-винилирования ацетофенона фенилацетиленом и последующей нейтрализации диенолят-иона муравьиной кислотой.

В рамках метода $\text{B2PLYP-D2/6-311+G}^{**}/\text{B3LYP/6-31+G}^*$ с учётом сольватационных эффектов растворителя (DMCO) на уровне континуальной модели РСМ нами был исследован механизм каскадной сборки 1-формил-2-пиразолина из β,γ - и α,β -ненасыщенных кетонов, гидразина и муравьиной кислоты. В частности, рассмотрены три возможных пути образования 1-формил-2-пиразолина, связанных с присоединением формилгидразина **2** (Путь 1) либо гидразина **1** (Пути 2 и 3) по $\text{C}=\text{O}$ связи ненасыщенных кетонов **3a** и **3b** (Рис. 1).

На первом пути сначала реализуется стадия формилирования гидразина **1** муравьиной кислотой с образованием формилгидразина **2** (Рис. 1, Путь 1). Дальнейшее присоединение **2** по карбонильной группе **3a** и **3b** приводит к соответствующим β,γ - и α,β -ненасыщенным формилгидразонам **4a** и **4b**. При этом отмечается кинетическая (на $\Delta\Delta G^\ddagger = 3,3$ ккал/моль) и термодинамическая (на $\Delta\Delta G = 0,3$ ккал/моль) предпочтительность образования **4a**, чем образование **4b**.

По пути 2 также осуществляется сборка формилгидразонов **4a** и **4b**, но с другой последовательностью стадий. Сначала происходит гидразинирование **3a** и **3b** с образованием β,γ - и α,β -ненасыщенных гидразонов **5a** и **5b**. Кинетически (на $\Delta\Delta G^\ddagger = 3,0$ ккал/моль) и термодинамически (на $\Delta\Delta G = 0,9$

ккал/моль) более выгодным является образование β,γ -ненасыщенного гидразона **5a**. Последующее формилирование **5a** и **5b** муравьиной кислотой приводит к **4a** и **4b**, активационные барьеры этой стадии оказываются близки (Рис. 1, Путь 2). На стадии образования формилгидразонов **4a** и **4b** кинетически наиболее предпочтительна последовательность, включающая формилирование гидразина и гидразинирование формилгидразином ненасыщенных кетонов **3a** и **3b**.

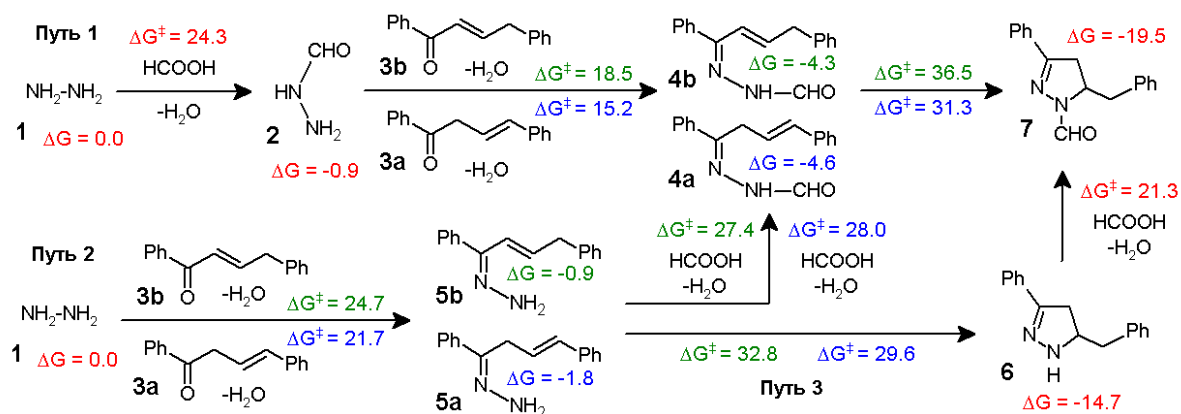


Рис.1. Сборка 1-формил-2-пиразолина **7** через присоединение гидразина **1** или формилгидразина **2** по С=О связи ненасыщенных кетонов **3a** и **3b**

Циклизация **4a** и **4b** является завершающей и лимитирующей стадией сборки 1-формил-2-пиразолина **7** (Рис. 1, Пути 1 и 2). Кинетически предпочтительнее на $\Delta\Delta G^\ddagger = 5,2$ ккал/моль оказывается циклизация **4a**.

Возможен третий путь сборки **7** через циклизацию гидразонов **5a** и **5b** и последующее формилирование образовавшегося пиразолина **6** муравьиной кислотой (Рис. 1, Путь 3). Лимитирующей стадией в этом случае является циклизация **5a** и **5b**, причём кинетически более предпочтительной на $\Delta\Delta G^\ddagger = 3,2$ ккал/моль является циклизация **5a**.

Таким образом, сравнение трёх путей показывает, что сборка 1-формил-2-пиразолина **7** осуществляется через кинетически более предпочтительный на $\Delta\Delta G^\ddagger = 1,7$ ккал/моль путь 3, включающий последовательность стадий гидразинирования **3a**, циклизации **5a** и формилирования **6**.

Работа выполнена в рамках задания Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025

Список литературы:

- Schmidt E. Yu. et al. // Synth. 2015. Vol. 47. P. 1329-36
- Singh P. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. Vol. 111. P. 549–52
- Rostom S. A. F. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2006. Vol. 14. P. 6475–85
- Hassan S. Y. et al. // J. Braz. Chem. Soc. 2011. Vol. 22. P. 1286–98

СОВМЕСТНАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ И ПЕРОКСИДАЗЫ НА МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫХ НОСИТЕЛЯХ

Гребенникова О.В.¹, Сульман А.М.¹, Матвеева В.Г.^{1,2}

¹Тверской государственной технический университет, Тверь

²Тверской государственной университет, Тверь
omatveevatstu@mail.ru

В последние годы популярным направлением в биотехнологии является совместная иммобилизация ферментов на твердых носителях. Биферментные системы имеют кинетическое преимущество, поскольку продукт, синтезируемый в реакции, катализируемой первым ферментом, находится в непосредственной близости от второго фермента, который активируется первым продуктом. Совместная иммобилизация предотвращает ингибирование ферментов высокими концентрациями промежуточных продуктов или продуктов реакции за счет ограничения локальной концентрации [1]. Кроме того, мультиферментные системы показывают лучшую эффективность, чем одноферментные системы, из-за ограничения диффузии нестабильных промежуточных соединений [2].

В данной работе была синтезирована биферментная система с использованием глюкозооксидазы и пероксидазы корня хрена, которые были иммобилизованы на магнитоотделяемый оксид кремния. Глюкозооксидаза является коммерчески доступным ферментом и используется для создания биосенсоров, биотопливных элементов, производства продуктов питания и напитков. Пероксидаза – один из самых распространенных ферментов, который применяется для синтеза органических соединений, для иммуноанализа, хемилюминесцентного анализа и очистки сточных вод. Совместная иммобилизация этих ферментов позволяет использовать их в каскадных реакциях, в которых глюкозооксидаза окисляет глюкозу до пероксида водорода, который активирует пероксидазу, которая, в свою очередь, окисляет органический субстрат [3].

Для синтеза магнитоотделяемого носителя образец SiO_2 перемешивали с раствором нитрата железа. Для функционализации поверхности носителя реакционноспособными аминогруппами образец предварительно обрабатывали 3-аминопропилтриэтоксисиланом. В качестве сшивающего агента использовали глутаровый альдегид. Полученный биокатализатор тестировали в каскадной реакции окисления D-глюкозы и 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиозолин-6-сульфокислоты)диаммониевой соли (АБТС).

На Рис. 1 представлены зависимости оптической плотности от времени при различных значениях pH.

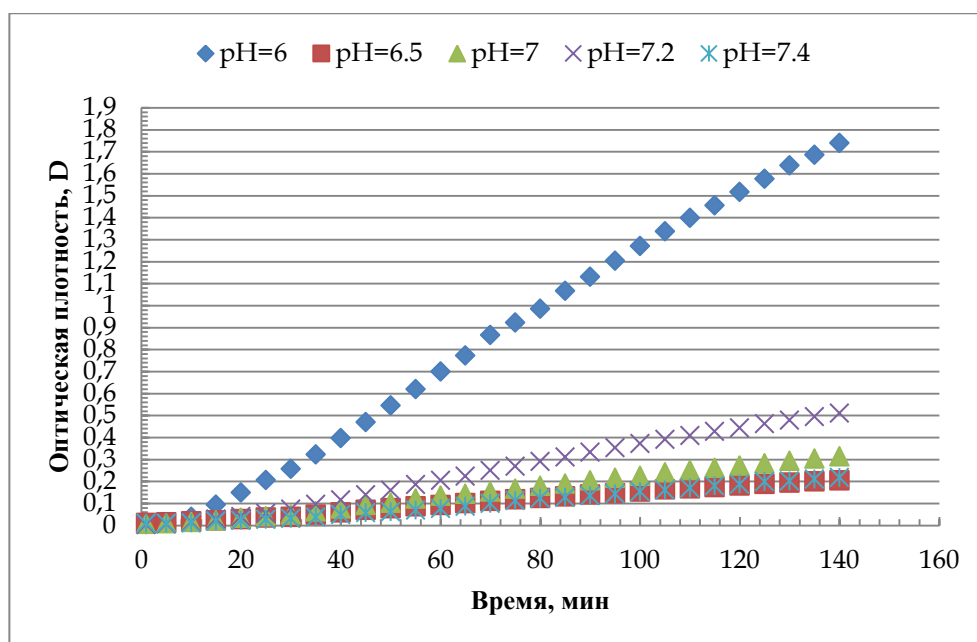


Рис. 1. Влияние pH на оптическую плотность

Как видно из Рис. 1 значение pH играет не маловажную роль в ферментативных реакциях. Поскольку ферменты очень чувствительны к изменению концентрации водородных ионов. Это связано со степенью ионизации функциональных группировок, особенно в активном центре фермента, изменениями структуры белковой макромолекулы, а также влиянием pH на степень связывания фермента с субстратом. В данном случае оптимальным значением pH является 6.0. При больших значениях pH, возможно происходит денатурация белковых молекул ферментов.

Таким образом, биферментная система на основе глюкозооксидазы и пероксидазы успешно может быть применена в последовательных реакциях окисления D-глюкозы и АБТС. Полученные результаты могут быть использованы, например, в процессах очистки сточных вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-24-20027.

Список литературы:

1. Betancor L., Luckarift H.R. // *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.* 2013. 27. pp. 95–114.
2. Ren S., Li C., Jiao X., Jia, S., Jiang Y., Bilal M., Cui J. // *Chem. Eng. J.* 2019. pp. 373, 1254–1278
3. Ahmad R., Shanahan J., Rizaldo S., Kissel D.S., Stone K.L. // *Catalysts*. 2020. 10. 499.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ НЕКОТОРЫХ ДИПЕПТИДОВ

Гридчин С.Н.¹, Никольский В.М.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

²Тверской государственной университет, Тверь

sergei_gridchin@mail.ru

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических и калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия в водных растворах некоторых дипептидов (L-валил-L-валин, D,L-валил-D,L-лейцин, D,L-валил-глицин, D,L-лейцил-глицин, L-лейцил-L-лейцин, D,L-аланил-D,L-лейцин, L-аланил-L-изолейцин, D,L-аланил-глицин, D,L-аланил-D,L-серин, D,L-аланил-D,L-гистидин, глицил-L-гистидин, β -аланил-глицин, глицил-глицин, глицил- β -аланин, глицил-L-аланин, глицил-D,L-валин, глицил-D,L-норвалин, глицил-D,L-лейцин, глицил-D,L-глутамин, глицил-D,L-серин, глицил-D,L-треонин, глицил-L-аспарагиновая кислота, глицил-L-глутаминовая кислота). При 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 М определены термодинамические характеристики ($\lg K$, ΔG , ΔH , ΔS) исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными для ряда аминокислот, комплексонов и дипептидов, исследованных ранее в нашей лаборатории при идентичных экспериментальных условиях [1-8]. Проанализировано влияние природы и концентрации «фонового» электролита на термодинамические параметры реакций ступенчатой диссоциации аминокарбоновых соединений. Рассчитаны значения соответствующих параметров для стандартного состояния. Рассмотрены закономерности изменения термодинамических характеристик реакций в зависимости от количества и взаимного расположения функциональных групп в цвиттер-ионах исследованных соединений, гидрофобности боковых фрагментов в C- и N-терминальных остатках аминокислот и расстояния между носителями положительных и отрицательных зарядов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0009).

Список литературы:

1. Гридчин С.Н. // *Ж. физ. химии*. 2022. Т.96. №4. С.518-523.
2. Гридчин С.Н., Никольский В.М. // *Ж. физ. химии*. 2021. Т.95. №10. С.1612-1614.
3. Гридчин С.Н., Никольский В.М. // *Ж. физ. химии*. 2021. Т.95. №1. С.53-56.
4. Гридчин С.Н., Чернявская Н.В., Никольский В.М. // *Ж. физ. химии*. 2020. Т.94. №9. С.1434-1436.
5. Гридчин С.Н. // *Ж. физ. химии*. 2018. Т.92. №12. С.1914-1919.
6. Гридчин С.Н. // *Ж. физ. химии*. 2016. Т.90. №11. С.1649-1656.
7. Гридчин С.Н. // *Ж. общ. химии*. 2015. Т.85. №4. С.563-569.
8. Гридчин С.Н. // *Росс. хим. журнал*. 2015. Т.59. №1-2. С.107-113.

ИК-СПЕКТРЫ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ АЛКИЛИМИДАЗОЛИЯ С PF_6^- , BF_4^- , DCA^- АНИОНАМИ

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

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново

amdunaev@ro.com

Методом ИК-спектроскопии исследованы ионные жидкости (ИЖ) на основе алкилимидазолия C_nMImBF_4 ($n = 2, 4, 6, 8$), C_nMImPF_6 ($n = 2, 4, 6, 8$) и C_nMImDCA ($n = 2, 4$). Измерения выполнялись на спектрометре с быстрым преобразованием Фурье Bruker Tensor 27 в диапазоне частот $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ с разрешением 1 cm^{-1} . Для твердого образца C_nMImPF_6 снят спектр поглощения, для прочих ИЖ, находящихся в жидком состоянии сняты спектры пропускания. Полученные спектры приведены на рис. 1-3.

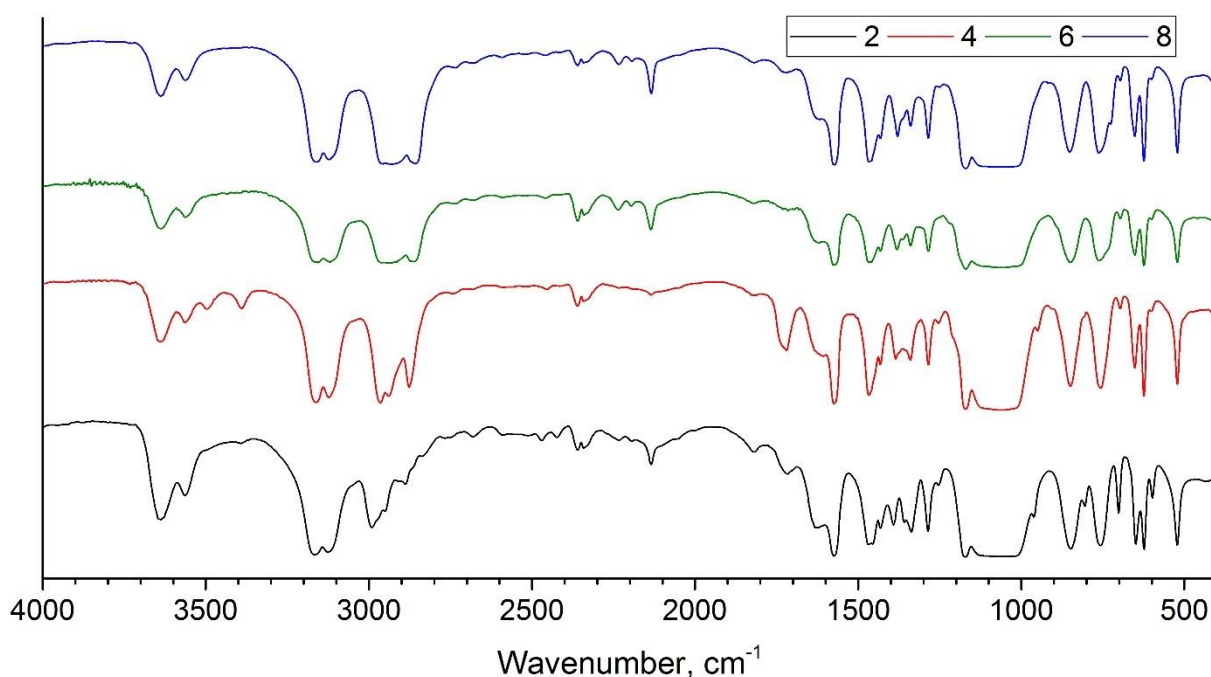


Рис. 1. ИК-спектры ИЖ C_nMImBF_4

Полученные спектры согласуются с литературными [1-3]. Для ИЖ с $n = 8$ ИК-спектры получены впервые. Анализ зависимости спектров от длины алкильной цепи показывает, что изменения главным образом касаются коротковолновой части спектра, соответствующей колебаниям в боковом алкильном фрагменте.

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

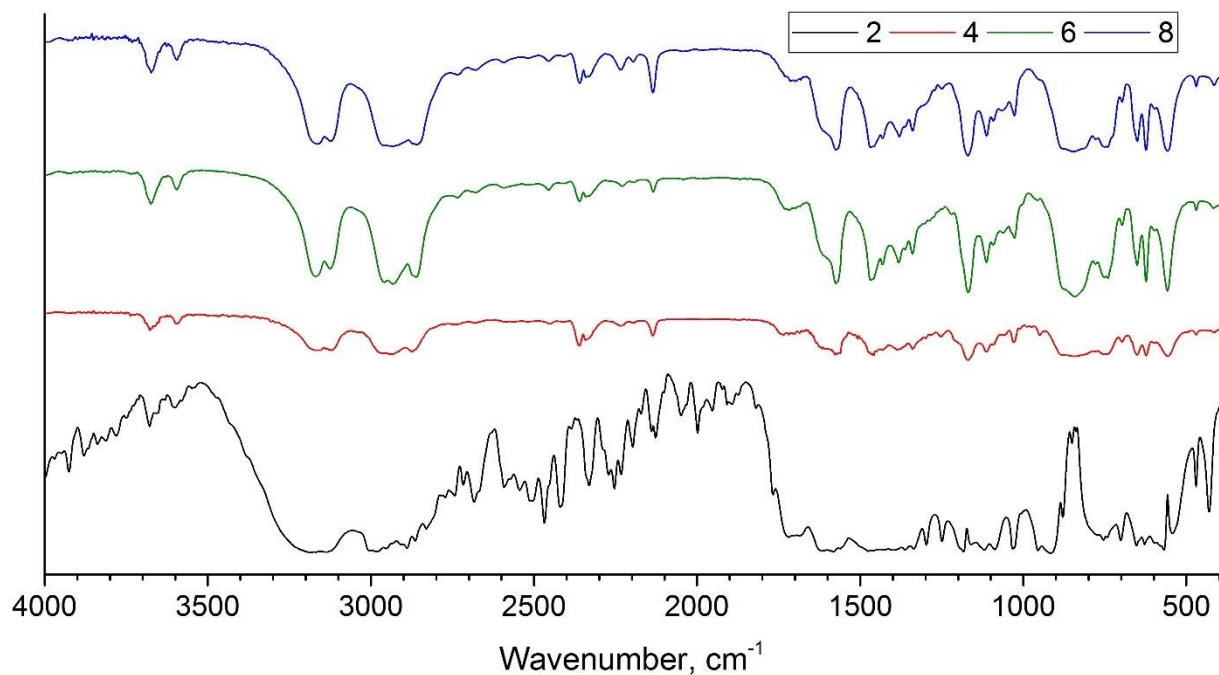


Рис. 2. ИК-спектры ИЖ $C_n\text{MImPF}_6$

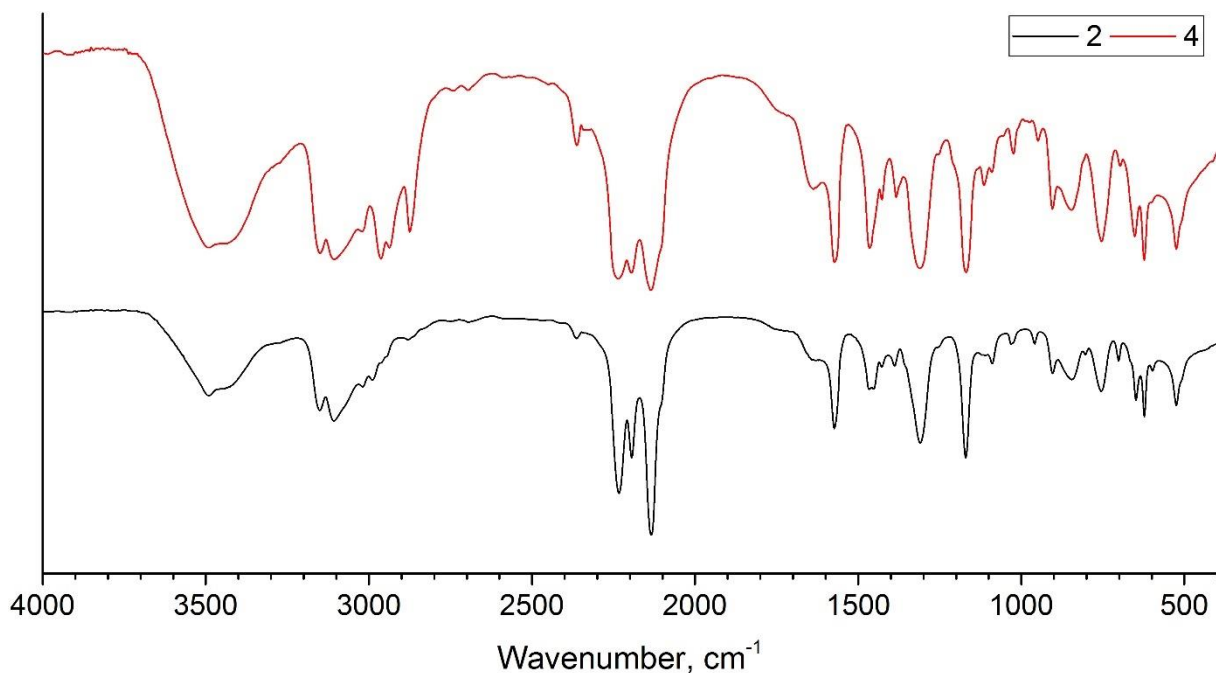


Рис. 3. ИК-спектры ИЖ $C_n\text{MImDCA}$

Список литературы:

1. Dharaskar S.A., Wasewar K.L., Varma M.N., Shende D.Z., Yoo C. // Arab. J. Chem. 2016. V. 9. N 4. P. 578-587.
2. Matsumoto K., Hagiwara R., Yoshida R., Ito Y., Mazej Z., Benkič P., Žemva B., Tamada O., Yoshino H., Matsubara S. // Dalton Trans. 2004. V. 1. P. 144-149.
3. Kiefer J., Noack K., Penna T.C, Ribeiro M.C.C., Weber H., Kirchner B. // Vib. Spectrosc. 2017. V. 91. P. 141-146.

ДРЕВО ФАЗ СИСТЕМЫ $\text{Li,K||F,Cl,Br,CrO}_4$

Егорова А.С.¹, Сухаренко М.А.¹, Кондратюк И.М.¹, Вердиев Н.Н.^{2,3}

¹ Самарский государственный технический университет, г. Самара

² Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал

Объединенного института высоких температур РАН, г. Махачкала

³ Дагестанский государственный университет, г. Махачкала

verdiev55@mail.ru

В связи с увеличением интереса к исследованию и применению композиций фазовых диаграмм на основе многокомпонентных солевых систем в различных областях промышленности актуален поиск новых для материалов функционального назначения.

Пятикомпонентная взаимная система $\text{Li,K||F,Cl,Br,CrO}_4$ состоит из 16 двухкомпонентных, 8 трехкомпонентных, 6 трехкомпонентных взаимных, 2 четырехкомпонентных и 4 четырехкомпонентных взаимных систем.

Из проведенного обзора литературы, по состоянию изученности элементов малой мерности исследуемого объекта, следует, что в четырех- и четырехкомпонентных взаимных системах: Li||F,Cl,Br,CrO_4 ; K||F,Cl,Br,CrO_4 ; Li,K||F,Cl,CrO_4 ; Li,K||F,Br,CrO_4 присутствуют непрерывные ряды твердых $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и две четырехкомпонентные взаимные системы Li,K||F,Cl,CrO_4 ; Li,K||F,Br,CrO_4 эвтектические [1–3]. В исследуемой системе, согласно [4], «если элементами ограничения систем типа $2||4$ являются две четырехкомпонентные эвтектического и четыре системы с непрерывными рядами твердых растворов, то пятерные точки невариантных равновесий не образуются». Следовательно, в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li,K||F,Cl,Br,CrO}_4$ ожидается устойчивость твердых растворов $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$. В случае систем с образованием непрерывных рядов твердых растворов полиэдр составов может разбиваться на пентатопы и гексатопы, которые разделяются стабильными секущими тетраэдрами. На базе информации по равновесным состояниям исходных компонентов и образующихся промежуточных соединений, определен стабильный фазовый комплекс и построена развертка граневых элементов системы $\text{Li,K||F,Cl,Br,CrO}_4$ (рис. 1). На основе анализа элементов ограничения, с использованием теории графов [5], произведено разбиение системы на симплексы. В результате сформировано фазовое древо системы, имеющий линейный характер, и состоящее из четырех пентатопов и одного гексатопа: $\text{LiF} - \text{K}_3\text{FCrO}_4 - \text{KF} - \text{KCl} - \text{KBr}$; $\text{LiF} - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_3\text{FCrO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr}$; $\text{LiF} - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{LiKCrO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr}$; $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{LiKCrO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr}$; $\text{LiF} - \text{LiCl} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr}$ (рис. 2).

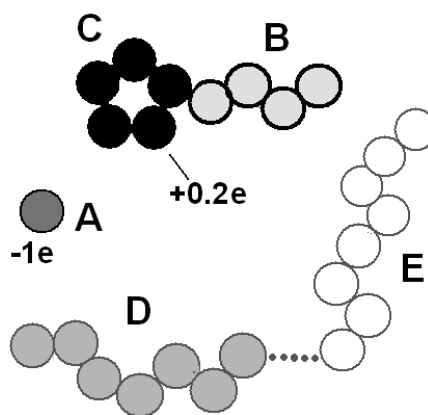
ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ БЛОКОВ РЕГУЛЯРНОГО МУЛЬТИБЛОЧНОГО СОПОЛИМЕРА НА МАСШТАБ СТРУКТУРНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

Жеренкова Л.В.

Тверской государственной университет, Тверь

zherenkova@mail.ru

На основе теории интегральных уравнений (PRISM-метод) исследованы структурные свойства бинарной смеси ионная жидкость/мультиблочный регулярный DE-сополимер.



Схематическое представление модели ИЖ + мультиблочный сополимер: А – анионы; В – незаряженные мономеры катиона (катионный хвост); С – катионные мономеры, несущие заряд; D и E – мономеры сополимера.

Основное внимание уделено расчету зависимости характерного масштаба структурных неоднородностей смеси от длин N_D и N_E блоков сополимера при фиксированной длине N полимерной цепи. Расчеты выполнены при различных концентрациях ρ_{Pol} регулярного сополимера. Показано, что во всем диапазоне исследуемых концентраций полимера характерный масштаб упорядочения r^* компонентов смеси немонотонно зависит от длины блоков. При длине блоков, меньших длины катиона ионной жидкости, характерный масштаб упорядочения блоков сополимера растет с увеличением длины блока N_D при фиксированной длине блока N_E по степенному закону $r^* \sim (N_D)^\alpha$, где показатель степени зависит от длины блока N_E . Для больших длин функция убывает также по степенному закону, но с другими показателями степени, зависящими от длины N_E . Для катионов и анионов ионной жидкости при сохранении немонотонности в определенном диапазоне длины алкильного заместителя закономерность $r^*(N_D)$ более сложная. При этом максимум функции в области немонотонности слабо зависит от длины блока сополимера.

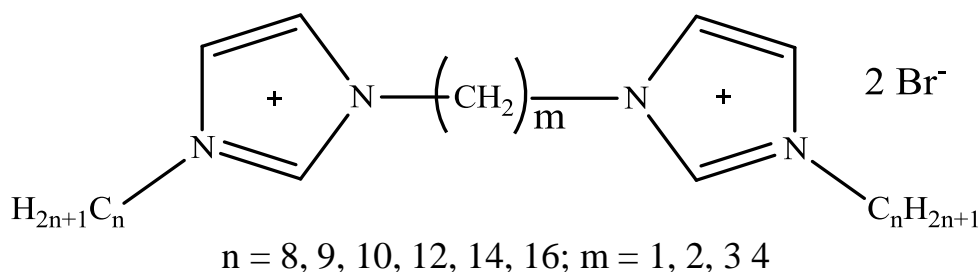
РАСТВОРИМОСТЬ БИС-ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ С КОРОТКИМИ АЛКИЛЕНОВЫМИ МОСТИКАМИ

Заболотный А.А., Михайлов В.А.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко»,
Донецк

E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Дигалогениды бис-имидазолиевых солей (БИС) представляют значительный интерес в качестве как объектов исследования, так и для множества технических применений, в первую очередь как поверхностно-активные вещества с крайне малыми критическими концентрациями агрегатообразования. Изучение возможностей применения сдерживается отсутствием системных представлений о связи растворимости в воде, водопоглощения и водоудержания со строением БИС. В настоящей работе мы представляем результаты оценки соответствующих свойств для ряда БИС с длинными алкильными заместителями-«хвостами» и короткими мостиками:



Строение этих соединений подтверждено результатами элементного анализа, ИК-, ЯМР 1H и 13C-спектроскопии.

Перекристаллизованные из формально безводных органических растворителей, эти соединения содержат тем не менее значительные количества воды, легко удаляемой в сравнительно мягких условиях (нагревание 60-100°C). Потери массы при дегидратации (в молях воды на моль основного вещества) представлены на рис. 1.

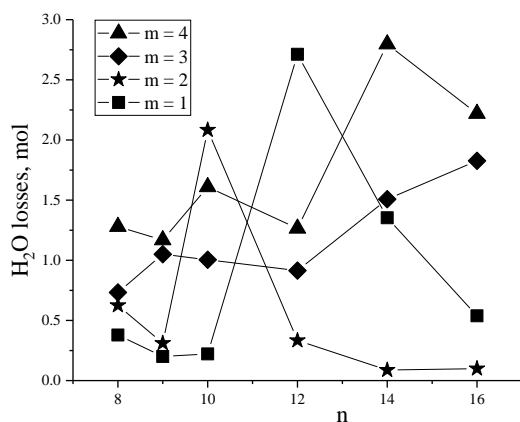


Рис. 1. Потери воды при дегидратации БИС

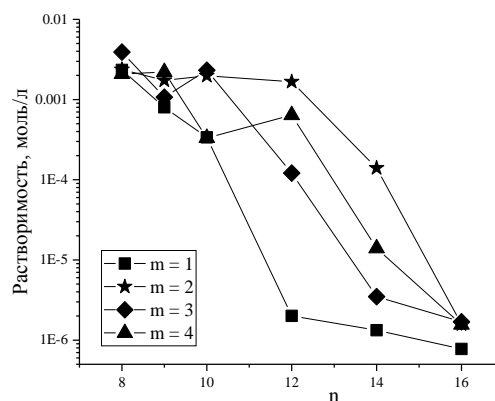


Рис. 2. Растворимость БИС в воде при обычных условиях

Как видно из рис.1, почти все БИС способны сорбировать ненулевое количество влаги (иногда весьма значительное), и это количество редко соответствует простым стехиометрическим соотношениям. Склонность к удержанию влаги не уменьшается с увеличением числа метиленовых звеньев в мостике и в хвосте.

Растворимость в воде может иметь большое значение для применения БИС в качестве дезинфектантов и трансмембранных переносчиков лекарственных средств. Результаты быстрой оценки растворимости в воде при обычных условиях представлены на рис.2. Как видно из рис.2, растворимость БИС быстро падает с увеличением длины алкильного «хвоста», что может поставить под сомнение применимость длинноцепочечных соединений в качестве ПАВ. Вероятно, поиск эффективных агрегатообразователей будет более продуктивным для более длинных мостиков.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ КИНКА В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЯ

Заворотнев Ю.Д.¹, Метлов Л.С.^{1,2}, Петренко А.Г.², Томашевская Е.Ю.³

¹ГУ Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина,
Донецк, ДНР,

²ГОУ Донецкий национальный университет, Донецк, ДНР

³ГОУ Донецкий национальный университет экономики и торговли
им. Михаила Туган-Барановского, Донецк, ДНР

e-mail: zavorotnev.yurii@mail.ru

В настоящее время актуальным является вопрос поведения материалов при наложении интенсивной пластической деформации кручения (ИПДКР). Как показано в работе [1,2], при наложении ИПДКР может меняться фазовый состав двухкомпонентных материалов типа *Cu-Ag*, *Cu-Sn*, *Cu-Co*. При этом осуществлялся неразрушающий процесс воздействия кручения. Обнаружено, что при достаточно большом количестве оборотов система независимо от начального состояния и температуры отжига всегда приходит к одному и тому же стационарному состоянию. При этом фазовая граница диаграммы зависимости концентрации растворенной примеси от температуры отжига T_{ann} смещалась и вырождалась в прямую вертикальную линию [1,2]. Подобное поведение наблюдаемых величин можно объяснить, опираясь на феноменологическую теорию Ландау [2]. Однако, в этих работах не рассматривалась форма фронта волны (кинка), возникающей при наложении ИПДКР. Изучению этого вопроса посвящена настоящая работа.

Пусть на двухкомпонентный кристалл с одним закрепленным концом наложено ИПДКР в области фазовой диаграммы, в которой примесь полностью растворена. Рассмотрим поведение фронта (кинка) возникающей бегущей волны, используя приближение виртуального кристалла. В этом случае можно ввести единый параметр порядка (ПП), описывающий деформацию элементарной ячейки. Для установления формы кинка воспользуемся феноменологической теорией Ландау.

Динамика кинка рассматривалась с помощью уравнения Ландау-Халатникова

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = -\gamma_{ii} \frac{\delta \Phi}{\delta q_i}; \quad (i = x, y) \quad (1)$$

где Φ – функционал свободной энергии, t - время, $\gamma_{ii} (i = x, y)$ - компоненты параметра, характеризующего скорость релаксации системы к положению равновесия, Φ - плотность неравновесного термодинамического потенциала (НТДП), которая для системы, подвергнутой воздействию ИПДКР с направленным по оси *OZ* моментом M , имеет вид

$$\Phi = \frac{\alpha_1}{2} q^2(N) + \frac{\alpha_2}{4} q^4(N) + \frac{\alpha_3}{6} q^6(N) + \gamma_1 M^r \left(q_x \frac{\partial q_y}{\partial z} - q_y \frac{\partial q_x}{\partial z} \right) + \gamma_2 M^s \left(\left(\frac{\partial q_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial q_y}{\partial z} \right)^2 \right) + \beta_1 \varphi + \frac{\beta_2}{2} \varphi^2 + \frac{\beta_3}{3} \varphi^3 + \delta q^2 \varphi \quad (2)$$

Соответствующая система уравнений Эйлера упрощается путем перехода к автомодельной переменной $u = z - ct$, где c – фазовая скорость распространения волны.

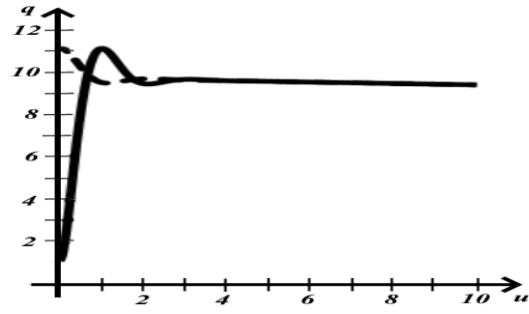
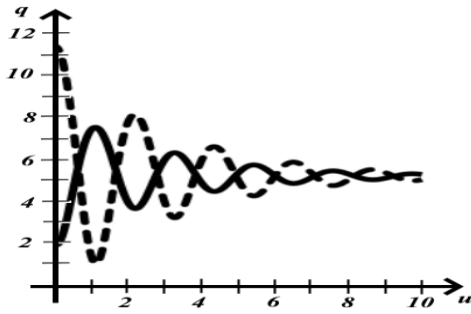


Рис.1. Качественная форма кинка при малой скорости. Сплошная линия - $T_{ann} < T_{kr\ ann}$. Пунктирная линия - $T_{ann} > T_{kr\ ann}$. По осям приняты произвольные единицы измерения.

Рис.2. Качественная форма кинка при большой скорости. Сплошная линия - $T_{ann} < T_{kr\ ann}$. Пунктирная линия - $T_{ann} > T_{kr\ ann}$. По осям приняты произвольные единицы измерения.

На рис.1 изображен устоявшийся режим распространения для достаточно больших времен после воздействия ИПДКР и представлена зависимость $q(u)$ для случая $T_{ann} < T_{kr\ ann}$ (сплошная кривая) и $T_{ann} > T_{kr\ ann}$ (пунктирная кривая). В обоих случаях имеет место колебательный процесс при переходе из одного состояния в другое. Увеличение скорости распространения с приводит к увеличению затухания колебательного процесса, т.е. уменьшается амплитуда и количество колебание до перехода в равновесное состояние. В пределе большой скорости форма кинка становится монотонной. При увеличении коэффициента релаксации растут амплитуды колебаний переднего фронта и их количество. Уменьшение $\gamma_{xx} = \gamma_{yy}$ действует аналогично увеличению невозмущенной скорости.

Уменьшение значения коэффициента γ_2 приводит к увеличению частоты затухающих колебаний и не влияет на их амплитуду. При этом происходит более быстрый переход в конечное стационарное состояние (рис.2).

Литература

1. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Baretzky B., Kogtenkova O.A., Straumal P.B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A, Zieba P.// Acta Materialia 2020. V. 195. P. 184.
2. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Korneva A., Zieba P., Zavorotnev Yu.D., Metlov L.S., Popova O.Yu., Baretzky B.// Crystals 2021. V.11, P. 766.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ

Завьялова С.Д.¹, Большакова Н.Н.¹, Румянцев В.С.²

ФГБОУ ВО Тверской государственной университет¹, Россия, Тверь

ФГБОУ ВО Орловский государственный университет², Россия, Орёл

лана.zavyalova98@mail.ru

Большую роль в формировании свойств кристаллов играют разные дефекты, в частности примеси, добавленные в процессе их роста. Введение примесей в титанат бария образует твердый раствор [1], вследствие чего изменяются силы связи ионов элементарных ячеек, их параметры и сегнетоэлектрические свойства кристаллов. В результате внедрения примесей в кристаллы $BaTiO_3$ изменяются процессы переполяризации, температура фазового перехода, свойства элементарной ячейки и доменная структура.

Цель работы - получение информации о влиянии ионов ниобия на диэлектрические свойства и процессы переключения ниобийсодержащих кристаллов титаната бария ($BaTiO_3$). Исследования проведены на образцах монокристаллов титаната бария, выращенных методом Ремейки в калий-фторовом расплаве и содержащих 0 мол.%, 0,1 мол.%, 0,3 мол.% и 0,9 мол.% примесей. Процессы переключения образцов исследованы с помощью схемы Сойера-Тауэра на частоте 50 Гц [2].

Установлено, что для беспримесного кристалла $BaTiO_3$ петля диэлектрического гистерезиса существенно смещена относительно нулевого уровня по оси абсцисс. Поле смещения практически не отличается по величине от коэрцитивного поля. Для ниобийсодержащих кристаллов $BaTiO_3$ по оси ординат петли гистерезиса смещены относительно нулевого уровня, что соответствует униполярному состоянию образцов.

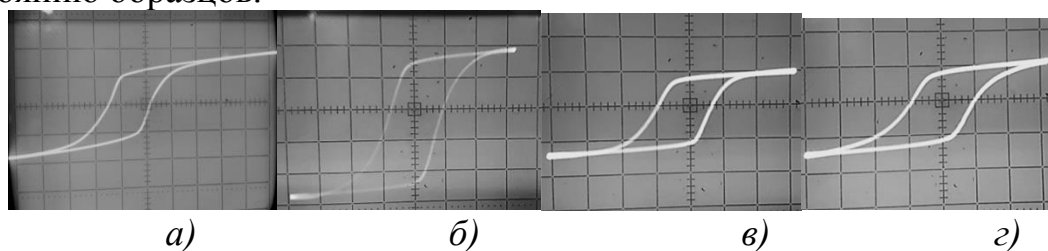


Рис.1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для образцов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$: а – $C = 0$; б – $C = 0,1$; в – $C = 0,3$; г – $C = 0,9$ мол. %.

В таблице приведены результаты измерений и расчета эффективной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{эф}$) и характеристик петли гистерезиса для исследуемых кристаллов при температуре 25°C [3].

№	Nb^{5+} , мол. %	$\epsilon_{эф}$, 10^4	P , 10^{-2} Кл·м ⁻²	E_c , 10^4 В·м ⁻¹	η	$tg\delta$	K
1	0	1,5	24	8,2	0,06	0,04	0,70
2	0,1	4,0	13	11,0	0,41	0,21	0,80
3	0,3	2,0	11	17,0	0,32	0,22	0,80
4	0,9	1,0	8,2	26,0	0,22	0,27	0,80

Видно, что с ростом концентрации примеси значения $\epsilon_{\text{эф}}$, переключаемой поляризации имеют тенденцию к уменьшению, а коэрцитивных полей и тангенса угла диэлектрических потерь – к увеличению.

На рис. 1 представлены полевые зависимости переключаемой поляризации и эффективной диэлектрической проницаемости, полученные для образца $\text{BaTiO}_3 : \text{Nb}^{5+}$, содержащего 0,1 мол. % примеси в расплаве. Видно, что в интервале полей $(0,3 - 9) \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ кривая $P(E)$ монотонно возрастает. Это свидетельствует о включении в процесс переполяризации всё новых доменов. В более высоких полях зависимость $P(E)$ выходит на насыщение, что соответствует монодоменному состоянию образца. Зависимость $\epsilon_{\text{эф}}(E)$ имеет экстремум.

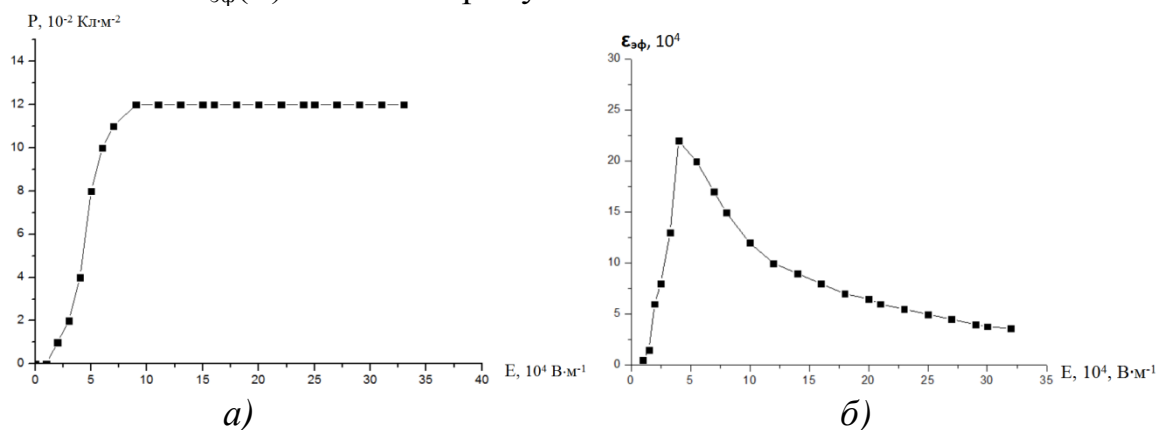


Рис.2. Полевые зависимости переключаемой поляризации (а) и эффективной диэлектрической проницаемости (б), полученные для кристалла $\text{BaTiO}_3 : \text{Nb}^{5+}$ ($C=0,1$ мол.%).

Установленные закономерности процессов переключения кристаллов $\text{BaTiO}_3 : \text{Nb}^{5+}$ можно объяснить влиянием примеси ниобия. При легировании кристаллов титаната бария ниобием ионы Nb^{5+} замещают ионы Ti^{4+} , изменяя ионный состав решетки и оказывая существенное влияние на процессы его переключения. Известно, что если радиус примесного иона (Ta^{5+} , Nb^{5+}) больше замещаемого (Ti^{4+}), то возникают двумерные механические напряжения [4].

Список литературы

1. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл титанат бария, М., Наука, 1974.269с.
2. Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М: Наука. 1986. 244 с.
3. Богомолов А.А., Иванов В.В. Физика сегнетоэлектрических явлений. Тверь, ТвГУ, 2014, 160 с.
4. Большакова Н.Н., Большакова О.В., Иванов В.В., Иванова Т.И., Семенова Е.М. Процессы переключения ниобийсодержащих кристаллов титаната бария. //Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь, 2018, Вып.10. С. 169 – 177.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЖФАЗНОЙ ТЕНЗИОМЕТРИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Зайцев С.Ю.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр животноводства – ВИЖ имени академика Л.К. Эрнста», Московская область, Городской округ Подольск, поселок Дубровицы, дом 60.

s.y.zaitsev@mail.ru

Межфазная тензиометрия (МфТ) растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1] является мощным методом исследования интегральных характеристик сложных систем [2-4]. В литературе относительно немного работ, посвященных изучению количественных характеристик межфазной тензиометрии (МфТ) биологических жидкостей (в частности, сыворотке крови [2-5]), по сравнению с многочисленными работами по исследованию модельных растворов, содержащих ту или иную комбинацию ПАВ, присутствующих в биологических жидкостях [6-9].

В последнее время возможности методов МфТ активно изучаются для применения в медицине человека и животных, сельском хозяйстве, химической технологии, фармакологии и других отраслях.

Целью данной работы являлось разработка методики определения тензиометрических показателей образцов сыворотки крови свиней и их полномасштабное исследование.

В рамках выполнения работ по проекту РНФ №20-16-00032 была разработана методика определения тензиометрических показателей [2-4] сыворотки крови свиней на тензиометре ВРА-1Р («Sinterface», ФРГ) и было исследовано 53 образца. При измерениях образцов получали тензиограммы в виде зависимостей поверхностного натяжения (ПН) от времени. Обработка полученных данных выполнена в компьютерной программе ADSA. Среднее для всех исследуемых образцов значение $\text{ПН}_{0,1}$ составило $67,88 \pm 0,94$ мН/м (минимальное 62,90 мН/м, максимальное 72,60 мН/м), $\text{ПН}_{0,5}$ составило $64,65 \pm 0,94$ мН/м (минимальное 58,29 мН/м, максимальное 70,63 мН/м), ПН_1 составило $62,79 \pm 0,94$ мН/м (минимальное 56,51 мН/м, максимальное 68,83 мН/м), ПН_3 составило $59,04 \pm 0,94$ мН/м (минимальное 53,54 мН/м, максимальное 64,69 мН/м), ПН_5 составило $57,27 \pm 0,94$ мН/м (минимальное 52,40 мН/м, максимальное 62,45 мН/м).

При экстраполяции кривых к начальному (УН-1) и конечному (УН-2) участкам тензиограмм полученные значения составляли: ПН-0 составило $70,09 \pm 0,94$ мН/м (минимальное 64,62 мН/м, максимальное 74,91 мН/м), ПН-1 составило $52,42 \pm 0,94$ мН/м (минимальное 45,49 мН/м, максимальное 59,58 мН/м). При экстраполяции кривых к начальному (УН-1) и конечному (УН-2) участкам тензиограмм полученные значения составляли: УН-1 = $7,98 \pm 0,94$ мН/м (минимальное 3,73 мН/м, максимальное 14,61 мН/м), УН-2 = $11,11 \pm 0,94$ мН/м (минимальное 3,49 мН/м, максимальное 26,657 мН/м).

Медиана для ПН_{0.1} составило 67,75 мН/м, ПН_{0.5} составило 64,87 мН/м, ПН₁ составило 63,60 мН/м, ПН₃ составило 59,88 мН/м, ПН₅ составило 57,86 мН/м, ПН-0 составило 71,09, ПН-1 составило 7,26, УН-1 = 51,46, УН-2 = 17,66. Стандартное (среднеквадратическое) отклонение для ПН_{0.1} составило 3,025 мН/м, ПН_{0.5} составило 3,898 мН/м, ПН₁ составило 3,894 мН/м, ПН₃ составило 3,110 мН/м, ПН₅ составило 2,939 мН/м, ПН-0 составило 2,510, ПН-1 составило 2,500, УН-1 = 3,169, УН-2 = 4,324.

Важно отметить, что такие результаты по данной выборке образцов сыворотки крови свиней (как дюрок, так и гибридов) могут служить основой для дальнейших корреляций с данными биохимического анализа. Таким образом, исследование коллоидно-химических (адсорбционно-реологических) свойств биологических жидкостей привлекает все больше внимания, как принципиально новое направление в лабораторной диагностике. Показано, что метод «максимального давления в пузырьке» [1] (с использованием ВРА-1Р) – имеет преимущество при определении параметров «коротких времен» существования поверхности [2-4]. Это важно не только для определения содержания основных ПАВ крови (белков, липидов), но и ряда других веществ, оказывающих влияние на формирование поверхности в начальной стадии процессов адсорбции (быстрое определения от 0,01 до 100 сек).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №20-16-00032).

Автор благодарит членов научного коллектива проекта Белопухова С.Л. и Воронину О.А. за помощь.

Список литературы:

1. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994.
2. Zaitsev S.Yu. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016. V. 235. P. 201–213.
3. Зайцев С.Ю. Тензиометрический и биохимический анализ крови животных: фундаментальные и прикладные аспекты. Москва: Издательство «Сельскохозяйственные технологии», 2016.
4. Zaitsev S.Y. // *Colloids and Interfaces*. 2018. V. 2. № 1. P. 1-5.
5. Казаков В.Н. Межфазная тензиометрия и реометрия биологических жидкостей в терапевтической практике. Донецк: Издательство «Донецкого медицинского университета», 2000.
6. Miller R., Aksenenko E.V., Fainerman V.B., Pison U. // *Colloids Surfaces A*, 2001. V. 183, P. 381–390.
7. Zaitsev S.Y. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2017. V. 72. № 2. P. 104-109.
8. Fainerman V.B., Mys V.D., Makievski A.V., Miller R. // *Langmuir*. 2004. V. 20. P. 1721–1723.
9. Fainerman V.B., Kazakov V.N., Lylyk S.V., Makievski A.V. // *Colloids Surfaces A*. 2004. V.250. P. 97–102.

БИОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ И ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ОСНОВНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ В КРОВИ СВИНЕЙ

Зайцев С.Ю., Колесник Н.С., Боголюбова Н.В.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр животноводства – ВИЖ имени
академика Л.К. Эрнста», Московская область, Городской округ Подольск,
поселок Дубровицы, дом 60.

s.y.zaitsev@mail.ru

Аминокислоты выполняют в организме важные функции как основные компоненты белкового обмена. В первую очередь обращают внимание на незаменимые аминокислоты (НАК), такие как триптофан, фенилаланин, лизин, аргинин, гистидин, треонин, метионин, лейцин, изолейцин и валин, которые не могут быть синтезированы в организме человека и должны обеспечиваться только диетой. Очень важно расчетное соотношение незаменимых аминокислот к так называемым «синтезируемым» (из 20 основных) аминокислотам (САК). Было обнаружено, что ряд аминокислот с разветвленной цепью (например, изолейцин, лейцин и валин) «улучшают качество мяса свинины», способствуют росту мышечной ткани, улучшают развитие кишечника и «регулируют иммунный ответ». Хорошо известно, что свободные аминокислоты и многие их производные могут быть «чрезвычайным регулирующим фактором» для подключения основных метаболических процессов. Поэтому разработка научно обоснованных «норм потребности в аминокислотах» имеет большое значение при организации рационального питания сельскохозяйственных животных.

Целью работы являлось определение аминокислот в сыворотке крови свиней и установление основных корреляционных связей между ними.

Определение концентрации аминокислот в мышечной ткани осуществлялось методом ионообменной хроматографии с постколоночной дериватизацией проб нингидрином. Для этого в отделе физиологии и биохимии с/х животных имеется система высокоэффективной жидкостной хроматографии LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония), оснащенная реакционным модулем для пост-колоночной дериватизации нингидрином АРМ-1000 (Sevko&Co, Россия) и колонка с ионообменной смолой (Sevko&Co, Россия). Подготовка проб для анализа осуществлялась в соответствии с ГОСТ 32195-2013. Был проведен аминокислотный анализ 34 образцов крови гибридных свиней. Поскольку не все α -аминокислоты легко определяются, то в первую очередь хроматографией оценивается общее содержание таких аминокислот, как Тир, Фен, Гли, Ала, Вал, Лей, Иле, Асп, Глу, Арг, Гис, Лиз (при 570 нм) и Про (при 440 нм). Во время гидролиза (6 М HCl, 24 ч, 110°C) Трп, Асн, Глн, - разрушаются, Цис и Мет - легко окисляются. Кроме того, Тир, Сер и Тре частично теряются и могут определяться суммарно (как Тир+Фен или Сер+Тре). Важно то, что нами определены основные α -аминокислоты (после тотального гидролиза

образцов) в двух группах: 1) при постановке (21 образец) и 2) при снятии (13 образцов) с откорма

В 1-ой группе гибридов (постановка) в крови выявлены следующие корреляции между конкретными аминокислотами: 1) ASP – THR – SEP – GLU – VAL – ILE – LEU – TYR – PHE – ARG -0,87, 0,88, 0,98, 0,80, 0,86, 0,91, 0,89, 0,84, 0,70 соответственно; 2) THR – SEP – GLU – GLY – VAL – ILE – LEU – TYR – PHE - 0,97, 0,86, 0,77, 0,94, 0,80, 0,87, 0,90, 0,84 соответственно; 3) SEP – GLU – VAL – ILE – LEU – TYR – PHE - 0,85, 0,86, 0,70, 0,80, 0,85, 0,75 соответственно; 4) GLU – VAL – ILE – LEU – TYR – PHE – LYS - 0,79, 0,85, 0,92, 0,90, 0,87 соответственно; 5) GLY – VAL – ILE – LEU – TYR – PHE – LYS – ARG - 0,83, 0,75, 0,80, 0,79, 0,80, 0,73, 0,76 соответственно; 6) VAL – ILE – LEU – TYR – PHE – LYS – 0,85, 0,92, 0,86, 0,87, 0,87 соответственно; 7) ILE – LEU – TYR – PHE – LYS – 0,93, 0,85, 0,88, 0,86 соответственно; 8) LEU – TYR – PHE – LYS – ARG – 0,92, 0,95, 0,90, 0,76 соответственно; 9) TYR – PHE – LYS – ARG – 0,94, 0,77, 0,73 соответственно; 10) PHE – LYS – 0,84 соответственно; 11) HIS – ARG – 0,77 12) LYS – ARG – 0,70.

Во 2-ой группе гибридов (снятие) в крови выявлены следующие корреляции между конкретными аминокислотами: 1) ASP – GLU – ALA – ILE – LEU – TYR – PHE – LYS – PRO - 0,82, 0,79, 0,73, 0,79, 0,71, 0,72, 0,83 соответственно, 2) THR – SER – GLU – GLY – ALA – VAL – ILE – LEU – TYR – PHE – LYS – ARG – PRO – 1,00, 0,95, 0,98, 0,96, 0,99, 0,98, 0,97, 0,97, 0,95, 0,79, 0,75, 0,87 соответственно, 3) SER – GLU – GLY – ALA – VAL – ILE – LEU – TYR – PHE – LYS – ARG – PRO - 0,95, 0,99, 0,95, 0,99, 0,97, 0,97, 0,96, 0,94, 0,80, 0,76, 0,88 соответственно, 4) GLU – GLY – ALA – VAL – ILE – LEU – TYR – PHE – LYS – ARG – PRO - 0,94, 0,98, 0,95, 0,98, 0,99, 0,97, 0,96, 0,87, 0,78, 0,93 соответственно, 5) GLY – ALA – VAL – ILE – LEU – TYR – PHE – LYS – ARG – PRO - 0,93, 0,97, 0,94, 0,96, 0,95, 0,95, 0,78, 0,80, 0,86 соответственно, 6) ALA – VAL – ILE – LEU – TYR – PHE – LYS – PRO - 0,97, 0,98, 0,98, 0,95, 0,92, 0,83, 0,95 соответственно, 7) VAL – ILE – LEU – TYR – PHE – LYS – ARG – PRO - 0,98, 0,97, 0,96, 0,93, 0,78, 0,71, 0,90 соответственно, 8) ILE – LEU – TYR – PHE – LYS – ARG – PRO - 0,98, 0,98, 0,94, 0,83, 0,70, 0,90 соответственно, 9) LEU – TYR – PHE – LYS – ARG – PRO - 0,98, 0,97, 0,86, 0,78, 0,92 соответственно, 10) TYR – PHE – HYS – LYS – ARG – PRO - 0,99, 0,83, 0,76, 0,85 соответственно, 11) PHE – LYS – ARG – PRO - 0,87, 0,84 и 0,82 соответственно, 12) HYS – LYS – ARG - 0,78 и 0,89 соответственно, 13) LYS – ARG – PRO - 0,89 и 0,80 соответственно.

Эти данные являются прямым доказательством правильности выбранной нами стратегии исследования и методик по анализу содержания основных аминокислот в указанных образцах. Таким образом, обнаружены исключительно высокие значения корреляций (от 0,70 до 0,99) содержания всех исследованных альфа-L-аминокислот (между собой) в крови гибридов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №20-16-00032).

РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И МЕХАНИЗМ УСТАНОВЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Захаров А.Ю., Захаров М.А.

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Великий Новгород

Anatoly.Zakharov@novsu.ru; Maxim.Zakharov@novsu.ru

Классическая нерелятивистская динамика кристаллических решеток построена в начале XX века в работах Борна и фон Кармана. Квантовое обобщение было выполнено Эйнштейном, Дебаем и получило дальнейшее интенсивное развитие в XX веке. Однако релятивистское обобщение динамической решетки встречает принципиальные трудности, поскольку мгновенные межатомные потенциалы в рамках теории относительности невозможны. Для корректного описания межатомных взаимодействий в кристалле необходимо ввести дополнительную субстанцию – поле, через которое осуществляется взаимодействие между атомами. В результате появления поля исходная система атомов с конечным числом степеней свободы превращается в систему “атомы + поле” с бесконечным числом степеней свободы. Таким образом, динамика системы взаимодействующих частиц в общем случае должна включать уравнения движения как частиц, так и уравнения эволюции поля [1].

Одним из релятивистских эффектов является запаздывание взаимодействий, которое относится к числу сингулярных возмущений: несмотря на кажущуюся малость в количественном отношении имеется место явление полной качественной перестройки динамики системы. В частности, запаздывание взаимодействий в системе даже с малым числом степеней свободы появляются признаки термодинамического поведения:

- явление необратимости, т. е. нарушение симметрии решений относительно операции обращения времени [2];
- явление эквilibрации – необратимая микроскопическая динамика одномерного кристалла из произвольного начального состояния в стационарное состояние [3].

Список литературы:

1. Zakharov A.Yu., Zubkov V.V. // Journal of Physics: Conference Series, 2021, **2052**(1), 012054.
2. Zakharov A.Yu. // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2019, **525**, 1289.
3. Zakharov A.Yu., Zakharov M.A. // Quantum Reports, 2021, **3**(4), 724.

ПРИНЦИПЫ ПОЛЕВОЙ МЕХАНИКИ И КЛАССИЧЕСКАЯ РЕЛЯТИВИСТСКАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Захаров А.Ю.¹, Зубков В.В.²

¹ ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет»

² ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Zubkov.VV@tversu.ru

Динамика системы взаимодействующих частиц может быть полностью описана в терминах точной микроскопической функции распределения, которая не имеет вероятностной интерпретации и содержит динамику всех частиц, составляющих систему [1-3]. При этом описание динамики частиц основано на релятивистских уравнениях движения и принципе причинности. В отличие от классической нерелятивистской механики, в теории относительности существует асимметрия между прошлым и будущим, обусловленная принципом причинности. Эта асимметрия может обеспечить связь между принципами относительности и законами термодинамики. Взаимодействия между атомами в рамках теории относительности возможны только на основе представлений о поле. Ввиду нейтральности атомов для описания межатомных взаимодействий используется вспомогательное скалярное поле. В случае покоящихся атомов это поле эквивалентно межатомным потенциалам. Таким образом, в рамках релятивистской теории описание динамики системы взаимодействующих атомов включает как уравнения движения частиц, так и уравнения эволюции вспомогательного скалярного поля, передающего взаимодействия между частицами.

Доказано, что в случае устойчивых межатомных взаимодействий вспомогательное скалярное поле представляет собой суперпозицию полей Юкавы, параметры которых однозначно выражаются через межатомные потенциалы покоящихся атомов.

В рамках теории относительности выведено замкнутое точное безвероятностное кинетическое уравнение для системы взаимодействующих частиц, а также проанализирован закон изменения энергии частиц и поля.

Примечательно, что релятивистское кинетическое уравнение одинаково применимо как к системам многих тел, так и к системам с малым числом тел. При этом в обоих случаях динамика системы имеет характерные признаки ее термодинамического поведения, включающие как свойство необратимости, так и реализацию механизма микроскопического уравнивания. Поэтому релятивистско-полевой подход к описанию динамики систем может быть использован как безвероятностный метод построения микроскопической термодинамики и кинетики как макроскопических, так и “малых” систем, в том числе и наносистем.

Список литературы

1. Zakharov A. Yu. On Physical Principles and Mathematical Mechanisms of the Phenomenon of Irreversibility. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2019, vol. 525, pp.1289-1295.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physa.2019.04.047>
2. Zakharov A. Yu., Zubkov V. V. Toward a Relativistic Microscopic Substantiation of Thermodynamics: Classical Relativistic Many-Particle Dynamics. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol.2052, no.1. pp.012054-1–012054-10.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2052/1/012054>
3. Zakharov A. Yu., Zubkov V. V. Toward a Relativistic Microscopic Substantiation of Thermodynamics: The Equilibration Mechanism. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol.2052, no.1, pp.012055-1–012055-6 pp.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2052/1/012055>

СТРУКТУРА БИС-ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ДИКАТИОНОВ С КОРОТКИМИ АЛКИЛЕНОВЫМИ МОСТИКАМИ

Заречная О.М., Михайлов В.А.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко»,

г. Донецк

v_mikhailov@yahoo.com

Бис-имидазолиевые соли с конформационно подвижными полиметиленовыми мостиками обладают комплексом потенциально полезных физических и химических свойств, которые скачкообразно изменяются при очень небольших структурных изменениях. Изучение деталей строения таких солей может помочь в понимании связи «структура – свойство». С этой целью мы провели систематический конформационный поиск и дальнейшую оптимизацию геометрии наиболее устойчивых конформеров для ряда бис-имидазолиевых дикатионов. Расчеты проводили в полуэмпирическом приближении PM6 (рис.1) и на уровне DFT/*w*B97X-def2SVP в газовой фазе, с использованием пакетов VEGA ZZ 3.2.1.33 [1], MORAC2016 [2], ORCA 5.0.1 [3].

Оба метода приводят к очень близким структурам бис(3'-метилимидазолий-1'-ил)метана (наиболее энергетически выгодного конформера **I**, рис.1). В обоих случаях длины связей, углы между связями и двугранные углы близки к определенным экспериментально в кристаллических структурах дибромида и бис-гексафторфосфата.

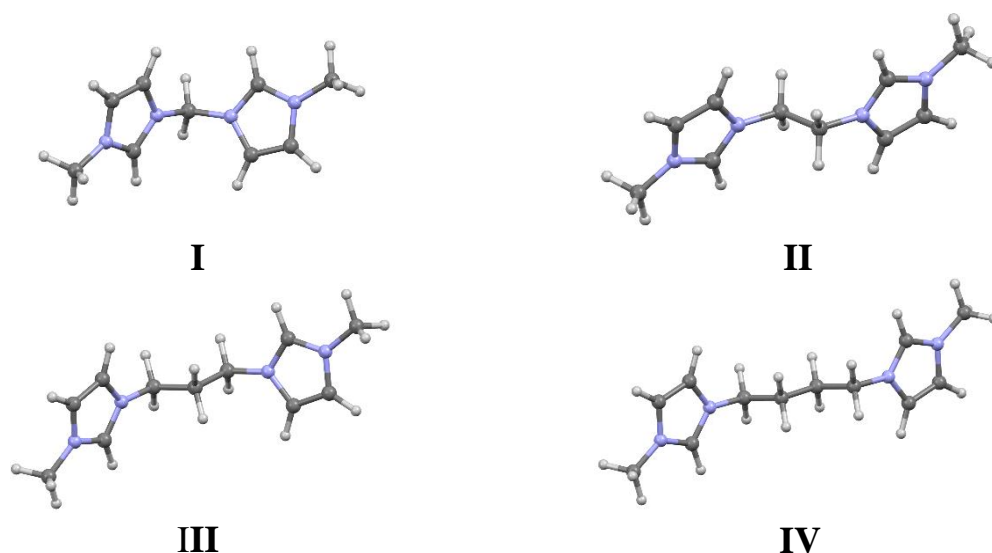


Рис.1. Структуры низколежащих конформеров дикатионов бис(3'-метилимидазолий-1'-ил)метана (**I**), 1,2-бис(3'-метилимидазолий-1'-ил)этана (**II**), 1,3-бис(3'-метилимидазолий-1'-ил)пропана (**III**), 1,4-бис(3'-метилимидазолий-1'-ил)бутана (**IV**).

Расчетные геометрии дикатионов **II - IV** с более длинными мостиками (рис.1) также близки к экспериментально найденным для соответствующих

солей. Во всех расчетных структурах атомы углерода мостика и атомы N(1) обоих имидазолиевых циклов размещаются в одной плоскости, и плоскость каждого пятичленного цикла перпендикулярна плоскости мостика. Молекулярный электростатический потенциал (МЭП) в дикатионах распределен таким образом, что наиболее положительные области локализуются вблизи атомов водорода C(2)H имидазолиевых циклов:

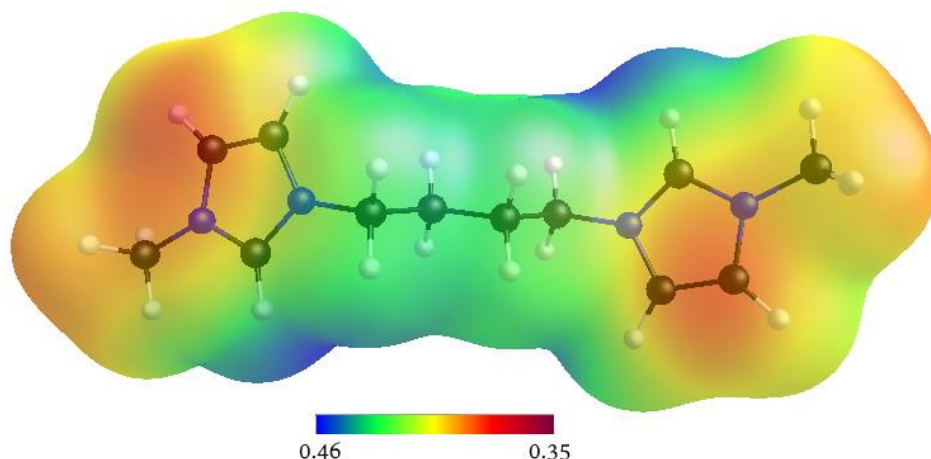


Рис.2. МЭП дикатиона IV.

Вероятно, такое неравномерное распределение МЭП определяет стремление в целом гибких алкиленовых мостиков принять наиболее вытянутую конформацию.

Список литературы:

1. Pedretti A., Mazzolari A., Gervasoni S., Fumagalli L., Vistoli G.. The VEGA suite of programs: a versatile platform for cheminformatics and drug design projects // *Bioinformatics* . 2021. Vol. 37. No 8. P.1174-1175. doi: 10.1093/bioinformatics/btaa774. - <http://www.vegazz.net>
2. MOPAC2016, Stewart J.J.P., Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net> (2016)]
3. Neese F. "The ORCA program system" *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2012. Vol. 2, Issue 1, P. 73-78. DOI:10.1002/wcms.81

МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ Со-КАТАЛИЗАТОРА

Заритовский А.Н., Котенко Е.Н.

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, Донецк
zaritovski@gmail.com

К настоящему времени использование микроволновой (МВ) энергии для синтеза углеродных наноструктур (УНС) продемонстрировало большие возможности ввиду высокой эффективности, простоты и экономичности протекания процесса прямой карбонизации органических материалов под действием СВЧ-излучения [1-3].

Однако все еще остаются окончательно невыясненными ряд вопросов, связанных с подбором условий проведения процесса и параметров реагирующих компонентов.

В настоящей работе изложены результаты исследования процесса микроволнового синтеза УНС в зависимости от характера используемого предшественника катализатора синтеза углеродных нанотрубок (УНТ).

Для экспериментов использовались ацетат, оксалат и ацетилацетонат Co^{2+} в качестве прекурсоров кобальтового катализатора роста УНТ. Как материал-источник углерода для постройки каркаса нанотрубок применялся пирокатехин, оксид графита выступал в роли подложки и сусцептора, эффективно преобразующего энергию МВ-поля в тепловую. Эксперименты проводились без использования вакуума или инертной атмосферы в мультимодовой микроволновой печи частотой 2450 МГц.

Согласно данным электронной микроскопии (ЭМ), полученные продукты представляют собой, сложную смесь углеродных наноструктур различной морфологии. Основными компонентами этой смеси являются многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) диаметром 70–90 нм и обширные пакеты графеновых наноллистов протяженностью в десятки микрометров с размещенными на их поверхности МУНТ. Кроме того зафиксировано наличие частиц окисленного металла-катализатора.

По данным рентгенофазового анализа, наблюдаемые на дифрактограммах рефлексы имеют низкую (по сравнению с пирографитом) интенсивность, ассиметричную форму, сдвинуты в сторону меньших значений 2θ и уширены, что свидетельствует о присутствии в образцах менее плотных углеродных фаз. С целью выяснения количества и природы фаз, содержащихся в продуктах реакции, для каждого образца была проведена процедура деконволюции основного пика 002. По результатам проведенных расчетов данные рефлексы имеют сложный профиль и являются суперпозицией трех кривых, каждая из которых отвечает определенной фазе и характеризуется своим межплоскостным расстоянием.

Данные расчетов подтверждают присутствие в продуктах синтеза многостенных углеродных нанотрубок, турбостратного углерода, остаточных количеств катализатора (~ 2 мас. %).

Результаты физико-химического анализа продукта МВ-обработки смеси оксида графита и пирокатехина в присутствии ацетата кобальта (II) представлены на рисунке 1.

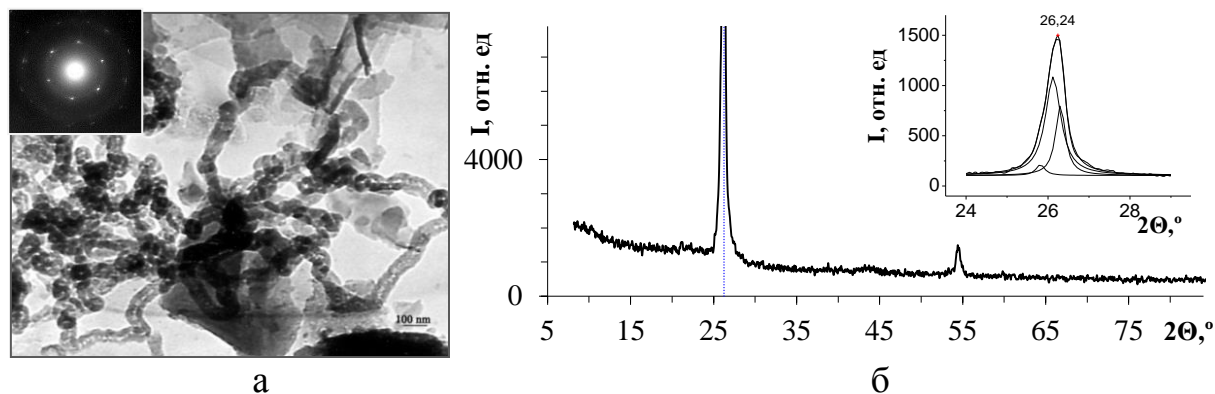


Рис. 1 – ПЭМ-микрофотография (а) и дифрактограмма (б) продукта МВ-обработки смеси оксида графита и пирокатехина в присутствии ацетата кобальта (II)

Следует отметить, что образование аналогичных по морфологии структур наблюдается как при использовании ацетатов кобальта в качестве предшественника катализатора, так и при применении ацетилацетонатов и оксалатов. Однако указанное протекание процесса синтеза УНТ, не реализуется при использовании в качестве катализаторов неорганических солей кобальта (сульфатов, хлоридов).

Проанализировав условия протекания процесса синтеза и полученные результаты, мы высказали предположение о предпочтительном использовании в синтезе реагентов, обладающих восстановительными свойствами. Их применение играет двойную роль – они служат источником углерода и поддерживают восстановительную среду в реакторе. Аналогичную функцию, кроме основной, на наш взгляд, выполняют используемые прекурсоры кобальта - предшественники металлического Со-катализатора, образующие и поддерживающие восстановительную среду при термолизе.

Список литературы:

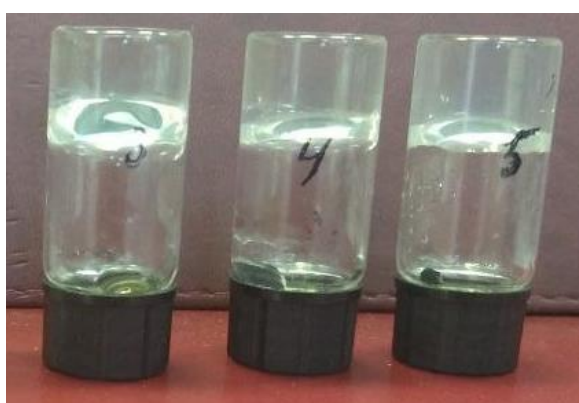
1. Schwenke A.M., Hoepfner S., Schubert U.S. // *Advanced Materials*. 2015. Vol. 27. P. 4113-4141.
2. Omoriyekomwan J.E., Tahmasebi A., Dou J. // *Fuel Processing Technology*. 2021. Vol. 214. P. 106686.
3. Devi N., Sahoo S., Kumar R., Singh R.K. // *Nanoscale*. 2021. Vol. 13. P. 11679-11711.

КИНЕТИКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ L-ЦИСТЕИН – НИТРАТ СЕРЕБРА – СУЛЬФАТ МЕДИ - ХИТОЗАН

Зеников Г.Р., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.

Тверской государственной университет, Тверь
zenikov.german@mail.ru

Супрамолекулярные гидрогели на основе цистеин-серебряного раствора (ЦСР) и хитозана (ХЗ) могут найти применение в биомедицине, фармакологии благодаря своей нетоксичности и антибактериальной активности. Так, в работе [1] исследована активность различных ЦСР-ХЗ композиций на примере грамм-положительных и грамм-отрицательных тест-культур, что является доказательством эффективности этих систем в



качестве антимикробных средств. Кроме того, ХЗ является биосовместимым полимером природного происхождения, обладающим способностью к биодegradации, что может расширить диапазон применения ЦСР гидрогелей.

Рис. 1. Гидрогели ЦСР/ХЗ/CuSO₄ через 2 ч после приготовления. Содержание ХЗ/CuSO₄ в образцах: 0,015, 0,020, 0,025 мл на 1 мл ЦСР (слева направо)

В данной работе были исследованы две серии образцов, полученных двухстадийным методом: ЦСР/CuSO₄ и ЦСР/CuSO₄/ХЗ. На первой стадии из аминокислоты L-цистеин (L-Cys) и нитрата серебра (AgNO₃) синтезируют ЦСР, на второй стадии в ЦСР добавляют инициатор гелеобразования – электролит (CuSO₄) или CuSO₄+ХЗ. Таким образом, для оценки влияния ХЗ на гелеобразующую способность ЦСР одна серия образцов содержала только электролит. Отношение молярных концентраций L-Cys/Ag⁺ в ЦСР составляет 1:1.27, объемное соотношение ХЗ:CuSO₄ в гидрогелях равно 1:1, концентрация L-Cys – 3,0 мМ. Концентрацию электролита в образцах изменяли в интервале 0,2 – 1,0 мМ, а ХЗ – от 0,01 до 0,05 об.%.
Установлено, что добавление в ЦСР в определенном концентрационном диапазоне CuSO₄ и ХЗ/CuSO₄ способствует образованию прочных гидрогелей. Их устойчивость во времени тестировали путем переворачивания виал (рис. 1.) и измерением вязкости на вибровискозиметре. Кинетика формирования гель-сетки в двух- и трехкомпонентных образцах представлена на рис. 2. Согласно полученным данным с течением времени (через 3 и 6 дней) вязкость гидрогелей растет, что свидетельствует о протекании процессов структурирования, об увеличении числа межмолекулярных взаимодействий в образцах. Следует

отметить, что кинетические кривые вязкости для образцов ЦСП/ХЗ/CuSO₄ характеризуют их как более прочные гели по сравнению с ЦСП/ХЗ/Na₂SO₄ системами [2].

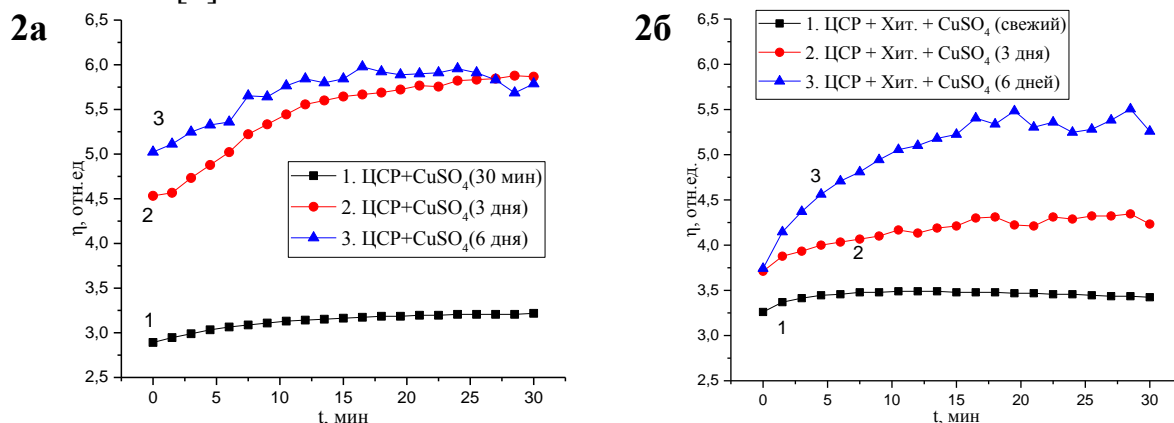


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости ЦСП/CuSO₄ (а) и ЦСП/ХЗ/CuSO₄/ (б) гидрогелей от времени: 1 – 30 мин после смешения компонентов, 2 – через 3 дня, 3 – через 6 дней. Объёмы добавляемых ХЗ и CuSO₄ составляют 0,02 мл на 1 мл ЦСП

С помощью метода динамического светорассеяния были изучены процессы, протекающие в ЦСП после добавления сульфат-аниона. Установлено, что добавление минимального количества электролита сначала приводит к резкому уменьшению размеров частиц, однако затем наблюдается их рост (рис. 3). Сульфат-анион, являясь двухзарядным, скорее всего, меняет структуру гидратной оболочки цепочечных нанокластеров, происходит их сжатие. При этом, выступая в качестве «линкера», SO₄²⁻ обеспечивает сшивку цепочек (-Ag-S(R)-)_n, которые с течением времени объединяются в более крупные фрагменты 3D-сетки.

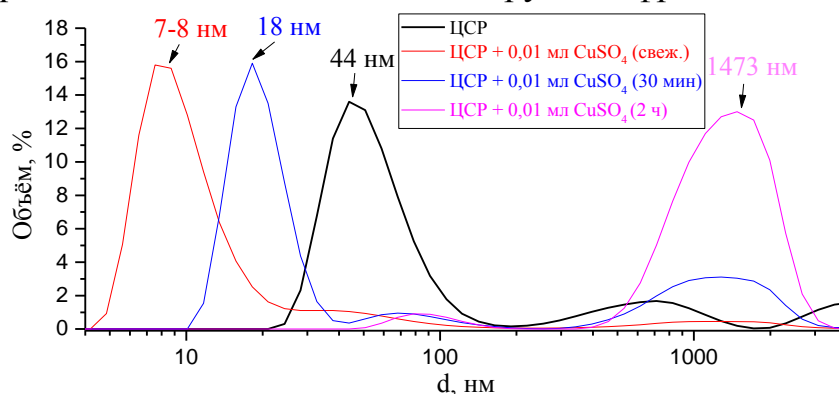


Рис. 2. Распределение агрегатов по размерам в ЦСП после добавления сульфата меди в зависимости от времени

Данная работа выполнена на оборудовании лаборатории спектроскопии центра коллективного пользования ТвГУ

Список литературы:

1. Овчинников М.М., Червинец В.М., Червинец Ю.В., Михайлова Е.С., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2016. Выпуск 1. С. 140-151.
2. Зеников Г.Р., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2021. №4 (46). С. 131-141.

МЕТОД ТЕНЗОРНЫХ ПОЛЕЙ В ТЕОРИИ ЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА

Зубков В.В., Майфат Д.А.

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Zubkov.VV@tversu.ru

Одной из главных задач статистической механики неравновесных процессов – изучение влияния внешних малых возмущений, приводящих к изменению параметров равновесной многочастичной системы. Влияние возмущения, вызванного внешним полем, как правило, исследуется в рамках теории запаздывающих двухвременных функций Грина [1], с использованием производящего функционала [2], а также в рамках классического метода функционала плотности (МФП) [3]. Несомненным преимуществом МФП является его относительная простота. Однако для МФП требуется информация, как минимум, о двухчастичной функции распределения, которую, в свою очередь, можно получить из теории ББГКИ [2]. Метод функций распределения [1] в принципе позволяет упростить решение задач статистической механики в силу возможности введения физически обоснованных предположений о связи между одночастичной и двухчастичной функциями распределения. Несколько сложнее дело обстоит с трехчастичной и более высокого порядка функциями распределения.

В настоящей работе предложен метод построения системы сглаженных функций распределения на основе введения локальных тензорных полей, характеризующих микроскопическое распределение частиц внутри объема сглаживания.

Дифференцируя по времени сглаженную микроскопическую фазовую плотность

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=1}^N \int_{\Delta(\mathbf{r})} d^3\xi \delta(\mathbf{r} + \xi - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t)),$$

можно получить кинетическое уравнение

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \int d^3\mathbf{p}' \int d^3\mathbf{R} \frac{\partial U(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{p}', t),$$

в котором двухчастичная функция распределения $f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{p}', t)$ может быть представлена в виде разложения по тензорным полям:

$$\begin{aligned} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{p}', t) = & f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{p}', t) + Q^\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \partial_\alpha f(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{p}', t) - \\ & - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \partial_\alpha Q^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{p}', t) + \frac{1}{2} Q^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \partial_\alpha \partial_\beta f(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{p}', t) - \\ & - Q^\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \partial_\alpha \partial_\beta Q^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{p}', t) + \frac{1}{2} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \partial_\alpha \partial_\beta Q^{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{p}', t) + \dots \end{aligned}$$

Здесь

$$Q^{\alpha\beta\dots\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{\Delta} \int_{\Delta(\mathbf{r})} \sum_{i=1}^N \prod_{k=0}^{\gamma} \xi^k \delta(\mathbf{r} + \xi - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t)) d^3\xi$$

— это локальные тензорные поля, описывающее неоднородность в распределении частиц внутри объема $\Delta(\mathbf{r})$.

Предложенный метод обладает более физически ясной схемой построения функций распределения, свойственной иерархии БГКИ. На основе предложенного метода изучена линейная реакция простой однокомпонентной системы на внешнее механическое возмущение и получено аналитическое выражение, связывающее возмущение плотности среды с потенциалом внешнего поля:

$$n(\mathbf{r}) - n_b = n_b \int T(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \beta, n_b) U^{ext}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}',$$

в котором ядро

$$T(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \beta, n_b) = -\beta\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \beta \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\beta\eta_b \tilde{U}(\mathbf{k}) - \frac{\beta^2 \eta_b^2}{10} \Delta^{2/3} \mathbf{k}^2 \tilde{U}^2(\mathbf{k})}{1 + \left(1 - \frac{\Delta^{2/3}}{10} \mathbf{k}^2\right) \beta\eta_b \tilde{U}(\mathbf{k}) - \frac{\beta^2 \eta_b^2}{10} \Delta^{2/3} \mathbf{k}^2 \tilde{U}^2(\mathbf{k})} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}$$

определяется температурой, плотностью массивной фазы n_b , расстоянием между частицами $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ и Фурье-трансформантой межчастичного потенциала.

Список литературы

1. Боголюбов Н.Н. Собрание научных трудов: в 12 томах. Т.5: Неравновесная статистическая механика, 1939-1980 / ред. Н.М. Плакида, А.Д. Суханов. М.: Наука, 2006. 804с.
2. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Изд-во «Наука», 1971. 416 с.
3. Vrugt M., Löwen H., Wittkowski R. Classical dynamical density functional theory: from fundamentals to applications, *Advances in Physics*. 2020. Vol. 69. P. 121-247.

ИЕРАРХИЯ ТЕНЗОРНЫХ ПОЛЕЙ В ТЕОРИИ МНОГИХ ЧАСТИЦ

Зубков В. В.¹, Яшкин К.Ю.¹, Майфат Д.А.¹, Зубкова А.В.²

¹ ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

² ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Zubkov.VV@tversu.ru

Переход от микроскопического описания физической системы к макроскопическому является одной из наиболее важных задач в современной физике. Связь микроскопических характеристик среды с макроскопическими характеристиками принято осуществлять в рамках статистической механики. На этом пути можно использовать метод производящего функционала или метод интегральных уравнений для функций распределения [1]. В основе этих методов лежат статистические гипотезы, при использовании которых невозможно описать динамику системы многих частиц с учетом поля, посредством которого происходит взаимодействие между частицами. Кузьменковым Л.С. с соавторами был предложен эффективный метод построения макроскопических величин на основе их микроскопических аналогов [2], в рамках которого, были получены уравнения баланса, лежащие в основе физики сплошной среды. С нашей точки зрения несомненным преимуществом метода Кузьменкова является возможность его применения для системы «частицы + поле». Учет неоднородности системы производится посредством введения тензорных полей различного ранга [2].

В настоящем исследовании нами были получены кинетические уравнения для тензорных полей произвольного ранга

$$\frac{\partial Q^{B_k}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial Q^{B_k}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{r}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m}{m!(n-m)!} \frac{\partial Q^{A_{n-m} B_k}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial I_{A_{n,m}}(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}},$$

в которых $I_{A_{n,m}}(\mathbf{r}, t) = \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{p}' \left[\frac{\partial^n U(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\partial x^{\alpha_1} \partial x^{\alpha_2} \dots \partial x^{\alpha_n}} \right] Q^{A_m}(\mathbf{r}', \mathbf{p}', t)$, $U(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ –

межчастичный потенциал, а

$$Q^{B_k}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=1}^N \int_{\Delta(\mathbf{r})} \xi^{\beta_1} \xi^{\beta_2} \dots \xi^{\beta_k} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \xi) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) d^3 \xi$$
 – тензорные поля

ранга B_k , которые несут в себе информацию о степени неоднородности в распределении частиц. Например, тензор нулевого ранга

$$Q^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=1}^N \int_{\Delta(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \xi) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) d^3 \xi$$

– это сглаженная по объему микроскопическая фазовая плотность. Проинтегрированный по импульсному подпространству, этот тензор представляет собой локальную плотность. В методе Кузьменкова – это средняя плотность в объеме $\Delta(\mathbf{r})$. Величина объема $\Delta(\mathbf{r})$, по которому

производится сглаживание, может выбираться достаточно произвольно в зависимости от задачи исследования.

Тензорное поле первого ранга

$$Q^{\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=1}^N \int_{\Delta(\mathbf{r})} \xi^{\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \xi) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) d^3\xi$$

определяет смещение частиц относительно центра объема сглаживания и является аналогом дипольного момента, а тензорное поле второго ранга

$$Q^{\beta_1\beta_2}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=1}^N \int_{\Delta(\mathbf{r})} \xi^{\beta_1} \xi^{\beta_2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \xi) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) d^3\xi$$

является аналогом квадрупольного момента и несет в себе более детальную информацию о мгновенном расположении частиц.

Существенно, что сглаживание проводится только по конфигурационному подпространству. Проводя дополнительное сглаживание по импульсному подпространству, мы отсекали бы некоторое множество из возможных значений импульсов частиц, находящихся в объеме $\Delta(\mathbf{r})$. Фактически, сглаживание по импульсному пространству отсылало бы нас к статистическому описанию системы частиц.

Мы также показали, что функции распределения, широко используемые в статистической механике, но не имеющие более статистического толкования, могут быть представлены в виде разложения по тензорным полям. Нами также были изучены первые два первых приближения для интегро-дифференциальных уравнений в равновесном случае.

Литература

1. Боголюбов Н.Н. Собрание научных трудов: в 12 томах. Т.5: Неравновесная статистическая механика, 1939-1980 / ред. Н.М. Плакида, А.Д. Суханов. М.: Наука, 2006. 804с.
2. Дрофа М. А., Кузьменков Л. С. Континуальный подход к системам многих частиц с дальним действием. Иерархия макроскопических полей и некоторые физические следствия // ТМФ. 1996. Т. 108. №1. С. 3-15.

АНАЛИЗ ИНФОРМАТИВНОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ГРАФАХ ТЕМКИНА

Исмагилов Р.Ф.¹, Хамидуллина З.А.¹

¹Башкирский государственный университет, Уфа

ruzelismagilov@gmail.com

В работах М.И.Темкина [1] приводится теоретико-графовая интерпретация механизмов сложных химических реакций. Вершинами графа являются промежуточные вещества, дугами графа – элементарные стадии. Дуга указывает на направление стадии.

В работе [2] Дз. Хориути маршрут определен как вектор-столбец, состоящий из стехиометрических чисел. Сложение элементарных стадий механизма, умноженных на соответствующие компоненты маршрута, приводит к исключению промежуточных веществ из общего уравнения реакции. Количество независимых (базисных) маршрутов Q определяется по правилу Хориути $Q=N-M$, где N – количество стадий, M – количество независимых промежуточных веществ. Выбор базисных маршрутов важен при анализе информативности кинетических параметров. Выбор базиса маршрутов обуславливается скоростью включения вещества в элементарную стадию.

Уравнения стационарной скорости механизма сложной химической реакции по базисным маршрутам определяют базис нелинейных параметрических функций кинетических измерений.

В работе [3] показано соответствие базиса нелинейных параметрических функций для исходной и декомпозированной систем.

В качестве примера рассмотрена паровая конверсии метана CH_4 на никелевом катализаторе [4]:

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1) $X_1+Y_1 \rightarrow Y_2+X_2$ | $\{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5\} = \{CH_4, H_2, H_2O, CO, CO_2\}$ – |
| 2) $Y_2+X_3 \rightarrow Y_3+2X_2$ | наблюдаемые вещества, |
| 3) $Y_3 \rightarrow X_4+Y_1$ | $\{Y_1, Y_2, Y_3\} = \{Z, CH_2Z, COZ, OZ\}$ – |
| 4) $X_3+Y_1 \rightarrow Y_4+X_2$ | промежуточные вещества. |
| 5) $X_4+Y_4 \rightarrow X_5+Y_1$ | |

На рисунке 1 изображен граф Темкина для исследуемого механизма химической реакции.

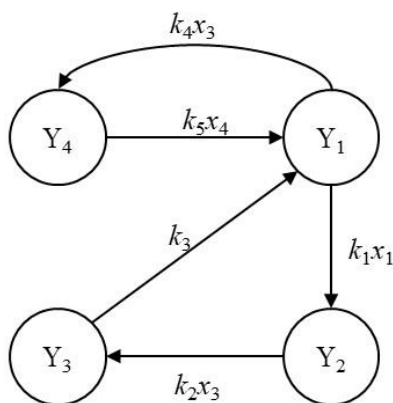


Рис. 1. Граф Темкина механизма паровой конверсии метана на никелевом катализаторе

Из графа механизма химической реакции можно выделить два базисных маршрута: $M_1=(1\ 1\ 1\ 0\ 0)^T$, $M_2=(0\ 0\ 0\ 1\ 1)^T$. Уравнения стационарной скорости механизма химической реакции по базисным маршрутам M_1, M_2 соответственно можно выписать в виде:

$$W_1 = \frac{k_1 x_1 \cdot k_2 x_3 \cdot k_3}{k_2 x_3 \cdot k_3 + k_1 x_1 \cdot k_3 + k_1 x_1 \cdot k_2 x_3}; \quad W_2 = \frac{k_4 x_3 \cdot k_5 x_4}{k_4 x_3 + k_5 x_4}.$$

По уравнению стационарной скорости W_1 по базисному маршруту M_1 выписывается матрица связей A_1 . Строкам соответствуют кинетические параметры: $k_1, k_2, k_3, \varepsilon_1, \varepsilon_3$. Столбцам матрицы связей соответствуют исходные вещества: X_1, X_3 . По уравнению стационарной скорости W_2 по базисному маршруту M_2 выписывается матрица связей A_2 . Строкам соответствуют кинетические параметры: $k_4, k_5, \varepsilon_3, \varepsilon_4$. Столбцам матрицы связей соответствуют исходные вещества: X_3, X_4 .

$$A_{M_1} = \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \\ 0 & 0 \\ -(1+\varepsilon_1) & 0 \\ 0 & -(1+\varepsilon_3) \end{pmatrix}, \quad A_{M_2} = \begin{pmatrix} k_4 & 0 \\ 0 & k_5 \\ -(1+\varepsilon_3) & 0 \\ 0 & -(1+\varepsilon_4) \end{pmatrix}$$

Объединяя матрицы A_1, A_2 получаем матрицу связей A для исходной системы:

$$A = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_4 & 0 \\ 0 & 0 & k_5 \\ -(1+\varepsilon_1) & 0 & 0 \\ 0 & -(1+\varepsilon_3) & 0 \\ 0 & 0 & -(1+\varepsilon_4) \end{pmatrix}$$

Соответствующая ей система дифференциальных уравнений в частных производных:

$$k_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial k_1} - (1+\varepsilon_1) \frac{\partial \rho_1}{\partial \varepsilon_1} = 0, \quad k_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_2} + k_4 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_4} - (1+\varepsilon_3) \frac{\partial \rho_2}{\partial \varepsilon_3} = 0, \quad k_5 \frac{\partial \rho_3}{\partial k_5} - (1+\varepsilon_4) \frac{\partial \rho_3}{\partial \varepsilon_4} = 0,$$

решение которой образует базис нелинейных параметрических функций кинетических констант:

$$\rho_1 = k_1(1+\varepsilon_1), \quad \rho_2 = \frac{k_2}{k_4}(1+\varepsilon_2), \quad \rho_3 = k_5(1+\varepsilon_3).$$

Список литературы:

1. Темкин М.И. // Доклады Академии наук СССР. 1963. Т.152. №1. С.156-159.
2. Хориути, Дз. // Проблемы физ.химии. М.: Госхимиздат, 1959. С.39-49.
3. Спивак С.И., Исмагилова А.С. // Доклады Академии наук. 2013. Т.451. №3. С.296-298.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.

СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

Кабиров Ю.В.¹, Белокобыльский М.В.¹, Попов В.Р.¹, Никонов П.Т.¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

salv62@mail.ru

В последние годы значительное развитие получила солнечная энергетика. Особый интерес в силу дешевизны и простоты изготовления приобретают органические солнечные элементы на основе идей М. Гретцеля по прямому преобразованию солнечной энергии в электрическую [1]. При этом используются фотохимические реакции по типу фотосинтеза, который отработан природой в течение многих миллионов лет эволюции. Краситель, находящийся в нанопористой матрице из оксида титана при фотовозбуждении отдает электрон в зону проводимости, восстановление проходит с помощью редокс-соединения, меняющего свою степень окисления.

В наших экспериментах использованы красители китайской розы и некоторые другие. В качестве электродов применялись стекла (50x50 мм) с проводящим покрытием из оксида индия-олова, ИТО. Степень пропускания света видимого диапазона для них около 85 %. В качестве редокс-соединения использовали как йод, так и иные соединения. Для улучшения адгезии краситель с матрицей TiO_2 смешивался с агар-агаром. Достигнутые значения напряжения и тока при освещении солнечным светом порядка 1 мВ/см², ток 0.25 мкА/см². Недостатки элемента типичны для органических конструкций, - уменьшение характеристик в 2-3 раза уже через сутки работы. Вид рабочих элементов представлен на рис. 1.

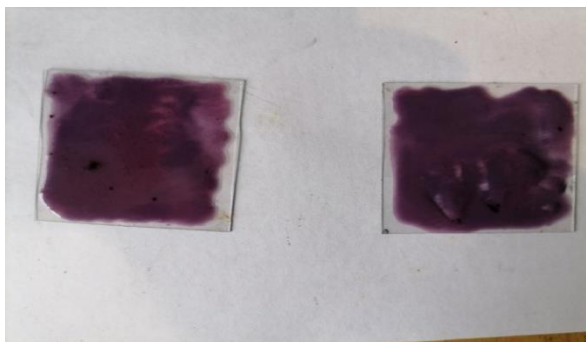


Рис. 1. Вид элементов с матрицей из оксида титана и агар-агара.

Список литературы:

1. O'Regan B., Gratzel M. // Nature. 1991. V. 353. P. 737-739.
2. Gratzel M. // Nature. 2001. V. 414. P. 338-344.

ТЕРМОЭДС В КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Кабилов Ю.В.¹, Пикуль А.Д.¹, Белокобыльский М.В.¹,

Попов В.Р.¹, Летовальцев А.О.¹, Пруцакова Н.В.²

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону.

salv62@mail.ru

В нашей работе синтезированы и изучены трехфазные композитные материалы, состоящие из проводящего компонента $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) и двух диэлектрических: Cu_2O и LiCoO_2 . Целью работы был поиск таких соотношений компонентов, чтобы коэффициент полезного действия (эффективность) преобразования тепловой энергии для синтезированных композитов в электрическую была максимальной.

Известно, что эффективность (или добротность) Z преобразования тепла в электрическую энергию определяется соотношением [1]:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\lambda}, \quad \text{где}$$

S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводимость, λ – теплопроводность. Также для оценки добротности используется и параметр Иоффе ZT , где $T = (T_x - T_r)/2$, T_x – температура холодного спае образца, T_r – температура горячего спае.

Ясно, что наибольшее влияние на добротность оказывает коэффициент Зеебека, S . Поэтому текущей задачей является необходимость добиваться максимального значения S . Исходные компоненты перемешивались и прессовались под давлением 50 МПа, затем синтезировались при температуре 950 °С в течение трех часов. Наилучшие результаты для коэффициента Зеебека дают экспериментально подобранные составы, содержащие 30 % массовых LSMO, 30 % Cu_2O и 40 % LiCoO_2 . Отметим, что лучшие трехфазные образцы имели р-тип проводимости. Образцы представляют собой диски, диаметром 10 мм и толщиной 3-5 мм. Плотность приготовленных образцов 1.9 г/см³. При разнице температур горячего (70 °С) и холодного спаев (55 °С) $\Delta T = 15$ К дают напряжение 5...10 мВ, при токе короткого замыкания порядка 2 мкА. Следует отметить возможность применения приготовленных композитов при значительно более высоких температурах, чем обычные полупроводники [2], поскольку они представляют собой керамические материалы.

Список литературы:

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. Изд-во АН СССР. М.-Л. 1956.
2. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г., Камиллов И.К. Высокотемпературные термоэлектрические свойства полупроводников и их расплавов. Изд-во «Наука-Дагестан». Махачкала. 2015.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО pK_a НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И АМИНОВ ПРИ АГРЕГАЦИИ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВОДА/ВОЗДУХ

Карташинская Е.С.^{1,2}

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк;

²Донецкий национальный технический университет, Донецк
elenafoмина-ne@yandex.ru

Известно, что на структуру и устойчивость моно- и мультимолекулярных пленок ПАВ оказывает влияние множество факторов. Одним из них является константа диссоциации/протонирования, которая определяет способность вещества освобождать/присоединять протон и чаще всего выражается как pK_a/pK_b . Большая часть экспериментальных и теоретических исследований направлена на определение величины pK_a (pK_b) веществ в объемной фазе, в то время как сведений для 2D-агрегатов дифильных соединений существенно меньше.

Цель работы – выявить зависимость величины константы диссоциации насыщенных карбоновых кислот и аминов при их димеризации на межфазной поверхности вода/воздух от длины цепи. При этом был использован квантово-химический подход, разработанный ранее [1] с использованием полуэмпирических квантово-химических методов PM3 и PM6 с учетом модели COSMO. Расчетная модель включает оценку энергий Гиббса образования и димеризации ПАВ в нейтральной и ионизированной формах, а также соответствующих мономеров, в водной и газовой фазах, и не требует построения каких-либо термодинамических циклов.

Результаты расчетов показали, что: 1) образование димеров с нейтральными и заряженными молекулами ПАВ в соотношении 1:1 является более энергетически выгодным; 2) величина поверхностного pK_a димеров карбоновых кислот и аминов отличается от такового для мономеров в объемной фазе и зависит от длины цепи ПАВ; 3) увеличение длины цепи карбоновых кислот на один метиленовый фрагмент приводит к смещению величины pK_a димеров на 0,4 единицы в область больших значений, в то время как для аминов это смещение почти несущественно и составляет 0,05 единиц в сторону меньших значений [2].

Список литературы:

1. Vysotsky, Yu. B.; Kartashynska, E. S.; Belyaeva, E. A.; Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Miller, R. *Computational Methods for Complex Liquid-Fluid Interfaces*. Eds. M. Karbaschi, R. Miller M. T. Rahni. : CRC Press, 2016, 199-249.
2. Высоцкий, Ю. В.; Карташинская, Е. С. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020, 12, 370-382.

ДИФФУЗИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ

*Князева А.Г.¹, Матвеев А.А.², Коптелов А.А.², Коптелов И.А.³,
Рогозина А.А.²*

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

²Федеральный центр двойных технологий «Союз», Дзержинский

³Инновационный центр «Баррикады», Москва

npi-2013@mail.ru

Старение полимерных систем во время хранения приводит к ухудшению их эксплуатационных характеристик. Одним из главных механизмов деградации изделий из пластифицированных композиционных материалов (КМ) является потеря химически не связанных пластификаторов за счет их испарения или миграции в другие среды, находящиеся в контакте с изделиями [1]. Миграция пластификаторов из композиционных материалов в полимерные покрытия приводит к нарушению адгезионной прочности и к деградации механических характеристик изделий [2-3]. В докладе приведено аналитическое решение задачи диффузии пластификатора из КМ в тонкостенное полимерное покрытие. Постановка задачи:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, & -h_1 < x < 0; \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}, & 0 < x < h_2; \\ x = 0: & D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x}; & C_1 = \Gamma C_2; \\ x = -h_1: & D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} = 0; & x = h_2: D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} = 0; \\ t = 0: & C_1 = C_{10}, & C_2 = C_{20}. \end{aligned}$$

Здесь x – координата; t – время; C_1 и C_2 – концентрация пластификатора в КМ и покрытии с коэффициентами диффузии соответственно D_1 и D_2 ; h_1 и h_2 – толщина КМ и покрытия; Γ – коэффициент распределения (отношение предельных концентраций пластификатора в КМ и покрытии). Внешние стороны КМ и покрытия непроницаемы для пластификатора.

Решение этой задачи получено операционным методом для типичного случая $h_1 \gg h_2$:

$$\begin{aligned} C_1(x, t) &= C_{10} - \frac{(C_{10} - \Gamma C_{20})\sqrt{D_2/D_1}}{(\Gamma + \sqrt{D_2/D_1})} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \varepsilon^n \times \\ &\times \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{2nh_2}{2\sqrt{D_2t}} + \frac{|x|}{2\sqrt{D_1t}} \right] - \operatorname{erfc} \left[\frac{2(n+1)h_2}{2\sqrt{D_2t}} + \frac{|x|}{2\sqrt{D_1t}} \right] \right\}; \end{aligned}$$

$$C_2(x, t) = C_{20} + \frac{(C_{10} - \Gamma C_{20})}{(\Gamma + \sqrt{D_2/D_1})} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \varepsilon^n \times \\ \times \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{2(n+1)h_2 - x}{2\sqrt{D_2 t}} \right] + \operatorname{erfc} \left[\frac{2nh_2 + x}{2\sqrt{D_2 t}} \right] \right\}.$$

На рисунке 1 приведен пример распределения концентраций пластификатора в КМ (а) и покрытии (б) в различные моменты времени при следующих исходных данных: $C_{10} = 0.12$ г·см⁻³, $C_{20} = 0$, $h_1 = 0.5$ м, $h_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ м, $\Gamma = 0.1$, $D_1 = 2.4 \cdot 10^{-12}$ м²/с, $D_2 = 1.0 \cdot 10^{-12}$ м²/с.

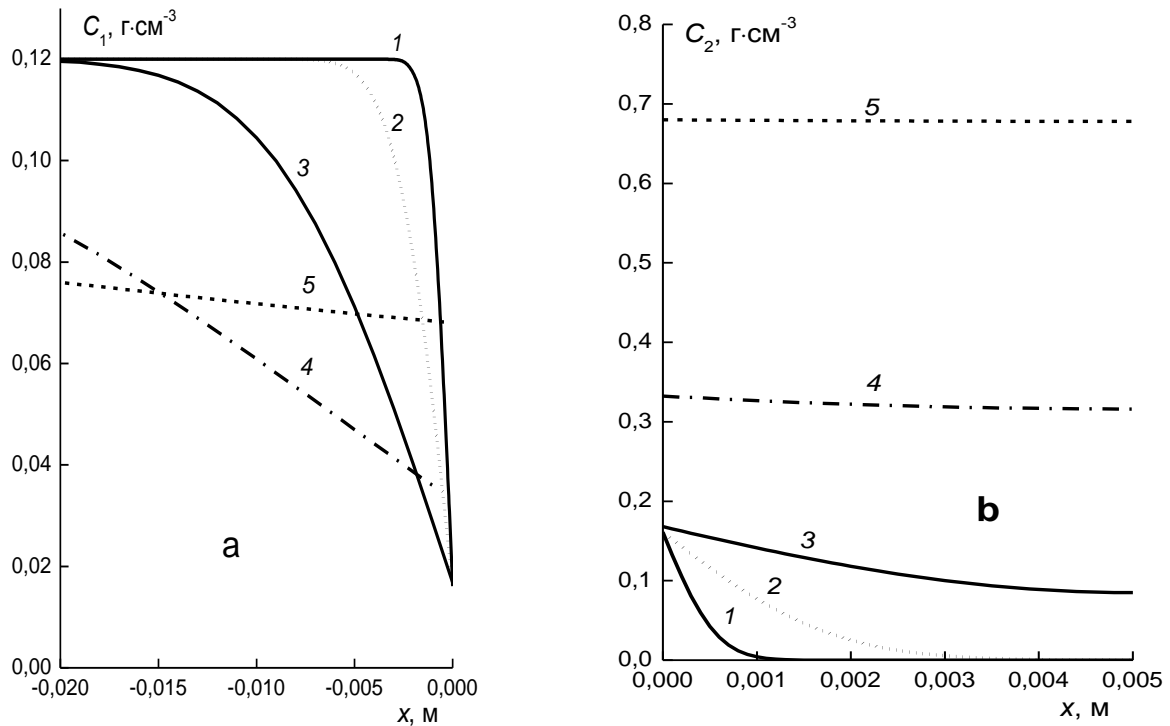


Рис. 1. Распределение концентраций пластификатора в КМ (а) и полимерном покрытии (б) в моменты времени 10^5 с (1), 10^6 с (2), 10^7 с (3), 10^8 с (4) и 10^9 с (5).

Вид рассчитанных распределений концентраций пластификатора качественно соответствует экспериментальным данным, полученным в работе [4].

Список литературы

1. Wei X.-F., Linde E., Hedenqvist M.S. // *Materials Degradation*. 2019. V. 3. P. 1-7.
2. Pröbster M., Schmucker R.H. // *Acta Astronautica*. 1986. V. 13. Issue 10. P. 599-605.
3. Grythe K.F., Hansen F.K. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. V. 103. P. 1529-1538.
4. Жарков А.С., Анисимов И.И., Марьяш В.И., Десятых В.И., Люкшин Б.А. // *Физическая мезомеханика*. 2006. Т. 9. № 4. С. 93-106.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-МЕТИЛДИОКСОЛАНА-1,3 В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Ковалёва Е.В.¹, Блохин А.В.², Гарист И.В.³, Щемелев, А.П.³, Стенурко Е.Н.²

¹ Могилевский государственный университет имени А.А. Кулешова,
Могилев

² Белорусский государственный университет, Минск

³ Белорусский государственный университет пищевых и химических
технологий, Могилев

e-mail: kovaleva_ev@msu.by

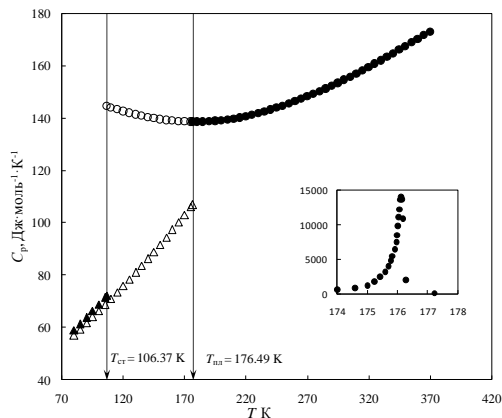
Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии исследованы термодинамические свойства 4-метилдиоксолана-1,3 в стеклообразном, кристаллическом и жидком состояниях. Коммерческий образец 4-метилдиоксолана-1,3 (CAS 1072-47-5, фирма «abcг») с исходной чистотой 96 % масс. перед экспериментом был обезвожен металлическим натрием и очищен методом многократной фракционной перегонки. Подготовленный образец имел чистоту более 99.8 % масс. по данным ГЖХ. Теплоемкости образца 4-метилдиоксолана-1,3 в интервале (80 – 370) К измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области). 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 ($R_0 \approx 50 \text{ Ом}$), откалиброванным по МТШ-90 во ВНИИФТРИ (г. Москва). Погрешность измерения теплоемкости не превышала $\pm 0.4 \%$. Вклад теплоемкости образца в суммарную теплоемкость заполненной калориметрической ампулы составлял не менее 40 %.

Сглаженные значения теплоемкости 4-метилдиоксолана-1,3 с температурным шагом 5 К представлены на рисунке. Установлено, что жидкий 4-метилдиоксолан-1,3 при охлаждении от $T = 290 \text{ К}$ со скоростью $(0.03 - 0.01) \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ переохлаждается с последующим образованием стеклообразной фазы. При измерении теплоемкости в режиме нагрева расстеклование образца происходит в интервале от 95 К до 108 К. Спонтанная кристаллизация переохлажденной жидкости начинается при $T = 115 \text{ К}$. Установлено, что в результате аномально медленной кристаллизации в течение примерно 2 суток образуется метастабильная кристаллическая фаза. В ходе измерения ее теплоемкости в интервале (146 – 174) К происходит самопроизвольный экзотермический переход в стабильный кристалл. В дальнейших исследованиях для получения стабильной кристаллической фазы образец после начала кристаллизации медленно нагревался до $T = 174 \text{ К}$ и выдерживался при этой температуре в

течение (10 – 20) ч до установления постоянного температурного хода калориметра.

Температура стеклования и скачок теплоемкости при расстекловании оказались равными соответственно

$$T_{ст} = (106.37 \pm 0.02) \text{ К} \text{ и } \Delta_{ст}^{жк} C_p = (72.44 \pm 0.65) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$



▲ – кристалл, Δ – стекло, ● – жидкость, ○ – переохлажденная жидкость

Рис. Температурная зависимость сглаженных значений теплоемкости 4-метилдиоксолана-1,3 при давлении насыщенного пара

На рисунке на вставке представлены опытные значения теплоемкости в области плавления.

Температура плавления абсолютно чистого вещества $T_{пл} = (176.49 \pm 0.02) \text{ К}$ и чистота исследованного образца $x = (99.06 \pm 0.05) \% \text{ мол.}$ 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) 4-метилдиоксоланом-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 и стеклообразном состоянии еще меньше.

Энтальпия и энтропия плавления 4-метилдиоксолана-1,3 по результатам трех серий измерений оказались равными соответственно

$$\Delta_{кр}^{ж} H_m^{\circ} = (8527 \pm 10) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta_{кр}^{ж} S_m^{\circ} = (48.31 \pm 0.06) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

На основании сглаженных значений теплоемкости и параметров плавления рассчитаны стандартные термодинамические функции (энтропия, приведенные энтальпия и энергия Гиббса) 4-метилдиоксолана-1,3 в конденсированном состоянии.

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

СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ШПИНЕЛЕЙ ТИПА CuAl_2O_4 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ АД1 И М2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

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

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: zajogin_an@mail.ru

²ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа»,
Минск, Беларусь

Шпинель CuAl_2O_4 , имеет довольно необычные искажения кристаллической структуры, которая сопровождается сильной модификацией их магнитных свойств, что вызывает большой интерес. Несмотря на значительное количество работ по изучению синтеза шпинелей типа CuAl_2O_4 отработка методик получения прекурсоров для синтеза нанокерамик CuAl_2O_4 остается актуальной задачей. Большинство методов включают в себя сложные рабочие процессы.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов алюминиевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, оксидов Cu и Al_2O_3 для использования в технологиях получения нанокерамик типа CuAl_2O_4 . Образование кластеров CuAl_2O_4 происходит за счет реакции слипания различных субоксидов AlO и оксидов Cu.

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.

На рис. 1а, в качестве примера, представлены результаты по зависимости интенсивности линий атомов Cu, ионов Al и полос AlO от интервала между импульсами при их энергии 52 мДж. На рис. 1б приведены результаты, полученные при последовательном воздействии серии из 200 сдвоенных импульсов на гибридную мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок Al (0,8 мм) и Cu, интервал между импульсами 10 мкс.

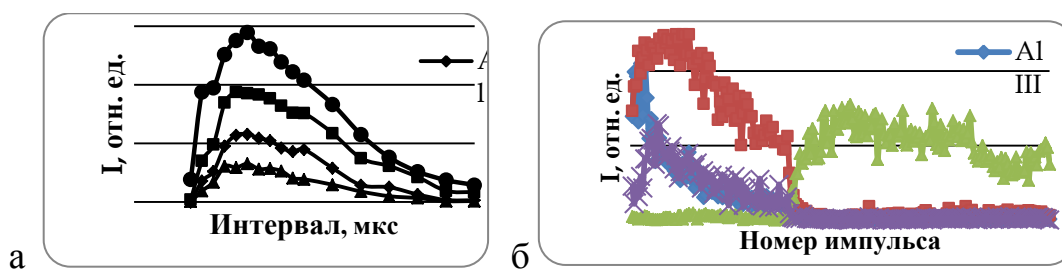


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий атомов Cu I (510,554 нм), ионов Al III (452,918 нм), Al II (466,305 нм) и полос AlO (484,5 нм) в спектрах: а - от интервала между импульсами; б – от количества импульсов.

Как видно из анализа графиков на рис. 1а при интервале равном 0 мкс интенсивность ионных линий и полос практически равна нулю. Максимум интенсивности достигается при интервале порядка 10 мкс.

Используя полученные результаты, мы провели исследования процессов получения нанопорошков-прекурсоров из сложных мишеней сериями сдвоенных (СЛИ) и одиночных (ОЛИ) последовательных импульсов. Абляцию мишени осуществляли сериями из 200 сдвоенных лазерных импульсов, Всего 100 точек. Анализ 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.

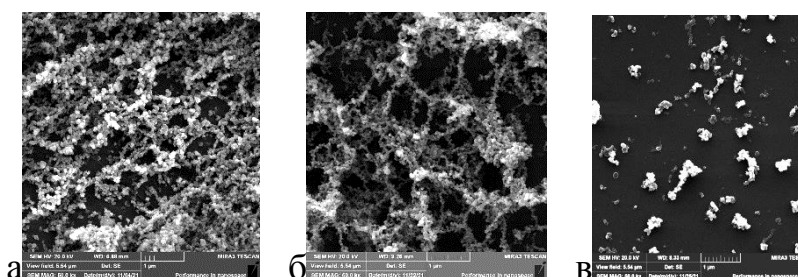


Рис. 2. Изображения частиц и фракталов: СЛИ а –дно; б – бок; в - ОЛИ

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

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 большее время. Полное время осаждения образующейся пылевой плазмы составляло нескольких десятков минут.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ AlMg_2 И M_2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

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

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
²ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа», Минск, Беларусь e-mail:
zajogin_an@mail.ru

Алюминат меди CuAlO_2 является полупроводником, прозрачным для видимого света. CuAlO_2 имеет широкую полосу пропускания $\sim 3,5$ эВ. Нелегированный CuAlO_2 обладает р-типом проводимости. Основным отрицательным фактором влияющих на качество материала является довольно низкая проводимость материалов. Для того чтобы повысить проводимость, число зарядовых носителей может быть увеличено путем допирования исходного материала примесями. Исследования показали, что в результате допирования CuAlO_2 двухвалентными катионами Ca^{+2} , Mg^{+2} , дырочная проводимость материала повышается.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов алюминиевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al , оксидов Cu , Mg и Al для использования в технологиях получения нанокерамик типа $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$. Образование кластеров $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ происходит за счет реакции слипания различных оксидов Al , Cu и Mg .

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.

Динамика процессов образования атомов и ионов Al , Cu , Mg , радикалов AlO исследовалась методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из алюминиевого сплава типа AlMg_2 и меди M_2 от энергии (20-60 мДж) и интервала между импульсами от 0 до 50 мкс.

На рис. 1а, в качестве примера, представлены результаты по зависимости интенсивности линий атомов Cu , Mg , ионов Al и полос AlO от интервала между импульсами при их энергии 52 мДж. На рис. 1б приведены результаты, полученные при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на гибридную мишень, состоящую из

склеенных между собой пластинок сплава АМг2 (0,23 мм) и М2 (0,2 мм) при энергии импульсов 52 мДж, интервал между импульсами 10 мкс..

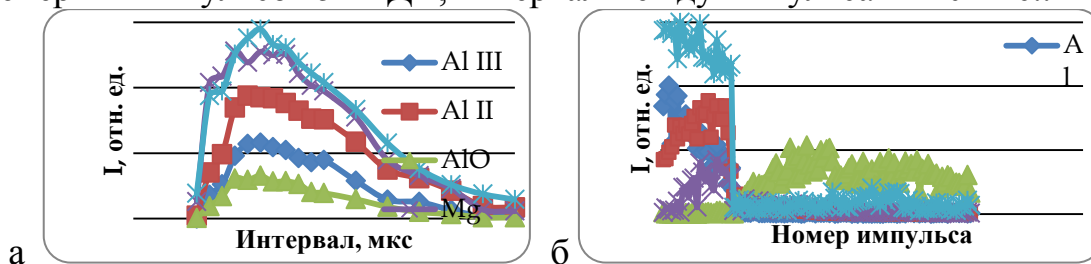


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий атомов Cu 1 (510,554 нм), Mg 1 (518,4 нм), ионов Al III (452,918 нм), Al II (466,305 нм) и полос AlO (484,5 нм) в спектрах: а - от интервала между импульсами; б – от количества импульсов.

Как видно из анализа графиков на рис.1а при интервале равном 0 мкс интенсивность ионных линий и полос практически равна нулю. Максимум интенсивности достигается при интервале порядка 10 мкс.

Используя полученные результаты, мы провели исследования процессов получения нанопорошков-прекурсоров из сложных мишеней сериями сдвоенных (СЛИ) и одиночных (ОЛИ) последовательных импульсов. Абляцию осуществляли сериями из 110 сдвоенных лазерных импульсов, Всего 100 точек. Анализ 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.

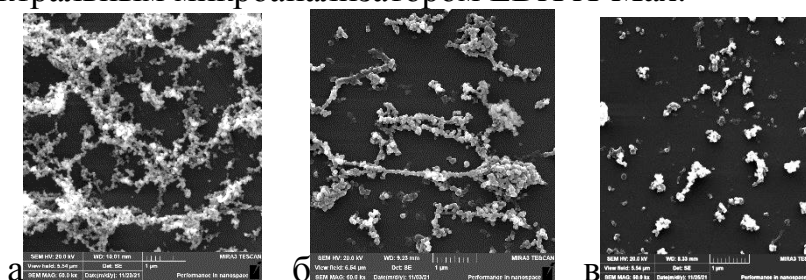


Рис. 2. Изображения частиц и фракталов: СЛИ а –дно; б – бок; в - ОЛИ

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 проходит 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 (рис.2б) показывают, что тенденция к образованию цепочечных структур наиболее ярко проявляется в системах с диффузионным механизмом переноса нанокластеров из лазерного факела. Полное время осаждения составляло нескольких десятков минут.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕДИ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕДИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

*Коваленко М.Н.¹, Алексеенко Н.А.², Рутковская Л.С.¹,
Патапович М.П.¹, Чинь Н.Х.³, Зажогин А.П.¹*

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,

²ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В.
Романа», Минск, Беларусь

³ Виньский университет, г. Винь, Вьетнам

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 $p\text{-CuO}$, 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) мишени из медного сплава М2 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 и ионов Cu при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из сплава меди М2 энергии (20-60 мДж) и интервала между импульсами (0-20 мкс).

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu от энергии и интервала между импульсами представлены на рис. 1а. Количество импульсов в серии 50.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Cu (522,0 нм) количества импульсов для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1б. Толщина медной пластинки 0,23 мм. Изменяя толщину пластинки и количество лазерных

импульсов в серии возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

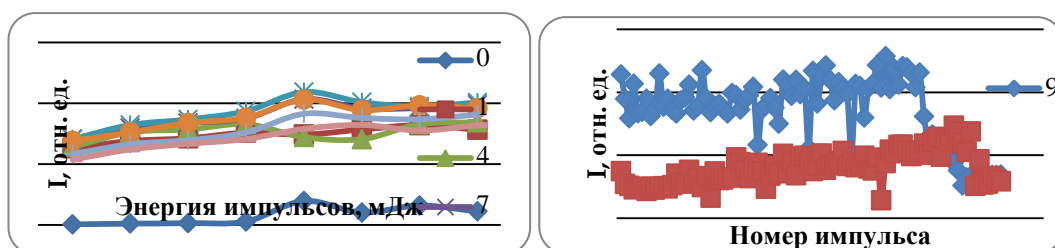


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Cu: а - от энергии и интервала между импульсами; б – для углов 90° и 70°

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, наночастиц оксидов меди проводилось при воздействии серии из 150 сдвоенных лазерных импульсов на мишень из сплава меди М2 (толщина 1 мм) установленную под углом 70° к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности мишени с напыленными пленками, полученные с помощью микроскопа Webbers, увеличение 50 раз, приведены на рис. 2а и 2б. Размер кадра 2 мм. Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками 3 сериями по 150 лазерных импульсов, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рис. 2д.

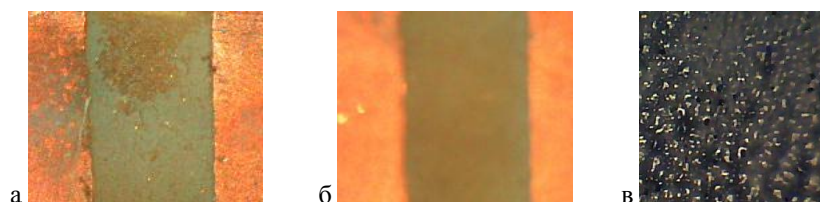


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди сериями сдвоенных лазерных импульсов: а – 150 импульсов; б – 3x250 импульсов, в - напыление на стекле, увеличение 375 раз

Из анализа снимков видно, что использование только 150 импульсов не обеспечивает хорошего качества пленки. Необходимо использовать порядка 3 напылений по 150 импульсов с небольшим перекрытием пятен на мишени. На рис. 2в - черная пленка – оксид меди CuO. средний размер шариков составляет примерно 1-2 мкм. Островки CuO состоят из кристаллитов размеров 20-30 нм.

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

1. Л. А. Обвинцева. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LI, № 2. С. 110-118.

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

*Коваленко М.Н.¹, Алексеенко Н.А.², Рутковская Л.С.¹,
Красноперов Н.Н.¹, Зажогин А.П.¹*

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
²ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В.
Романа», Минск, 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 Cu₂O (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 из 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.

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 воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 1. Толщина медной пластинки 0,23 мм. Изменяя количество

лазерных импульсов в серии возможно целенаправлено менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

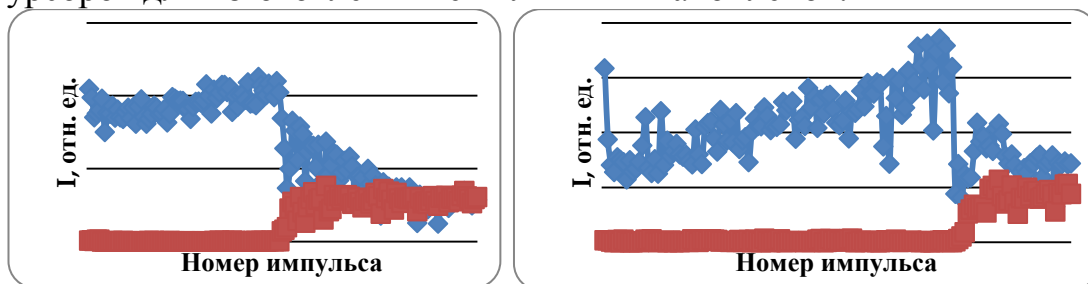


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Cu Fe от количества импульсов: а – угол 90° ; б – угол 70°

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, наночастиц оксидов меди и железа проводилось при воздействии серии из 150 сдвоенных лазерных импульсов на мишень установленную под углом 70 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности мишени с напыленными пленками, полученные с помощью микроскопа Webbers, увеличение 50 раз, приведены на рис. 2а. Размер кадра 2 мм. Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками 3 сериями по 150 лазерных импульсов, увеличенные с помощью микроскопа Биолам в 375 раз, приведены на рис. 2д.



Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов меди сериями сдвоенных лазерных импульсов: а – 3×150 импульсов; б – напыление на стекле, увеличение 375 раз

Предварительные проведенные эксперименты показали, что использование только 150 импульсов не обеспечивает хорошего качества пленки. Необходимо использовать порядка 3 напылений по 150 импульсов с небольшим перекрытием пятен на мишени. На рис. 2б - черная пленка – оксид меди CuO . средний размер шариков составляет примерно $1-2$ мкм. Острова CuO состоят из кристаллитов размеров $20-30$ нм. Светлые участки поверхности можно отнести к оксидам железа.

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

1 Л. А. Обвинцева. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. ЛП, №2. С. 110-118.

АНАЛИЗ ЙОДА В МОРСКОЙ КАПУСТЕ, ОСНОВАННЫЙ НА ИЗМЕНЕНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГАЛОГЕНОВ В КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Козликова Е.Е., Никольский В.М.

Тверской государственный университет, Тверь

lenkaanika@yandex.ru

Морская капуста имеет уникальный сбалансированный состав и содержит важнейшие для организма витамины, минералы, микроэлементы. Среди них важнейшим считается йод. Благодаря его биологическому происхождению йод из морской капусты эффективно усваивается организмом. Это отличная добавка для профилактики и лечения проблем щитовидной железы. Важно отметить, что при поступлении в организм йод утилизируется не только щитовидной железой. Клетки иммунной системы так же используют этот элемент. Например, фагоциты осуществляют своё бактерицидное действие с помощью йодидов и оксидидов. Выявленные при йододефиците изменения ряда показателей иммунной системы могут служить факторами, модифицирующими нормальный иммунный ответ [1]. Йод из морской капусты улучшает пищеварение, обменные процессы, делает крепким иммунитет. Этот химический элемент очень востребован человеком, однако, его избыточное поступление в организм чревато негативными последствиями. Если другие вещества (в случае переизбытка) выводятся из организма естественным путем, то с йодом этого не происходит. Он постепенно накапливается и вызывает гипотериоз (синдром снижения уровня гормонов щитовидной железы), поскольку суточная потребность человека в йоде не превышает 200 мкг, в то время как в одной чайной ложке сухого порошка из водоросли его может быть в десять раз больше (до 2000 мкг)

Чтобы морская капуста, как пищевая добавка, приносила пользу и не вызвала функционального расстройства, необходимо тщательно контролировать в ней содержание йода. Дело в том, что разные типы морской капусты содержат разное количество йода. Оба полезны, питательны, обладают ярко выраженным омолаживающим действием. Отличаются лишь процентным содержанием в них йода (ламинария - 56,12 мкг/100 г сырья, а фукус - 65,46 мкг/100 г сырья) [2].

В нашем эксперименте содержание йода определяли в аптечной (сухой) морской капусте (российский производитель ЗАО Ст.-Медиафарм) и в сухой морской капусте из торговой сети NoriChips (российского бренда SenSoy). Присутствие других галогенидов, кроме йода не мешает нашему определению. Это объясняется ходом изменения растворимости галогенидов серебра в терминах теории жестких и мягких кислот и оснований. Фторид-ион – более жесткое основание, чем хлорид-ион; свойства бромид-ионов находятся в промежуточном положении при

переходе к типично мягкому основанию – йодид-иону. Поскольку Ag^+ представляет собой мягкую кислоту, силы взаимодействия катиона и анион возрастают от AgF и AgI , что имеет следствием уменьшение растворимости галогенидов в том же направлении. Об этом свидетельствуют и величины PR галогенидов, так $\text{PR}_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$, $\text{PR}_{\text{AgBr}} = 4,4 \cdot 10^{-13}$, $\text{PR}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Растворимость йодида серебра меньше, чем у хлорида и бромида серебра, а значит йодид выпадет первым в осадок. Универсальным индикатором на йод является крахмал (появление синей окраски раствора).

Каждую навеску сухой морской капусты озоляли в муфельной печи при температуре 550-600°C, при которой все формы йода переводились в йодиды [3]. Навеску золы растворяли в воде и помещали в мерную колбу. Аликвоту в 2 мл, помещали в стакан на 50 мл, добавляли по 1 мл 2 N H_2SO_4 и по 10 капель 1 % раствора крахмала. Полученный раствор подвергали электролизу в течение нескольких секунд для выделения молекулярного йода.

Затем пробу титровали свежеприготовленным раствором AgNO_3 до исчезновения синей окраски комплекса крахмала с йодид-ионами.

В результате были получены следующие результаты:

- в аптечной морской капусте содержалось 238 мг I₂ / 100 г продукта;
- морской капусте из торговой сети NoriChips содержалось 210 мг I₂ / 100 г.

Эти данные соответствуют справочным материалам: аптечная морская капуста (сухая) от 200-250 мг/100 г; магазинная морская капуста (сухая) 50-220 мг/100 г [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкина, С. М. Его величество йод / С. М. Малкина, А.В. Климушкин // Инновационная наука. – 2020. - № 1. – С. 92-93.
2. Ламинария: полезные свойства // Траволечение и питание: электронный журнал. URL: <https://poltava-krimsan.ru/pro-edu/laminariya-yaponskaya.html> (дата обращения: 23.02.2022).
3. [Табаторович А.Н., Резниченко И.Ю. Технология и оценка качества пастилы, обогащенной органическим йодом // Техника и технология пищевых производств. – 2016. – Т. 40. - №1. – С.61 – 66.](#)
4. Где очень много йода? // Медицинский справочник: электронный справочник. URL: <https://med-tutorial.ru/med-article/37-zdorove-pravilnoe-pitanie/gde-ocen-mnogo-ioda> (дата обращения (13.02.2022)).

ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ ПОДХОД В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ

Козлова Р.Р., Виноградова М.Г.

Тверской государственной университет, Тверь

Vinogradova.MG@tversu.ru

Одной из важных задач теоретической химии является определение свойств химических соединений на основании их молекулярной структуры. Для гликолей экспериментальных сведений по термодинамическим свойствам немного и поэтому установление связи между их строением и свойствами является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является – установление количественных корреляций «структура-свойство» гликолей. Для этого в работе решались следующие задачи: оценка состояния численных данных по термодинамическим свойствам двухатомных спиртов; подбор топологических индексов (ТИ) и построение расчётных схем; проведение численных расчетов; построение и анализ графических зависимостей.

Для достижения поставленной цели в работе применяются методы теории графов, методы статистической обработки данных, метод наименьших квадратов (МНК) и др .

В теоретико-графовом подходе исследуются математические модели молекулярной структуры – химические графы, в которых вершины соответствуют атомам, а рёбра – химическим связям. В качестве дескрипторов для изучения корреляций “структура – свойство” часто применяются топологические индексы. Их можно использовать и в аддитивных схемах расчёта и прогнозирования. Так в третьем приближении для гликолей имеем [1]:

$$P_{C_nH_{2n+2}O_2} = p_1b + p'_1b' + p_2\Gamma_{CC} + p'_2\Gamma_{CO} + p''_2\Gamma_{OO} + R\Delta_{CCC} + R'\Delta_{CCO} + R''\Delta_{COO} + p_3\tau_{CC} + p'_3\tau_{CO} + p''_3\tau_{OO} + p_4\omega_{CC} + p'_4\omega_{CO} + p''_4\omega_{OO}$$

Здесь $p_1, p_2, p_3, p_4, \dots$ – соответственно такие индексы как число путей длины один, два, три; R – число троек смежных рёбер; b, Γ_{CC}, \dots – соответствующие параметры. Так как в результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, то для энтальпии образования параметры $\Gamma_{CO}, \Gamma_{OO}, \Delta_{COO}$ и ω_{CC} пропадают, а параметры Δ_{CCC} и Δ_{CCO} были заменены на параметр $c = R\Delta_{CCC} + R'\Delta_{CCO}$, τ_{CC} и τ_{CO} – на параметр $d = p_3\tau_{CC} + p'_3\tau_{CO}$ и ω_{CO}, ω_{OO} были заменены на параметр $f = p_4\omega_{CO} + p''_4\omega_{OO}$. Для теплоёмкости параметры $\Gamma_{CC}, \Gamma_{OO}, \Delta_{CCO}, \Delta_{CCC}, \tau_{CC}, \tau_{OO}, \omega_{CC}, \omega_{OO}$ пропадают, а параметры b и b' были заменены на параметр $a = p_1b + p'_1b'$.

В третьем приближении проведены численные расчёты $\Delta_f H^0_{(ж, 298 K)}$ и $C^0_{p(ж, 298 K)}$ гликолей. Получены новые данные, согласующиеся с экспериментом [2] (см. табл.1 и табл.2).

Таблица 1:

Результаты расчета $\Delta_f H^0_{(ж, 298 K)}$ гликолей в третьем приближении в жидкой фазе (в кДж/моль)

Значения параметров оценки $\Delta_f H^0_{(ж, 298 K)}$ и результаты расчёта	Параметр						
	<i>a</i>	<i>b</i>	Γ_{cc}	<i>c</i>	<i>d</i>	τ_{co}	<i>f</i>
	-388,537	-4,800	23,762	-23,900	-25,837	-103,500	-31,975
$\bar{\varepsilon}$	0,6						
ε_{max}	1,6						

Таблица 2:

Результаты расчета $C^0_{p(ж, 298 K)}$ гликолей в третьем приближении в жидкой фазе (в Дж/мольК)

Значения параметров оценки $C^0_{p(ж, 298 K)}$ и результаты расчёта	Параметр			
	<i>a</i>	Γ_{co}	τ_{co}	ω_{co}
	118,236	-101,964	13,355	-106,191
$\bar{\varepsilon}$	2,1			
ε_{max}	$\pm 3,0$			

В работе также исследованы зависимости вида $\Delta_f H^0_{(ж, 298 K)} = f(\text{ТИ})$. Были выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между энтальпией образования (в кДж/моль) гликолей и ТИ [3].

Рассмотрены также графические зависимости «Свойство – топологический индекс», «Свойство – номер изомера» и «ТИ – номер изомера». Показано, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования и топологического индекса, например, $\Delta_f H^0_{(ж, 298 K)}$ 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'*, *Z*) такой корреляции нет. С увеличением числа изомеров такие корреляции усложняются, что необходимо учитывать при аналитическом изучении зависимостей “Энтальпия образования – ТИ” [4].

Список литературы:

1. Виноградова М.Г., Козлова Р.Р., Савельева Т.А. // Вестник ТвГТУ. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2021. № 1 (9). С. 71-79.
2. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. — URL: <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 20.12.21).
3. Виноградова М.Г., Козлова Р.Р., Крылов П.Н. // Вестник ТвГУ: Сер. Химия. 2021. № 1 (43). С. 104-108.
4. Виноградова М.Г., Козлова Р.Р. // Вестник ТвГУ: Сер. Химия. 2021. № 3 (45). С. 123-131.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЗОНДОВЫЙ ДАТЧИК НА ОСНОВЕ ККТ СИСТЕМ I-III-VI

Козодаев Д.А.¹, Корепанов О.А.¹, Мошников В.А.¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

korepanov@ntmdt.nl

Работа посвящена расширению возможностей флуоресцентных зондовых датчиков на основе коллоидных квантовых точек (ККТ), путем вариации их состава, размеров и длины волны излучения.

В [1] авторы предложили способ регулирования длины волны попадающего на образец излучения из капиллярного зондового датчика. Авторы предлагают модели реализации флуоресцентного зондового датчика, оптические свойства которого будут определяться наполняющим его материалом, при этом длина волны возбуждающего материал лазера будет фиксированной. В частности, авторами рассмотрена реализация зондовых датчиков на основе перовскитов и бинарных ККТ, а также структур ядро/оболочка на их основе. Недостатком представленного зондового датчика [1] является относительно высокая токсичность используемых ККТ.

В качестве альтернативного варианта наполнения в настоящей работе выделяются растворы ККТ систем I-III-VI (AgInS_2 , CuInS_2 , AgInSe_2 , CuInSe_2). Вариативность эмиссионных характеристик ККТ может достигаться путем регулирования их размера (рис. 1). Энергия испускаемого фотона обратно пропорциональна размеру ККТ. Таким образом возможно наблюдение фотолюминесценции (ФЛ) в диапазоне от ультрафиолетовой до инфракрасной области [2]. Также на эмиссионные характеристики оказывает влияние соотношение входящих в состав ККТ металлов. В частности, было установлено, что увеличение количества металла I группы (Ag, Cu) в ККТ I-III-IV приводит к смещению пика эмиссии в длинноволновую область (рис. 2).

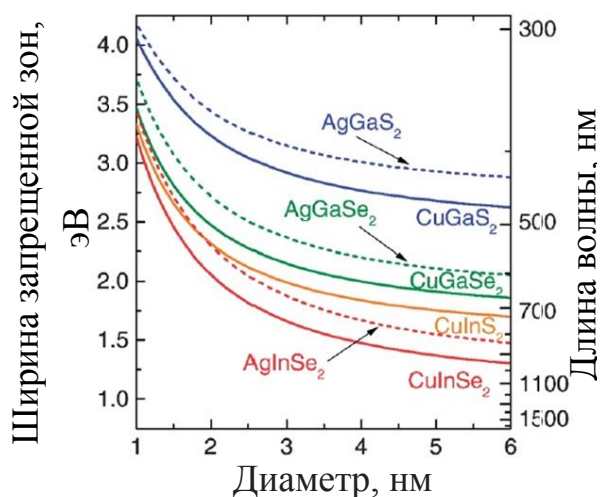


Рис. 1 – Эволюция ширины запрещенной зоны с изменением размера различных ККТ типа I-III-VI [3]

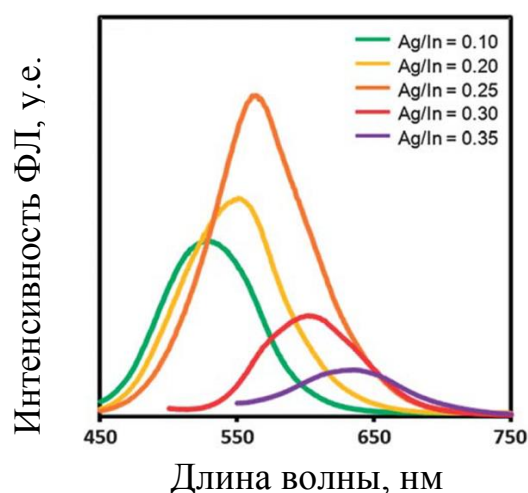


Рис. 2 – Спектры ФЛ ККТ AgInS_2 , синтезированных с различным соотношением $[\text{Ag}]:[\text{In}]$ [4]

Развитие методов создания наполненных ККТ зондовых датчиков позволит наблюдать эффекты гигантского комбинационного рассеяния. В таком случае необходимо совпадение длины волны излучения ККТ и резонансной длины волны поверхностных плазмонов [5].

Список литературы:

1. Патент № 2731164 РФ МПК G01Q 60/18, G01Q 70/10, B82Y 35/00. Зонд ближнепольного оптического микроскопа: № 2020110147: заявл. 11.03.2020; опубл. 31.08.2020 / Белорус А. О., Пастухов А. И., Краснобородько С. Ю., Козодаев Д. А., Мошников В. А – 17 с.
2. Jain, S., Bharti, S., Bhullar, G. K., & Tripathi, S. K. I-III-VI core/shell QDs: Synthesis, characterizations and applications //Journal of Luminescence. – 2019. – С. 116912.
3. Aldakov D., Lefrançois A., Reiss P. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications //Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – Т. 1. – №. 24. – С. 3756-3776.
4. Regulacio, M. D., Win, K. Y., Lo, S. L., Zhang, S. Y., Zhang, X., Wang, S., Han M-Y, Zheng, Y. Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS_2 -ZnS quantum dots and their biological applications //Nanoscale. – 2013. – Т. 5. – №. 6. – С. 2322-2327.
5. Матюшкин Л. Б., Перцова А., Мошников В. А. Усиление люминесценции квантовых точек вблизи слоя наночастиц Ag/SiO_2 //Письма в ЖТФ. – 2018. – Т. 44. – №. 8. – С. 35.

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ: МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Комаров П.В.^{1,2}, Халатур П.Г.¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской Академии Наук, г. Москва 19991

² Тверской государственный университет, г. Тверь, 170100
pv_komarov@mail.ru

В докладе обсуждается теоретическая разработка нового подхода к созданию функциональных наноструктурированных материалов на основе самоорганизующихся полимерных нанокompозитов. К настоящему времени выполнен ряд исследований в данном направлении с использованием различных методов компьютерного моделирования. Однако целый ряд принципиальных вопросов остается открытым. В частности, большой интерес представляет решение вопроса о том, как поведет себя нанокompозит в условиях микрофазного расслоения полимерной матрицы. Хотя наиболее точное исследование формирования, структуры и свойств полимерных нанокompозитов обеспечивают полноатомные методы, однако их практическая реализация сопряжена с огромными вычислительными затратами, поскольку для адекватного описания наноматериалов требуется моделировать системы из многих миллионов атомов на временах порядка долей секунды. В связи с этим одной из приемлемых альтернатив является использование крупнозернистых моделей, которые применимы в широком диапазоне мезоскопических масштабов (от нескольких десятков до тысячи нанометров) и могут быть реализованы с использованием приемлемых вычислительных ресурсов. Кроме того, такой подход позволяет формулировать и решать качественно новые задачи, связанные с дизайном композитов на основе самоорганизующихся полимерных матриц. В докладе приводятся примеры мезомасштабного моделирования самоорганизующихся полимерных нанокompозитов на основе смесей диблок сополимеров с различными наночастицами и обнаруженные новые наноразмерные структуры (как стабильные, так и метастабильные), которые могут найти применение при разработке новых функциональных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794) и ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ХИТОЗАНОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Коновалова А.А., Конюхов В.Ю.

РХТУ имени ДИ. Менделеева

volkon_1@mail.ru

Хитозан – производное линейного еиноного полисахарида, макромолекулы состоят из случайно связанных β -(1-4) D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамин. Получают хитозан только из хитина, в природе встречается в клеточных стенках клеток грибов отдела *Zygomycota* (в комплексе с хитином) и панцирях ракообразных. Хитозан — катионный полисахарид основного характера. На сегодня достигнут уровень очистки до 85 %. Хитозан применяют в качестве добавки в корма для животных, его используют при изготовлении продуктов питания и косметики, применяют в продуктах биомедицины, в сельском хозяйстве.

С каждым годом расширяется область применения хитозанов. На кафедре физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева методом обращенной газовой хроматографии исследовали адсорбционные свойства красочных пигментов [1].

Представляло интерес провести аналогичные исследования хитозанов и их модификаций. Измерения проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с катарометром в качестве детектора. Газом-носителем служил гелий с объёмной скоростью 30 см³/мин. Тонкодисперсный порошок хитозана наносили на поверхность инертного носителя, который затем помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см. Тестирующие вещества (вода, гексан, хлороформ, ССl₄, этанол) 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 алмазах.

Получили изотермы адсорбции тестирующих веществ при различных температурах T , обрабатывая хроматографические пики по стандартной методике [1]. Из изотерм при постоянных значениях адсорбции a строили изостеры в координатах $\ln P$ против $1/T$. Для всех выбранных значений 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} .

1. **Конюхов, В. Ю.** Исследование гидрофильности поверхности модифицированных органических пигментов методом обращенной газовой хроматографии/ В. Ю. Конюхов, А. М. Десяцкова, Ю. С. Фомина // IX Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика": Сборник научных трудов. - Тверь, 2019. - С. 159 - 160.

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ТИПА NEPE

Контелов А.А.¹, Контелов И.А.², Матвеев А.А.¹, Rogozina A.A.¹

¹ Федеральный центр двойных технологий «Союз», Дзержинский

² Инновационный центр «Баррикады», Москва

aakoptelov@gmail.com

Энергетические материалы (ЭМ) типа NEPE (Nitrate Ester Plasticized PolyEster) [1] содержат в своем составе нитроэфирные пластификаторы, что определяет их повышенную чувствительность к воздействию внешних тепловых источников. В связи с этим возникает необходимость надежного прогнозирования параметров самовоспламенения (теплового взрыва) таких материалов в условия производства и эксплуатации. Задача численного расчета времени задержки теплового взрыва одного из материалов такого класса (К-1) сформулирована в работе [2]. В качестве связующего в материале К-1 используется полиэфируретан, пластифицированный смесью нитроэфиров, основным компонентом которой является нитроглицерин.

В наших опытах по тепловому взрыву материала К-1 использовался малогабаритный реакционный сосуд из нержавеющей стали [3]. Сосуд состоит из двух частей с резьбовым соединением и металлической уплотнительной прокладкой. Диаметр и высота образца $d_0 = h = 4$ мм. Внешний диаметр сосуда 10 мм, высота в сборе – 13 мм. Сосуд заполняли исследуемым материалом и подвешивали на кварцевой нити в воздушном термостате, предварительно разогретом до заданной температуры T_s . Погрешность поддержания и измерения температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$. Плотность заполнения сосуда – не менее 97% от теоретической плотности материала К-1. В момент воспламенения образца сосуд разделялся на две части в результате деформации внешней части сосуда и срыва резьбы. Время задержки взрыва отсчитывали от момента размещения образца в термостате.

Задача об определении периода задержки самовоспламенения (теплового взрыва) конденсированного энергетического материала в изопериболическом режиме сводится к решению системы уравнения теплопроводности с граничными условиями третьего рода и уравнения кинетики в виде [2,3]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n [1 - j(1 - \alpha)]^m, \quad (1)$$

где $T = T(x,t)$ – температура; x – координата; t – время; α – степень превращения (конверсия); E – энергия активации; A – предэкспоненциальный множитель.

Энергию активации E определяли по данным ДСК, полученным при скоростях нагрева от 0.1 до 1.0 К/мин в герметичных тиглях, известным методом Озава-Флинна-Уолла; ее среднее значение составило 171.3 ± 8.9

кДж/моль. Для взаимосвязанных параметров A и j получены значения, $j = 0.99999$, $A = 3.4 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$, метод их определения изложен в работах [2,3]. Необходимые для расчета теплофизические характеристики материала К-1 приведены в работе [2].

При $n = 1$ и $m = 1$ и $j \rightarrow 1$ (слева) уравнение (1) – это уравнение автокатализа первого порядка с критерием автокаталитичности $\alpha_0 = 1 - j$. При $n = 0$ и $m = 1$ оно фактически является уравнением разветвленной цепной реакции. Именно этот последний вариант кинетического уравнения (цепная реакция) лучше всего соответствует физике процесса взрыва композиций, содержащих нитроэферы.

Сравнение данных расчета времени задержки теплового взрыва с экспериментальными данными показано на рис. 1.

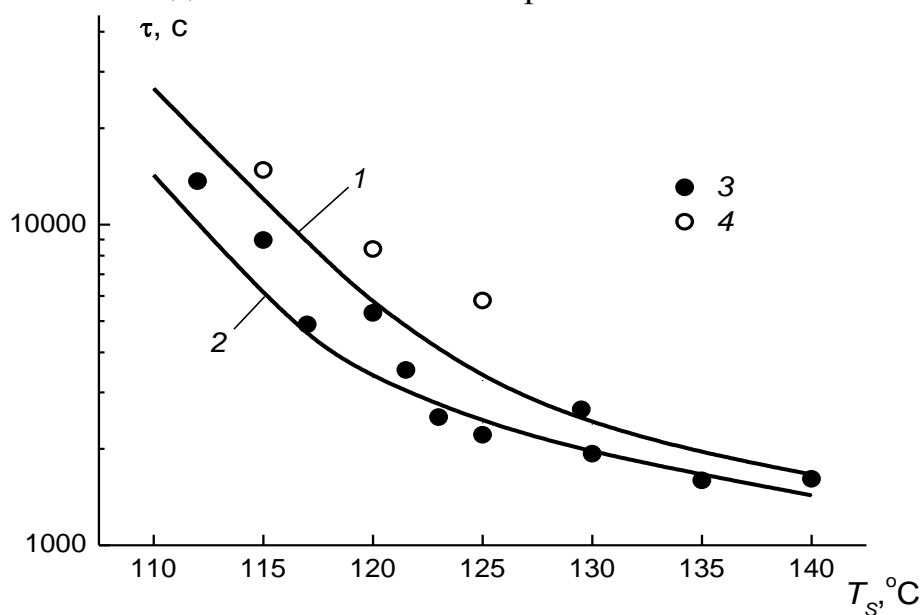


Рис. 1. Зависимость времени задержки теплового взрыва образцов материала К-1 от температуры окружающей среды: 1 – расчет при $j = 0.99999$, 2 – $j = 0.999$; 3 – экспериментальные данные; 4 – данные ДСК с образцами массой 1-2 мг.

С учетом неизбежного разброса экспериментальных данных по определению параметров теплового взрыва соответствие опытных и расчетных данных можно считать вполне удовлетворительным.

Список литературы:

1. Wan'e Wu, Chen Chen, Xiao Fu, Chao Ding, Guang Wang // Propellants, Explosivts, Pyrotechnics. 2017. V. 42. P. 1-7.
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. Коптелов А.А., Коптелов И.А., Матвеев А.А., Рогозина А.А. // Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 2. С. 96-101.

ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ L-ТРЕОНИНА И L-ФЕНИЛАЛАНИНА

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

Ивановский государственный химико-технологический университет
misha.korobov02@mail.ru

В работе представлены результаты термодинамического исследования двух α -аминокислот: L-фенилаланина (L-Phe) и L-треонина (L-Thr) методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Структурные формулы соединений приведены на рис. 1.

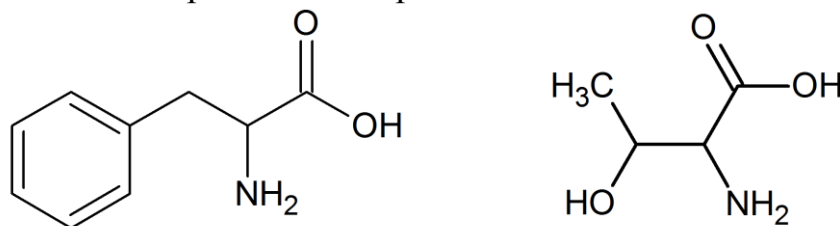


Рис. 1. Структура исследуемых веществ:
L-Phe (слева) и L-Thr (справа).

Эксперименты проводились на серийном магнитном масс-спектрометре МИ1201, переоборудованном для термодинамических исследований. Использовалась молибденовая ячейка Кнудсена с отношением площадей испарения и эффузии ~ 400 . В масс-спектрах зарегистрированы основные пики с m/z , приведенными в таблице 1. Анализ и интерпретация масс-спектров позволили заключить, что оба соединения сублимируются конгруэнтно в форме мономерных молекул; данный вывод был подтвержден результатами исследований исходных образцов и остатков после испарения методом ИК-спектроскопии.

Таблица 1.

Основные пики в масс-спектрах (m/z), относительные ионные токи I (%) и энергии появления ионов AE (± 0.5 эВ), интерпретация иона.

m/z	I , %	AE , эВ	Ион	Комментарий
L-фенилаланин				
165	17	9,0	M^+	молекулярный ион
120	100	9,3	$[M - COOH]^+$	отрыв карбоксильной группы
91	54	11,8	$C_6H_5CH_2^+$	ионизованная боковая цепь
74	90	10,4	$NH_2CHCOOH^+$	отрыв боковой цепи
L-треонин				
75	100	10,2	$[M - C_2H_3OH]^+$	перегруппировка при отрыве боковой цепи
			$[M - COO]^+$	перегруппировка при отрыве карбоксильной группы
74	34	10,9	$[M - C_2H_4OH]^+$	отрыв боковой цепи
			$[M - COOH]^+$	отрыв карбоксильной группы
57	68	11,6	$[M - COOH, OH]^+$	отрыв карбоксильной и гидроксильной групп
45	16	12,4	$C_2H_4OH^+$	ионизованная боковая цепь

Эффузионным методом Кнудсена определены давления насыщенного пара, которые в сочетании с данными масс-спектрометрического эксперимента позволили рекомендовать уравнения давления насыщенного пара в форме $\ln p = a/T + b$ (табл. 2). По методу второго закона термодинамики определены энтальпии и энтропии сублимации (табл. 2).

Термодинамические функции $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $\Phi^\circ(T)$ для аминокислот в кристаллическом состоянии были рассчитаны на основе теплоемкостей, измеренных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2). Функции для аминокислот в состоянии идеального газа были получены по модели жесткий ротатор – гармонический осциллятор на основе молекулярных параметров (межъядерных расстояний и углов, а также частот колебаний), рассчитанных в рамках теории функционала электронной плотности при помощи гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с использованием корреляционно-согласованных валентно-трехэкспонентных базисных наборов Даннинга в среде Gaussian03.

Таблица 2.

Давление пара p (Па), энтальпия сублимации $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ (кДж/моль), энтропия сублимации $\Delta_{\text{sub}}S^\circ$ (Дж/(моль·К)), температурный интервал ΔT (К).

Объект	$\ln(p)$	$\Delta T, \text{K}$	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(T)$	$\Delta_{\text{sub}}S^\circ(T)$	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$
L-Phe	$-(16.46 \pm 0.21)/T + (37.88 \pm 0.52)$	385 - 441	137 ± 2	327 ± 4	140 ± 2
L-Thr	$-(17.54 \pm 0.20)/T + (39.02 \pm 0.48)$	377 - 434	146 ± 2	336 ± 4	148 ± 2

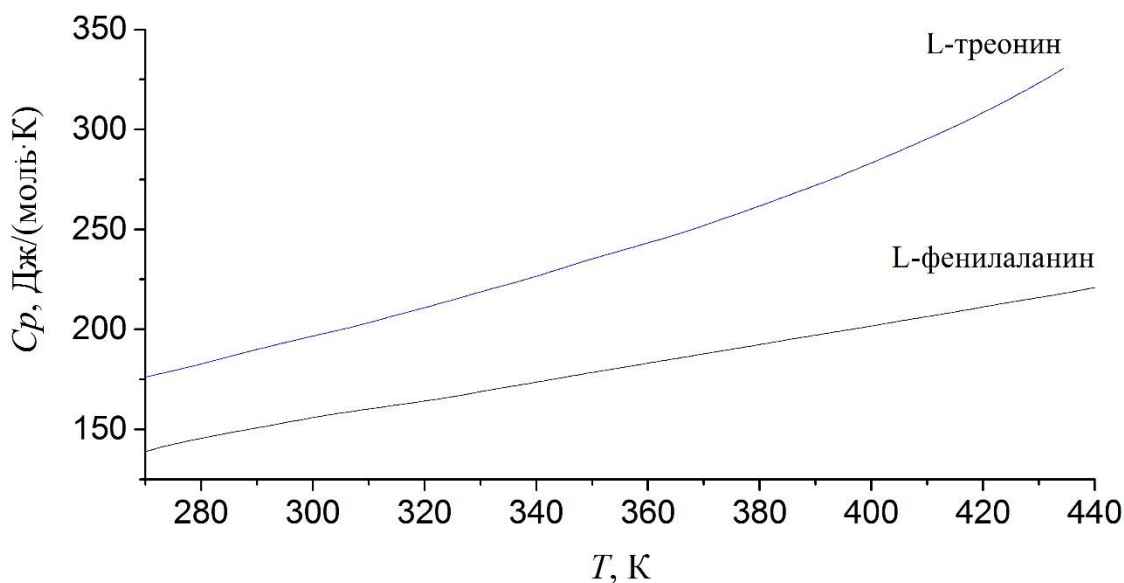


Рис. 2. Зависимость теплоемкости от температуры.

Научное исследование выполнено при поддержке гранта на выполнение инициативных научно-исследовательских проектов Ивановского государственного химико-технологического университета (№ 04-ISUCT/1-21, экспериментальная часть) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (№ FZZW-2020-0007, расчетная часть).

ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТООДНООСНЫХ ВЫСОКОАНИЗОТРОПНЫХ ФАЗ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОФАЗНЫХ СПЛАВАХ И ИХ АНАЛИЗ

Косолапов Н.А., Семенова Е.М., Пастушенков Ю.Г.

Тверской государственной университет, Тверь

nikita.kosolapov.1996@mail.ru

Для нахождения новых составов перспективных материалов для постоянных магнитов в настоящее время разработана новая концепция, которая ограничивает и выделяет поле поиска, увеличивая эффективность методов синтеза и анализа таких материалов. Наиболее перспективным признан экспресс-поиск магнитотвердых фаз методом синтеза в неравновесных условиях всех возможных фаз рассматриваемой многокомпонентной системы в одном слитке [1,2]. Ключевым методом обнаружения в полученных сплавах новых магнитотвердых фаз в этом случае становится качественный и количественный анализ магнитной доменной структуры (ДС) [3-4]. В работе [3] предложены возможные схемы такого анализа. Однако, как показали наши исследования [4], проблемы возникают уже на первом этапе работы – этапе выделения в многофазной системе высокоанизотропных фаз. Поэтому именно этой задаче посвящена данная работа.

Ранее считалось, что надежным признаком фазы с высокой одноосной магнитокристаллической анизотропией (МКА) является наличие полосовой ДС на плоскостях фазы, близких по ориентации к ее оси легкого намагничивания (ОЛН), или ДС типа звездочек на плоскостях, перпендикулярных к ОЛН (рис.1-2). Ненадежность такого вывода обнаружилась в последние годы. В частности, в работе [5] была исследована ДС полосового типа поликристаллического сплава Du_2Fe_{17} и сделан вывод о том, что данный сплав является магнитоодноосным (тип анизотропии «легкая ось» или ОЛН). Дальнейшие исследования данного сплава показали, что он имеет тип анизотропии «легкая плоскость» [6], т.е. оказалось, что полосовая доменная структура не является убедительным доказательством того, что отдельное зерно или фаза в поликристаллическом многофазном материале обладает одноосной магнитной анизотропией. В работе [7] нами было показано, что все сплавы R_2Fe_{17} с типом анизотропии «легкая плоскость» в поликристаллическом состоянии, как правило, имеют полосовую ДС. Это объясняется тем, что за счет внутренних напряжений, характерных для поликристаллических материалов, одна из трех ОЛН, лежащих в базисной плоскости, выделяется в качестве предпочтительной, что приводит к формированию полосовой ДС. Дальнейшие исследования, проведенные в настоящей работе, убедительно подтвердили данный вывод.

Нами показано, что однозначным указанием на то, что неизвестная фаза в поликристаллическом многофазном материале является высокоани-

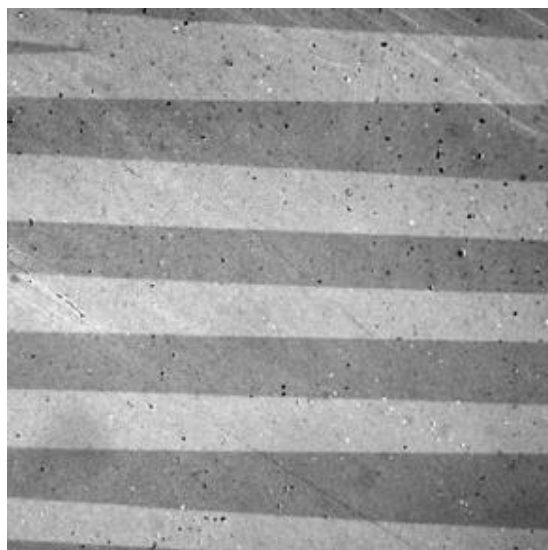


Рис.1. ДС одноосного высокоанизотропного магнетика на плоскости, близкой к ОЛН.

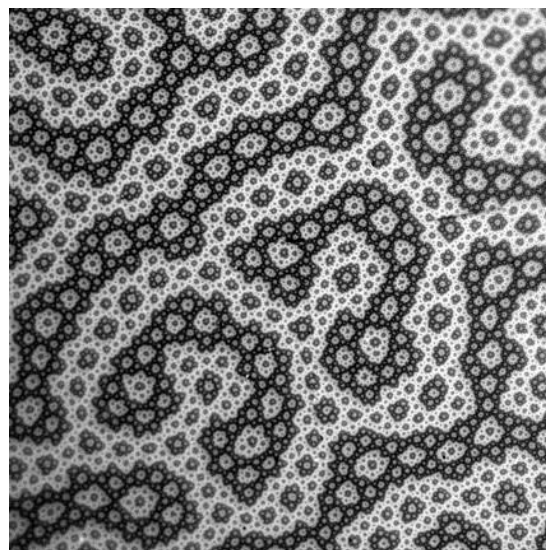


Рис.2. ДС одноосного высокоанизотропного магнетика на плоскости, перпендикулярной к ОЛН.

зотропной одноосной фазой, может служить лишь наличие в ней доменной структуры типа звездочек, которая образуется только в одноосных высокоанизотропных материалах с фактором качества $Q > 1$. Фактор качества $Q = 2K_1/\mu_0 M_S^2$, где K_1 – первая константа МКА материала, а M_S – его намагниченность насыщения. Это простое соотношение позволяет быстро оценить нижний предел константы МКА новой фазы, подставив в него среднее значение намагниченности насыщения магнитного материала, что является главным при обнаружении новой высокоанизотропной магнитоодноосной фазы.

Список литературы

1. Koinuma H., Aiyer H., Matsumoto Y. // Science and Tecnjlogy of Advanced Materials. 2000. V.1. P. 1-10.
2. Fayyazy B., Skokov K.P., Faske T., Karpenkov D.Yu., Donner W., Gutfleisch O. // Acta Materialia. 2017. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.09.036.
3. Goll D., Loeffter R., Herbst J., Karimi R., Schneider G. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2014. V.26. 064208 (13pp).
4. Pastushenkov Yu. G., Skokov K. P., Zhukov A. I. // Metal Science and Heat Treatment. Vol. 60. DOI 10.1007/s11041-018-0316-0.
5. Pfranger R., Plusa D., Szymura S., Wysllocki B. // J.Magn. Magn. Mater. 1980. V.21. P. 43 – 46.
6. Grieb, B. // Materials Letters. 1989. V.8. P. 396-399,
7. Pastushenkov Yu. G., Skokov K. P., Lyakhova M. B., Antonova E. S. // Metal Science and Heat Treatment. Vol. 58. Nos. 9 – 10. 2017. P. 594-598.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФТОРАЛКАНОВ

Котомкин А.В.^{1,2}, Орлов Ю.Д.¹

¹ Тверской государственный университет, Тверь

² Тверской государственный медицинский университет, Тверь

e-mail: prospectpobedy@mail.ru, Kotomkin.AV@tversu.ru

Важнейшей термодинамической характеристикой соединения является его стандартная энтальпия образования из простых веществ ΔH_f^0 . Экспериментально значения ΔH_f^0 найдены лишь для малого числа молекул фторалканов. Так в [1] представлены следующие значения (кДж/моль): $\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{F}) = -234,30$, $\Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{F}_2) = -452,21 \pm 0,92$, $\Delta H_f^0(\text{CHF}_3) = -695,40 \pm 2,70$, $\Delta H_f^0(\text{CF}_4) = -930,00 \pm 20,00$, $\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{-CHF}_2) = -497,00 \pm 4,00$, $\Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{-CF}_3) = -748,7 \pm 3,2$, $\Delta H_f^0(\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{F}) = -691,00 \pm 10,00$, $\Delta H_f^0(\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{F}) = -1344,00 \pm 4,00$.

Широкий диапазон промышленного и бытового применения фторуглеродов требует расширения базы данных по их энтальпиям образования. Развитие феноменологических моделей для прогнозирования термодинамических свойств фторзамещенных алканов [2-4] затруднено. Это определяется сильным индуктивным влиянием фторов [5-7] и недостатком экспериментальных (реперных) значений. Таким образом, наиболее перспективным способом оценки ΔH_f^0 фторзамещенных алканов являются расчетные методы квантовой механики молекул.

Цель данной работы – расчет энтальпий образования молекул фторалканов.

В таблице представлены ΔH_f^0 ряда молекул фторалканов найденные методом G-4 [8]. Полученные значение в последующем предполагается использовать при построении количественных корреляций «строение-свойство».

Таблица.

Стандартные энтальпии образования ΔH_f^0 молекул фторалканов, кДж/моль

Молекула	$\Delta_f H^0$	Молекула	$\Delta_f H^0$
CH ₃ F	-236,35	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CF ₃	-815,78
CH ₃ -CH ₂ F	-272,16	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CF ₃	-837,26
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ F	-291,57	CHF ₂ -CH ₂ F	-662,45
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ F	-312,31	CHF ₂ -CH ₂ -CH ₂ F	-700,89
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ F	-333,89	CHF ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ F	-725,95
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ F	-355,37	CHF ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ F	-749,66
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₂ F	-376,99	CF ₄	-932,89
CH ₂ F ₂	-451,28	CHF ₂ -CHF ₂	-881,07
CH ₃ -CHF ₂	-502,91	CHF ₂ -CH ₂ -CHF ₂	-912,82
CH ₃ -CH ₂ -CHF ₂	-522,37	CHF ₂ -(CH ₂) ₂ -CHF ₂	-959,43
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CHF ₂	-543,08	CHF ₂ -(CH ₂) ₃ -CHF ₂	-978,45
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CHF ₂	-564,81	CF ₃ -CH ₂ F	-908,06
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CHF ₂	-586,45	CF ₃ -CH ₂ -CH ₂ F	-948,00
CH ₂ F-CH ₂ F	-444,54	CF ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ F	-998,98

$\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{F}$	-469,93	CF_3-CHF_2	-1113,32
$\text{CH}_2\text{F}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{F}$	-496,82	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CHF}_2$	-1160,01
$\text{CH}_2\text{F}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{F}$	-518,25	$\text{CF}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CHF}_2$	-1206,86
CHF_3	-696,25	$\text{CF}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CHF}_2$	-1228,37
CH_3-CF_3	-751,94	CF_3-CF_3	-1343,96
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CF}_3$	-773,09	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CF}_3$	-1405,93
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CF}_3$	-794,06	$\text{CF}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CF}_3$	-1477,10

Список литературы:

1. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 0899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (retrieved April 17, 2022).
2. Колесов В.П., Папина Т.С. // Успехи химии, 1983, Т.52, №5, с.754-776.
3. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Корсунский Б.Л. // Известия Академии наук СССР. Серия химическая, 1984, № 7, С. 1550-1555.
4. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Известия Академии наук. Серия химическая, 1998, №4, С. 643-646.
5. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2014. № 1, с. 69-75
6. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Известия ВУЗов. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, № 1, С. 31-37
7. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. № 12. С. 438-445.
8. Curtiss L.A., Redfern P.C. and Raghavachari K. Gaussian-4 theory, *J. Chem. Phys.*, 2007,**126**, 084108.

АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ CaO – Fe₂O₃ – CaSO₄

Кудряшов Н.И., Кривобородов Ю.Р.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
kudrni222@yandex.ru

Для разработки технологии новых специальных вяжущих необходимо теоретически оценить предпочтительность той или иной реакции синтеза минералов.

Направленность реакций и термодинамическая вероятность образования минералов оценивались по величине изобарно-изотермического потенциала ($\Delta_r G^0_T$).

Анализ полученных данных позволяет отметить следующие особенности процесса синтеза железосодержащих минералов.

При взаимодействии оксидов кальция и железа основность образующихся ферритов кальция зависит от соотношения CaO:Fe₂O₃ в исходной смеси. При соотношении указанных оксидов, равном 1, более предпочтительно образование одноосновного феррита кальция. Увеличение этого соотношения сопровождается образованием CaO·Fe₂O₃ при температуре ниже 1200°C, а при более высокой температуре - 2CaO·Fe₂O₃. Указанная закономерность в образовании ферритов кальция сохраняется и в присутствии Al₂O₃, SiO₂ в системе. При этом одновременно с CF и C₂F образуется геленит (C₂AS). Возможность образования геленита снижается при увеличении количества CaO в системе, а при достижении величины CaO:Al₂O₃:SiO₂:Fe₂O₃, равной 6:1:1:1 геленит не образуется.

Величина изобарно-изотермического потенциала реакций синтеза CF и C₂F обусловлена природой исходных компонентов. Наиболее низкие значения $\Delta_r G^0_T$ имеют реакции синтеза ферритов кальция на основе гидроксидов кальция и железа.

Влияние известьсодержащего компонента на синтез ферритов кальция может быть охарактеризовано следующим образом: $\Delta_r G^0_T$ реакций синтеза ферритов кальция на основе компонентов, разлагающихся при термическом воздействии, ниже в сравнении с $\Delta_r G^0_T$ реакций образования CF и C₂F на основе чистых оксидов.

В системе CaO–Fe₂O₃–CaSO₄ наряду с ферритами кальция образуются сульфферриты кальция различного состава. Анализ реакций образования сульфферритов кальция в указанной системе позволил установить, что синтез соединений более предпочтителен на основе оксидов кальция и железа, чем в результате взаимодействия ферритов кальция с ангидритом. Проведенные исследования продуктов обжига в системе CaO–Fe₂O₃–CaSO₄ с применением рентгенофазового, химического, микроскопического методов анализа подтвердили результаты, полученные при термодинамических расчетах.

СПЕЦИФИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИИ S_NAr

Кулишова Т.П.

Донецкий национальный технический университет, Донецк

tpk2006@mail.ru

Взаимодействие активированных производных бензола с первичными аминами имеет широкое применение в промышленности: это и синтез красителей, взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов и пр. Поэтому изучение возможностей каталитического влияния на эти реакции является актуальным.

Известно [1], что исходные реакции протекают по механизму нуклеофильного ароматического замещения, который включает в себя обратимое образование промежуточного σ -комплекса и дальнейший его мономолекулярный распад.

Скорость этих процессов существенно зависит от природы растворителя, характер которого не может быть описан однозначно. Существенное различие скорости реакций арилирования сказывается между неполярным и полярным растворителем. Для некоторых реакций это зависимость от полярности и поляризуемости среды, в некоторых случаях - от склонности к анионной и катионной сольватации. Но однозначным является тот факт, что влияние полярного растворителя будет аналогично действию добавленного в систему органического основания, т.к. большинство полярных растворителей содержат неподеленную электронную пару. В литературе обсуждается действие ассоциатов нуклеофила с растворителем, которые атакуют субстрат[2].

Целью данной работы является исследование влияния растворителей в качестве основных катализаторов реакций арилирования и определение специфики их каталитического эффекта.

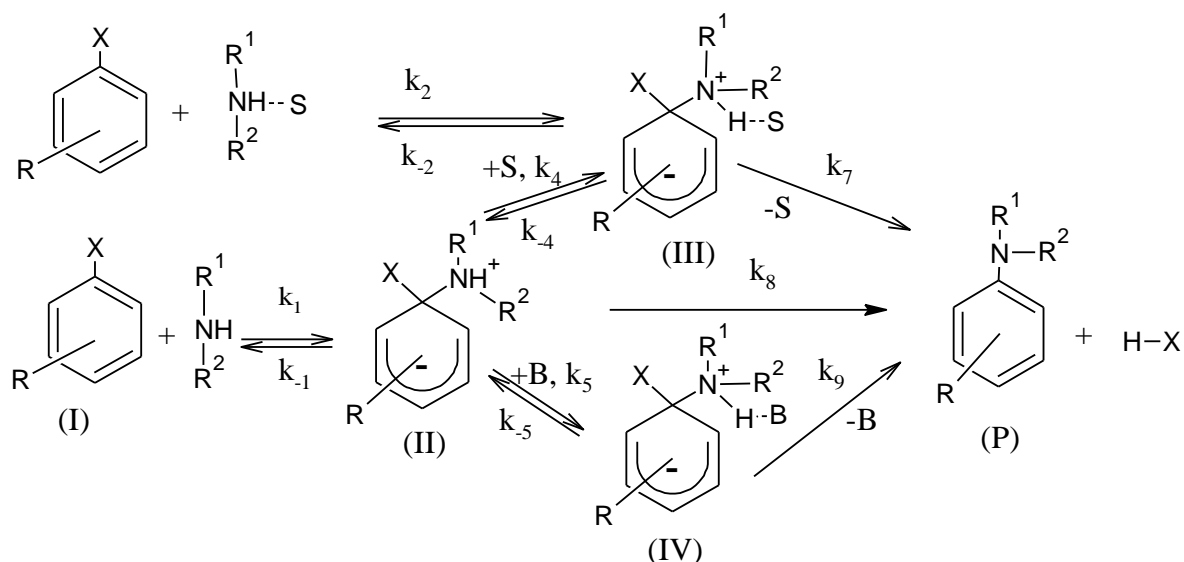
Составим общую кинетическую схему, допустив одновременное существование потоков реакции с участием субстрата (I), свободного нуклеофила (B) и ассоциата нуклеофила с молекулами растворителя (B-S), самоассоциаты нуклеофила B-B не являются реакционноспособными вследствие их циклического строения [3].

Обозначим константу равновесного образования этого ассоциата K_S



и проведем кинетический анализ этой схемы при различных скоростях определяющих стадиях процесса.

Для лимитирующей стадии образования σ - комплексов итоговое значение для $k_H = k_H(II) + k_H(III) = k_1 + k_2 K_S [S]$, что говорит о наличии двух потоков – некаталитического и катализируемого растворителем в качестве ассоциата с нуклеофилом. Катализа нуклеофилом нет, т.к. его самоассоциаты не обладают реакционной способностью.



Таким образом, при лимитирующей стадии образования (II – IV), каталитическое действие растворителя должно осуществляться в качестве ассоциатов с нуклеофилом, наблюдаемая константа скорости может иметь только первый порядок по концентрации нуклеофила.

В случае наиболее медленной стадии распада (II – IV) атака на субстрат может осуществляться двумя видами нуклеофилов – нуклеофилом В и ассоциатом BS. Для этого варианта лимитирующей стадии наиболее реакционноспособным будет В вследствие меньших размеров, большей подвижности и больших диффузионных возможностей. Следовательно, для лимитирующей стадии распада промежуточного продукта реализуется основное каталитическое содействие со стороны растворителя и нуклеофила в неассоциированном виде только на стадии распада

Проведенный анализ схемы позволил сделать вывод об ошибочности существовавшего взгляда на действие ассоциатов нуклеофила с растворителем в тех случаях, когда наблюдался катализ молекулами нуклеофила. Показано, что каталитический эффект растворителя может быть как на стадии распада интермедиатов, так и на стадии их образования.

Список литературы:

1. Crampton, M. R. Aromatic Substitution / Organic Reaction Mechanisms. – Canada: John Wiley & Sons, Inc, 2013. – P. 217-271
2. Alvaro, C. S. The “dimer nucleophile mechanism” for reactions with rate-determining first step: Derivation of the whole kinetic law and further treatment of kinetic results / C. S. Alvaro, N. S. Nudelman // Int J Chem Kinet. - 2010. – Vol.42, №12. – P. 735–742.
3. Кулишова, Т.П. Катализ реакций S_NAr молекулами нуклеофила в протоинертных неполярных средах. Доказательство замкнутого строения ассоциатов первичных и вторичных аминов и отсутствия их реакционной способности./ Т.П. Кулишова // Башкирский химический журнал. – 2018.- т.25, №3. - С.57-66.

МИКРОСТРУКТУРА И МАГНИТНАЯ ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА СПЛАВОВ RFe₂

*Курносков Ю.А., Ефимова А.Ю., Семенова Е.М., Карпенков А.Ю.,
Иванова А.И., Пастушенков Ю.Г.*

Тверской государственной университет, Тверь

semenova.em@tversu.ru

Кубические соединения фазы Лавеса RFe₂ (где R – редкоземельный металл) вызывают большой интерес для изучения их магнитных свойств в связи с тем, что обладают гигантскими значениями магнитострикции при комнатной температуре. [1-4] Помимо их актуальности как функциональных материалов, фазы Лавеса также являются подходящими кандидатами для изучения фундаментальных свойств интерметаллических фаз в целом. По сравнению с большинством других интерметаллических соединений, их кристаллическая структура достаточно проста, чтобы позволить детальное исследование основных физических свойств, при этом их поведение характерно и репрезентативно для интерметаллических соединений в целом.

Редкоземельные интерметаллиды типа RFe₂ имеют кубическую симметрию типа MgCu₂ (C15) с пространственной группой Fd-3m. [1-3] Соединения этого типа, в том числе квазибинарные, оказались наиболее интересными магнетиками в плане создания на их основе высокомагнитострикционных материалов. Величина анизотропной магнитострикции в ряде соединений RFe₂ оказалась столь заметной, что может приводить к нарушению типа симметрии кубической решетки. Основным механизмом магнитострикции в этих интерметаллидах является взаимодействие анизотропного электронного облака (4f-оболочки) с внутрикристаллическим полем, т.е. одноионный механизм. Особенно велика магнитострикция TbFe₂: при комнатной температуре константа $\lambda_{111} = 2500 \times 10^{-6}$. [5]

Доменная структура формируется в объеме и на поверхности магнетиков в результате конкуренции обменной энергии и энергии анизотропии, и ее конфигурация и масштаб могут служить основой для микромагнитного анализа состояния магнетика. [6,7] Поэтому в данной работе, проводится экспериментальное исследование, направленное на выявление доменных структур интерметаллидов RFe₂.

Исходные сплавы RFe₂ (R=Tb, Dy, Ho, Gd) были получены из высокочистых исходных компонентов методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Из центральной части слитка выкалывались поликристаллические образцы, на произвольно ориентированной поверхности которых подготавливались шлифы с применением алмазных паст. Регистрация микроструктуры и магнитной доменной структуры выполнялась средствами оптической (Neophot 30, Zeiss), растровой электронной (JEOL JSM-6610LV) и сканирующей зондовой (Solver Next, NT-MDT) микроскопии. Для выявления доменной структуры на оптическом металлографическом микроскопе применялся метод полярного эффекта Керра, а на СЗМ– магнитно-силовой микроскопии (МСМ).

При выплавке сплавов в объеме слитков выявлялись две фазовые составляющие микроструктуры, имеющие состав RFe_2 и RFe_3 . На рис.1а приведено изображение микроструктуры, полученное на поликристаллическом образце $TbFe_2$ методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме фазового контраста: видно, что в объеме сплава выявляются области двух составов со стехиометрией 1:2 и 1:3. Относительное содержание фазовой составляющей $TbFe_3$ в сплаве составляет порядка 15%.

На рис.1б в качестве примера представлено МСМ-изображение ДС сплава $TbFe_2$ (10x10 мкм), зарегистрированное после механической полировки поверхности. Воздействие на поверхность приводит к появлению стрикционных напряжений, влияющих на конфигурацию доменов.

Для того, чтобы выявить равновесную ДС, необходимо произвести процедуру электрохимической полировки поверхности. В работе представлены результаты исследования ДС поверхности соединений RFe_2 ($R=Tb, Dy, Ho, Gd$).

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) на оборудовании ЦКП ТвГУ.

Список литературы:

- Stein F., Leineweber A. // Journal of Materials Science. 2021. V. 56. P.5321–5427. DOI: 10.1007/s10853-020-05509-2.
- Koon N.C., Williams C.M., Das B.N. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1991. V. 100. Issue 1-3. P. 173-185.
- Ren Wei-Jun, Zhang Zhi-Dong // Chinese Physics B. 2013. V. 22. No.7. 077507. DOI: 10.1088/1674-1056/22/7/077507.
- Политова Г.А., Карпенков А.Ю., Каминская Т.П., Ганин М.А., Кумар Рави, Филимонов А.В. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2019. Т.12. №1. С. 25–34. DOI: 10.18721/JPM.12102.
- Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. – М. Наука, 1987, 160 с.
- Ю.Г. Пастушенков, Магнитная доменная структура. Количественный анализ микромагнитных параметров: монография, Тверской государственный университет, Тверь, 2007, 151 с.

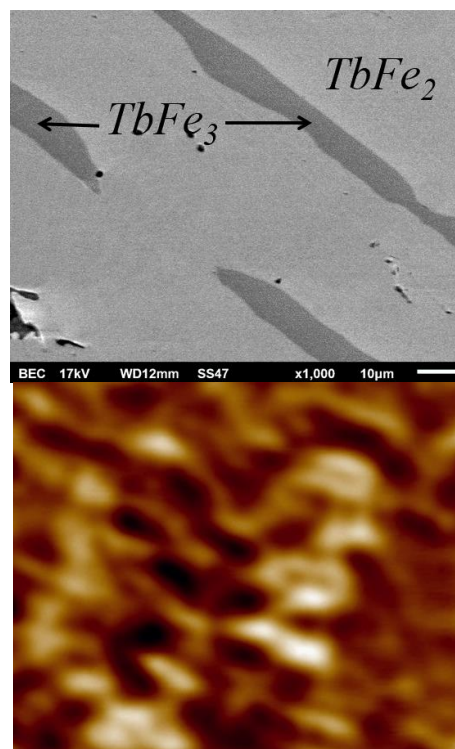


Рис.1. Микроструктура (а) и ДС (б) исходного сплава $TbFe_2$.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЮКАВЫ. “ЕДИНИЧНОЕ” ПРИБЛИЖЕНИЕ

Локтионов И.К.

Донецкий национальный технический университет, ДНР

likk@telenet.dn.ua, lok_ig@mail.ru

Уравнение состояния (УС) термодинамической системы можно найти, если известна её свободная энергия. В [1] для систем, моделирующей жидкость на основе парных центральных потенциалов с разложением Фурье, получено выражение свободной энергии Гельмгольца

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{id} + \frac{n^2 V}{2} \tilde{v}_0 + \frac{V}{2\beta} I(n, \beta), \quad (1)$$

$$I(n, \beta) = \int_{\Omega} dk k^2 [\ln(1 + n\beta\tilde{v}(k)) - n\beta\tilde{v}(k)] / 2\pi^2, \quad (2)$$

где используются стандартные обозначения, $F_{id} = N \ln((n\lambda^3) - 1) / \beta$, $\lambda = h / \sqrt{2\pi m k_B T}$, $\tilde{v}(k)$ – Фурье-образ потенциала $v(r)$.

В работе [2] для жидкости с двойным потенциалом Юкавы

$$v(r) = \frac{1}{4\pi r} (A \exp(-ar) - B \exp(-br)) = \frac{A e^{-ar}}{4\pi r} (1 - \varepsilon \exp(a(1-\delta)r)) \quad (3)$$

(параметры a, b, A, B положительны) интеграл (2) вычисляется точно

$$I(n, \beta) = \frac{a^3}{6\pi} [1 + \delta^3 - (Q^3(x) - 3\delta q(x)Q(x))] + \frac{a^3}{4\pi} [1 - \varepsilon\delta] \cdot x \quad (4)$$

здесь обозначено $Q(x) = \sqrt{1 + \delta^2 + xd + 2\delta q(x)}$, $q(x) = \sqrt{1 + xD}$, $x = n\beta w$, $w = A/a^2$, $d = 1 - \varepsilon$, $D = 1 - \varepsilon/\delta^2$. Интеграл $I(n, \beta)$ имеет зависимость от параметров $\delta = b/a$ и $\varepsilon = B/A$, которая “наследуется” всеми теплофизическими свойствами, порождаемыми свободной энергией с помощью дифференциальных соотношений термодинамики. Это означает, что для описания экспериментальной картины с наименьшими отклонениями необходимо определить оптимальную точку (δ, ε) из области устойчивости потенциала, что связано с известными трудностями решения нелинейных систем. Однако задачу можно упростить, если ввести ограничения на диапазон изменения параметров δ и ε : $\delta = 1 - \xi$, $\xi \ll 1$, $\varepsilon = \delta^m$, $m > 2$.

С учётом этих ограничений УС $P = -(\partial F / \partial V)_T$ можно получить либо путём разложения (4) по малому параметру ξ , либо вычисляя интеграл (2) с приближённым выражением для Фурье-образа потенциала

$$\tilde{v}(k) = \frac{A}{k^2 + a^2} - \frac{B}{k^2 + b^2} = w_{DY} \left(\frac{1}{t^2 + 1} - \frac{\varepsilon}{t^2 + \delta^2} \right) \approx w \xi \frac{m(t^2 + 1) - 2}{(t^2 + 1)^2}, \quad t = k/a.$$

Независимо от способа получения УС имеет вид

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 \tilde{v}_0}{2} - \frac{a^3}{12\pi\beta} J(y), \quad (5)$$

где $J(y) = 2 - (Q^2 - 3g)Q - 3y\{(gQ_1 + Qg_1) - Q^2Q_1\}$, $\tilde{v}_0 = (m-2)w\xi$, $y = x\xi$,
 $x = n\beta w$, $Q = Q(y) = \sqrt{2y + (1+g)^2}$, $g = g(y) = \sqrt{1 + (m-2)y}$,
 $g_1 = g_1(y) = (m-2)/2g$, $Q_1 = Q_1(y) = (m+g_1)/2Q$.

Система уравнений $\{(\partial P/\partial n)_c = 0, (\partial^2 P/\partial n^2)_c = 0\}$, определяющих критическую точку, сводится к нелинейному уравнению

$$J_1(y_c) + y_c g_c^2(y) J_2(y_c) = 0 \quad (6)$$

относительно безразмерной неизвестной $y_c = x_c \xi = y_c(m, \xi)$. Функции $J_1(y)$ и $J_2(y)$ возникают при дифференцировании $J(y)$ по плотности n .

Решение уравнения (6) численными методами позволяет установить, что при уменьшении малого параметра ξ его корни y_c имеют весьма слабую зависимость от ξ . Этот факт является основанием для поиска приближённого решения в виде $y_c = y_c(m)$. Задавая определённое значение ξ , например $\xi = 10^{-4}$, решение можно аппроксимировать выражением

$$y_c(m) = \frac{1}{m} \left[a_0 + \frac{a_1 m^2 + a_2 m + a_3}{(m-2)^{7/4}} \right], \quad (7)$$

($a_0 = 1.3326$, $a_1 = 0.2392$, $a_2 = 2.5698$, $a_3 = -6.0376$), погрешность которого не превышает 0.13% при $2 < m < 15$.

Решение (7) уравнения (6) позволяет привести термодинамические функций к безразмерным соотношениям, зависящим от параметра m и редуцировать задачу нахождения минимума функции двух переменных

$$\Phi(\delta, \varepsilon) = \sum_{i=1}^k \left((X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{theor}}(\delta, \varepsilon)) / X_i^{\text{exp}} \right)^2, \quad (8)$$

(X_i^{exp} — экспериментальные и $X_i^{\text{theor}}(\delta, \varepsilon)$ — теоретические значения i -го свойства при заданных P и T) используемой в качестве индикатора точности описания совокупности экспериментальных данных, к более простой, однопараметрической задаче минимизации функции $\Phi(m)$.

Литература

1. Захаров А.Ю., Локтионов И.К. Классическая статистика однокомпонентных систем с модельными потенциалами // ТМФ. 1999. Т. 119. №1. С. 167.
2. Локтионов И.К. Математическое моделирование термодинамических свойств жидкости на основе двойного потенциала Юкавы. Аналитические результаты // ТВТ. 2019. Т.57. №5. С. 677.

ДВУХКОНСТАНТНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ С ДВОЙНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ЮКАВЫ

Локтионов И.К.

Донецкий национальный технический университет, ДНР

likk@telenet.dn.ua, lok_ig@mail.ru

В статье [1] с целью описания термодинамики системы N частиц, расположенных в объёме V и взаимодействующих посредством двойного потенциала Юкавы получено выражение свободной энергии

$$F = \frac{N}{\beta} \ln(n\lambda^3 - 1) + \frac{n^2 V}{2} wD + \frac{V}{2\beta} I(n, \beta), \quad (1)$$

$$I(n, \beta) = \frac{a^3}{6\pi} \left[1 + \delta^3 - (Q^3(x) - 3\delta q(x)Q(x)) \right] + \frac{a^3}{4\pi} [1 - \varepsilon\delta] \cdot x, \quad (2)$$

где $Q(x) = \sqrt{1 + \delta^2 + xd + 2\delta q(x)}$, $q(x) = \sqrt{1 + xD}$, $x = n\beta w$, $w = A/a^2$, $d = 1 - \varepsilon$, $D = 1 - \varepsilon/\delta^2$, $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$.

Расчёт свойств с помощью дифференциальных уравнений термодинамики на основании (1) приводит к громоздким соотношениям, вид которых делает весьма затруднительным аналитическое рассмотрение задачи. Однако вычисления можно существенно упростить в области сектора устойчивости потенциала $G_1 = \{(\delta, \varepsilon) : 0 < \delta < 1, 0 < \varepsilon < \delta^2\}$, где выполняется приближённое равенство $d \approx D$. Эта область $G_d = \{(\delta, \varepsilon) : 0 < \delta < 1, 0 < \varepsilon < 0.1\delta^2/(1.1 - \delta^2)\}$ представляет собой часть единичного квадрата под кривой 2, заданной уравнением $\varepsilon = 0.1\delta^2/(1.1 - \delta^2)$. В каждой точке (δ, ε) области G_d , изображённой на рисунке $|d - D| < 0.1$.

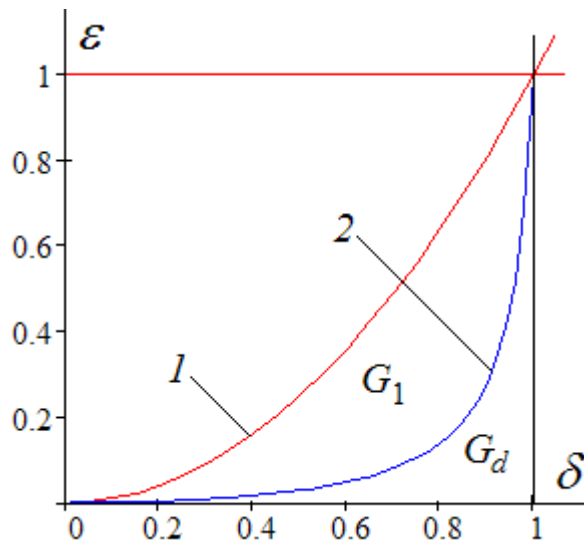


Рисунок. Кривая 1 – $\varepsilon = \delta^2$, кривая 2 – $\varepsilon = 0.1\delta^2/(1.1 - \delta^2)$.

$G_1 = \{(\delta, \varepsilon) : 0 < \delta < 1, 0 < \varepsilon < \delta^2\}$ – область устойчивости потенциала,

$G_d = \{(\delta, \varepsilon) : 0 < \delta < 1, 0 < \varepsilon < 0.1\delta^2/(1.1 - \delta^2)\}$ – область применимости УС (4).

Замена D на d позволяет преобразовать $q(x)$ и $Q(x)$ к функциям $q_d(x) = \sqrt{1+xd}$ и $Q_d(x) = \delta + q_d(x)$, привести интеграл (2) к виду

$$I(n, \beta) = \frac{a^3}{6\pi} [1 - q_d^3(x)] + \frac{Va^3}{4\pi} [1 - \varepsilon\delta]x \quad (3)$$

и найти приближённое уравнение состояния (УС)

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} D - \frac{a^3}{12\pi\beta} \left[1 - q_d(x) \left(1 - \frac{xd}{2} \right) \right]. \quad (4)$$

В этом случае система уравнений, задающая критическое состояние

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_c = \frac{1}{\beta_c} \left(1 + x_c D - \left(\frac{a^3}{12\pi n_c} \right) \frac{3(x_c d)^2}{4\sqrt{1+x_c d}} \right) = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial n^2} \right)_c = \frac{1}{n_c \beta_c} \left(x_c D - \left(\frac{a^3}{12\pi n_c} \right) \left[\frac{3(x_c d)^2}{4\sqrt{1+x_c d}} - \frac{3(x_c d)^3}{8(1+x_c d)^{3/2}} \right] \right) = 0, \end{cases} \quad (5)$$

сводится к простому уравнению $Dd \cdot x_c^2 - d \cdot x_c - 2 = 0$ с одним положительным решением $x_c = (d + \sqrt{d^2 + 8Dd})/2Dd$ [2]. Простое УС не отменяет задачи нахождения оптимальных значений параметров δ и ε , при которых можно говорить об адекватном описании экспериментальных данных.

Для демонстрации возможностей приближённого УС (4) ниже приводятся несколько величин, вычисленных в точке $\delta = 0.9$, $\varepsilon = 0.2$ из области G_d ($d = 0.8$, $D = 0.753$) с помощью УС (4) и “точного” УС.

Приближённые

значения: $x_c = 2.603$, $Z_c = 0.267$, $T_B = 399.5$ К, $(\partial P / \partial \tau)_c = 8.43$.

“Точные” значения: $x_c = 2.648$, $Z_c = 0.268$, $T_B = 392.3$ К, $(\partial P / \partial \tau)_c = 8.46$

Приближённое УС (4) можно получить путём выделения главной части в подынтегральном логарифме интеграла $I(n, \beta)$ в [3], вычисление которого позволяет получить выражение для свободной энергии. Этот способ подробно рассмотрен в [4].

Литература

1. Захаров А.Ю., Локтионов И.К. Классическая статистика однокомпонент-ных систем с модельными потенциалами // ТМФ. 1999. Т. 119. №1. С. 167.
2. Локтионов И.К. Метод возмущений в модели жидкости с двойным потенциалом Юкавы // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2018. №4. С.129-139.
3. Локтионов И.К. Уравнение состояния жидкости на основе двойного потенциала Юкавы. “Единичное” приближение // настоящий сборник.
4. Локтионов И.К. Уравнение состояния жидкости с двойным экспоненциальным потенциалом // ТВТ. 2021. Т.59. №2. С. 169-177.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЬНА

Луговой Ю.В., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.

Тверской государственной технической университет, Тверь

pn-just@yandex.ru

Смолы являются одним из самых сложно удаляемых и вредных компонентов горючих газов, полученных в результате термической переработки углеродсодержащего сырья. При пиролизе биомассы образуются различные по молекулярной массе и строению высококипящие вещества, в состав которых входят углерод, кислород, водород, азот и сера. Отличительной особенностью получаемых в газе смол является высокая коррозионная активность, высокое сажеобразование при сгорании, а также способность засорять газопроводы – все это подчеркивает технологическую необходимость устранения смол из состава получаемых горючих газов для осуществления надежной и высокотехнологичной эксплуатации последних [1, 2].

В рамках исследования проведено изучение влияния цеолита ZSM-5 на состав и свойства продуктов пиролиза отходов переработки льна в диапазоне температур 350-750 °С. В работе был использован цеолит марки ZSM-5 производства «Sorbis Group» (г. Гонконг) в нативной форме, а также его производные представляющие образцы цеолита с импрегнированными водной пропиткой металлов Pt, Pd, Ni в диапазоне концентраций от 0,1 до 10% (масс.).

В ходе процесса быстрого пиролиза отходов льна катализатор помещался в отдельную печь с контролируемой температурой при варьировании температур слоя катализатора от 350 до 750 °С. Температура реактора быстрого пиролиза в проделанной серии опытов составляла 700 °С, при времени удерживания сырья в зоне нагрева около 4 с. Масса отходов переработки льна составляла 10 г, а масса катализатора 3 г.

С ростом температуры печи термокаталитической очистки во всем исследуемом интервале температур увеличивается объем газообразных продуктов пиролиза. Нагретая печь без использования катализатора также приводила к увеличению объема газообразных продуктов пиролиза, но в существенно меньшей степени, к тому же ее использование приводило к незначительному снижению теплоты сгорания за счет увеличения доли низкомолекулярных продуктов.

Согласно полученным экспериментальным данным, при увеличении концентрации металлов Pt, Pd и Ni в составе цеолита происходил рост содержания метана в составе газа. В области концентраций металлов от 5 до 10% происходило увеличение концентрации водорода, что приводило к некоторому снижению низшей объемной теплоты сгорания пиролизного газа.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что оптимальное содержание металла в синтетическом цеолите ZSM-5

составляет 2%, поскольку данная концентрация обуславливает максимальное значение теплоты сгорания газообразных продуктов при низком содержании смол в получаемом газе.

Сравнение активности Ni, Pt и Pd в процессе деоксигенирования летучих продуктов быстрого пиролиза с/х отходов растительного происхождения представлено на рисунке.

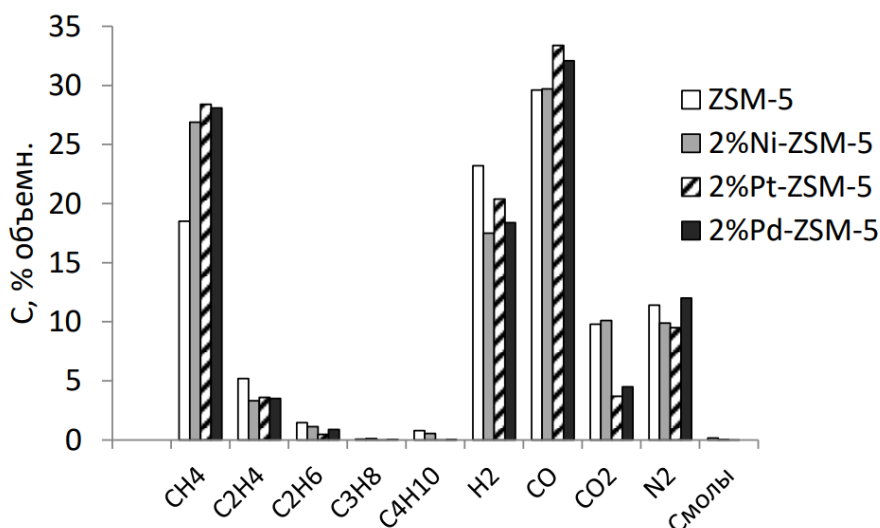


Рисунок – Влияние типа металла на состав газообразных продуктов быстрого пиролиза костры льна

Согласно полученным данным, можно сделать вывод о том, что активность Pt и Pd незначительно превышает активность Ni в процессе деоксигенирования летучих продуктов пиролиза с/х отходов растительного происхождения, поэтому учитывая их высокую стоимость, экономически более оправдано использование более дешевого металла.

Полученные экспериментальные данные показывают, что в присутствии цеолитных катализаторов ипрегнируемых Ni, Pt и Pd в процессе деоксигенирования летучих продуктов быстрого пиролиза увеличивается объем, теплота сгорания газообразных продуктов за счет процессов термодеструкции смол с образованием углеводородов C₁-C₄, монооксида углерода и водорода. Среди исследуемых цеолитных катализаторов, по мнению авторов статьи, наиболее оправдано применение никельсодержащего цеолитного катализатора с концентрацией металла на подложке 2% (масс.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (20-69-47084).

1. Elliott, D.C. 1988. "Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils," ACS Symposium Series 376, Pyrolysis Oils from Biomass. Edited by E.J. Soltes and T.A. Milne. Denver, CO. April 1987.
2. Chen H., Shi X., Zhou F. et al., Catalytic fast pyrolysis of cellulose to aromatics over hierarchical nanocrystalline ZSM-5 zeolites prepared using sucrose as a template. Catalysis Communications, 2018, 110, 102-105.

О КОРРЕЛЯЦИИ ЭНТРОПИИ АКТИВАЦИОННОГО ПРОЦЕССА С ЭНТАЛЬПИЕЙ И С ОБЪЕМОМ АКТИВАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
объединенного института высоких температур РАН, Махачкала

mahmag4@mail.ru

В работе [1, 2] нами был предложен аналитический метод (без компьютерного моделирования) для расчета параметров образования электронейтральных вакансий и самодиффузии атомов в однокомпонентном кристалле. Метод основан на парном 4-х параметрическом потенциале межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса. Метод позволяет рассчитываться все параметры активационных процессов: g_i – энергию Гиббса, h_i – энтальпию, s_i – энтропию и v_i – объем, как для процесса образования вакансии ($i = v$), так и для процесса самодиффузии ($i = d$).

В [1, 2] была рассчитана температурная зависимость параметров активационных процессов для золота от $T = 10$ К до 1330 К вдоль двух изобар: $P = 0$ и 24 ГПа. Получено хорошее согласие с известными из литературы оценками активационных параметров для золота. Показано, что при низких температурах из-за квантовых закономерностей активационные параметры сильно зависят от температуры, причем энтропия активационного процесса (s_i , где $i = v$ – для образования вакансии, $i = d$ – для самодиффузии) в этой области отрицательная. Зависимости $s_i(P, T)/k_B$ показаны на Рис. 1, где k_B – постоянная Больцмана. В области высоких температур вероятность образования вакансии и коэффициент самодиффузии переходят в классические зависимости Аррениуса со слабо зависящей от температуры энтальпией, и где выполняется $s_i(T) > 0$.

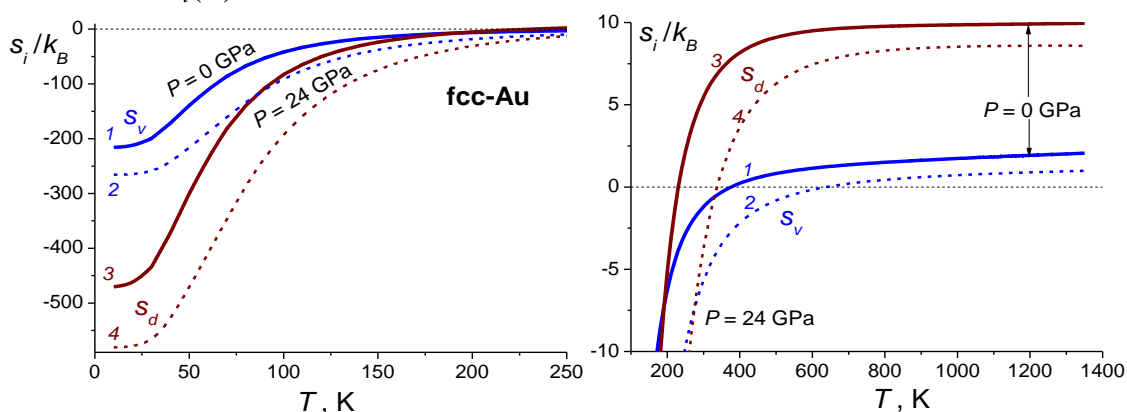


Рис. 1. Температурная зависимость энтропии активационного процесса для золота. Кривые 1 и 2 – для энтропии образования вакансии, кривые 3 и 4 – для энтропии самодиффузии атома. Сплошные кривые 1 и 3 – изобары $P = 0$, штриховые кривые 2 и 4 – изобары $P = 24$ ГПа. На левом графике показаны зависимости $s_i(T) < 0$ в области низких температур, на правом графике – для области высоких температур.

Показано, что при $T = 0$ К параметры активационного процесса достигают своих минимумов: $g_i(0) = 0$, $h_i(0) = 0$, $v_i(0) = 0$, $s_i(0) < 0$. Такое поведение данных функций согласуется с третьим началом термодинамики в «сильной» формулировке Планка.

В данной работе изучена корреляция параметров активационных процессов: $s_i(T) \sim h_i(T)$ и $s_i(T) \sim v_i(T)$ вдоль разных изобар. На Рис. 2 показаны рассчитанные для золота на интервале $T = 10 - 1330$ К зависимости $s_i \sim h_i$ (слева) и $s_i \sim v_i/v_a$ (справа) вдоль изобар: $P = 0$ и 24 GPa, где v_a – объем атома.

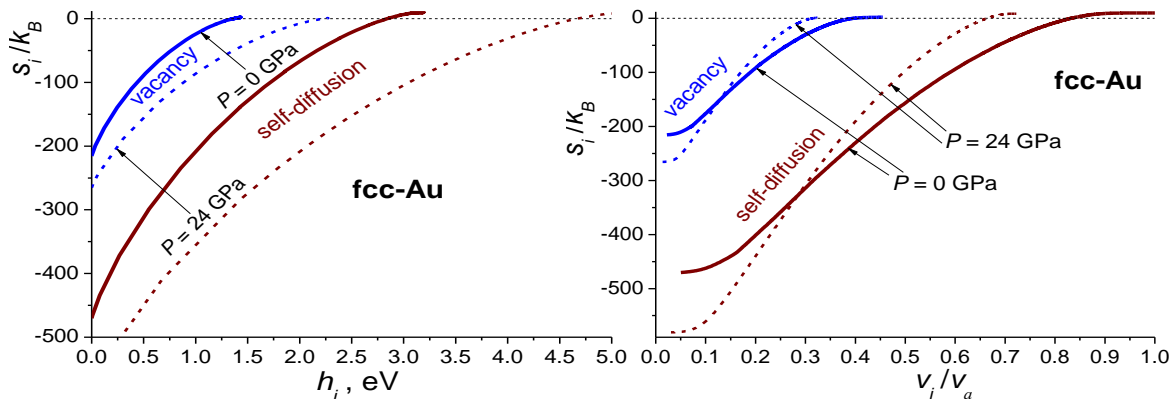


Рис. 2. Зависимости энтропии активационного процесса от энthalпии (слева) и объема (справа) активационного процесса для золота. Две верхние кривые – для процесса образования вакансии, две нижние кривые – для процесса самодиффузии атома. Сплошные кривые – изобары $P = 0$, штриховые кривые – изобары $P = 24$ GPa.

Линейная зависимость: $s_i/k_B = Com_i + h_i/(k_B T_{com})$, давно обнаружена в экспериментах и в литературе получила название «компенсационного эффекта» или «Meyer-Neldel law» [3]. Из Рис. 2 видно, что зависимость $s_i \sim h_i$ можно считать линейной только на узком интервале температур, и с ростом давления «температура компенсации» T_{com} увеличивается. Линейная зависимость $s_i = A_i + Zen_i v_i$ давно обнаружена в экспериментах по самодиффузии и называется «relations of Zener-Keyes-Lawson» [4]. Из Рис. 2 видно, что зависимость $s_i \sim v_i$ линейная только на узком интервале температур, и с ростом давления коэффициент Zen_i увеличивается.

Показано, что дефекты начинают разупорядочивать кристалл только если энthalпия или объем их создания превышают определенную величину.

Список литературы

1. Magomedov M.N. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2022. V. **165**. P. 110653 (1-13). DOI: 10.1016/j.jpcs.2022.110653
2. Магомедов М.Н. // Физика Твёрдого Тела. 2022. Т. **64**. № 4. С. 485-499. DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52189.240
3. Yelon A., Movaghar B., Branz H.M. // Physical Review B. 1992. V. **46**. № 19. P. 12244-12250. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.12244
4. Varotsos P., Alexopoulos K. // Physica Status Solidi (b). 1982. V. **110**. № 9. P. 9-31. DOI: 10.1002/pssb.2221100102

О КОРРЕКТНОСТИ ПРИБЛИЖЕНИЯ БЕРЧА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
 объединенного института высоких температур РАН, Махачкала
mahmag4@mail.ru

При изучении свойств кристалла в области высоких температур (T) и давлений (P) наиболее трудно оценить зависимость коэффициента теплового расширения ($\alpha_p = (\partial \ln V / \partial T)_P$) от P - T -аргументов. Между тем именно функция $\alpha_p(P, T)$ определяет как изменение давления при изохорическом нагреве кристалла, так и изменение энтропии (S) при изотермическом изменении объема (V) кристалла:

$$\alpha_p B_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (1)$$

Здесь $B_T = -V(\partial P / \partial V)_T$ – изотермический модуль сжатия.

Для того чтобы оценить функции α_p , и $\alpha_p B_T$ при высоких P - T -условиях было предложено несколько приближений, среди которых наибольшую известность получило приближение Берча (Birch approximation) [1], который предположил, что при высоких температурах $\alpha_p B_T$ не зависит от давления:

$$\alpha_p B_T = \text{const}. \quad (2)$$

Несмотря на свою простоту, приближение (2) получило широкое признание и используется при расчете свойств не только для кристаллов, но также для аморфных, жидких и для наноструктурированных веществ. Приближение (2) иногда также называют « αB rule».

В данной работе методом из [2] были рассчитаны свойства ГЦК-Au, и изучена корректность приближения (2). На Рис. 1 показано изменение модуля упругости для ГЦК-Au при изобарическом изменении температуры вдоль трех изобар (снизу-вверх): 0, 24, 60 GPa (A), и при изотермическом изменении давления вдоль трех изотерм (сверху-вниз): 100, 300, 1337 K (B).

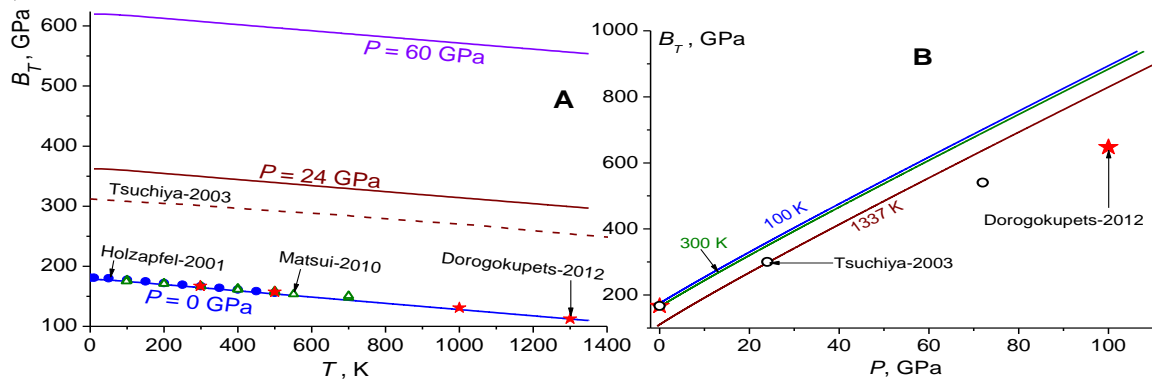


Рис. 1. Зависимость модуля сжатия от температуры вдоль трех изобар (A), и от давления вдоль трех изотерм (B) для ГЦК-Au. Сплошные линии – наши расчеты, символами и пунктирной линией показаны зависимости других авторов.

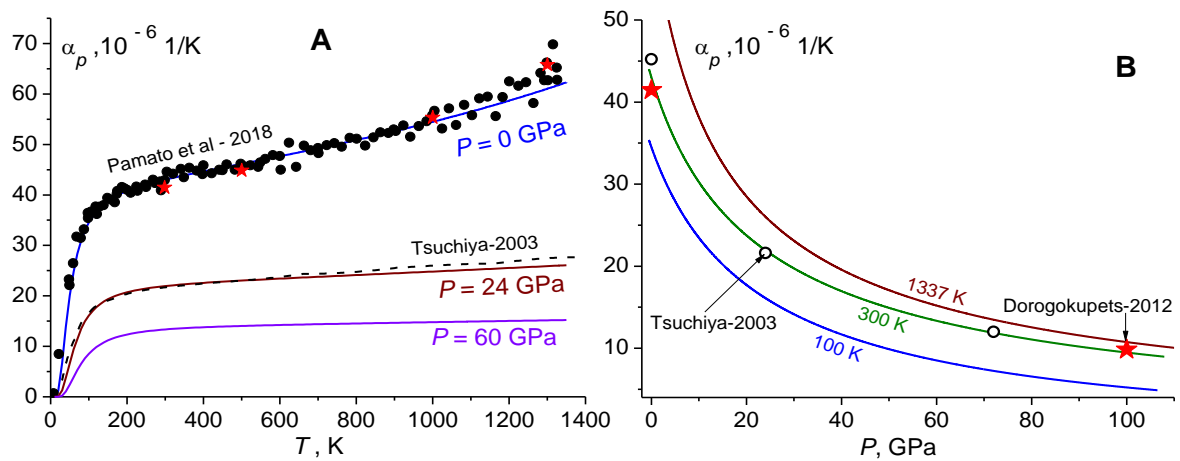


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплового расширения от температуры вдоль трех изобар (А), и от давления вдоль трех изотерм (В) для ГЦК-Аи. Сплошные линии – наши расчеты, символами и пунктирной линией показаны зависимости других авторов.

На Рис. 2 и 3 показано изменение коэффициента теплового расширения (Рис. 2) и функции $\alpha_p \cdot B_T$ (Рис. 3) для ГЦК-Аи при изобарическом изменении температуры вдоль трех изобар: 0, 24, 60 GPa (А), и при изотермическом изменении давления вдоль трех изотерм (снизу-вверх): 100, 300, 1337 К (В).

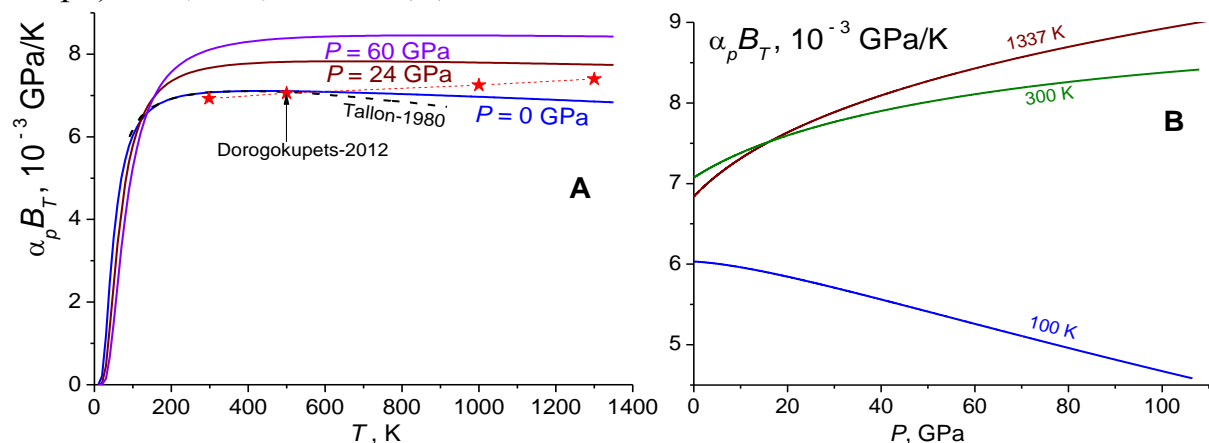


Рис. 3. Зависимость функции $\alpha_p \cdot B_T$ от температуры вдоль трех изобар (А), и от давления вдоль трех изотерм (В) для ГЦК-Аи. Сплошные линии – наши расчеты, символами и пунктирной линией показаны зависимости других авторов.

Из Рис. 3 видно, что в общем случае приближение (2) не выполняется. Вместе с тем, расчеты показали, что существует определенная температура T_B , в области которой приближение (2) можно считать применимым. Как видно из Рис. 3 для ГЦК-Аи эта температура равна $T_B = 132$ К.

Список литературы

1. Birch F. // Journal of Geophysical Research. 1952. V. 57. № 2. P. 227-286. DOI: 10.1029/JZ057i002p00227
2. Magomedov M.N. // Computational Condensed Matter. 2022. V. 31. P. e00673 (1-10). DOI: 10.1016/j.cocom.2022.e00673

ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ НАВОДОРОЖЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Малашенко В.В.^{1,2,3}, Малашенко Т.И.^{4,5}

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк

²Донецкий национальный университет, Донецк

³Академия управления и государственной службы, Донецк

⁴Донецкий национальный университет экономики и торговли, Донецк

⁵Донецкий национальный технический университет, Донецк

malashenko@donfti.ru

Изучение взаимодействия атомов водорода с дислокациями и другими структурными несовершенствами кристалла представляет большой интерес с точки зрения как фундаментальной науки, так и практических приложений, поскольку даже небольшие концентрации водорода способны влиять на механические свойства сталей и других функциональных материалов. Системы металл-водород имеют огромное прикладное значение. Они широко используются в атомной, термоядерной, водородной энергетике, в создании магистральных трубопроводов. Наличие водорода в металлах может приводить как к отрицательным последствиям (например, водородное охрупчивание [1]), так и положительным (пластифицирование металлов [2]). Исследованию этих проблем посвящено огромное количество работ. Существует, однако, весьма интересная, но недостаточно изученная область взаимодействия атомов водорода с дефектами кристалла, а именно – область высокоскоростной деформации наводороженных металлов, которая имеет место как при изготовлении металлических деталей (ковка, штамповка, резка, динамическое канально-угловое прессование), так и при эксплуатации в условиях высокоэнергетических внешних воздействий [3, 4]. Атом водорода представляет собой дефект типа центра дилатации. При высокоскоростной деформации на механические свойства металлов большое влияние оказывают коллективные эффекты, описанные в теории динамического взаимодействия дефектов (ДВД) [5-8]. Благодаря высокой растворимости в металлах водород способен оказывать значительное влияние на динамику дислокаций, а, следовательно, и на формирование механических свойств металлов. При этом повышение скорости пластической деформации приводит к повышению влияния атомов водорода на механические свойства металла, в частности, на динамический предел текучести. В связи с этим весьма актуальной является проблема влияния атомов водорода на подвижность дислокаций, перемещение которых вызывает пластическую деформацию кристаллов.

В случае переходных металлов атомы водорода размещаются преимущественно в тетраэдрических позициях. Соответствующий размер полости для металлов с ОЦК решеткой составляет $r_1 = 0.29R$, где R - радиус атома растворителя. Например, для вольфрама $R = 1.56\text{Å}$, а

$r_1 = 0.45A$, радиус атома водорода $r_H = 0.50A$. Следовательно, при размещении атома водорода в таком металле из-за несоответствия размеров тетрапор и радиуса атома водорода возникает изменение объема кристалла δV и появляется энергия упругого взаимодействия с полем напряжений краевой дислокации. Величину δV можно выразить через парциальный объем атомов водорода \bar{V} , т.е. $\delta V = \bar{V} / N_A$, где N_A – число Авогадро.

Воспользовавшись результатами теории ДВД, после выполнения необходимых вычислений получим выражение для вклада коллективного взаимодействия атомов водорода с дислокациями в динамический предел текучести

$$\tau_H = \frac{\mu \chi \sqrt{n_d}}{\rho b c} \dot{\epsilon}$$

Здесь $\dot{\epsilon}$ – скорость пластической деформации, ρ – плотность дислокаций, μ – модуль сдвига. χ – параметр несоответствия атома водорода, b – модуль вектора Бюргерса, c – скорость распространения поперечных звуковых волн в кристалле, n_d – безразмерная концентрация атома водорода.

Выполним численную оценку. Для значений $\mu = 5 \cdot 10^{10}$ Па, $b = 4 \cdot 10^{-10}$ м, $n_d = 10^{-2}$, $\chi = 10^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^3$ м/с, $\dot{\epsilon} = 10^6$ с⁻¹, $\rho = 10^{14}$ м⁻² получим $\tau_H = 10^8$ Па, т.е. вклад динамического торможения дислокаций атомами водорода в динамический предел текучести наводороженных металлов в условиях высокоскоростной деформации может составлять десятки процентов.

Список литературы

1. Огородников В.А., Юхимчук А.А., Мочалов М.А., Андраманов А.В., Баурин А.Ю., Бликов А.О., Бойцо И.Е., Ерунов С.В., Максимкин И.П., Малков И.Л., Пупков А.С., Шевнин Е.В. // Прикладная механика и техническая физика. 2016. Т. 57. № 5. С. 111-118.
2. Карпинский Д.Н., Санников С.В. // ФТТ. 2000. Т.42. №12. С. 2171-2174.
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. // Journal of Applied Physics. 2016. V.120. № 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. // Physica B: Phys. Cond. Mat. 2009. V. 404, № 2. P. 3890–3892.
7. Малашенко В.В. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 9. С. 1391–1393.
8. Малашенко В.В. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 12. С. 2070–2072.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕКЛЯННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Малец М.А., Сенкевич А.Ю., Патапович М.П.

Учреждение образования «Белорусская государственная академия связи»
mpetpat@mail.ru

Основным компонентом важнейших конструкционных материалов (чугунов и сталей) является железо. Это один из самых используемых металлов. Так, например, порошок железа используется как поглотитель кислорода при упаковке некоторых продуктов питания. Это помогает продлить их срок хранения. Кроме того, порошок железа и чугуна может быть использован в качестве искрообразователя, а также горючего в пиротехнике. Растворы хлоридов железа применяются в процессах очистки природных и сточных вод в качестве коагулянтов на промышленных предприятиях.

При напыления тонких пленок, содержащих в своем составе тот или иной химический элемент, был использован одно- и двухимпульсный лазерный синтез с применением лазерного многоканального атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1. Он включает в себя в качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами.

Использование сдвоенных лазерных импульсов позволяет существенно минимизировать степень деструкции образца. Это оказывается важным при анализе микронеоднородностей и тонких слоев вещества. Указанное свойство сдвоенных лазерных импульсов позволяет значительно расширить пределы применения двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии в промышленности (для послойного анализа функциональных и защитных покрытий).

При изучении возможности напыления на поверхность стекла частиц железа был исследован результат воздействия серии как одиночных, так и сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под определенным углом к падающему излучению. Временной интервал между лазерными импульсами варьировался в диапазоне от 0 до 20 мкс. На рис. 1 (а) приведен внешний вид рабочей установки (лазерного атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1), а также изображение поверхности стекла после напыления сдвоенными импульсами пленки, содержащей частицы железа, при энергии накачки лазера 25 Дж (б).



а)

б)

Рис. 1. Изображение рабочей установки (а) и поверхности стекла после напыления пленки сдвоенными лазерными импульсами (б)

На примере синтеза тонкопленочных покрытий было показано эффективное использование сдвоенных лазерных импульсов для напыления тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе. Данное обстоятельство снижает негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения. Кроме того, высокая обнаружительная способность и минимальная погрешность количественного анализа обусловлены тем фактом, что даже небольшое изменение содержания химических элементов существенно влияет на физико-механические свойства покрытий.

Список литературы:

1. Патапович М.П., Булойчик Ж.И. // Вестн. Бел. гос. ун-та, Сер. 1. – 2009. – № 3. – С. 14-17.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛЮКОЗЫ ДО ЭТИЛЕН- И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

Манаенков О.В.¹, Раткевич Е.А., Кислица О.В.

¹Тверской государственной технической университет, Тверь

ovman@yandex.ru

Гликоли – важнейшее сырье для многих отраслей современной промышленности [1]. Этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ) могут быть получены в условиях одного реактора гидрогенолизом целлюлозы в присутствии гетерогенных катализаторов [2]. В данной работе экспериментальные данные, полученные в ходе исследования процесса гидрогенолиза целлюлозы и её мономера (глюкозы) в присутствии магнитноотделяемого катализатора 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС, были использованы для формального описания кинетики реакции гидрогенолиза глюкозы до ЭГ и ПГ – как части общего процесса каталитической трансформации целлюлозы в гликоли. Предложена математическая модель реакции и произведена оценка её параметров.

Тестирование 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС в реакции гидрогенолиза целлюлозы до гликолей проводили в ранее определённых оптимальных условиях: 255 °С; 60 бар Н₂; 50 мин; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г катализатора; 30 мл Н₂O; 0,07 г Са(ОН)₂ (0,195 моль Са(ОН)₂ на 1 моль целлюлозы). Полученные экспериментальные результаты позволили провести математическое моделирование процесса и предложить формальную кинетическую модель гидрогенолиза глюкозы до гликолей в присутствии магнитноотделяемого катализатора. С целью подбора адекватной кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции гидрогенолиза глюкозы до гликолей, и предложена следующая схема реакций (рис. 1).

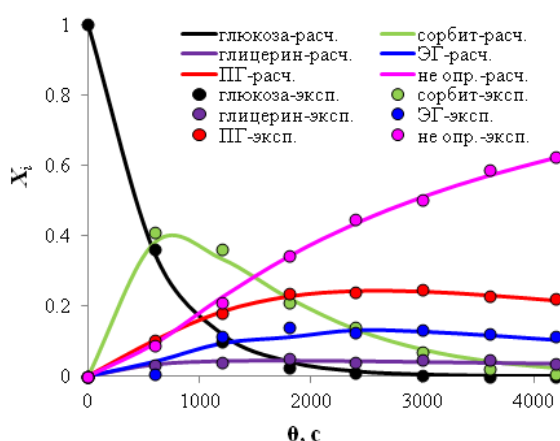
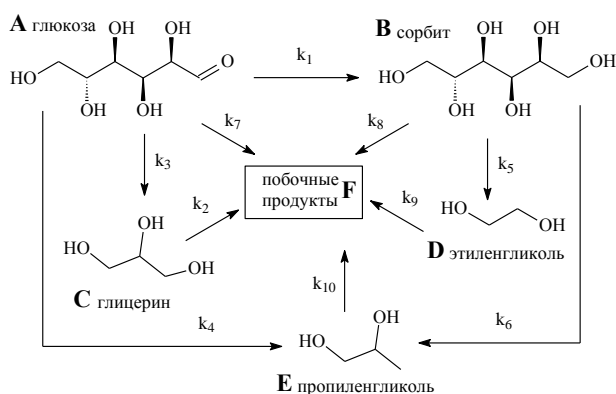


Рис. 1. Схема гидрогенолиза глюкозы до гликолей.

Рис. 2. Зависимость $X_i \sim \theta$ для гидрогенолиза глюкозы.

Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор (q), был совершён переход к

безразмерным концентрациям глюкозы и продуктам её гидрогенолиза: $X_i = C_i/C_0$, где C_i - текущая концентрация продукта, моль/л; C_0 - текущая концентрация глюкозы, моль/л. Приведенные к такому виду экспериментальные данные были представлены в виде семейства кривых в координатах $X_i \sim \theta$ (приведённое время). Таким образом, математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям X_i можно представить в виде системы дифференциальных уравнений вида:

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_3[A] - k_4[A] - k_7[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_5[B] - k_6[B] - k_8[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_3[A] - k_2[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_5[B] - k_9[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_4[A] + k_6[B] - k_{10}[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_7[A] + k_8[B] + k_2[C] + k_9[D] + k_{10}[E],$$

где $(dX_i/d\theta)$ - скорость реакции при единичной начальной концентрации субстрата $C_0 = 1$ моль/л и единичной концентрации катализатора $C_{кат.} = 1$ моль/л. Обратная задача была решена явным интегральным методом с использованием пакета программ новосибирского Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Расчётные данные сравнивались с полученными экспериментально. По значению среднеквадратичного отклонения (СКО) из нескольких возможных вариантов систем дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные (рис. 2).

Расчётные значения параметров модели приведены в таблице 1. Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (20-08-00079).

Таблица 1
Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрогенолиза глюкозы.

Параметр, (моль/моль) _{н.} ·с ⁻¹	Значение	Параметр, (моль/моль) _{н.} ·с ⁻¹	Значение
k_1	$1,47 \pm 0,07 \cdot 10^{-3}$	k_6	$3,41 \pm 0,17 \cdot 10^{-4}$
k_2	$1,14 \pm 0,06 \cdot 10^{-4}$	k_7	$4,55 \pm 0,23 \cdot 10^{-5}$
k_3	$9,72 \pm 0,49 \cdot 10^{-5}$	k_8	$4,35 \pm 0,22 \cdot 10^{-4}$
k_4	$1,45 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}$	k_9	$2,81 \pm 0,14 \cdot 10^{-4}$
k_5	$2,90 \pm 0,14 \cdot 10^{-4}$	k_{10}	$1,61 \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$
Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных: $1,30 \cdot 10^{-2}$			

Список литературы

1. Mounquengui-Diallo M., Sadier A., Noly E., Da Silva Perez D., Pinel C., Perret N., Besson M. // Catalysts. 2019. Vol. 9. P. 740.
2. Gu M., Shen Zh., Yang L., Dong W., Kong L., Zhang W., Peng B.-Yu, Zhang Y. // Catalysts. Scientific Reports. 2019. Vol. 9. P. 11938.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА БЭТ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИАПАТИТА В АДРЕСНОЙ ДОСТАВКЕ ЛЕКАРСТВ

Мараева Е.В.¹,

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

jenvmar@mail.ru

Согласно [1], адсорбция газа является обычным методом для исследования мезопористых материалов и применима для анализа пористой структуры гидроксиапатита (ГАП) в системах доставки лекарств благодаря оптимальному диапазону измерения размера пор 2...20 нм. Целью работы, представленной в докладе, являлось проведение сравнительного анализа литературных данных в сопоставлении с результатами работ, полученных в СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

Примеры характеристики ГАП с использованием метода Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) описаны в [2-5]. Изучая количество и размер пор, можно прогнозировать биосовместимость, как это наблюдалось в исследовании [6]. Так, фибробласты удачно применялись в сочетании с пористым ГАП, так как они вступали в контакт с соседними клетками, а также проникали через поры. Образцы ГАП и дикальцийфосфата имеют поры около 50–60 мкм, в то время как трикальцийфосфат не имеет видимых пор [6]. Известно, что для хорошего роста и развития клеток на пористой структуре поры должны иметь максимальный размер 100 мкм.

В дополнение к детектированию размеров пор БЭТ также полезен для определения типа пористости материала. Например, в качестве мезопористого ГАП используют для доставки доксорубицина и ванкомицина [7, 8, 5]. Хотя было показано, что пористость улучшает адгезию клеток в остеокластах [6], основным недостатком этих платформ является то, что очень маленькие поры не обладают способностью адсорбировать большое количество биомолекул с большой молекулярной массой. В связи с этим необходимо синтезировать мезопористый ГАП с более крупными порами порядка 10–12 нм для создания систем доставки лекарств [4].

БЭТ также успешно используется для определения площади поверхности наночастиц ГАП. Сообщается, что можно контролировать площадь поверхности с помощью температуры прокаливания. В исследовании [9] площадь поверхности уменьшалась по мере повышения температуры прокаливания. При изменении температуры от 600 °С до 800 °С площадь поверхности изменялась от 73 до 57 м²/г [9]. В наших работах при варьировании температуры отжига удельная поверхность менялась от 7 до 90 м²/г [10, 11].

Наночастицы с большой площадью поверхности могут быть получены с использованием эмульсии неионогенного поверхностно-активного вещества. В частности, авторы [12] синтезировали нанопорошки ГАП с

площадью поверхности до $130 \text{ м}^2/\text{г}$ с игольчатой и сферической морфологией, используя метод обратных мицелл. Еще более высокая площадь поверхности до $362 \text{ м}^2/\text{г}$ может быть достигнута с помощью шаблона смешанного поверхностно-активного вещества [13].

Синтетические апатиты без используемых поверхностно-активных веществ, как правило, имеют низкую площадь поверхности и пористость из-за высоких температур спекания по сравнению с биологическими апатитами в диапазоне от 100 до $200 \text{ м}^2/\text{г}$ [14]. Zhu с соавторами наблюдали микроструктуру двухфазного фосфата кальция и обнаружили большую микропористость, чем в порошке апатита, с распределением частиц в диапазоне от 2 до 200 нм [15]; эти образцы показали более высокую адсорбцию белка. В наших исследованиях [16, 17] мы получали образцы синтетического гидроксиапатита размерами 30...190 нм в зависимости от метода синтеза.

Список литературы:

1. Lara-Ochoa S., Ortega-Lara W., Guerrero-Beltrán C. E. // *Pharmaceutics*. 2021. V. 13. №. 10. P. 1642-1665.
2. Segvich S.J., Smith H.C., Kohn D.H. // *Biomaterials*. 2009. V. 30, P. 1287-1298.
3. Kojima S. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 458. P. 438–445.
4. Abbasi Aval, N. et al. // *Int. J. Pharm.* 2016. V 509. P. 159–167.
5. Lett, J.A. et al. *Processes*. 2019. V. 7. P. 826-837.
6. Natesan K. et al. // *J. biomat.and tissue engineering*. 2015. V. 5. № 8. P. 655-664
7. Yang Y.H. et al. // *J. Mater. Chem. B*. 2013. V.1. P. 2447–2450.
8. Almora-Barrios N., De Leeuw N.H. // *CrystEngComm*. 2010. V. 12. P. 960-967.
9. Dasgupta S., Bandyopadhyay A., Bose S. // *Acta Biomater*. 2009. V.5. P. 3112-3121.
10. Khalugarova K.N., Maraeva E.V., Moshnikov V.A. // *Journal of Physics Conference Series*. 2019. V. 1400. Article ID 033003.
11. Khalugarova K.N. et al // *Journal of Physics Conference Series*. 2020. V. 1697. Article ID 012050.
12. Bose S., Saha S.K. // *Chem. Mater*. 2003. V. 15. P. 4464–4469.
13. Uota M. et al. // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 4724–4728.
14. Nga N.K., Thuy Chau N.T, Vie P.H. // *Colloids Surf. B Biointerfaces*. 2018. V. 172. P. 769–778.
15. Zhu X.D. et al. // *Acta Biomater*. 2010. V. 6. P. 1536–1541.
16. Maraeva E.V., Khalugarova K. *Material Science Forum*. 2021. V. 1031. P. 172-177.
17. Maraeva E.V., Moshnikov V.A. // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. 2021. P. 294-299.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ХЛОРИД НАТРИЯ – ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ДИОКСАН – ВОДА ПРИ 25⁰С

Матвиенко В.Г.

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»
Matvienko-1945@mail.ru

В процессе осушки природного газа на газовых промыслах обычно в качестве осушающего агента и ингибитора гидратообразования применяется диэтиленгликоль (ДЭГ). Контакт ДЭГ с осушаемым газом приводит к попаданию в него капель рассола, находящихся в газе. При регенерации ДЭГ от влаги в нем накапливаются соли. Это приводит к ухудшению работы установок осушки газа. Возникает необходимость удаления из засолоненного ДЭГ растворенной солевой смеси, основным компонентом которой является хлорид натрия. Одним из эффективных методов очистки в этом случае является метод обратного высаливания, заключающийся в растворении в засолоненном ДЭГ жидкости, которая не растворяет хлорид натрия. Как показал проведенный нами эксперимент, одним из таких веществ может служить 1,4-диоксан.

Для выяснения возможности использования диоксана в качестве высаливателя нами была изучена растворимость хлорида натрия в двухкомпонентных растворителях ДЭГ – диоксан, вода – диоксан, ДЭГ – вода, а также в трехкомпонентном растворителе диэтиленгликоль – диоксан – вода при температуре 25,0⁰С. Необходимость исследования систем, содержащих воду, вызвана тем, что вода в той или иной концентрации всегда присутствует в промышленном ДЭГ.

В эксперименте использовался очищенный ДЭГ квалификации «ч», вода в виде бидистиллята, диоксан сцинтиляционный и хлорид натрия квалификации «хч». Погрешность поддержания и измерения температуры оценивается в 0,05⁰С. Концентрация хлорида натрия в растворах определялась путем титрования 0,05 раствором нитрата серебра по методу Мора.

При исследовании взаимной растворимости в четырехкомпонентной системе ДЭГ – диоксан – вода – хлорид натрия установлено, что в этой системе образуются следующие фазы:

- а) твердая фаза – кристаллы хлорида натрия (тв.);
- б) жидкая фаза, обогащенная водой (ж1);
- в) жидкая фаза, обогащенная диоксаном (ж2).

Обе жидкие фазы в общем случае содержат все четыре компонента, и в системе возможны следующие сочетания фаз:

- 1) одна жидкая фаза (ж);
- 2) две равновесные жидкие фазы (ж1 + ж2);
- 3) жидкая фаза, обогащенная водой, и кристаллы хлорида натрия (ж1+ тв.);

- 4) жидкая фаза, обогащенная диоксидом, и кристаллы хлорида натрия (ж2 + тв.);
 5) две жидкие фазы в равновесии с кристаллами хлорида натрия (ж1 + ж2 + тв.).

Данные по растворимости хлорида натрия в двухкомпонентном растворителе ДЭГ – диоксид приведены в таблице 1.

Таблица 1. Концентрация хлорида натрия в растворителе ДЭГ – диоксид.

Концентрация диоксида в растворителе ДЭГ – диоксид, % масс.	0,00	21,8	42,5	61,9	80,4	100,0
Концентрация хлорида натрия в насыщенном растворе, % масс.	4,25	2,58	1,06	0,29	0,09	0,04

Как следует из данных таблицы 1, добавление диоксида к засолоненному ДЭГ сильно понижает растворимость соли, что свидетельствует о перспективности использования диоксида для очистки ДЭГ от хлорида натрия.

Концентрации хлорида натрия в насыщенных растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ – вода приведены в таблице 2.

Таблица 2. Концентрация хлорида натрия в растворителе ДЭГ – вода.

Концентрация воды в растворителе ДЭГ – вода, % масс.	0,00	20,1	40,1	60,1	80,0	100,0
Концентрация хлорида натрия в насыщенном растворе, % масс.	4,25	7,24	11,5	16,4	21,5	26,4

В системе хлорид натрия – вода – диоксид наблюдается образование двух жидких фаз в широком диапазоне составов жидкого растворителя – при содержании диоксида от 34,8 до 91,5 %. Добавление диэтиленгликоля к такой системе увеличивает взаимную растворимость компонентов растворителя. Данные по растворимости хлорида натрия в двухкомпонентном растворителе вода – диоксид в гомогенной области представлены в таблице 3.

Таблица 3. Концентрация хлорида натрия в растворителе вода – диоксид.

Концентрация диоксида в растворителе вода – диоксид, % масс	0,0	21,4	34,8	91,5	100,0
Концентрация хлорида натрия в насыщенном растворе, % масс.	26,4	20,0	15,6	0,09	0,04

Большой объем полученной информации по растворимости хлорида натрия в трехкомпонентном растворителе вода – ДЭГ – диоксид вместе с приведенными данными дает возможность построить фазовую диаграмму конденсированной системы хлорид натрия – диэтиленгликоль – диоксид – вода при 25 °С.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для разработки промышленного способа очистки ДЭГ от растворенной соли с помощью диоксида.

ТЕОРИЯ ЛАНДАУ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В СПЛАВАХ Fe₃Al

Метлов Л.С.

ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк, ДНР

Донецкий национальный университет, г. Донецк, ДНР

lsmet@donfti.ru

Феноменологическая теория фазовых переходов порядок-беспорядок в сплавах и твердых растворах базируется на работах Хачатуряна, Кривоглаза, Смирнова и др. и отличается от классической теории фазовых переходов Ландау. В ней полагается, что исходная решетка и, следовательно, ее симметрия не меняется в процессе фазового перехода, а меняется лишь концентрация заполнения ее узлов различными компонентами. В то же время достаточно очевидно, что различные варианты заполнения будут приводить к искажению симметрии решетки в силу различия в характере взаимодействия различных компонент.

При тетрагональном искажении типичного для сплавов Fe₃Al [1] логично предположить, что симметричный параметр порядка (ПП) можно выбрать в форме тензора деформации. С точностью до инвариантов шестого порядка свободную энергию можно записать в форме

$$f = \frac{1}{2}a(e_2^2 + e_3^2) + \frac{1}{3}be_3(e_3^2 - 3e_2^2) + \frac{1}{4}c(e_2^2 + e_3^2)^2 + \frac{1}{3}de_3^2(e_3^2 - 3e_2^2)^2, \quad (1)$$

где e_2, e_3 – некоторые линейные комбинации тензора деформаций, a, b, c, d – весовые коэффициенты при инвариантах соответствующего порядка (более подробно см. [2]). Здесь в сравнении с работой [2] добавлен инвариант шестого порядка, как квадрат инварианта третьего порядка.

Типичный рельеф свободной энергии на плоскости ПП e_2 – e_3 на интервале лабильности при условии $d = 0$ имеет четыре минимума, один для высокосимметричной фазы, и три для низкосимметричной (рис. 1а, б).

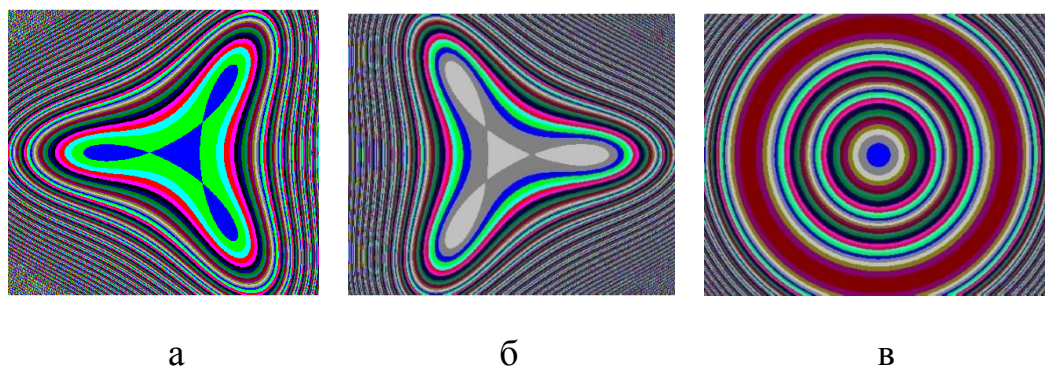


Рис. 1. Рельеф свободной энергии ($d = 0$) а) $b > 0$; б) $b < 0$; в) $b = 0$

На рис. 1,а приведен рельеф для случая $b > 0$, и соответствует сокращению одной из сторон куба, а на рис. 1,б для случая $b < 0$, и, наоборот, соответствует удлинению одной из сторон куба. Поэтому существует класс материалов, для которых имеет место сокращение стороны кубы при потере симметрии в результате структурного фазового перехода (например, сплавы Гейслера), и потенциально другой класс материалов, для которых в этой ситуации имеет место удлинение стороны куба. Материал, для которого одновременно возможно и сокращение и удлинение за счет вклада третьего инварианта, если не учитывать возможную стабилизацию друг друга фаз с противоположным изменением стороны куба, в природе отсутствуют.

В случае $d = 0$ и $b = 0$ рельеф свободной энергии на плоскости ПП имеет круговое сечение (рис. 1,в). Это значит, что может реализовываться любое искажение, как сокращение, так и удлинение стороны куба, так и их комбинация. Более того, поскольку все состояния в кольце минимума свободной энергии являются эквивалентными и структурно устойчивыми, а переход вдоль кольца в такой системе не требует дополнительной энергии, то для таких материалов возможно существование кольцевых в плоскости ПП упругих волн.

В случае $b = 0$ и $d \neq 0$ в рельефе свободной энергии на плоскости ПП возникают шесть минимумов, расположенных вдоль кольца (рис. 2). В этом случае в таких материалах возможно одновременное возникновение при потере симметрии фаз, как с сокращением, так и с удлинением сторон куба. Границы фаз с противоположным изменением знака деформации куба будут по сути антифазными границами.

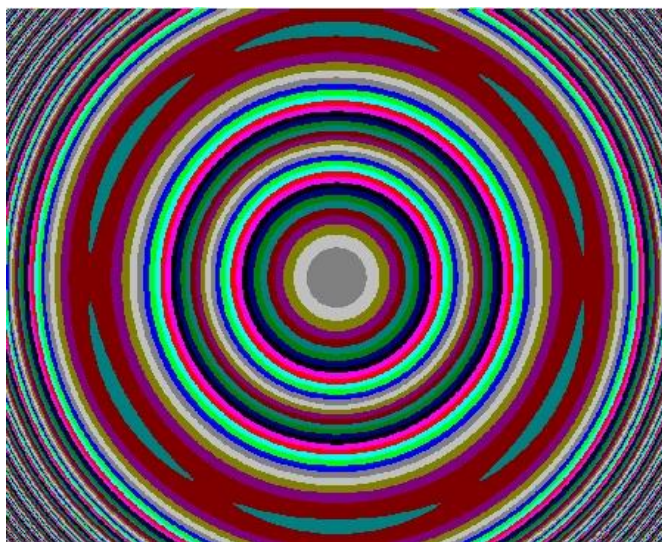


Рис. 2. Рельеф свободной энергии при $b = 0$ и $d \neq 0$

1. M.A. Zagrebin, et al. e-print arXiv: cond-mat/2202.00978v2.
2. V.N. Vasil'ev et al. Phys. Rev. B. **59**, 2, 1113, (1999)

ВЛИЯНИЕ БРОМИД-АНИОНА НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ L-ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА

Механников И. А., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.

Тверской государственной университет, Тверь

ilya_mekhannikov101@mail.ru

Супрамолекулярные гели на основе низкомолекулярных соединений, например, аминокислот, образуются за счет нековалентных взаимодействий, таких как водородное связывание, силы Ван-дер-Ваальса, электростатические взаимодействия, которые управляют самосборкой этих маленьких молекул. Особое место среди инициаторов гелеобразования в таких системах занимают анионы благодаря их важной роли в биологических процессах. Цель работы – изучение влияния анионов, в данном случае – бромида, на структурные изменения в гелеобразующей системе L-цистеин (L-Cys)-нитрат серебра.

В работе [1] сообщалось, что фторид-анион не инициирует образование L-Cys-AgNO₃ гидрогеля, однако позже авторы обнаружили, что гелеобразование в этой системе – процесс длительный и протекает в течение ~3-4 месяцев. Представляло интерес изучить быстро протекающие в цистеин-серебряном растворе (ЦСР) процессы, например, под влиянием бромид-аниона.

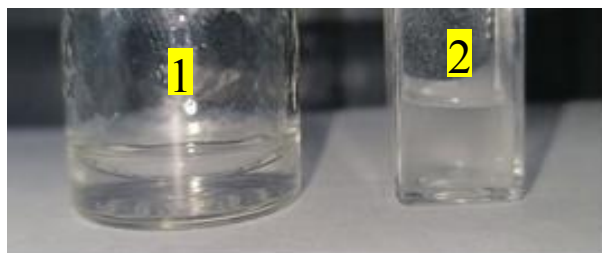


Рис. 1 Фото образцов ЦСР (1 мл) с различным содержанием КВr: 0.0300 мл (1), 0.0325 мл (2) через 20 мин после приготовления (слева направо)

Для исследования были получены образцы ЦСР с разным содержанием бромида калия: от 0.10

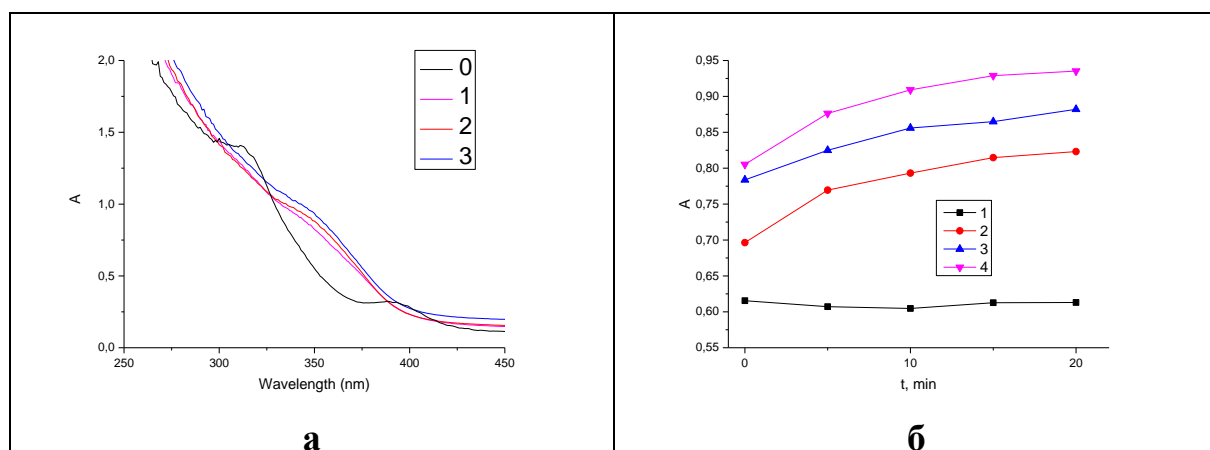


Рис. 2. Электронные спектры образцов с различным содержанием КВr: 0 – ЦСР, 1 - 0.0275, 2 - 0.030, 3 - 0.0325 мл /1 мл ЦСР – а; кинетическая зависимость оптической плотности (A) на длине волны 350 нм для образцов с различным содержанием КВr: 2 - 0.0250, 2 - 0.0275, 3 - 0.030, 4 - 0.0325 мл /1 мл ЦСР – б

до 0.35 мл. Структурные изменения в низкоконцентрированных системах ЦСР/КВr изучали на спектрометре “Evolution Array” (“Thermo Scientific”) в режиме «кинетика». В результате измерений была определена концентрация КВr, при которой в образце на стенках флакона наблюдаются фрагменты геля (рис. 1, образец 1), однако получить однородный гель-образец пока не удалось. При дальнейшем увеличении концентрации бромида калия в ЦСР появляются признаки фазового разделения – раствор мутнеет в течение 20 мин (рис. 1, образец 2). На рис. 2а представлены электронные спектры образцов с разным содержанием КВr, которые демонстрируют изменения в электронной конфигурации кластерных цепочек ЦСР через 20 мин. Как мы видим из рис. 2б, существует пороговая концентрация бромид-аниона выше которой, в условиях эксперимента, происходят существенные изменения в электронных спектрах ЦСР (кривая 1). С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) удалось подтвердить структурные изменения агрегатов ЦСР, происходящие под влиянием бромид-анионов (рис. 3).

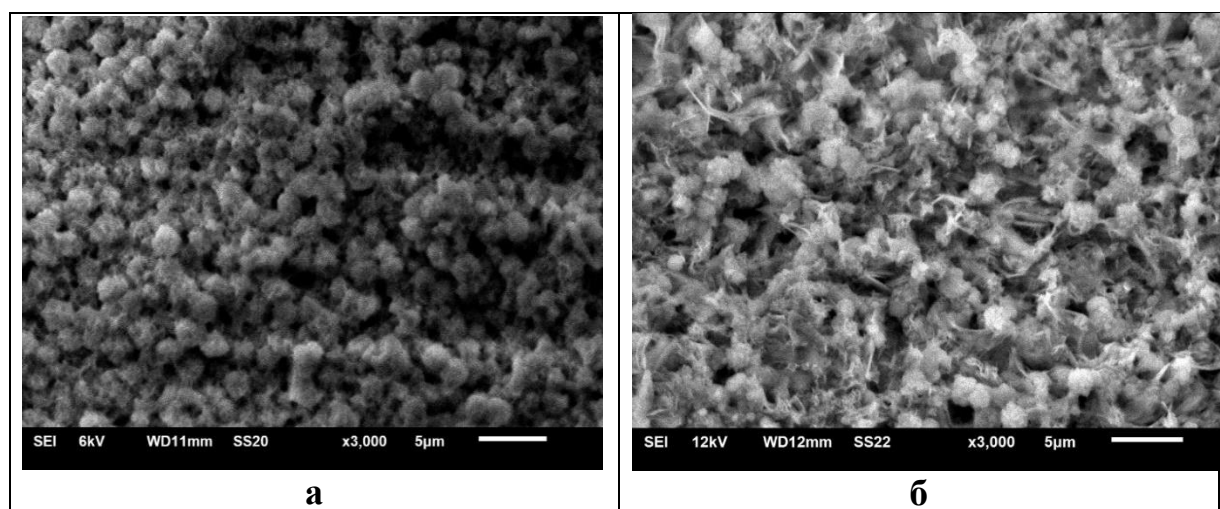


Рис. 3. СЭМ изображения вымороженных в жидком азоте образцов ЦСР (1 мл) с различным содержанием КВr: 0.01 мл (1), 0.03 мл (2)

Список литературы:

1. Механников И.А., Лагусева В.С., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Процессы самосборки, инициированные фторид-анионом в низкоконцентрированных растворах на основе L-цистеина и AgNO_3 // Тезисы докладов «Кластер конференций 21», Иваново, С.373.

Данная работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

ИЗМЕНЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УФ НАНОСЕКУНДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Миколуцкий С.И.¹, Малинский Т.В.¹, Роголин В.Е.¹, Хомич Ю.В.¹,
Каплунов И.А.², Люшинский А.В.³, Пантелеенко Ф.И.⁴, Миньков А.Л.⁴*

¹Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург

²Тверской государственный университет, Тверь

³ООО «Авиационно-космические технологии», Москва

⁴Белорусский национальный технический университет, Минск

mikolserg@mail.ru

Формирование микронных и субмикронных структур при лазерной обработке поверхности твёрдых тел может приводить к улучшению электронно-эмиссионных, трибологических, излучательных и поглощательных свойств материалов. Интересным с практической точки зрения является изменение адгезионных свойств поверхности при диффузионной сварке конструкционных материалов, используемых в авиационном и атомном машиностроении, что приведет к повышению качества их соединений [1].

В данной работе исследовалось воздействие наносекундных лазерных импульсов УФ излучения на структуру поверхности коррозионностойких сталей (12X18H10T, 08X18H10T, 09X17H) и их адгезионные свойства. В составе экспериментальной установки использовался твердотельный Nd:YAG-лазер, работающий на третьей гармонике (длина волны 355 нм), а обработка поверхности производилась методом прямого лазерного наноструктурирования, успешно применявшемся в предыдущих исследованиях [2-3]. Морфология образцов исследовалась на оптическом профилометре Zygo NewView 7300, сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Phenom Pro и атомно-силовом микроскопе (АСМ) Alpha 300 (WITec). Для определения адгезионных свойств исследуемых образцов проводили их диффузионную сварку с последующими механическими испытаниями полученных соединений.

Предполагалось, что формирование лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур (ЛИПС), различных микроконусов, трещин и бороздок может привести к улучшению адгезионной способности поверхности. Для примера на рисунке 1 представлены микрофотографии поверхностей нержавеющей стали, исходной (рис. 1а) и обработанной сканирующим пучком наносекундного лазера (рис. 1б), где наблюдалось сильное оплавление поверхности. Борозды от механической обработки в процессе оплавления начинают разбиваться на круглые холмообразные островки с поперечными размерами от 5 до 10 мкм и высотой около 500 нм.

Для исследования адгезионных свойств материалов были получены соединения образцов без лазерной обработки и образцов, обработанных

методом прямого лазерного наноструктурирования, при одинаковых условиях диффузионной сварки.

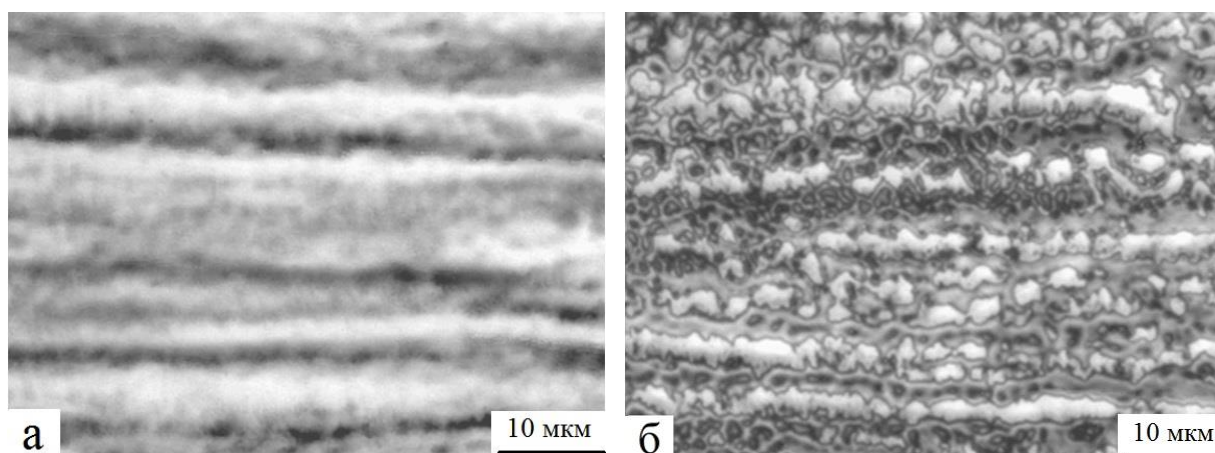


Рис. 1. Микрофотографии поверхности нержавеющей стали 12X18H10T:
а) исходная поверхность; б) после обработки сканирующим пучком Nd:YAG-лазера в вакуумной камере (плотность энергии в импульсе – $1,1 \text{ Дж/см}^2$, скорость сканирования – $1,0 \text{ мм/с}$)

После сварки проводились измерения предела прочности сварного шва. Из сваренной заготовки изготавливали образцы тип I по ГОСТ6996-66 и испытывали их на статическое растяжение при комнатной температуре. Результаты испытаний одного типа сварных соединений приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, за счет лазерной обработки поверхностей предел прочности сварного соединения увеличился с 416 МПа до 474 МПа, то есть на 14 %.

Таблица 1. Предел прочности диффузионно-сварных соединений сталей

Тип соединения	Лазерная обработка (плотность энергии в импульсе, Дж/см^2)	Предел прочности, МПа
08X18H10T+09X17H	–	416
08X18H10T+09X17H	2,0	474

Результаты выполненных исследований могут быть использованы для повышения надежности узлов в атомном, аэрокосмическом и авиационном машиностроении.

Список литературы:

1. Миколуцкий С.И., Хомич Ю.В. // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 2. С. 159-165.
2. Khomich Yu.V., Malinskiy T.V., Mikolutskiy S.I., Rogalin V.E., Yamshchikov V.A., Kaplunov I.A., Ivanova A.I. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1697. P. 012254
3. Малинский Т.В., Рогалин В.Е. // Журнал технической физики. 2022. Т. 92. № 2. С. 268-273.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАДИКАЛОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н.
ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
E-mail: eamir02@mail.ru

На основе соотношений, связывающих энергетические характеристики соединений (энтальпии образования, энтальпии атомизации, энергии диссоциации химических связей, средние термодинамические энергии связей, энергии перестройки фрагментов молекулы в радикалы – энергии перестройки радикалов) определены энтальпии образования и энергии перестройки радикалов циклических и полициклических соединений. При расчетах использовали также основные свойства энергий перестройки радикалов: величины энергий перестройки ε зависят только от вида радикала R^\bullet , для одноатомных фрагментов молекул энергия перестройки равна нулю, для двухатомных молекул энергии диссоциации связей совпадают со средними термодинамическими энергиями связей ($D(R_1 - R_2) \equiv E(R_1 - R_2)$). Для расчета величин E и ε в циклических углеводородах в энтальпию атомизации $\Delta_{at}H$ вместо величины $E(R_1 - R_2)$ вводили её выражение через $D(R_1 - R_2) - \varepsilon_{R1} - \varepsilon_{R2}$:

$$D(R_1 - R_2) = \Delta_f H^\circ_{R1^\bullet} + \Delta_f H^\circ_{R2^\bullet} - \Delta_f H^\circ_{R1R2} ;$$

$$\Delta_{at}H = \sum \Delta_f H_{at} - \Delta_f H^\circ = \sum E_i = \sum E_{R1} + \sum E_{R2} + D(R_1 - R_2) - \varepsilon_{R1} - \varepsilon_{R2} \quad (1)$$

Выражение для энтальпии образования из атомов (энтальпии атомизации веществ – постоянной величины) состоят только из постоянных величин: энтальпий образования атомов, $\Delta_f H_{at}$, энтальпий образования соединений, $\Delta_f H^\circ$, энергий диссоциации связей, $D(R_1 - R_2)$, энергий перестройки радикалов, ε_{R1} и ε_{R2} , и, соответственно, постоянных величин – сумм энергий связей в молекуле (до распада), $\sum E_{R1}$ и $\sum E_{R2}$. Таким образом, развитие базы данных по энтальпиям образования радикалов и энергиям их перестройки позволяет развивать базы данных с прецизионными величинами энтальпий образования соединений, энергиями диссоциации связей и энергиями химических связей, проверенными по постоянным термодинамическим величинам энергетики радикалов.

Для определения фрагментов $\sum E_{R1}$ и $\sum E_{R2}$ в уравнении (1) использовали постоянство энергий связей C – H и C – C в углеводородах и постоянство суммы средних термодинамических энергий связей в радикальных фрагментах молекул, $\sum E_R$. Это важнейшее для определения величин ε свойство радикальных групп молекул (группы, которые при распаде молекул могут превратиться в свободные радикалы) было подтверждено при расчетах энергий перестройки, квантово-химическими расчетами Бейдера и работами профессора Ю.Д. Орлова. При исследовании неорганических и металлоорганических солевых структур

д.т.н. Ю.Н. Матюшиным было доказано на большом экспериментальном материале, что группы атомов, образующие при бесконечном разведении в водном растворе положительные и отрицательные ионы имеют одинаковые вклады в энтальпию образования соли вне зависимости от того в какую соль входит ион: неорганическую, металлоорганическую или комплексную. Поскольку это относится к стандартному состоянию, то, соответственно, межмолекулярное взаимодействие иона также остается постоянным, независимо от того входит он в ионный или молекулярный кристалл [1].

Для примера, оценим энергетические свойства циклопропана и энергию перестройки радикала циклопропила. Энтальпия образования циклопропана составляет в газовой фазе 53.3 ± 0.5 кДж·моль⁻¹ [2] и радикала циклопропила 279.9 ± 10.5 кДж·моль⁻¹ [3]. Энтальпия атомизации циклопропана составляет 3404.9 кДж·моль⁻¹. Используя данные по энергиям связей в алканах определяем энергию напряжения циклопропана относительно суммы углеводородных связей (относительно энергетики – энтальпий атомизации – соответствующих алканов) $E_H = 117.1$ кДж·моль⁻¹. Из данных по энергии связей в алканах $E(C_2 - H)$ в предельных углеводородах можно оценить энергии связей $E(C'_2 - C'_2)$ в циклопропане 314.2 кДж·моль⁻¹. По энтальпиям образования радикала циклопропила, водорода и пропана, энергия диссоциации связи $D(C_3H_5 - H)$ равна 444.8 кДж·моль⁻¹, а энергия перестройки радикала циклопропила 34.5 кДж·моль⁻¹. В циклобутане $E_H = 112.9$ кДж·моль⁻¹, $E(C'_2 - C'_2)$ составила 325.2 кДж·моль⁻¹ и $\epsilon = 6.8$ кДж·моль⁻¹. Для циклопентана (кДж·моль⁻¹): $E_H = 30.1$; $E(C'_2 - C'_2) = 347.4$; $\epsilon = -10.1$. Для циклогексана (кДж·моль⁻¹): $E_H = 4.4$; $E(C'_2 - C'_2) = 352.7$; $\epsilon = 6.4$; циклогептана: $E_H = 31.2$; $E(C'_2 - C'_2) = 348.9$; $\epsilon = -23.7$; циклооктана: $E_H = 54.4$; $E(C'_2 - C'_2) = 346.6$; $\epsilon = -16.9$; циклононана: $E_H = 59.0$; $E(C'_2 - C'_2) = 346.8$; $\epsilon = -7.2$; циклодекана: $E_H = 59.0$; $E(C'_2 - C'_2) = 347.5$; $\epsilon = -5.7$; циклоундекана: $E_H = 54.9$; $E(C'_2 - C'_2) = 348.4$; $\epsilon = -5.3$; циклододекана: $E_H = 25.4$; $E(C'_2 - C'_2) = 351.3$; $\epsilon = -0.5$.

1. T.S. Kon'kova, Y.N.Matyushin, E.A. Miroshnichenko and A.V. Inozemtsev. Calculation of Enthalpies of formation for Complex Salt Compounds with Energetic Ligands. //Advances in Nonequilibrium Processes: Plasma, Combustion, and Atmosphere. – M.: TORUS PRESS, 2014. P. 38-43.
2. Pedley J.B. Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. Thermodynamic Research Center. – Texas, USA. 1994.
3. Y. Luo Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies, CRC Press, Boca Raton- London-New York, 1655 p. 2007.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ

Михайлов С.П., Долуда В.Ю., Сульман М.Г.

Тверской государственной технической университет, Тверь
stefan.oblivion@mail.ru

На сегодняшний день основным направлением в развитии новых подходов органического синтеза является получение новых катализаторов с целью повышения их селективности и активности. Хорошим примером является процесс восстановительного аминирования с использованием катализаторов [1].

Были синтезированы Ni содержащие катализаторы с теоретической загрузкой 25 мас.% Ni с использованием модифицированного и немодифицированного сверхсшитого полистирола. Образец катализатора (6 г) был введен в автоклав через боковой фитинг, после чего через загрузочную камеру было подано 50 мл метиламина. Раствор D-глюкозы выливали в загрузочную камеру, снабженную фиксирующей иглой. Общий объем жидкой фракции составил 62 мл. Начальная концентрация D-глюкозы и метилглюкозамина в реакции составляла 1,8 моль/л. Реактор герметизировали и трижды продували азотом и водородом. Давление водорода (40 бар) контролировалось редуктором. Затем автоклав нагревали с помощью термостата до температуры 160 °С. Полученный избыток водорода был удален через вентиль. Затем включалась перемешивание для насыщения катализатора водородом на один час. После того, как катализатор насыщался в течение одного часа водородом, раствор D-глюкозы из загрузочной камеры был введен в автоклав при помощи открывания стопорной иглы. В типичных экспериментах несколько образцов были взяты для анализа. Количество образовавшихся продуктов определяли ВЭЖХ [2].

Анализ реакционной среды на наличие моносахаридов, полиолов и N-метилглюкозамина проводили с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа (ВЭЖХ, Chromatech Kristall 2014, Россия), оборудованного детектором показателя преломления и полем колонки с колонкой Reprogel-H (Dr. Maisch GmbH, Германия), характеризующейся длиной 500 мм, диаметром 10 мм и теоретическим количеством тарелок 40000. Типичный анализ проводили в следующих условиях: элюент - 9 мМ раствор H₂SO₄, объемный поток элюента 0,5 мл/мин, температура колонки 25 °С, давление элюента 2 МПа, продолжительность анализа 40 мин. Качественная идентификация образующихся веществ проводилась с использованием внешних стандартов чистых веществ. Для анализа ВЭЖХ, 0,5 мл реакционной среды фильтровали через шприцевой фильтр. Каталитическое получение N-метилглюкозамина с использованием Ni-содержащих катализаторов показало значительное увеличение скорости

процесса синтеза для всех образцов по сравнению с не модифицированным никелем типа Рене. Увеличение скорости может быть связано с соответствующим увеличением поверхностной концентрации активного металла. Кроме того, имело место некоторое увеличение селективности катализатора по отношению к N-метилглюкозамину. Значительное улучшение селективности по отношению к N-метилглюкозамину можно объяснить увеличением требуемой скорости реакции гидрирования, в то время как скорость реакции процесса изомеризации D-глюкозы в D-фруктозу остается неизменной.

Таким образом, модификация поверхности свёрнутого полистирола приводит к соответствующему увеличению поверхностной концентрации никеля. Увеличение поверхностной концентрации активного металла приводит к увеличению скорости протекания каталитического синтеза N-метилглюкозамина и селективности к N-метилглюкозамину. Избирательность процесса по отношению к N-метилглюкозамину тесно связана со скоростями побочной реакции образования D-маннита. В случае высокой поверхностной концентрации активного металла преобладает прямая реакция синтеза N-метилглюкозамина, а побочная реакция образования D-маннита частично подавляется. Было установлено, что достигнутая скорость для наиболее активного катализатора составляет $0,27 \text{ с}^{-1}$, а селективность катализаторов к N-метилглюкозамину составляет 98%.

Проведенное исследование выполнено в рамках проекта «Умник» договор 16436ГУ/2021 от 28.05.2021

Список литературы:

1. Mikhailov S. et al. N-Methyl-D-Glucoseimine Synthesis Reaction Thermodynamic Properties Calculation // Bulletin of Science and Practice. Publishing Center Science and Practice, 2020. Vol. 6, № 11. P. 40–46.
2. Mikhailov S. et al. Ni Impregnated into Hypercrosslinked Polystyrene for N-Methyl-D-Glucosamine Synthesis // Chemical Engineering Transactions. Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC, 2019. Vol. 76. P. 865–870.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ДЛЯ КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Монжаренко М.А., Степачёва А.А.

Тверской государственной технический университет г. Тверь

monzharenko.rita@yandex.ru

Высшие алифатические спирты имеют большое значение в химической технологии и тонком синтезе. Эти соединения широко используются в качестве реагентов и полупродуктов для производства поверхностно-активных веществ, смазочных материалов, фармацевтике, парфюмерии и косметике.

Жирные спирты ориентируются на поверхности раздела фаз, что позволяет использовать их в виде эмульсий и микро-эмульсий. В косметических эмульсиях (кремы, лосьоны) основной функцией жирных спиртов является обеспечение их консистенции, в технических эмульсиях их используют для увеличения растворимости. Полярный характер жирных спиртов позволяет использовать их в качестве лубрикантов.

В данной работе было изучено исследование процесса получения жирных спиртов путем гидрирования карбоксильной группы жирных кислот. Синтез катализаторов проводился в среде перегретой воды в течение 15 минут при температуре 200 °С и давлении азота 60 атм. Гидрирование лауриновой кислоты (93,1%, ХимМедСервис, Россия) проводилось в шестиячеечной реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США) при следующих условиях: температура – 200 °С, давление водорода – 1,0 МПа, масса катализатора – 0.15 г, концентрация лауриновой кислоты 0,12 моль/л. Гексан использовался в качестве растворителя. Образцы жидкой фазы анализировались с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Основными продуктами реакции были лауриловый альдегид, лауриловый спирт. Наибольший выход лаурилового спирта (93,1 %) был получен при использовании Pd-содержащего катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Rios L.A., Restrepo G.M., Valencia S.H. et al. // Scientia et Technica Año XII, 2006, Vol. 31, p. 221.

ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ ТРИБРОМИДОВ ДИСПРОЗИЯ И ТУЛИЯ В ФОРМЕ МОНОМЕРОВ И ДИМЕРОВ

Моталов В.Б., Кудин Л.С., Дунаев А.М., Бутман М.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново

v.motalov@gmail.com

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии проведено термодинамическое исследование бромидов DyBr_3 и TmBr_3 . Использован магнитный масс-спектрометр МИ1201, оснащенный молибденовой ячейкой Кнудсена с отношением площадей испарения и эффузии ~ 400 . Сублимация исследована в диапазоне температур 770-1007 К. Масс-спектры и энергии появления ионов представлены в табл. 1. Сделано заключение, что пар обоих соединений представлен в основном мономерными молекулами LnBr_3 ; доля димерных молекул Ln_2Br_6 не превышает 10 %.

Таблица 1

Масс-спектры пара LnBr_3 и энергии появления ионов (даны в скобках, ± 0.5 эВ)

Ln	T/K	E/эВ	Ln^+	LnBr^+	LnBr_2^+	LnBr_3^+	Ln_2Br_5^+
Dy	898	40	10.6 (18.4)	7.8 (14.3)	100 (10.9)	42.2 (10.1)	8.4 (10.7)
Tm	908	40	9.1 (17.9)	6.3 (14.1)	100 (11.1)	78.5 (10.2)	12.4 (10.6)

Давления насыщенного пара LnBr_3 и Ln_2Br_6 рассчитаны по стандартной масс-спектрометрической методике и аппроксимированы линейными уравнениями (коэффициенты даны в табл. 2). На рисунке представлены наши и литературные данные по общему и парциальному давлению насыщенного пара над DyBr_3 и TmBr_3 .

Таблица 2

Коэффициенты уравнения $\log_{10}(p_i/\text{Па}) = -A \times 10^3 / T + B$.

Ln	LnBr_3			Ln_2Br_6		
	A	B	$\Delta T/\text{K}$	A	B	$\Delta T/\text{K}$
Dy	13.57 ± 0.11	13.64 ± 0.13	770-939	17.00 ± 0.28	16.10 ± 0.32	829-939
Tm	13.84 ± 0.26	13.78 ± 0.30	770-1007	15.87 ± 0.24	14.70 ± 0.26	830-1007

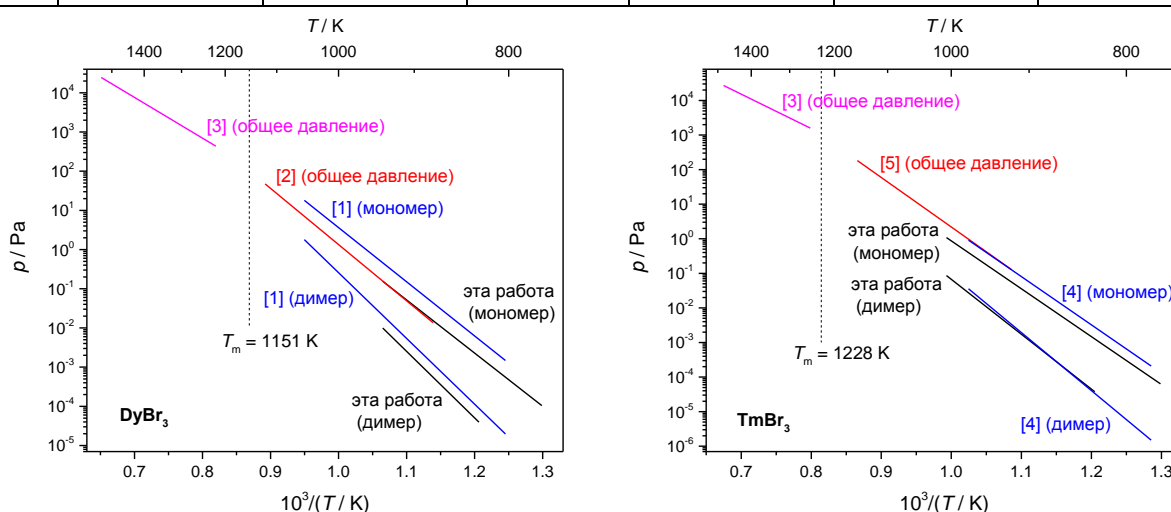


Рисунок. Общие и парциальные давления насыщенного пара.

По методикам 2-го и 3-го законов термодинамики определены энтальпии сублимации изученных бромидов в форме мономерных и димерных молекул (табл. 3). Все данные обработаны с принятыми в настоящей работе термодинамическими функциями LnBr_3 в газообразном и кристаллическом состоянии. На основе анализа всей совокупности полученных результатов представлены рекомендованные значения энтальпий сублимации (табл. 3.).

Таблица 3

Энтальпии $\Delta_{s,v}H^\circ$ (кДж/моль) и энтропии $\Delta_{s,v}S^\circ$ (Дж/(моль К)) сублимации/испарения в форме мономерных и димерных молекул

$\Delta T/\text{K}$	T/K	N	2-й закон			3-й закон		Ссылка
			$\Delta_{s,v}H^\circ(T)$	$\Delta_{s,v}S^\circ(T)$	$\Delta_s H^\circ(298)$	$\Delta_s H^\circ(298)$	$\Delta_{s,v}S^\circ(T)$	
$\text{DyBr}_{3,\text{cr,l}} = \text{DyBr}_3$ (рекомендовано $\Delta_s H^\circ(298) = 276 \pm 6$ кДж/моль)								
770–939	846	35	260±2	165±3	271±2	277±12	173±12	эта раб.
803–1053	911	37	265±3	180±3	277±3	270 ±12	172±12	[1]
878–1121	985	99	268±6	174±6	282±6	277 ±12	170±12	[2]
1220–1536	1360		193	111	270	279 ±12	170±12	[3]
$2\text{DyBr}_{3,\text{cr}} = \text{Dy}_2\text{Br}_6$ (рекомендовано $\Delta_s H^\circ(298) = 339 \pm 30$ кДж/моль)								
829–939	881	23	325±5	213±6	340±5	342±30	214±30	эта раб.
803–1053	911	35	321±3	214±2	336±3	336±30	214±30	[1]
$\text{TmBr}_{3,\text{cr,l}} = \text{TmBr}_3$ (рекомендовано $\Delta_s H^\circ(298) = 273 \pm 8$ кДж/моль)								
770–1007	873	13	265±5	168±6	277±5	279±12	171±12	эта раб.
778–976	866	78	267±5	177±5	279±5	273±12	171±12	[4]
921–1155	1025	88	271±4	181±4	287±4	272±12	167±12	[5]
1252–1482	1357		193	118	274	267±12	114±12	[3]
$2\text{TmBr}_{3,\text{cr}} = \text{Tm}_2\text{Br}_6$ (рекомендовано $\Delta_s H^\circ(298) = 334 \pm 30$ кДж/моль)								
830–1007	910	10	304±5	186±5	319±5	341±30	209±30	эта раб.
778–976	866	78	321±6	206±7	336±6	339±30	210±30	[4]

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания (№ FZZW-2020-0007).

Список литературы:

1. Hilpert K., Miller M., Ramondo F. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. N 15. P. 6194-6198.
2. Brunetti B., Vassallo P., Piacente V., Scardala P. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. N 3. P. 509-515.
3. Махмадмуродов А., Темурова М., Шарипов А. // Изв. АН Тадж. ССР, Отд. физ.-мат., хим. и геолог. наук. 1989. Т. 111. № 1. С. 39-42.
4. Gietmann Cl., Gigli G., Niemann U., Hilpert K. // Proc. Electrochem. Soc. 1997. V. 97-39. P. 657-665.
Brunetti B., Piacente V., Scardala P. // J. Chem. Eng. Data 2004. V. 49. N 4. P. 832-837.

МОДЕРНИЗАЦИЯ И АПРОБАЦИЯ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ METROPOLIS ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОСЛОЙНОГО РОСТА КЛАСТЕРОВ И НАНОСПЛАВОВ

Мясниченко В.С.¹, Соколов Д.Н.¹, Сдобняков Н.Ю.¹, Ершов П.М.¹,
Вересов С.А.¹, Непша Н.И.¹, Михов Р.², Кирилов Л.²

¹Тверской государственной университет, Тверь

²Institute of Information and Communication Technologies, Sofia, Bulgaria
viplabs@yandex.ru

К настоящему времени метод молекулярной динамики как инструмент проведения атомистического моделирования наносистем активно используется исследователями по всему миру, в то время как метод Монте-Карло [1, 2] практически не используется российскими исследователями, но достаточно активно апробируется зарубежными научными группами для исследования свойств моно- и биметаллических наносистем [3-5].

К проблеме послойного роста кристаллов обращались многие исследователи, отметим лишь одну из первых работ [6]. При переходе к биметаллическим [7], а тем более многокомпонентным металлическим кластерам значение условий послойного роста и вариаций структуры становится важной технологической задачей. Очевидно, что решение задачи моделирования послойного роста на наноуровне должно иметь ряд принципиальных особенностей, связанных как размерными эффектами [1, 2], так и проявлениями видов симметрии, нехарактерных для массивных кристаллов [8].

Поэтому было принято решение модернизировать авторское программное обеспечение (ПО) [9] и апробировать его для моделирования процесса послойного роста на примере биметаллической наносистемы Au-Ag, взаимодействие в которой описывается потенциалом сильной связи [10].

На этапе апробации ПО [9] мы провели моделирование послойного роста биметаллической наночастицы начального размера 146 атомов (1,5 нм). Последовательность роста НЧ декаэдрической формы показана на рис. 1. Как видим на рис. 2, грани {111} заполнены преимущественно атомами Ag в то время как атомы Au преобладают на гранях {111} полученной наночастицы размера 3,5 нм. Также выявлена ‘поочередная’ сегрегация двух металлов на приповерхностных слоях наносплава.

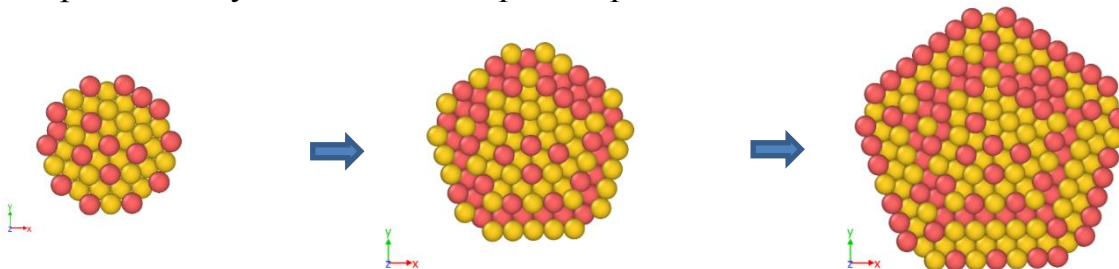


Рис. 1. Послойный рост наночастицы Au-Ag, в разрезе плоскостью (001).

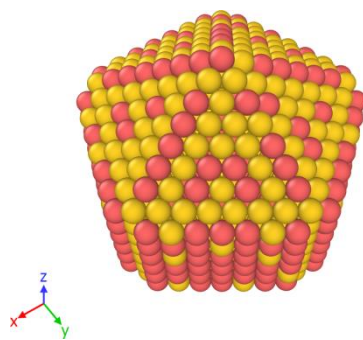


Рис. 2. Внешний вид конечной конфигурации наночастицы Au-Ag.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и Болгарским национальным научным фондом (проекты КР-06-N52/7 и КР-06-N52/5).

Список литературы:

1. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография. – Тверь: ТвГУ, 2018. – 176 с.
2. Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Богданов С.С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография. – Тверь: ТвГУ, 2021. – 168 с.
3. Myasnichenko V., Fidanova S., Mikhov R., et al. Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling // *Advances in High Performance Computing*. In: *Studies in Computational Intelligence*. – Cham: Springer, 2021. – V. 902. – P. 61-72.
4. Myasnichenko V., Mikhov R., Kirilov L., et al. Simulation of diffusion processes in bimetallic nanofilms // *Recent Advances in Computational Optimization*. In: *Studies in Computational Intelligence*. – Cham: Springer, 2022. – V. 986. – P. 221-233.
5. Mikhov R., Myasnichenko V., Kirilov L., et al. On the problem of bimetallic nanostructures optimization: an extended two-stage Monte Carlo approach // *Recent Advances in Computational Optimization*. In: *Studies in Computational Intelligence*. – Cham: Springer, 2022. – V. 986. – P.235-250.
6. Martin T.P. Shells of atoms // *Physics Reports*. – 1996. – V. 273. – P. 199-241.
7. Ferrer D., Torres-Castro A., Gao X., et al. Three-layer core/shell structure in Au-Pd bimetallic nanoparticles // *Nano Letters*. – 2007. – V. 7. – P. 1701-1705.
8. Shore M.S., Wang J., Johnston-Peck A.C., et al. Synthesis of Au(Core)/Ag(Shell) nanoparticles and their conversion to AuAg alloy nanoparticles // *Small*. – 2011. – V. 7. – I. 2. – P. 230-234.
9. 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.
10. Gupta, R.P. Lattice relaxation at a metal surface // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.

ГИБРИДНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ

Муратова Е.Н.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
ЛЭТИ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

SokolovaEkNik@yandex.ru

Пористые материалы вызывают большой интерес для разработки платформ контролируемой доставки лекарств из-за их высокой эффективной площади поверхности и регулируемого размера пор [1]. Одним из основных определяющих факторов общей нагрузки лекарственного средства, поступающего в поры, и профиля высвобождения является геометрия пор. Трехмерные (3D) поровые структуры со сложной геометрией пор и увеличивающейся площадью поверхности являются многообещающими конструкциями платформ для длительного высвобождения лекарств. Но есть определенные конструкционные и финансовые сложности при их изготовлении.

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА), который легко и экономично изготавливается путем электрохимического анодирования, позволяет получать сложные и воспроизводимые трехмерные геометрические формы пор. Уникальные физические и химические свойства ПАОА делают этот материал перспективной платформой для контролируемого высвобождения лекарств. ПАОА имеет высокоупорядоченное распределение пор, а его хорошо известные электрохимические методы изготовления позволяют точно контролировать расстояние между порами, диаметр, длину и геометрию пор [2–9]

В ходе выполнения работы анализ современного уровня исследований в области разработки интеллектуальных гибридных наносистем на основе ПАОА с разными характеристиками для применения в медицине.

Химические сенсоры и биосенсоры ПАОА используются в широком диапазоне применений для газов, паров, органических молекул, биомолекул (ДНК, белки, антитела) и клеток (вирусы, бактерии, раковые клетки) в воздухе, воде и биологических средах [10-15]. В целом устройства, основанные на оптическом обнаружении, показали более низкие LOD, чем устройства, основанные на электрохимических аналитических системах. В частности, развитие небольших оптических спектрометров (например, мобильных спектрометров) и их конкурентоспособная цена делают их привлекательным инструментом для разработки портативных биосенсорных систем для пунктов оказания медицинской помощи. Дополнительными преимуществами оптических систем являются их простота изготовления и внедрения в более сложные системы (например, микрофлюидику).

Работа выполнена при поддержке «Программы развития СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № 075-15-2021-1318 от 29 сентября 2021 г.

Список литературы:

1. García J., Prida V., Hernando B., Benavente J. // *Nanomaterials*. 2014; 4 P. 700–711. doi:10.3390/nano4030700
2. Aerts T., Dimogerontakis Th., Graeve I. De, Fransaer J., Terryn H. // *Surf. CoatTech*. V. 201. Is.16–17. 2007. P. 7310–7317
3. Thompson G. E. // *Thin Solid Films*, 1997, V. 297, P. 192-201.
4. Муратова Е. Н., Спивак Ю. М., Мошников В.А., Петров Д.В., Шемухин А. А., Шиманова В. В. // *Физика и химия стекла*, 2013. Т. 39. С. 473–480
5. Муратова Е.Н. Искусственно и естественно упорядоченные микро- и наноразмерные капиллярные мембраны на основе анодного оксида алюминия: дис. ... канд. техн. наук / СПбГЭТУ, СПб, 2014, 118 с.
6. Matyushkin L.V., Muratova E.N., Panov M.F. // *Micro Nano Lett.* V. 12,2017, P. 100–103. doi:10.1049/mnl.2016.0353
7. Муратова Е.Н., Лучинин В.В., Мошников В.А., и др. // *Физика и химия стекла*, 2017, Т.43, №2, С. 207-215.
8. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование. / Лабораторный практикум. Под ред. В.А. Мошникова, О.А. Александровой. СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. 248 с.
9. Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика» / Монография. Под ред. В.А. Мошникова, А.И. Максимова. СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. 273с.
10. Pla L., Xifré-Pérez E., Ribes A., Azna E., M. D. M.D., Marsal L. F., Martínez-Máñez R., Sancenón F. A. // *Chem. Plus Chem.*, V. 82, Is.3, P. 337–341.
11. Gauglitz, G., Ingenhoff, J. // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, V. 349, Is. 5, P. 355-359.
12. Alvarez, S. D., Li, C.-P., Chiang, C. E., Schuller, I. K., Sailor, M. J. // *ACS Nano*, 2009, V. 3, Is. 10, P. 3301-3307.
13. Santos A., Kumeria T., Losic D. // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, V. 44, P. 25-38.
14. Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J.F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., et al. // *Nat. Mater.*, 2010, V. 9, P. 172–178. doi: 10.1038/nmat2608.
15. Porta-i-Batalla, M., Eckstein, C., Xifré-Pérez, E. et al. // *Nanoscale Res Lett.*, 2016, V. 11, P. 372, <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1585-4>

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ОКСИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ Zn-Sn-O ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Налимова С.С.¹, Шомахов З.В.²

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

² Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.
Бербекова, пр. Чернышевского, 173, Нальчик
sskarpova@list.ru

Оксиды металлов, такие как ZnO и SnO₂, и их соединения (ZnSnO₃ и Zn₂SnO₄) относятся к полупроводникам с большой шириной запрещенной зоны. Их обычно применяют в качестве фотокатализаторов и для фотоэлектрических или сенсорных полупроводниковых приборов благодаря отличным оптоэлектронным и газочувствительным свойствам [1]. В настоящее время они являются объектом исследований для разработки новых материалов электроники, обладающих такими преимуществами, как возможность получения простыми дешевыми методами и экологичность. Известно, что газовые сенсоры, состоящие из наноразмерных частиц, проявляют улучшенные характеристики по сравнению с аналогичными частицами более крупного размера благодаря большей удельной площади поверхности и более высокой активности. Поэтому наноструктурированные материалы с различной морфологией, такие как, например, наночастицы и наностержни, широко применяются для усовершенствования свойств полупроводниковых газовых сенсоров.

Помимо площади поверхности, большую роль играет активность поверхности в реакциях адсорбции газовых молекул из окружающей среды, а также химических реакциях, приводящих к появлению сенсорного отклика. Таким образом, разработка материалов с управляемой морфологией и соотношением активных центров на поверхности представляет актуальную задачу современной сенсорики.

При формировании многокомпонентных структур происходит существенное изменение их свойств по сравнению с отдельными составляющими, которое в первую очередь будет зависеть от условий и способов получения. К наиболее точным методам анализа поверхности относится рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, позволяющая определить не только концентрацию химических элементов на поверхности, но и их заряженное состояние.

Таким образом, целью данной работы являлась разработка методов синтеза многокомпонентных наноструктур системы Zn-Sn-O, исследование химического состава их поверхности и сенсорного отклика по отношению к парам изопропилового спирта.

Слои, представляющие собой массивы наностержней оксида цинка, были получены гидротермальным методом на предварительно сформированных зародышевых слоях. Затем была проведена

гидротермальная обработка полученных слоев в водно-спиртовом растворе $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ и CH_4N_2O , варьируемыми параметрами были концентрация прекурсоров и время нахождения образцов в растворе. Методика синтеза подробно описана в работе [2].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры синтезированных композитных образцов и исходных наностержней оксида цинка были получены на спектрометре K-Alpha фирмы Thermo Scientific (США) [3-5]. Исследование изменения состава поверхности наностержней оксида цинка при гидротермальной обработке показало, что увеличение времени синтеза от 30 минут до 1 часа приводит к большей степени изменения основных уровней цинка и кислорода. При дальнейшем увеличении времени синтеза наностержни оксида цинка растворяются.

Сенсорные свойства образцов были исследованы при трех различных температурах в диапазоне от 120°C до 250°C при детектировании паров изопропилового спирта (1000 ppm) в качестве целевого газа. Отклик образца определяли как отношение его сопротивления в воздухе и при воздействии детектируемого газа (изопропиловый спирт). Обнаружено, что при всех температурах отклик многокомпонентного оксидного образца, синтезированного в течение 30 минут, значительно превышает чувствительность оксида цинка. При 250 °C отклик слоя, состоящего из наностержней оксида цинка, составляет 2.5, в то время как для слоя Zn-Sn-O он равен 15.6.

Таким образом, сравнение газочувствительных свойств образцов Zn-Sn-O и ZnO показало, что модифицирование наностержней оксида цинка и образование многокомпонентных оксидных наноструктур Zn-Sn-O приводит к увеличению отклика к парам изопропилового спирта.

Список литературы:

1. Налимова С.С., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. С. 311-325.
2. Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Калажоков З.Х. // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. С. 1132-1135.
3. Nalimova S.S., Shomakhov Z.V., Bobkov A.A., Ryabko A.A., Kalazhokov Z.Kh., Maksimov A.I., Moshnikov V.A. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1658. P. 012034.
4. Nalimova S.S., Bobkov A.A., Kondrat'ev V.M., Ryabko A.A., Moshnikov V.A., Shomakhov Z.V. // Proceedings of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EIconRus 2020. 2020. P. 991.
5. Шомахов З.В., Налимова С.С., Калажоков З.Х., Мошников В.А. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. № 12. С. 222-231.

О МЕХАНИЗМАХ РАССЕЯНИЯ В ДЫРОЧНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКАХ

Немов С.А.^{1,3}, Демьянов Г.В.¹, Поволоцкий А.В.², Проклова В.Ю.³

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

³Забайкальский государственный университет, Чита
nemov_s@mail.ru

Халькогениды элементов IV и V группы таблицы Менделеева являются основными термоэлектрическими материалами, используемыми в настоящее время для производства термоэлектрических приборов. Термоэлектрические и физико-химические свойства этих материалов описаны в монографиях [1,2].

Халькогенидные термоэлектрики характеризуются сложным строением валентной зоны. Предполагается существование нескольких сортов дырок. Из-за сложного строения валентной зоны детально не изучены механизмы рассеяния дырок.

Сведения о зонной структуре и механизмах рассеяния носителей тока в этих материалах получены из анализа температурных зависимостей кинетических коэффициентов. Для материалов с дырочной проводимостью характерен сильный рост коэффициента Холла ($R_{300}/R_{77} \sim 1,5$, где R_{300} и R_{77} коэффициенты Холла при температурах 300 К и 77 К), который не может быть объяснен в однозонной модели с одним типом носителей тока. Для его объяснения делается предположение о сложном строении валентной зона и используется двухзонная модель, предполагающая существование двух сортов дырок с разными подвижностями и эффективными массами m_i^* . Эта модель содержит несколько новых неизвестных параметров, в частности эффективные массы m_1^* и m_2^* , энергетический зазор ΔE_v между вершинами валентных зон и его температурной зависимостью $\Delta E_v(T)$, см. рис. 1.

Это сильно затрудняет количественное описание температурных зависимостей кинетических коэффициентов. Дополнительные трудности вызывает возможное межзонное рассеяние дырок, представление о котором впервые ввёл Н.В. Колomoец [3]. Включение этого механизма рассеяния в образцах с уровнем Ферми $\varepsilon_F \approx \Delta E_v$ в области азотных температур ($T \approx 77\text{К}$) может приводить к ярко выраженным особенностям в температурных и концентрационных зависимостях кинетических коэффициентов, пропорциональных производной времени релаксации $d \ln \tau / d \ln \varepsilon$. Дело в том, что межзонное рассеяние приводит к появлению особенности на энергетической зависимости времени релаксации $\tau(\varepsilon)$ при $\varepsilon = \Delta E_v$ (см. рис.1), что в свою очередь вызывает появление ярко выраженных особенностей в коэффициентах термоЭДС и поперечного эффекта Нернста-Эттинсгаузена.

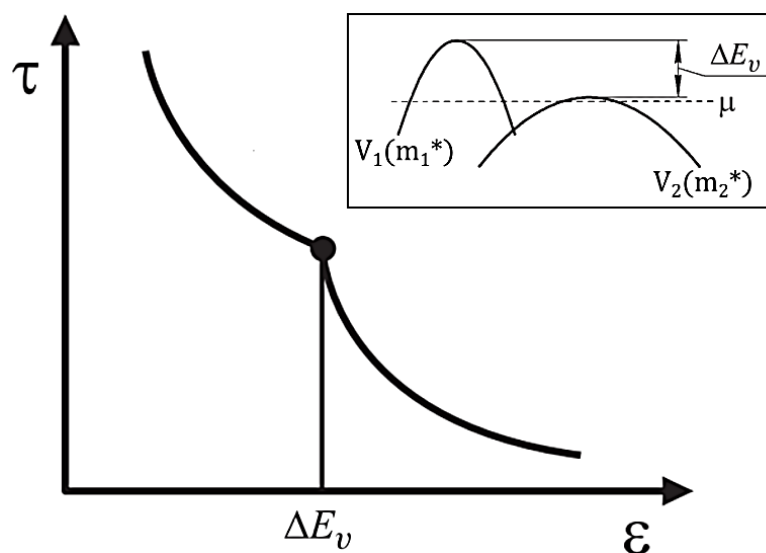


Рис. 1. Качественный вид энергетической зависимости времени релаксации легких дырок с учетом межзонного рассеяния.

На вставке представлен зонный спектр кристалла в двухзонной модели: V_1 , V_2 — экстремумы основных и дополнительных носителей тока, отделенных зазором ΔE_v , μ — химический потенциал.

Рассмотренные выше особенности кинетических коэффициентов, связанные с межзонным рассеянием, наблюдаются экспериментально в p -PbTe и SnTe [4]. Однако в Bi_2Te_3 и других материалах A_5B_6 подобных аномалий не наблюдается и экспериментальные данные (кроме эффекта Холла) удовлетворительно описывается однозонной моделью. В то же время рост с температурой коэффициента Холла может быть объяснен только двухзонной моделью.

Отмеченное противоречие удастся устранить, если в расчетах кинетических коэффициентов в рамках двухзонной модели учесть межзонное рассеяние дырок. Отметим, что количественного согласия расчетов с экспериментом не удастся достичь при вариациях параметров модели. Для его достижения лучшего количественного согласия с экспериментом необходимо также учитывать влияние межзонного рассеяния на Холл-факторы дырок.

Список литературы:

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Издательство Наука, Москва, 1968, с. 335
2. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А., Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута (Bi_2Te_3). М.: Изд. -во «Наука», 1972.
3. Колomoец Н.В. Влияние межзонных переходов на термоэлектрические свойства вещества/ Н.В. Колomoец// ФТТ. – 1966. –Т. 8, вып. 4. –С. 997-1003.
4. Кайданов В.И., Черник И.А., Ефимов Б.А. ФТП, 1, 869, 1967

О СЦЕНАРИЯХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ Nb-Al

*Непша Н.И., Богданов С.С., Колосов А.Ю., Савина К.Г.,
Веселов А.Д., Сдобняков Н.Ю.*

Тверской государственной университет, Тверь
nsdobnyakov@mail.ru

В настоящее время исследование процессов коалесценции в биметаллических наночастицах представляет интерес как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения [1]. В данной работе был проведен сравнительный анализ ЕАМ (embedded atom model) и МЕАМ (modified embedded atom method) потенциалов для моделирования процесса коалесценции наночастиц методом молекулярной динамики (МД). Для построения начальной конфигурации использовались компьютерные программы [2, 3]. Исследовалась биметаллическая система, состоящая из двух сферических частиц: первая частица – Al, вторая – Nb, размером 2964 атомов каждая (см. рис. 1, далее цветовое обозначение соответствует этому рис.). Для проведения МД экспериментов использовался пакет LAMMPS [4]. Для ниобия с ЕАМ потенциалом [5, 6] выбиралась структура ГЦК, для МЕАМ-потенциала [7, 8] ОЦК структура.

Одновременное нагревание двух нанокластеров происходило в диапазоне температур от $T_1=300$ К до $T_2=1000$ К (выше температуры плавления Al). В МД эксперименте шаг по времени составлял $\sim 0,1$ фс со скоростью изменения температуры 10^{13} К \cdot с $^{-1}$ (см. рис.2). Охлаждение нанокластера происходило в диапазоне температур от $T_2=1000$ К до $T_3=300$ К. Шаг по времени и скорость изменения температуры те же (см. рис. 3).

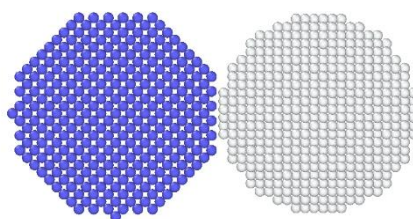


Рис. 1. Начальная конфигурация системы Nb-Al. Тёмно-синие атомы ниобия (ОЦК), серые – атомы алюминия (ГЦК).



Рис. 2. Результаты моделирования процесса нагревания в нанокластере Nb-Al: а – использовался ЕАМ-потенциал (шаг 0.1 фс), б – МЕАМ-потенциал (шаг 0.2 фс).

Для выявления структурных изменений нанокластере Nb-Al при различных температурах нами был применен СНА-анализ (см. Таблицу).

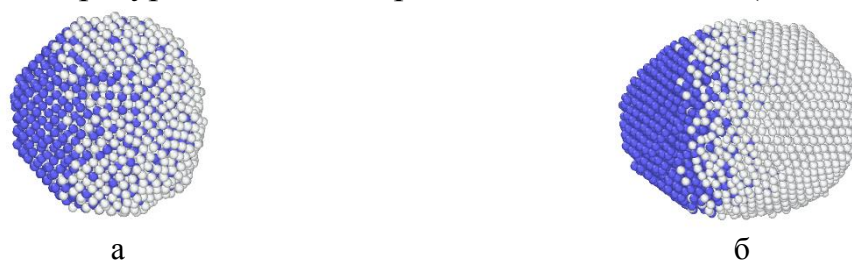


Рис. 3. Результаты моделирования процесса охлаждения нанокластера Nb-Al: а – использовался EAM-потенциал, б – MEAM-потенциал.

Таблица. Результаты СНА-анализа по выявлению ОЦК структуры.

Потенциал	T ₁	T ₂	T ₃
EAM	29%	4,3%	0%
MEAM	33%	17%	24%

Установлено, что результаты моделирования существенным образом зависят от выбора потенциала. Так, с помощью EAM потенциала, был показан сценарий полного разрушения ОЦК структуры ниобия, в то время как MEAM потенциал напротив предсказывает сохранение ОЦК структуры данного металла в процессе коалесценции.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и РФФИ (проект № 20-33-90192).

Список литературы:

1. Suliz K.V., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S., Nepsha N.I., Sdobnyakov N.Yu., Pervikov A.V.// Advanced Powder Technology. 2022. V. 33. I. 3. Art. № 103518. 15p.
2. AtomsK. URL: <https://atomsk.univ-lille.fr/index.php/> (дата посещения: 01.02.22).
3. Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация. Молекулярно-динамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн) / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель заявитель и правообладатель АлГТУ. № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистр. 20.06.2011. 1 с.
4. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: <http://lammps.sandia.gov/> (дата посещения: 01.02.22).
5. Interatomic Potentials Repository. URL: <https://www.ctcms.nist.gov/potentials/system/Al-Nb-Ti/> (дата посещения: 01.02.22).
6. Farkas D., Jones C. // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 1996. V. 4. I. 1. P. 23-32.
7. Kundu J., Chakraborty A., Kundu S. // Welding in the World. 2020. V. 64. P. 2129-2143.
8. Home of 2NN MEAM Interatomic Potential. URL: http://cmse.postech.ac.kr/home_2nnmeam/ (дата посещения: 01.02.22).

ИЗМЕНЕНИЕ ЗАРЯДОВ ГРУПП СУЛЬФОНОВ ПРИ СМЕНЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Нефедова И.А., Шостак М.С., Русакова Н.П., Туровцев В.В.

Тверской государственный университет

E-mail: irina.nefedova1998@gmail.com

Использование сульфонов в медицине стало одной из причин исследования их биологической активности и физико-химических свойств. Однако влияние заместителя у сульфогруппы (SO_2) на изменение электронных свойств рассмотрено лишь для отдельных случаев, так электронное строение моноалкилгидридсульфонов представлено в работе [1]. Поэтому целью данной работы стало получение зарядов функциональных групп ($q(R)$) и оценка влияния заместителя на электроно-донорно-акцепторные свойства SO_2 в сульфонах I-VIII (Рис).

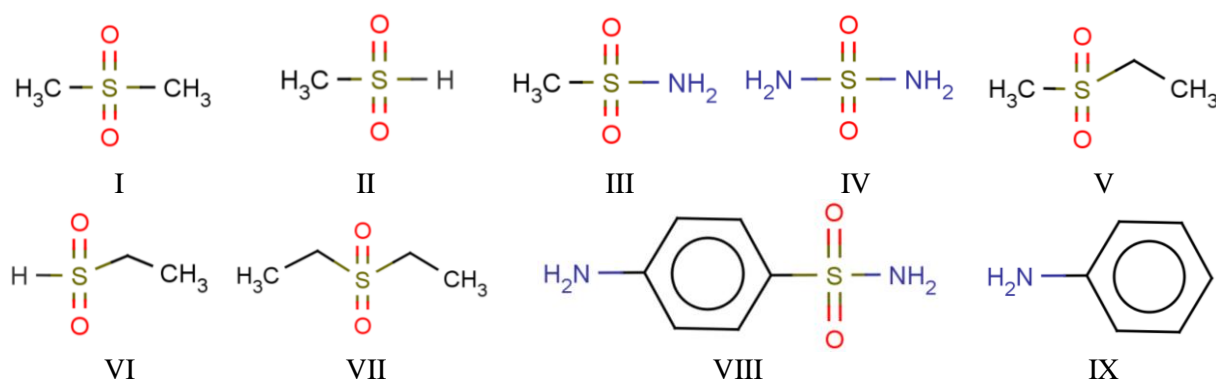


Рис:

Диметилсульфон - I; метилгидридсульфон-II; аминметилсульфон - III; диаминсульфон - IV; этилметилсульфон - V; этилгидридсульфон - VI; диэтилсульфон - VII; сульфаниламид - VIII; аминбензол -IX.

Оптимизация геометрии семи соединений I, III – V, VII – IX (Рис) проведена методом B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) в программе Gaussian 03 [2]. Интегральная электронная характеристика – заряд – вычислена для атомных бассейнов в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» [3] с помощью программы AIMALL [4], суммирована в параметр для функциональных групп и сведена в Таблицу. Для структур II и VI характеристика взята из [1], молекула IX отобрана в качестве репера для сравнения с VIII.

Таблица:

Заряды функциональных групп ($q(R)$) и атомов $q(\Omega)$ исследуемых молекул в а.е.

	CH_3	C_2H_5	1NH_2	2NH_2	SO_2	C_6H_4	H
I	0,045	-	-	-	-0,089	-	-
II	0,058	-	-	-	0,011	-	-0,069
III	0,051	-	-0,475	-	0,424	-	-
IV	-	-	-0,454	-0,431	0,885	-	-
V	0,042	0,081	-	-	-0,123	-	-
VI	-	0,10	-	-	-0,030	-	-0,070
VII	-	0,078	-	-	-0,156	-	-

VIII	-	-	-0,341	-0,443	0,349	0,435	-
IX	-	-	-0,350	-	-	0,359	-0,009

* погрешность расчета $q(R)$ составляет 0,001 а.е.

Электронная плотность ($\rho(r)$) сульфогруппы в I–VIII обладает достаточной подвижностью, что следует из изменения $q(\text{SO}_2)$ от -0,156 а.е. в VII до +0,885 а.е. в IV (Таблица). Положительное значение $q(\text{SO}_2)$ в II–IV и VIII указывает на электронодонорные свойства SO_2 , а отрицательное в I, V–VII говорит об электроноакцепторных свойствах группы. Положительные $q(\text{CH}_3)$, $q(\text{C}_6\text{H}_4)$ и $q(\text{C}_2\text{H}_5)$ также свидетельствуют о том, что CH_3 , C_6H_4 и C_2H_5 являются донорами $\rho(r)$ для SO_2 (молекула I, V–VII) и NH_2 (соединение III, VIII, IX). Аминогруппа и водород, напротив, проявляют себя акцепторами $\rho(r)$, что отражено в отрицательных $q(\text{NH}_2)$ и $q(\text{H})$.

Тип заместителя и его электроноакцепторная способность стали причиной, влияющей на подвижность $\rho(r)$ у SO_2 . Так в структуре молекул I, V, VII наличие двух алкильных фрагментов приводит к существенному снижению $q(\text{SO}_2)$ и проявлением у сульфогруппы электроноакцепторных свойств (Таблица). Тогда как в IV и VIII присутствие двух аминов, наоборот, сильно обедняет электронным зарядом атомный бассейн SO_2 -группы NH_2 стягивают с него $\rho(r)$. Кроме этих крайних вариантов возможно сочетание заместителей - донора и акцептора $\rho(r)$, что и осуществлено в II, III, VI. Присутствие в II и VI одного и того же акцептора $\rho(r)$ дает возможность описать подвижность $\rho(r)$ у SO_2 и сравнить электронодонорные свойства CH_3 и C_2H_5 . В VI значение $q(\text{SO}_2)$ отрицательно, что связано с наличием в структуре источника $\rho(r)$, обладающего большей донорной способностью, чем CH_3 , и обеспечивающего не только SO_2 , но и H. Этим источником стал метилен, входящий в состав C_2H_5 . В II сравнение $q(R)$ функциональных групп показывает SO_2 и CH_3 донорами $\rho(r)$ для атома водорода

Заряд метильной группы в соединениях II, III (CH_3 один и тот же донор $\rho(r)$ для разных акцепторов: H в II и NH_2 в III) меняется незначительно, - на 0,007 а.е., тогда как $q(\text{SO}_2)$ увеличивается в III на 0,413 а.е. (Таблица). Таким образом, присутствие более сильного электроноакцепторного заместителя в структуре увеличивает подвижность $\rho(r)$ сульфогруппы.

Литература

1. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Сравнительный анализ электронного строения и конформационного строения моноалкилсульфонов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 23. С. 28–31.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
3. R.F.W. Bader. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Oxford University Press, 1994.
4. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

МЕХАНИЗМ ОТЩЕПЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА ОТ 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
e-mail: nikol_ek@mail.ru

Как известно, оксид азота в организме человека может проявлять многообразную биорегулятивную активность (регуляцию артериального давления, улучшение работы сердечно-сосудистой системы и т.д.) [1]. Именно поэтому алкокси-NNO-азоксисоединения (АЗС) и их замещенные, способные в физиологических условиях отщеплять NO, широко используются в фармацевтике. Это является одной из причин, по которой изучению АЗС, в том числе и механизма их термического разложения [2], уделяется большое внимание. Настоящее сообщение посвящено теоретическому исследованию механизма термодеструкции простейшего представителя АЗС – N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида (**1**), связанного с отщеплением NO.

Как было нами показано ранее (рис. 1) [3,4], первичный акт термодеструкции соединения **1** связан с поворотом группы OCH₃ вокруг связи NO и последующим переносом метильной группы между атомами кислорода (**1** → **2** → **3** или **1'** → **2'** → **3'**). Эти двустадийные процессы энергетически выгоднее, чем реакции образования **3** и **3'** непосредственно из соединения **1**. Барьер реакций **2** → **3** или **2'** → **3'** по данным метода B3LYP/6-31G(2df,p) равен 183.9 кДж/моль, что примерно на 15 кДж/моль ниже экспериментально оценки энтальпии активации термодеструкции N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида – 199.2 кДж/моль [2], и лежит в пределах точности экспериментального определения [4]. Эти реакции лимитируют весь процесс в целом. Отрыв радикала NO от изомеров **3** или **3'** (рис. 1) – один из возможных вариантов дальнейшего развития процесса. Он не является безактивационным, т.к. на пути реакций локализуется несколько интермедиатов и переходных состояний. Этот вывод подтверждается всеми методами, которыми мы проводили расчеты, хотя они дают интермедиаты с различной структурой. Так методом PBE/L11 были локализованы зеркальные изомеры **4** и **4'** с длиной связи N-N 168.3 пм, от которых и идет дальнейший отрыв оксида азота. Методом B3LYP/6-31G(2df,p) а также wB97XD/6-31G(2df,p), структуры **4** и **4'** получить не удалось, а отрыв NO происходит из структур **7** и **7'**, полученных при повороте группы NO вокруг связи NN в изомерах **3** и **3'** соответственно. При попытке локализовать переходные состояния разрыва связи N-N в структурах **6** и **6'** (PBE/L11) или **10** и **10'** (B3LYP/6-31G(2df,p)) возникли технические трудности из-за достаточно больших длин связей и очень малых различий в энергиях. Поэтому мы оценили относительный барьер окончательного отрыва NO по разности сумм энтальпий образования радикалов CH₃-N[•]-O-CH₃ и NO[•] (**13**) и энтальпии образования соединения **1**. Полученные оценки 143.1 кДж/моль (PBE/L11) и 111.4 кДж/моль (B3LYP/6-

31G(2df,p)) близки к относительным барьерам реакций $5 \rightarrow 6$ или $5' \rightarrow 6'$ и $9 \rightarrow 10$ или $9' \rightarrow 10'$ соответственно. Поэтому можно предположить, что дальнейший отрыв NO проходит безактивационно.

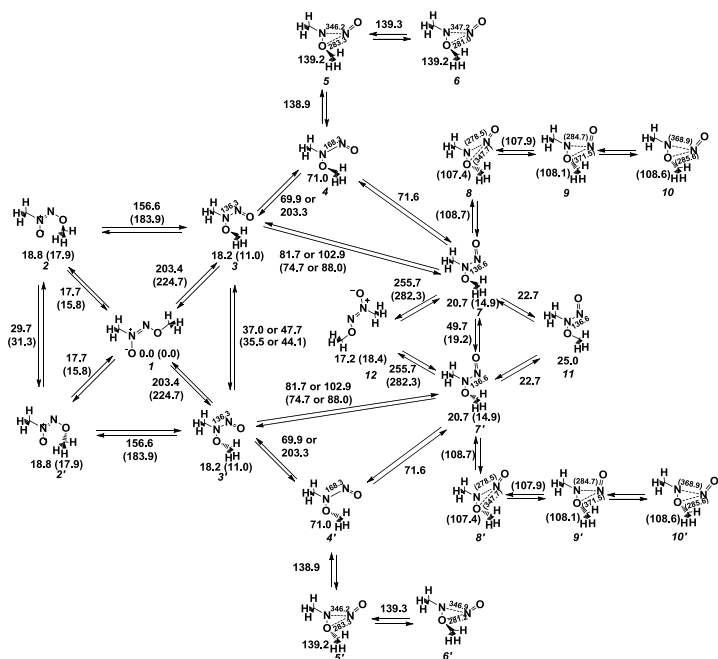


Рис. 1. Схема отщепления оксида азота от N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида (1) (по данным PBE/L11 и (в скобках) V3LYP/6-31G(2df,p)). Здесь и на рис. 2 относительные энтальпии образования переходных состояний (над-под стрелками), реагентов и продуктов (под соединениями) реакций в кДж/моль. За ноль принята энтальпия образования соединения 1. «От» – означает альтернативные пути, отличающиеся направлением поворота групп.

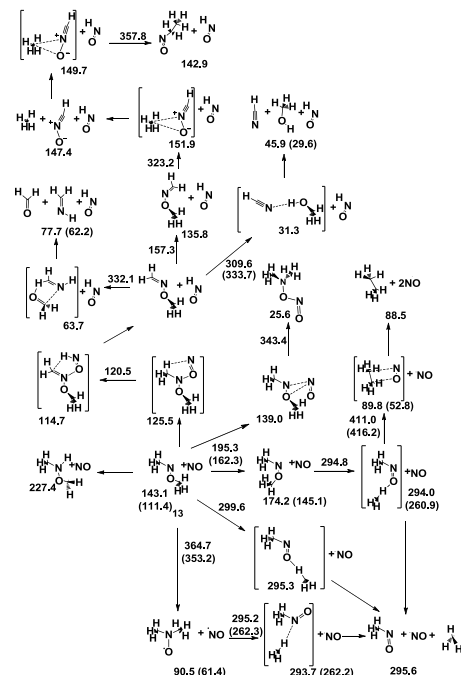


Рис. 2. Схема разложения радикала $\text{CH}_3\text{-O-N}^\bullet\text{-CH}_3$, образующегося при отщеплении оксида азота от N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида, по данным метода функционала плотности PBE/L11 (в скобках – V3LYP/6-31G(2df,p)).

Несмотря на то, что отщепление оксида азота от соединения 3 или 3' имеет барьер реакции значительно ниже энтальпии активации процессов $2 \rightarrow 3$ или $2 \rightarrow 3'$, вероятность реализации этого канала термораспада для N-метил-N'-метоксидазена-N-оксида очень мала. Причиной этого является отсутствия энергетически приемлемого пути термического разложения радикала $\text{CH}_3\text{-O-N}^\bullet\text{-CH}_3$, образующегося при отщеплении NO от соединения 1 до экспериментально наблюдаемых продуктов (рис. 2). Тем не менее, полученные результаты в дальнейшем можно будет использовать в качестве моделей для изучения механизма термодеструкции замещенных алкокси-NNO-азоксисоединений, в том числе, используемых в качестве лекарственных средств, таких, как например, купферон ($[\text{Ph-N}^+(\text{-O}^-)=\text{N-O}^-]\text{NH}_4^+$).

Литература:

1. J. Brand, T. Huhn, U. Groth, J.C. Jochims, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 499.
2. I.N. Zyuzin, D.B. Lempert, G.N. Nechiporenko, *Bull. Acad. Sc. USSR. Chem. Sc.*, 1988, **37**, 1329.
3. А.Г. Шамов, Т.И. Магсумов, Е.В. Николаева // В кн.: *Химическая термодинамика и кинетика*. Сб. мат. X Международной научн. конф. Великий Новгород, 2020. С. 270.
4. E.V. Nikolaeva, G.M. Khrapkovskii, I.V. Aristov, D.L. Egorov, A.G. Shamov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, **2052**, 012030.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 2-НИТРОФЕНОЛА

Николаева Е.В., Храпковский Г.М., Шамов А.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет
e-mail: nikol_ek@mail.ru

Долгое время считалось, что термодеструкция нитроаренов с *орто*-расположением водородсодержащего заместителя и нитрогруппы протекает через образование их *аци*-форм на первичной стадии [1]. Это подтверждалось масс-спектрометрическим анализом продуктов термораспада таких нитроаренов [2]. Однако подробные квантово-химические исследования показали что, если для 2-нитротолуола и его замещенных этот факт является практически бесспорным [3,4], то, например, для 2-нитрофенола (I) в этом предположении не все так однозначно [4,5]. Как нами было показано ранее методом V3LYP/6-31+G(2df,p) [5], наиболее энергетически выгодной среди альтернативных первичных реакций газофазного мономолекулярного термического разложения соединения I является образование его *аци*-формы, но при этом все рассмотренные нами вторичные процессы имеют барьеры, значительно превышающие экспериментальное значение 199.0 кДж/моль при 350-450°C [1] (рис. 1). Т.е. механизм, связанный с сигматропным сдвигом атома водорода от водородсодержащего заместителя в кислороду нитрогруппы для 2-нитрофенола вероятно является «тупиковым» [5]. Таким образом, напрашивался вывод о необходимости поиска новых механизмов термического разложения этого соединения.

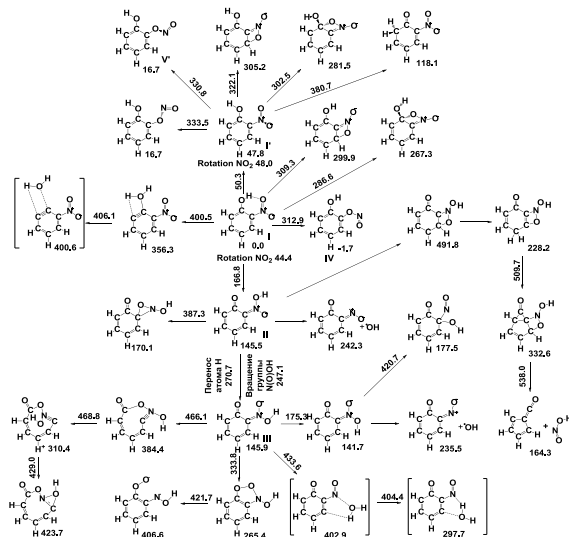
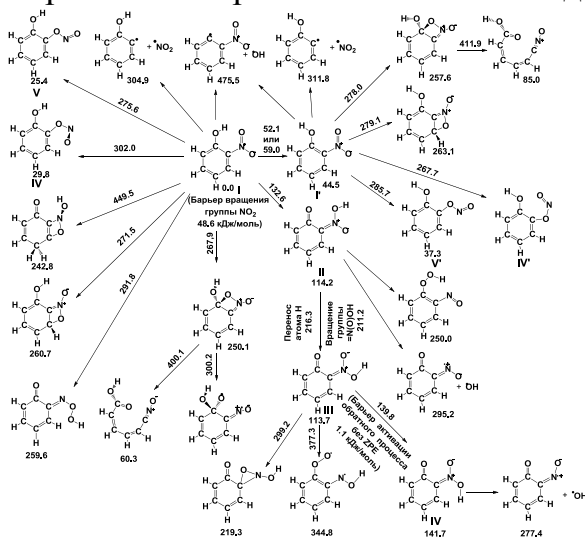


Рис. 1 – Схема термического распада 2-нитрофенола, полученная методом V3LYP/6-31+G(2df,p)*.

Рис. 2 – Схема термодеструкции 2-нитрофенола, полученная методом QM_N3*.

*Относительные энтальпии образования соединений (под соединениями) и переходных состояний (над/под стрелками) в кДж/моль. За ноль принята энтальпия образования 2-нитрофенола. «Или» означает, что барьер активации отличается в зависимости от направления вращения группы.

Наиболее перспективным решением виделось в реализации бимолекулярных процессов, намеки на которые встречаются также и в литературе. Для предварительной оценки такой возможности было решено использовать параметризованный полуэмпирический метод QM_N3, разработанный Д.Н. Лайковым и реализованный в его программе Priroda [6]. Исследование этим методом первичных стадий (рис. 2) показало, что значения энтальпий активации значительно превышают значения метода B3LYP/6-31+G(2df,p) (рис.1). Однако на качественном уровне отличия в полученной схеме термораспада соединения **I** минимальны и не касаются ключевых стадий, а, следовательно, метод QM_N3 вполне пригоден для быстрого получения начального приближения для расчетов на более высоком уровне теории интересующих нас стадий. Кроме того, вполне можно на качественном уровне сделать прогнозы, есть ли перспективы дальнейшего изучения бимолекулярных реакций термодеструкции 2-нитрофенола.

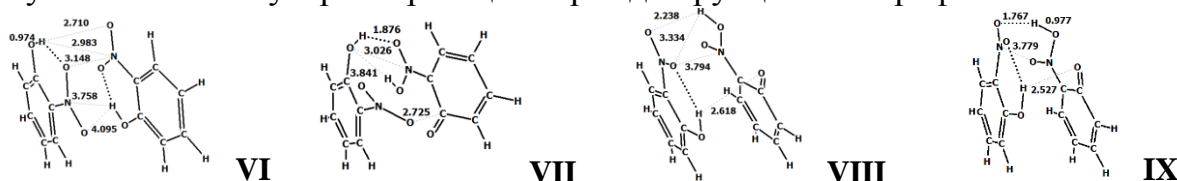


Рис. 3 – Возможные структуры бимолекулярных комплексов: **VI** – двух молекул **I**, **VII** и **VIII** – молекулы **I** и его *аци*-формы, **IX** – переходного состояния образования комплекса **VIII** из комплекса **VI**, полученные методом QM_N3 (длины связи в Å).

Представленные на рис. 3 структуры **VI**, **VII**, **VIII** и **IX** имеют относительные энтальпии образования (за ноль принята сумма энтальпий образования двух бесконечно удаленных друг от друга молекул **I**): -81.5, 108.7, 66.9 и 66.5 кДж/моль соответственно. Сравнивая эти данные со значениями на рис. 2, а также учитывая другие полученные нами результаты, которые не вошли в настоящее сообщение, можно констатировать, что при реализации бимолекулярных реакций происходит значительная стабилизация реагентов и продуктов, а это приводит к снижению барьера реакции образования *аци*-формы. Конечно, это только предварительная оценка, но она показывает перспективность исследования на более высоком уровне теории бимолекулярных реакций термического разложения 2-нитрофенола, которые будут играть значительную роль при его термораспаде, если не при реализации газофазных реакций, то при высоких давлениях и в жидкой фазе.

Литература:

1. В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.М. Назин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1978, 27, 4, 783.
2. Г.М. Храпковский, Г.Н. Марченко, А.Г. Шапов, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений (монография)*. ФЭН, Казань, 1997. 222 с.
3. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, **67**, 2, 274.
4. Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский. В сб.тр. *Всерос. конф. «Химия нитросоединений и родственных азот-кислородных систем» (АКС-2019)*, Москва, 2019, 156.
5. Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, *Вестник технол.ун-та*, 2020, **23**, 12, 12.
6. D. Laikov, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 134120.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА ПОВЕДЕНИЕ Pd-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ СОНОГАШИРА

Никошвили Л.Ж.¹, Kiwi-Minsker L.^{2,3}

¹Тверской государственной технической университет, Тверь

²Тверской государственной университет, Тверь

³Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Лозанна, Швейцария

nlinda@science.tver.ru

Реакция кросс-сочетания Соногашира между арилгалогенидами и алкинами широко используется в тонком органическом синтезе [1]. Наиболее существенным недостатком реакции Соногашира, катализируемой Pd, является использование CuI [2]. Добавление меди позволяет повысить реакционную способность катализатора. В то же время, добавление меди (I) имеет некоторые недостатки, такие, как необходимость удаления кислорода, чтобы блокировать нежелательное образование продуктов гомосочетания алкинов. Добавление аминов также оказывает стимулирующее действие из-за образования катионного комплекса в реакциях с участием богатых электронами алкинов. Амины могут также восстанавливать Pd(II) до Pd(0) путем образования катионов иминия, что приводит к ускорению окислительного присоединения [3].

В реакциях кросс-сочетания, как правило, используются гомогенные комплексы палладия. Однако существует множество безлигандных катализаторов, для синтеза которых могут быть использованы различные органические и неорганические носители. Было обнаружено, что кросс-сочетание Соногашира с нанесенными катализаторами обычно осуществляется без добавления соединений меди (I) [4].

Условия реакции, такие как температура, природа основания и растворителя, оказывают сильное влияние на реакцию Соногашира [5]. Для реакций перекрестного соединения доступно множество различных растворителей [3]: N,N-диметилацетамид, N, N-диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), 1,4-диоксан, толуол, этанол, вода и т.д. Кроме того, координирующие растворители, конкурирующие с лигандами, оказывают сильное влияние на стабильность катализатора [6].

Данная работа посвящена поведению катализаторов на основе наночастиц палладия, иммобилизованных в порах сверхсшитого полистирола (СПС), в реакции кросс-сочетания Соногашира между фенилацетиленом (ФА) и 4-йоданизолом (4-IAн). Тестирование катализаторов проводилось в периодическом режиме при варьировании следующих параметров: температуры (60-100°C), природы растворителя (вода, этанол, этанол/вода, ДМФ, толуол, ДМСО) и соотношение всех компонентов реакции. В большинстве экспериментов использовался Na₂(CH₃COO) в качестве стабилизатора гомогенных форм палладия, которые образуются *in situ* в ходе реакции из наночастиц Pd, служащих

источниками каталитически активной фазы. Более того, несмотря на то, что такие растворители, как ДМСО, могут успешно растворять все реагенты, был добавлен тетрабутиламмония бромид (10 мол.% по отношению к 4-ИАн). Было показано, что катализаторы Pd/СПС активны в кросс-сочетании Соногашира между ФА и 4-ИАн в отсутствие меди (I) и амина. В качестве оптимальной температуры была выбрана температура 90°C. Влияние природы растворителя позволило сделать вывод, что ДМСО является оптимальным растворителем и, вероятно, может играть роль лиганда в механизме кросс-сочетания (рис. 1).

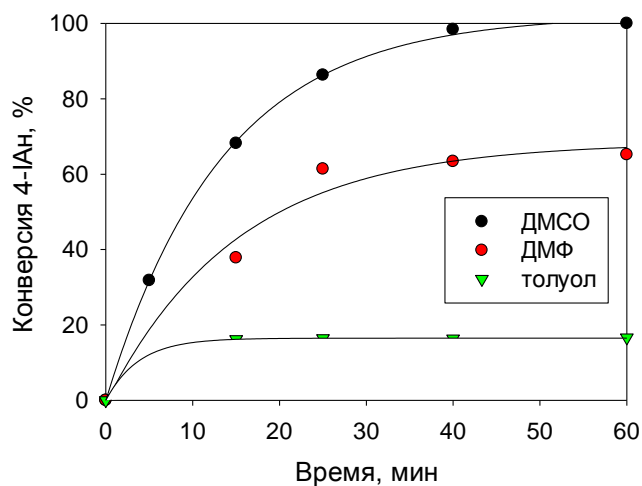


Рис. 1. Влияние природы растворителя на конверсию 4-ИАн в присутствии катализатора Pd/СПС.

Кроме того, было проведено исследование влияния последовательности введения основных реагентов, которое показало, что ФА должен вводиться в реактор после всех других компонентов (включая катализатор). Таким образом, было доказано, что наночастицы Pd в СПС являются источниками каталитически активных форм, которые образуются в присутствии 4-ИАн, $\text{Na}_2(\text{CH}_3\text{COO})$ и ДМСО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-19-00386).

Список литературы:

1. Mohajer F., Heravi M.M., Zadsirjanand V., Poormohammad N. // RSC Adv. 2021. 11. P. 6885-6925.
2. Khazaei A., Rahmati S., Saednia S. // Catal. Commun. 2013. 37. P. 9-13.
3. Chinchilla R., Nájera C. // Chem. Soc. Rev. 2011. 40. P. 5084-5121.
4. Alonso D.A., Baeza A., Chinchilla R., Gómez C., Guillena G., Pastor I.M., Ramón D.J. // Catalysts. 2018. 8. P. 202.
5. Rosa D.S., Antelo F., Lopes T.J., de Moura N.F., Rosa G.R. // Quim. Nova. 2015. 38. P. 605-608.
6. Sherwood J., Clark J.H., Fairlamb I.J.S., Slattery J.M. // Green Chem. 2019. 21. P. 2164-2213.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ HNO_3 В СОИНТЕРКАЛАТЕ НИТРАТА ГРАФИТА КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Одарюк В.В., Ракша Е.В., Савоськин М.В.

Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк

v.odaryuk@gmail.com

Нитрат графита представляет собой продукт внедрения азотной кислоты в межслоевое пространство графита и является одним из самых неустойчивых среди других соединений интеркалирования графита с кислотами Бренстеда. Его дополнительная стабилизация достигается путем введения в структуру органических соинтеркалантов – например, сложных эфиров органических кислот [1,2] с образованием соединений соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ). Деинтеркалирование ССНГ сопровождается структурной реорганизацией [3] и изменением протонной активности, что связано с уменьшением содержания азотной кислоты внутри графитовой матрицы. Таким образом, протонная активность ССНГ является в определенной степени показателем их стабильности.

В настоящей работе изучено изменение протонной активности ССНГ с бутилацетатом при экспонировании интеркалата на воздухе в течение двух месяцев. Протонную активность определяли кинетическим способом в реакции разложения мурексида под действием H^+ , высвобождающихся из матрицы ССНГ. Разложение мурексида в кислой среде с образованием аллоксана и урамила протекает как реакция второго порядка, $\frac{d[\text{Mu}^-]}{dt} = k[\text{Mu}^-][\text{H}^+]$. В условиях избытка кислоты в системе процесс идет как реакция псевдопервого порядка с эффективной константой скорости, зависящей от концентрации протонов: $k_{\text{eff}} = k[\text{H}^+]$ [4]. Это было экспериментально подтверждено в ходе кинетического анализа модельной реакции разложения мурексида в присутствии азотной кислоты. Зависимость между кинетическими параметрами реакции и количеством H^+ в реакционной системе позволяет использовать реакцию разложения мурексида как инструмент для непрямой оценки концентрации протонов [5].

В присутствии водной фазы суспензии ССНГ мурексид подвергается разложению, что обусловлено высвобождением протонов в водную фазу вследствие десорбции азотной кислоты с поверхности частиц ССНГ и ее деинтеркалирования из межслоевого пространства в результате протекания реакций сольватного обмена. Протонная активность ССНГ в условиях эксперимента со временем снижается и не фиксируется уже через 30 суток экспонирования синтезированного образца на воздухе.

При обработке ультразвуком (УЗ) суспензий ССНГ наблюдается расслоение частиц ССНГ и уменьшение их латеральных размеров [2,3], что облегчает процесс деинтеркалирования азотной кислоты из межслоевого

пространства графита. Суспензии ССНГ после обработки ультразвуком демонстрируют способность разлагать мурексид с заметной скоростью на протяжении 60 суток экспонирования образца ССНГ на воздухе (рис. 1). В этом случае скорость разложения мурексида в присутствии обработанных УЗ водных суспензий ССНГ снижается при увеличении времени экспонирования образца на воздухе (рис. 2). Полученные кинетические данные согласуются с результатами рентгенофазового анализа, свидетельствующими о существенной структурной реорганизации соинтеркалата в течение 20 суток хранения на воздухе.

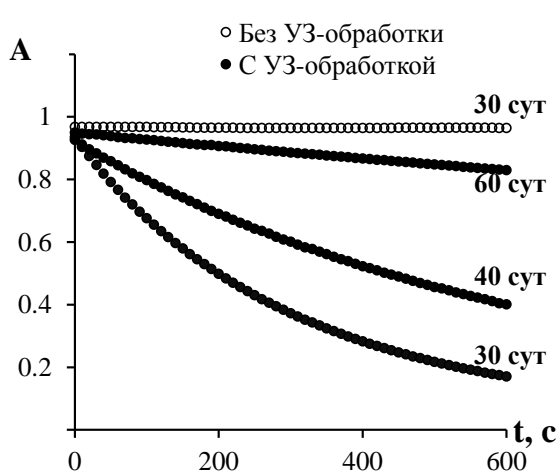


Рис. 1. Кинетические кривые расходования мурексида в присутствии суспензии на основе экспонированного на воздухе ССНГ без УЗ-обработки и с УЗ-обработкой

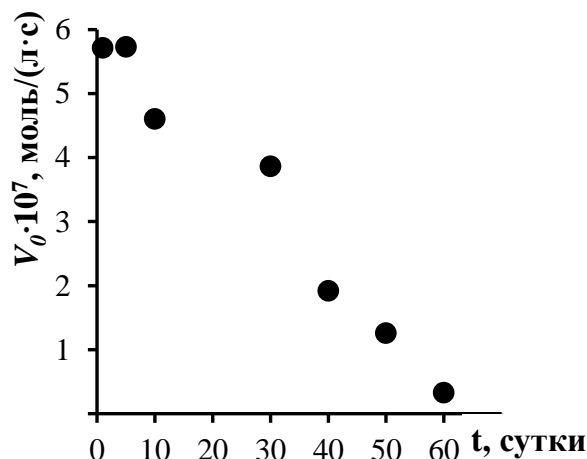


Рис. 2. Изменение начальной скорости разложения мурексида в присутствии обработанной УЗ водной суспензии ССНГ от времени предварительного экспонирования ССНГ на воздухе

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность использования реакции разложения мурексида для оценки содержания азотной кислоты в ССНГ.

Список литературы:

1. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E., Mysyk R.D. // J. Phys. Chem. Sol. 2006. Vol. 67, Iss. 5-6. P. 1127-1131.
2. Давыдова А.А., Ракша Е.В., Глазунова В.А. и др. // Журнал неорганической химии. 2021. Том 66, № 3. С.336–343.
3. Raksha E.V., Davydova A.A., Volkova G.K. et al // J. Physics: Conference Series. 2021. Vol. 2052. Article No.012035.
4. Knoche W., Rees N.H.// Journal of Chemical education. 1984. V.61. P. 724-726.
5. Barrabas S., Stickdorn K., Knoche W. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1995. V. 91, No 4. P. 637-641.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СБОРКИ ФУРАНА ИЗ ХАЛКОНА И АЦЕТИЛЕНА В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ NaOH/DMSO

Орел В.Б., Парахина П.Б., Манжуева А.А.

Иркутский государственный университет, Иркутск

anastasiya.manzhueva@mail.ru

В рамках метода B2PLYP(D2)/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* исследован механизм сборки 2-метил-3,5-дифенилфурана из 1,3-дифенил-2-пропен-1-она и ацетилена в суперосновной среде NaOH/DMSO [1]. Моделирование этой реакции проводилось с явным включением в расчет недиссоциированной молекулы NaOH и его ближайшего сольватного окружения из четырех молекул DMSO, т.е. в присутствии сольватного комплекса NaOH·4DMSO (**1**). Глобальный минимум этого комплекса имеет строение тригональной бипирамиды, в вершинах которой располагаются атомы кислорода четырех молекул DMSO и одной гидроксильной группы [2].

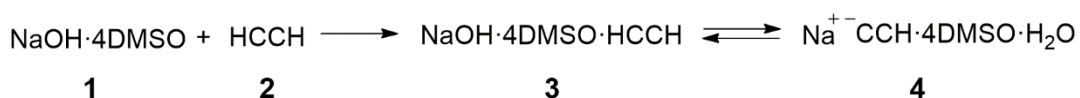


Схема 1. Образование комплекса этинид-иона (**4**)

Присоединение ацетилена (**2**) к комплексу **1** приводит к образованию комплекса NaOH·4DMSO·HCCH (**3**) (Схема 1), в глобальном минимуме которого молекула ацетилена координируется только протоном по атому кислорода гидроксид-иона. Образование **3** связано с понижением энергии на 0,8 ккал/моль относительно изолированных **1** и **2**. В комплексе **3** молекула ацетилена с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 1,9$ ккал/моль отдает протон гидроксид иону, образуется комплекс с этинид-ионом NaCCH·4DMSO·HOH (**4**). Депротонирование ацетилена приводит к небольшому повышению энергии системы на 0,2 ккал/моль относительно **3**. Таким образом, в суперосновной системе NaOH/DMSO может одновременно существовать ацетилен и этинид-ион.

На следующем этапе сборки фурана (Схема 2) комплекс этинид-иона **4** присоединяется по C^β-атому двойной C=C связи молекулы (*E*)-1,3-дифенил-2-пропен-1-она (**5**) с образованием комплекса β-ацетиленового енолят-иона (**6**). Этинид-ион может присоединяться к **5** в SC- и AC-положение относительно связи C(O)–C^α. Термодинамически наиболее выгодным на 7,4 ккал/моль оказывается (SP, AC)-конформер (торсионные углы O–C–C^α–C^β и C–C^α–C^β–C^{etyln}) комплекса **6**. Это превращение осуществляется с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 13,2$ ккал/моль и связано с понижением энергии системы на 25,8 ккал/моль относительно **4** и **5**.

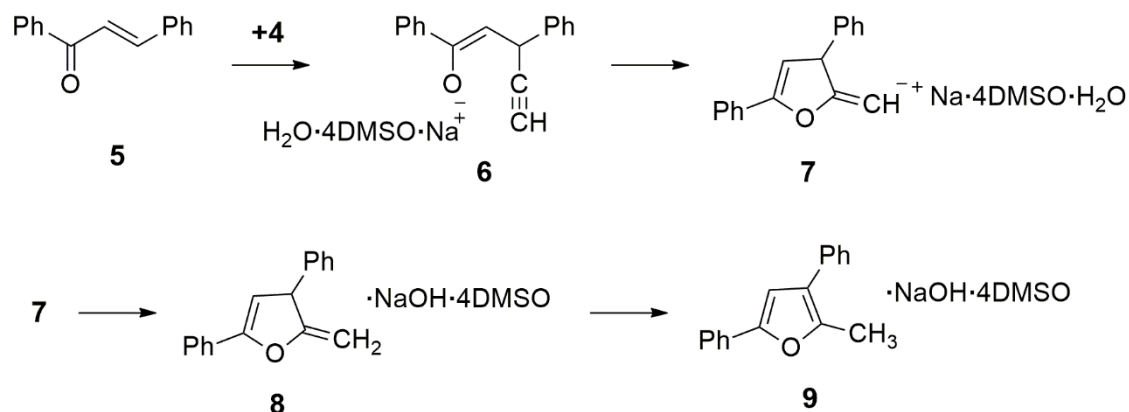


Схема 2. Сборка 2-метил-3,5-дифенилфурана (**9**) из этинид-иона (**4**) и (*E*)-1,3-дифенил-2-пропен-1-она (**5**)

Далее комплекс **6** претерпевает внутримолекулярное *O*-винилирование с образованием метилендигидрофуранового цикла в анионном комплексе (**7**). Однако в реакции из-за пространственных затруднений участвует не (*SP*, *AC*)-**6**, а менее выгодный в (*SP*, *SC*)-конформер. Превращение **6**→**7** связано с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 28,4$ ккал/моль и приводит к повышению энергии на 28,2 ккал/моль относительно **6**. Осуществляемое далее без активационного барьера протонирование комплекса **7** молекулой воды приводит к образованию 2-метилен-3,5-дифенил-2,3-дигидрофурана (**8**) с понижением энергии системы на 21,7 ккал/моль. На заключительной стадии комплекс **8** претерпевает прототропную перегруппировку, которая приводит к 2-метил-3,5-дифенилфурану (**9**) с понижением энергии еще на 20,0 ккал/моль.

Нами впервые исследован механизм сборки фурана из халкона и ацетилена в явном присутствии комплекса $\text{NaOH} \cdot 4\text{DMSO}$. Показано, что стадия образования дигидрофуранового цикла является лимитирующей. Труднопреодолимый в условиях эксперимента (90° , 1ч) барьер этой стадии ($\Delta G^\ddagger = 28,4$ ккал/моль) объясняет небольшие выходы фурана (15%) в системе NaOH/DMSO .

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

Список литературы:

1. В.А. Trofimov, et al. // Asian J. Org. Chem. –2017. – V. 6. – №. 6.– С. 707-711.
2. V.B. Orel, et al. // J. Org. Chem. – 2018. – V. 83. – №. 7. – С. 3719-3726.

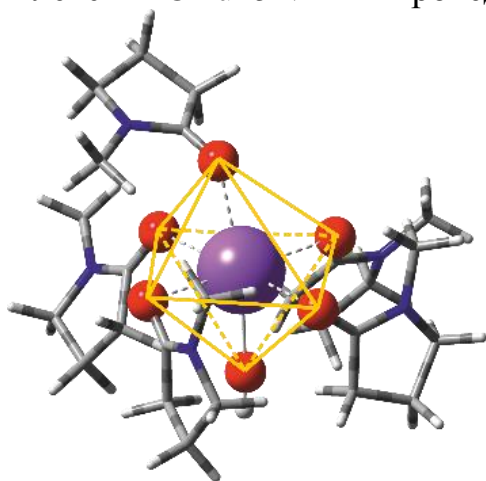
МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА СУПЕРОСНОВНОЙ СИСТЕМЫ KOBu^t/NMP МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Орлюк Ю.А., Тепляшин Н.В., Бобков А.С.

Иркутский государственный университет, Иркутск

yuliya_orlyuk@mail.ru

Использование суперосновных сред открывает новые пути в синтезе органических соединений. В частности, под действием супероснований изопропенилирование метанола удалось провести в сравнительно мягких условиях ($100\text{--}120^\circ\text{C}$, 1 атм), при этом супероснования KOH/NMP и KOBu^t/NMP показали различную активность – выход продукта составляет 6% и 87%, соответственно [1]. В предыдущей работе [2] нами проведено моделирование активного центра суперосновной системы KOH/NMP и показано, что ближайшее сольватное окружение KOH составляет 5 молекул NMP (рис. 1, слева). В данной работе изучены сольватные комплексы $\text{KOBu}^t \cdot 5\text{NMP}$ и проведено их сравнение с $\text{KOH} \cdot 5\text{NMP}$.



$\text{KOH} \cdot 5\text{NMP}$

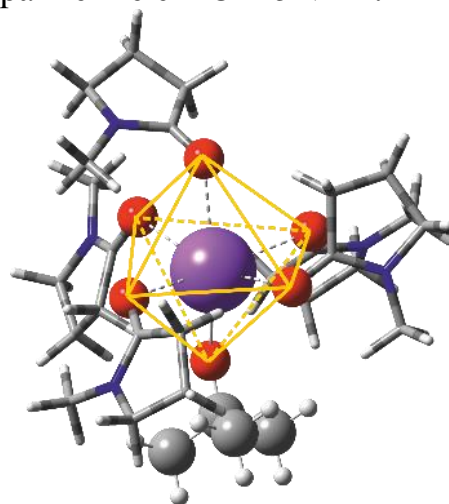
$$*R = 2,61 \text{ \AA}$$

$$\Delta R = 0,34 \text{ \AA}$$

$$\Delta G = -1,4 \text{ ккал/моль}$$

Рисунок 1 – Структуры комплексов $\text{KOH} \cdot 5\text{NMP}$ и $\text{KOBu}^t \cdot 5\text{NMP}$

* R – длина связи $\text{K} \text{--} \text{OR}$ в комплексах $\text{KOR} \cdot 5\text{NMP}$ ($R = \text{H}, \text{Bu}^t$)



$\text{KOBu}^t \cdot 5\text{NMP}$

$$*R = 2,62 \text{ \AA}$$

$$\Delta R = 0,33 \text{ \AA}$$

$$\Delta G = -5,0 \text{ ккал/моль}$$

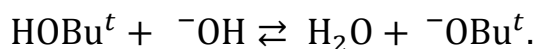
Расчеты проведены в рамках комбинированного подхода $\text{B2PLYP-D2/6-311+G}^{**}/\text{B3LYP/6-31+G}^*$ в программном комплексе Gaussian 16. Дополнительно растворитель учтен в рамках континуальной модели IEFPCM (B3LYP/6-31+G^*) с параметрами $\epsilon_{\text{ps}} = 32,3$ и $\epsilon_{\text{psinf}} = 2,156$ для NMP .

Третбутоксид-ион и 5 молекул NMP образуют искаженный октаэдр вокруг катиона калия. Нами получены 9 близких по энергии комплексов $\text{KOBu}^t \cdot 5\text{NMP}$. В самом выгодном комплексе (рис. 1, справа) наблюдается наибольшее удлинение связи $\text{K} \text{--} \text{OBu}^t$ ($\Delta R = 0,33 \text{ \AA}$), относительно изолированной молекулы KOBu^t , что делает анион более активным. Две соседние экваториальные молекулы NMP координируются и по катиону

калия - кислородом, и по третбутоксид-иону - метиленовым атомом водорода, а остальные три молекулы NMP координируются только по катиону калия атомом кислорода.

Формирование комплекса $\text{KOBu}^t \cdot 5\text{NMP}$ оказывается более выгодным на $\Delta G = 3,6$ ккал/моль, чем $\text{KOH} \cdot 5\text{NMP}$. Межатомное расстояние $\text{K}-\text{OR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Bu}^t$) в обоих комплексах отличается незначительно. Геометрические и энергетические характеристики исходных сольватных комплексов разных оснований близки (рис. 1). Вероятно, бóльшая активность системы KOBu^t/NMP будет объясняться большей основностью третбутоксид-иона по сравнению с гидроксид-ионом.

Мерой кислотности является величина показателя кислотности $\text{p}K_a$. Теоретически можно вычислить разницу между $\text{p}K_a$ воды и третбутилового спирта из значения свободной энергии Гиббса следующей реакции:



Полученное из квантовохимических расчётов значение свободной энергии данной реакции в растворе N-метилпирролидона составляет:

$$\Delta G = [G(\text{NOBu}^t) + G(^-\text{OH})] - [G(\text{H}_2\text{O}) + G(^-\text{OBu}^t)] = 2,5 \text{ ккал/моль.}$$

Значение $\Delta \text{p}K_a$ при стандартных условиях мы можем оценить по формуле:

$$\Delta \text{p}K_a = \frac{\Delta G}{2.303 RT} = 1,8.$$

Полученная величина $\Delta \text{p}K_a$ предсказывает значительно бóльшую основность третбутилата калия по сравнению с гидроксидом калия в растворе N-метилпирролидона. Более подробно различие в реакционной способности супероснований KOH/NMP и KOBu^t/NMP можно будет оценить при исследовании кинетических и термодинамических характеристик реакций, осуществляемых в них. Это будет темой дальнейших исследований.

Исследование выполнено под руководством д.х.н., проф. Н.М. Витковской в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № FZZE-2020-0025.

Список литературы:

1. Superbase-catalysed addition of methanol to propyne and allene: An expedient synthesis of 2-methoxypropene / В.А. Trofimov, L.A. Oparina, N.K. Gusarova, M.Y. Khil'ko, L.N. Parshina, J. Henkelmann // *Mendeleev Commun.* — 2006. — V. 16, N. 1. — P. 13–14.
2. Исследование структур суперосновных центров среды KOH/NMP методами квантовой химии / Н.В. Тепляшин, Ю.А. Орлюк, А.С. Бобков // *Вестник Иркутского университета.* – 2021. – Т. 24 – С. 282–283.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОКОЛОШОВНОЙ ЗОНЫ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 12Х18Н9Т

*Пантелеенко Ф.И.¹, Миньков А.Л.¹, Малинский Т.В.², Рогалин В.Е.²,
Каплунов И.А.³, Люшинский А.В.⁴*

¹Белорусский национальный технический университет, Минск

²Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург

³Тверской государственный университет, Тверь

⁴АО «Раменское приборостроительное конструкторское бюро»
panteleyenkofi@tut.by

Исследования проводились на образцах аустенитной стали 12Х18Н9Т толщиной 4 мм с размерами пластин 160x110 мм. Исходная структура – аустенит, карбиды, δ - железо, балл зерна – 5-6.

Зона холодной пластической деформации (ПД)- край пластины шириной - 30 мм. Наблюдалось образование мартенсита (17-20 %) с максимумом при деформации 40 % по $\gamma \rightarrow \alpha$ переходу. При дальнейшем увеличении степени ПД более 40% количество мартенсита деформации не возрастало.

Термоциклическую обработку (ТЦО) [1] проводили лазером ЛТ1-2 [2] со сканированием луча в поперечном направлении и вдоль зоны холодной пластической деформации, с двух сторон пластины, что соответствует будущей зоне термического влияния при сварке [3]. Режим: частота- 140-170 Гц, мощность Р – 2,5 кВт, ширина сканирования – 30 мм, скорость обработки – 5-6 мм/с, плотность мощности – 13-16 мВт/м² при наличии поглощающего покрытия - ZnO, органическая связка, пластификатор – грунтовка чёрная, δ покрытия - 30-35 мкм.

Наблюдалась [4], начинающаяся рекристаллизация с измельчением первичного зерна аустенита при фазовом переходе $\gamma \rightarrow \alpha$ уже при больших разовых деформациях (более 30 %), по причине нагрева образца при ПД, а также из-за фазового наклёпа.

После проведения лазерной ТЦО наблюдалось обратное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ с сильным измельчением зерна – 9-10 балл. Карбиды по границам аустенитных зёрен исчезли, а также отсутствует δ - железо. Глубина лазерного влияния (ЛВ) – до 1мм.

Анализ микроструктуры и микротвёрдости зоны термического влияния (ЗТВ) образцов с предварительной деформационно-термоциклической обработкой (ПДТО) и без неё после ТIG сварки с неплавящимся вольфрамовым электродом в защитной атмосфере 80 % Ar+20 % CO₂ показал следующее:

- в образце без ПДТО после зоны сплавления, имеющей структуру транскристаллитов (HV 205-210 МПа) - 4мм от оси шва, наблюдается зона крупных зёрен аустенита (3-4 балл зерна) с выделениями карбидов и δ -

железа (HV 165-170 МПа) около 5 мм, далее участок нормализации (5-6 балл зерна) с HV 235-240 МПа около 10 мм;

- в образце с ПДТО после зоны сплавления, имеющей структуру транскристаллитов (HV 215 МПа)- 3-4мм от оси шва, не наблюдается зона крупных зёрен аустенита (7-8 балл зерна) без карбидов и δ - железа (HV 230-235 МПа) около 6-7 мм, далее участок нормализации (8-9 балл зерна) с HV 240-245 МПа около 15 мм;

Проведённые исследования показали, что ПДТО улучшает структуру, в частности исключает рост зерна аустенита, подавляет выделение карбидов и δ - железа по границам зёрен и соответственно способствует более высокой коррозионной стойкости против питтинговой и межкристаллитной коррозии.

Литература

1. Шматов А.А. Методы термоциклической обработки для объемного упрочнения стальных инструментов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2021. № 7. С. 56-60.

2. Григорьянц А. Г. Основы лазерной обработки материалов. М.: Машиностроение, 1989. 304 с.

3. Пантеленко Ф.И., Афшин Хейдари Монфаред. Снижение поверхностных деформаций путём термообработки в процессе стыковой сварки // Вестник Полоцкого государственного университета. Промышленность. Прикладные науки. 2011. № 3. С. 19-26.

4. Гольдштейн М.И., Грачев С.В, Векслер Ю.Г. Специальные стали. М.: Металлургия, 1985. 204 с.

РОЛЬ ПРОТОТИПОВ Т-х-у ДИАГРАММ Al-Sn-Zn И Cr-Sn-Zn ДЛЯ ВЕРИФИКАЦИИ ГРАФИКИ ДИАГРАММ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Парфенова М.Д.¹, Воробьева В.П.¹, Луцык В.И.^{1,2}

¹ Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ
vluts@ipms.bsnet.ru

² Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ

Работа с прототипом изобарной фазовой диаграммы (ФД) тройной системы существенно расширяет представления о равновесных фазовых превращениях и способствует качественной верификации и валидации данных, полученных при интерпретации расчетов (термодинамика, первые принципы) и экспериментальных данных [1-4].

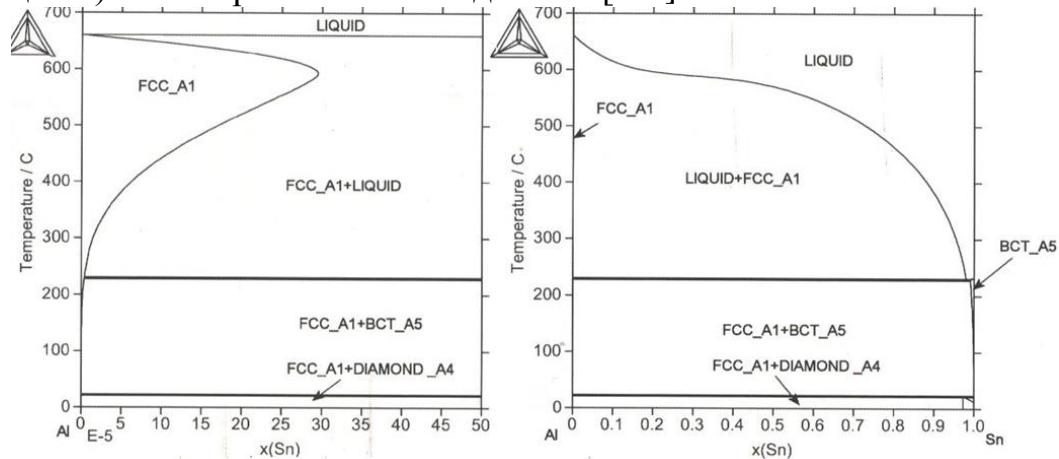


Рис. 1. Максимальная ретроградная растворимость олова составляет 0.00003 ат.% [5]

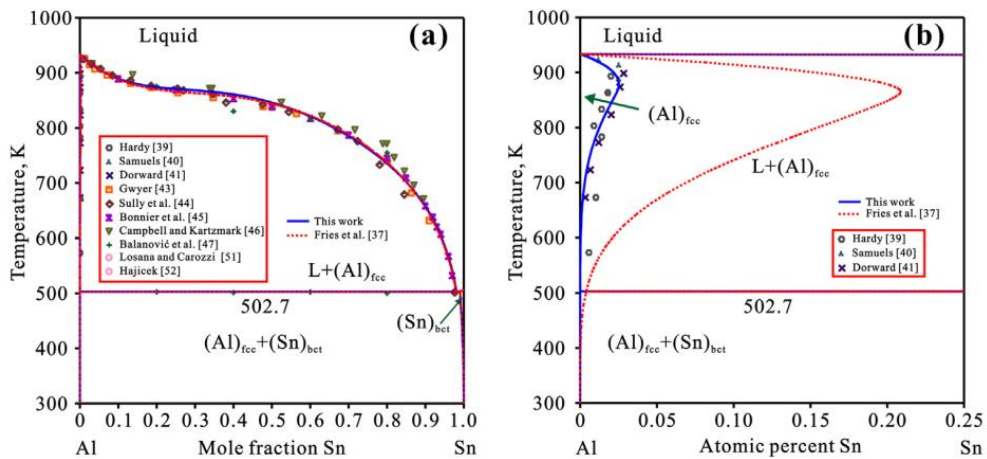


Рис. 2. Максимальная ретроградная растворимость олова: ~0.03 ат.% [6] и ~0.21 ат.% [37] ([37], на рисунке b, соответствует [5])

Определенные трудности возникают при работе с увеличенными фрагментами фазовых диаграмм, как, например, на рис. 1 и 2.

В результате невнимательности при работе с литературным источником [5] была искажена поверхность солидуса компонента Al в диаграмме, опубликованной в [7]. Верные варианты этого рисунка показаны в [2, 4].

Для T-x диаграммы Zn-Cr из двух вариантов (с Cr₁₇Zn, Cr₁₃Zn и с Cr₁₇Zn выбран второй [8-9], а в T-x-y диаграмме Cr-Zn-Sn, учтено образование тройного соединения Cr₂₂Zn₇₂Sn₂₄, структуру которого описывают как упаковку CsCl-типа с двумя интерметаллическими кластерами в виде “Russian Doll” [10].

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН (проект № 0336-2016-0002).

1. Parfenova, M.D., Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I. 3D Computer Model of the Ag-Cu-Ni T-x-y Diagram: Verification of Sections in the Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering // Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series. 2021. V. 57. N. 1. P. 15-24. DOI: <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-15-24>.
2. Parfenova, M.D., Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I. 3D Computer Model of the Al-Sn-Zn T-x-y Diagram // Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series. 2022. V. 58. (В печати)
3. Парфенова М.Д., Воробьева В.П., Луцык В.И. Пространственные модели изобарных фазовых диаграмм для систем Cr(Al)-Sn-Zn // Сб. докл. XIX конф. по фундаментальным и прикладным проблемам физики (молодых ученых, аспирантов и студентов). 2022. Улан-Удэ. (В печати)
4. Parfenova M.D., Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I. Verification of T-x-y diagrams after thermodynamic calculations: Al-Sn-Zn. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум». 2022. Улан-Удэ. (В печати)
5. S.G. Fries, H.L. Lukas, S. Kuang, F. Hayes (Ed.). User Aspects of Phase Diagrams. The Institute of Metals, London. 1991. P. 280–286.
6. Ting Cheng, Ying Tang, Lijun Zhang. Update of thermodynamic descriptions of the binary Al-Sn and ternary Mg-Al-Sn systems // Calphad 2019. V. 64. P. 354–363.
7. Луцык В.И., Воробьева В.П., Парфенова М.Д., Насрулин Э.Р. 3D компьютерная модель T-x-y диаграммы Al-Sn-Zn // Материалы VIII международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». 2018. Тверь. С. 214-215.
8. Hu J., Yin F., Wang X., Ouyang X. Experimental investigation and thermodynamic description of the Cr-Sn-Zn ternary system // Calphad 2020. V. 69. N. 101758. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101758>.
9. Su X., Liu Ya., Liu Y.H. D., Tedenac J.-C., Yin F., Wang J. Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Zn-Cr system // Journal of Alloys and Compounds. 2010. V. 496. P. 159–163. DOI: [10.1016/j.jallcom.2010.02.087](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.087).
10. Weiwei Xie, Robert J. Cava and Gordon J. Miller. Packing of Russian doll clusters to form a nanometer-scale CsCl-type compound in a Cr-Zn-Sn complex metallic alloy // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 7215-7221. DOI: [10.1039/c7tc01967j](https://doi.org/10.1039/c7tc01967j).

ЖИДКИЕ ЗОНДЫ НА ОСНОВЕ ИНДИЙ-ГАЛЛИЕВОГО РАСПЛАВА: ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Пермяков Н.В.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

agorange@mail.ru

При создании компонентов микро- и наноэлектроники на основе проводящих и полупроводниковых полимеров используются современные технологии микроэлектроники или альтернативные методы безмасочной печати, обеспечивающие интеграцию формируемых пленок в системы обработки и передачи сигнала. Существует проблема, связанная с вопросом «насколько сильно зонд давит на образец» и может ли он повредить исследуемый слой, и как после этого будет протекать ток.

Для исследования полимерных материалов эту проблему решают следующими способами: формируют электроды путем напыления металлов на полимерный слой или нанесением полимерных материалов на предварительно подготовленные контактные площадки, таким образом полимерный материал не будет поврежден. В сканирующем зондовом микроскопе возможно контролировать силу прижима зонда к исследуемому образцу, однако второй электрод является прижимным и не контролируется. В некоторых случаях электрический контакт формируют каплей металлов или эвтектических растворов с температурой плавления ниже комнатной температуры, и происходит образование капилляра, смачивающего исследуемый образец и твердый зонд.

В работе [1] были проведены исследования формы капли индий-галлиевого эвтектического расплава. Для острия иглы диаметром 400 мкм, смогли получить острие электрода диаметром от 50 до 100 мкм. Даже после того, как игла была резко отведена от капли, эвтектическая капля не превратилась в полусферу. Контактное давление жидкого зонда на исследуемую поверхность уменьшается с увеличением диаметра контактной области. Жидкий эвтектический расплав на воздухе покрывается тонким слоем оксида галлия. Этот слой оксида выступает в качестве мембраны, поверхностное натяжение которой определяет форму капли. При достижении небольшого критического поверхностного натяжения тонкий слой оксида рвется и тотчас же снова образуется в результате взаимодействия с воздухом через микрофлюидные каналы. Получается, что капля эвтектического индий-галлиевого расплава постоянно имеет оксидную мембрану на своей поверхности.

На поверхности эвтектического индий-галлиевого расплава находится слой оксида галлия, который является полупроводником n-типа. Температура плавления расплава составляет 15.5 °С, проводимость – $3.4 \cdot 10^4$ См/см, работа выхода EGaIn составляет 4.1 – 4.2 эВ [2]. На основании того, что он является хорошим проводником, в работе [3] было

предложено использовать 3D структуры сплава GaIn с жидкой фазой, встроенные в эластомер. Это позволяет производить гибкие 3D структуры, которые не теряют своих проводящих свойств при деформации. EGaIn, который внедряют в микроканалы, при комнатной температуре является жидкостью, и способен выдерживать существенные механические деформации без разрушения или потери электропроводных свойств, при этом, поскольку расплав находится в капиллярах, он не будет растекаться. Возможны различные варианты нанесения планарных цепей на основе EGaIn: заливка в сформированные каналы [4]; нанесение через трафарет с последующим охлаждением и герметизацией эластомером [5]. Для объемных схем используют метод литья с последующим замораживанием жидкого эвтектического EGaIn, либо методом вакуумного литья.

Также жидкий эвтектический индий-галлиевый расплав активно применяется в микроконтактной печати [5]. Данный вид создания гибких проводящих каналов широко используется в мягкой литографии [6]. Несмотря на то, что этот способ намного медленнее струйного электрогидродинамического нанесения, он дешевле и может быть осуществлен жидким EGaIn прямо в воздухе путем ведения зонда по заданному шаблону. Микроконтактная печать относительно проста при использовании чернил, которые легко смачивают поверхность эластомера. Индий-галлиевый же расплав не обладает таким свойством из-за окисления его поверхности, в результате чего образуется большая капля, силы поверхностного натяжения которой непросто разорвать [7]. Однако при этом данный расплав имеет преимущество в сохранении формы осажденной структуры во время проведения внешней подводки и герметизации.

Таким образом, использование жидких зондов на основе индий-галлиевой эвтектики с возможностью позиционирования является важной прикладной задачей для проведения исследования пленочных образцов, в том числе проводящих органических пленок.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 22-29-20162.

Список литературы:

1. Rothemund P. // Chemistry of Materials. 2018. V. 129. № 30. P. 129-137.
2. Chiechi R.C. // Angewandte Chemie. 2008. V. 120. № 1. P. 148-150.
3. Fassler A., Majidi C. // Lab on a Chip. 2013. V. 13, №. 22. P. 4442-4450.
4. Fassler A., Majidi C. // Smart Materials and Structures. 2013. V. 22. № 5. P. 055230.
5. Tabatabai A. // Langmuir. 2013. V. 29. № 20. P. 6194-6200.
6. Qin D., Xia Y., Whitesides G.M. // Nature protocols. 2010. V. 5. №. 3. P. 491-497.
7. Niskala J.R. // J. American Chemical Society. 2012. V. 134. № 29. P. 12072-12082.

НОВАЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАК ЭТАП МНОГОМАСШТАБНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Петрик Г.Г.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

galina_petrik@mail.ru

Представлены результаты, полученные для простой молекулярно-термодинамической модели. Молекулярная модель взаимодействующих точечных центров, на основе которой строятся уравнения состояния (УС), отличается от модели Ван-дер-Ваальса (ВДВ), в рамках которой было предложено ставшее самым известным уравнение. Его эмпирическими модификациями считается огромное число УС – малопараметрических, вдв-типа. Для них при надлежащем подборе параметров частные формы могут быть получены из общих кубических УС, откуда делается вывод, что проблема кубических УС исчерпана и новой информации получить не удастся. Нам представляется, что такое заключение должно основываться на том, что об УС вдв-типа и тем более об УС ВДВ все известно.

Однако уже после того, как знаменитому УС исполнилось сто лет, были опубликованы работы с весьма показательными вопросами в заголовках, из которых следовало, что это далеко не так. Прошло еще почти полвека. Укажем всего на две работы: «Еще один взгляд на УС Ван-дер-Ваальса – почти 150 лет спустя», где практически цитируются вопросы из нобелевской речи Ван-дер-Ваальса, которые до сих пор актуальны. И еще: «Понимание кубических уравнений состояния. Поиски тайных ключей к их успеху». В последней особо привлекает внимание авторство. Хуан Вера тридцать лет спустя вернулся к исследованию общего кубического УС вида

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(V-k_3b)}{(V-b)(V^2+k_1bV+k_2b^2)}. \quad (1)$$

На первом этапе там был сформулирован вопрос, оставшийся без ответа – почему успешные УС определяются заданием трех чисел, не имеющих смысла? (Показательно, что, перенеся проблему в название новой статьи, повторно этого вопроса в работе авторы не задают. Это можно рассматривать как признание невозможности дать ответ в рамках стандартно трактуемой модели – невозможности получить новую информацию).

На новом этапе авторы получили выражение (2) для критического фактора сжимаемости (КФС) и выразили сожаленье, что «крайне интересное» уравнение осталось практически незамеченным в литературе (справедливости ради укажем, что то же выражение получили Вера и Видал в 2015 г., Г.Г.Петрик в 2010г, Лаваль в 1985г, Шмидт и Венцель в 1980г):

$$Z_c = \frac{1}{3 + \beta(k_1 - 1)}. \quad (2)$$

Представленное для КФС выражение (2) действительно очень интересно. На первый взгляд значение Z_c зависит только от значения числа k_1 (однако, от двух чисел зависит параметр β). Сохраняющийся интерес - в

неустановленном смысле чисел. (Мы обсуждали этот вопрос, предлагая вариант решения, в том числе и на конференции ХТК в 2018 году).

Нами показано, что новый подход, соответствующий многомасштабному моделированию, позволяет выявить связи нескольких уровней и в результате получить новую информацию. Модель включает физически обоснованные УС, характеристики которых определены ее выявленными управляющими факторами, в которых отражено соотношение проявлений сил притяжения и отталкивания. Впервые для критического фактора сжимаемости получены новые весьма интересные выражения. Их значимость определена в первую очередь прямой связью с межмолекулярным взаимодействием. Здесь мы приводим два новых аналитических выражения для КФС. Первое формируется управляющим фактором χ термодинамического уровня, который сравнивает проявления действующих между объектами сил притяжения и отталкивания в отношении доступного для центров объема V_f :

$$\chi_v = c/b \left(\chi_v = \frac{-\Delta V_f(attr)}{\Delta V_f(rep)} \right),$$

:

$$Z_c = \frac{\chi}{\sqrt[3]{(\chi+1)(\chi-1)+2\chi+1}} \quad (3)$$

Второе выражение для КФС – как функция фактора θ молекулярного уровня:

$$Z_c = \frac{1+\theta+\theta^2}{(1+\theta)^3}. \quad (4)$$

Был установлен смысл управляющего фактора более глубокого уровня: параметр θ равен отношению диаметров двух сферических эффективных объемов – один из них проявляет точечный центр, когда в системе не проявляется притяжение, и второй – результирующий эффективный собственный объем, который проявляется у точечного центра в результате действия обеих сил – отталкивания и притяжения

$$\theta = (1 + \chi)^{1/3} = \frac{d^{et}}{d^{eff}}.$$

Именно этот фактор определяет все параметры приведенного УС. Оба новых параметра дают КФС как характеристику УС. Но будучи связаны с проявлением сил, они должны быть связаны с наиболее общей характеристикой модельного объекта. Это направление поиска приводит нас к проблемам термодинамического подобия и результатам, полученным нами ранее для молекулярной модели сферических оболочек, где был выделен свой управляющий параметр, обладающий максимальной информативностью, в фундаментальном смысле которого отразилось ядерно-электронное устройство реальных молекул. Недавно удалось связать с ним новые параметры. Результаты размещены на сайте www.csmos.ru. Теперь встает очередная задача – подключение атомного уровня – нового масштаба моделирования.

АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПОВ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ

Покинтелица Е.А., Притыка А.А.

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка

lnk0013@gmail.com

В работе проанализированы различные этапы кристаллизации переохлажденного расплава на основании термограмм плавкости – зародышеобразования за инкубационный период, коагуляции зародышей и этап последующей изотермической докристаллизации.

Проанализированы физико-химических явления, происходящих на каждом из перечисленных этапов. На рис. 1 в качестве примера приведена схематическая термограмма I в координатах температура T – время τ , характеризующая плавление и кристаллизацию с переохлаждением. Это экспериментальное переохлаждение перекликается с теоретическим при анализе энергии Гиббса.

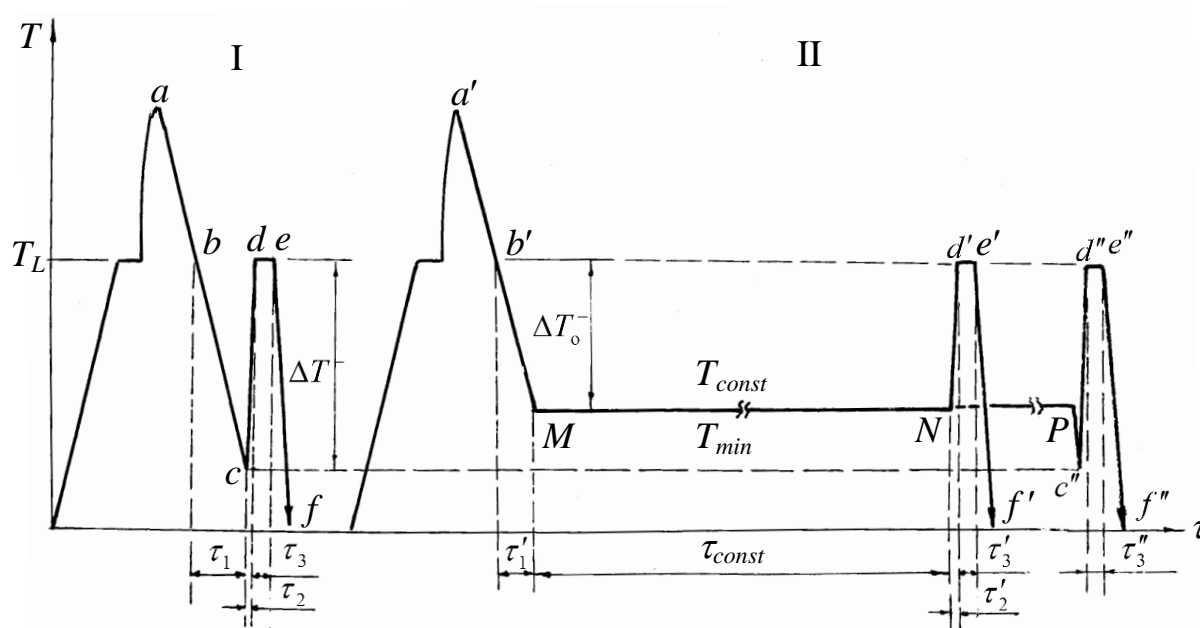


Рис. 1. Схематические термограммы нагрева и охлаждения без термообработки (I) и с изотермической выдержкой переохлаждённого расплава (II).

Проанализированы различные этапы затвердевания переохлажденного расплава за промежутки времени τ_1 , τ_2 , τ_3 . На рис. 1 (термограмма II) показана схематическая термограмма, характеризующая подобный вид термообработки переохлаждённого расплава при некоторой T_{const} . Для сравнения и пояснения некоторых деталей она приведена рядом с термограммой I, записываемой без учёта подобной термообработки. На термограмме II весь ход записи температуры с учётом термообработки по пути $a' \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow d' \rightarrow e' \rightarrow f'$ состоит из нескольких этапов.

Рассмотрены тепловые эффекты за промежутки времени τ_1, τ_2, τ_3 . Показано, что движущая сила кристаллизации проявляется в виде выделяющейся теплоты Q_1 и применима лишь к этапу зародышеобразования за время τ_1 , связанному с переохлаждением.

Введены понятия энтальпий зародышеобразования ΔH_{nucl} , коагуляции зародышей ΔH_{coag} и изотермической докристаллизации ΔH_{cont} . Установлена зависимость ΔH_{nucl} от степени переохлаждения ΔT^- : $\Delta H_{nucl} = \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / 2T_L$. Для целого ряда простых веществ и химических соединений проведены расчеты величины ΔH_{nucl} и степени кристалличности после коагуляции зародышей. Проанализирована кинетика процессов, происходящих на каждом этапе затвердевания метастабильного расплава.

Для каждого этапа предложены уравнения для расчетов степени зародышеобразования η_1 : $\eta_1 = 8 \int_0^{\tau_1} I(\tau_i) u_i^3 (t - \tau_i)^3 dt$, образования кристаллической фазы η_2 при коагуляции зародышей

$$\eta_2 = \eta_k \{1 - \exp[-k(t - \tau_2)] \Theta(t - \tau_2)\},$$

$$\Theta(t - \tau_2) = \begin{cases} 0, & t \leq \tau_2, \\ 1, & t > \tau_2. \end{cases}$$

и затвердевания оставшейся части расплава η_3 : $\eta_3 = (1 - \eta_k) \exp[-Z^n (t - \tau_1 - \tau_2)^n]$.

Результаты трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели.

Список литературы:

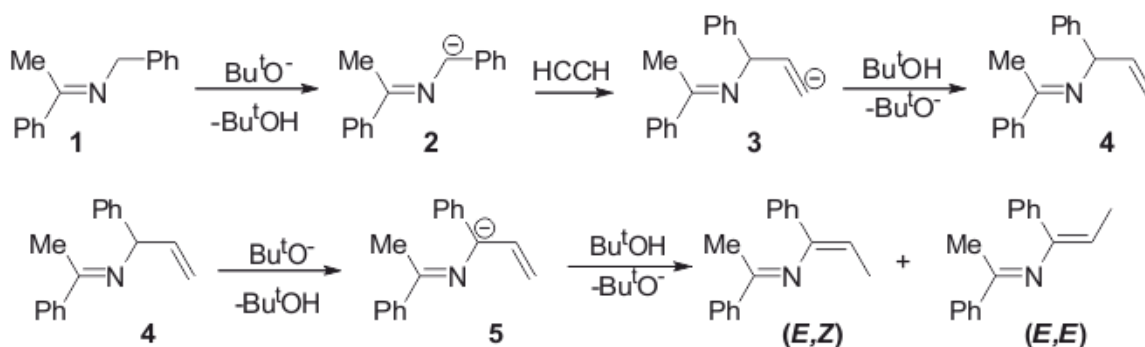
1. Александров В.Д., Постников В.А. и др. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и растворов. Сборник избранных трудов. Часть 2. Макеевка: ГОУ ВПО «ДонНАСА», 2018.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОГО ОБРАЗОВАНИЯ (*E,Z*)-1,3-ДИФЕНИЛ-2- АЗА-1,3-ДИЕНА В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMCO}$

Прадедова А.Г.

Иркутский государственный университет, Иркутск
30-10-3@mail.ru

Двойственная химическая природа ацетилена, способного выступать в качестве как электрофильного, так и нуклеофильного реагента, особенно ярко выражена в суперосновных средах. Так, при изучении реакции этинилирования *N*-бензилкетиминов в среде $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMCO}$ была открыта новая реакция – стереоселективное винилирование с образованием (*E,Z*)-1,3-диарил-2-азадиенов с выходом около 72% [1]. Нами в рамках комбинированного квантовохимического подхода B2PLYP-D/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* был исследован механизм данной реакции на примере *N*-бензил-1-фенилэтан-1-имина **1** и ацетилена.



Высокий выход 2-азадиенов (до 80%) наблюдается у кетиминов, чья α - CH_2 -группа связана с ароматическими заместителями, тогда как для кетиминов с алифатическими заместителями и для *N*-бензилциклогексанимина реакция не осуществляется. Рассчитанная в используемом приближении кислотность (*E*-)*N*-бензил-1-фенилэтан-1-имина (**1**) $\text{p}K_a = 24.0$ оказывается близкой к экспериментальной оценке для $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ph}$ ($\text{p}K_a = 24.3$) [2]. В *Z*-изомере **1** стабилизация образующегося карбаниона за счет сопряжения с фенильной группой затруднена вследствие стерических препятствий (рис.1), и рассчитанная для него кислотность составила 28.0 единиц $\text{p}K_a$. Действительно, в работе [1] в качестве реагентов приведены исключительно *E*-изомеры *N*-бензилкетиминов.

Кислотности кетимина, у которого CH_2 -группа связана с *n*-пропильным заместителем и *N*-бензилциклогексанимина оказываются меньше кислотностей ацетилена ($\text{p}K_a = 29.0$) и *tert*-бутанола ($\text{p}K_a = 32.2$). Винилирование таких кетиминов не наблюдается.

СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР AlGaN/SiC/Si И AlN/AlGaN/SiC/Si

*Пронин И.П.¹, Шарофидинов Ш.Ш.¹, Каптелов Е.Ю.¹, Сергеева О.Н.²,
Солнышкин А.В.², Старицын М.В.³, Кукушкин С.А.⁴*

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

²Тверской государственный университет, Тверь

³НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ Конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина, Санкт-Петербург,

⁴Институт Проблем Машиноведения РАН, Санкт-Петербург

Petrovich@mail.ioffe.ru

Широкозонные полупроводники нитридов алюминия (AlN) и галлия (GaN) являются базовыми материалами для создания нового поколения приборов силовой электроники и светодиодной техники. Одновременно они обладают полярными свойствами, что делает их перспективными материалами для создания микроэлектромеханических и магнетоэлектрических преобразователей, инфракрасных устройств, работающих в широком диапазоне температур [1]. Для получения эпитаксиальных нитридных структур в последнее время используются кремниевые подложки с нанослоями карбида кремния (SiC/Si), выращенными методом замещения атомов [2]. Целью настоящей работы являлось изучение структуры и полярных свойств эпитаксиально выращенных на подложках SiC/Si буферных слоев AlGaN, используемых для компенсации механических напряжений в гетероструктурах AlN/AlGaN/SiC/Si.

Гетероструктуры выращивались методом хлорид-гидридной эпитаксии. Микроструктура и состав образцов контролировалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LYRA 3 (Tescan) и энергодисперсионной приставки, а ориентация слоев и параметры решетки - методом рентгеноструктурного анализа θ -2 θ (Rigaku, Ultima IV). Для исследования диэлектрических характеристик использовались измерители иммитанса E7-20 и E7-30. Пироэлектрические свойства изучались динамическим методом, в котором тепловой поток лазерного модуля CLM-18451R-980 ($\lambda = 980$ nm)

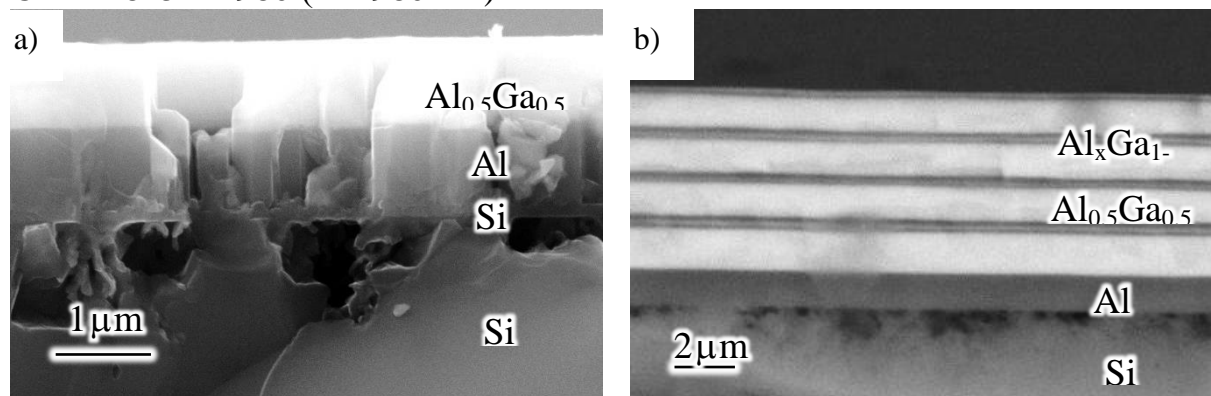


Рис. 1. РЭМ - изображения торцевых сколов гетероструктур $Al_xGa_{1-x}N$,

сформированных на подложках SiC/(110)Si (a) и SiC/(111)Si (b).

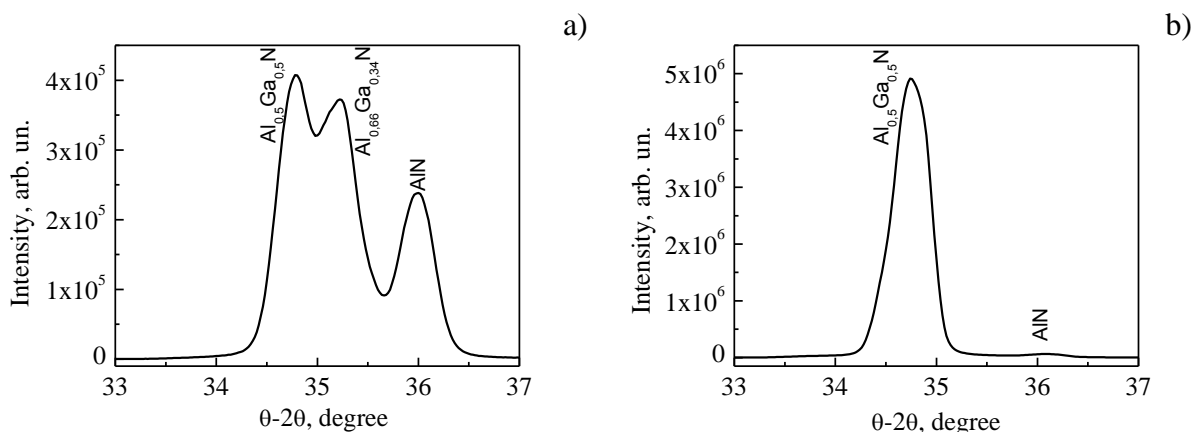


Рис. 2. Дифрактограммы θ - 2θ гетероструктур AlGaN, выращенных на подложках SiC/(110)Si (a) и SiC/(111)Si (b).

модулировался в диапазоне частот 1-1000 Hz импульсами прямоугольной формы.

Были изготовлены и исследованы сложные композитные структуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ различного состава, состоящие из слоев, периодически расположенных перпендикулярно направлению роста (рис. 1 и 2). Показано, что толщиной (и периодичностью) этих слоев можно управлять в широких пределах. Диэлектрические измерения показали, что чередующиеся слои существенно различались по величине электропроводности, что приводило к Максвелл-Вагнеровской релаксации. Величина пирозлектрического коэффициента таких слоев составляла $\gamma \sim (0.7-1) \cdot 10^{-10} \text{ C}/(\text{cm K})$.

Выращенные на тонких буферных AlGaN/SiC/Si структурах слои AlN отличались низкой шероховатостью поверхности и практическим отсутствием механических напряжений. Величины пиротклика таких слоев достигали значений $\gamma \sim 18 \cdot 10^{-10} \text{ C}/(\text{cm K})$, превышая в 20-25 значения, характерные для гетероструктур AlGaN.

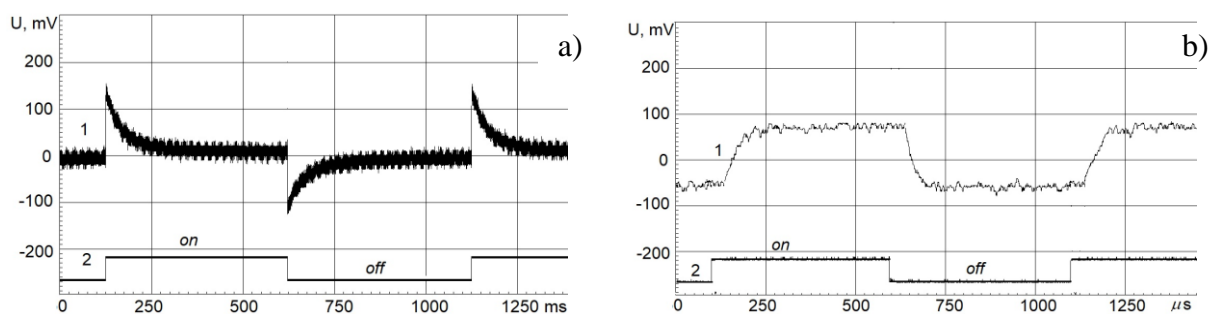


Рис. 3. Характерный пирозлектрический отклик гетероструктуры AlGaN/SiC/Si, полученный на частотах 1 Hz (a) и 1 kHz (b). Стробы (2) иллюстрируют модулированный тепловой поток.

Список литературы:

1. Murali P. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91, № 5. P. 1385.
2. Kukushkin S.A. Osipov A.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. № 31. 313001.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЕЛАТНЫХ АГЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

Прудченко А.П., Полякова О.Ю., Протасевич Ю.С., Савоськин М.В.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк, Украина
prudchenko.a@yandex.ru

Синтез высокоэффективных металлоксидных катализаторов (МОК) роста углеродных нанотрубок (УНТ) для CCVD – процесса является актуальной задачей. Ранее нами сообщалось о CCVD – синтезе УНТ с использованием нанесенных металлоксидных катализаторов общего состава $Fe_2Co / CaCO_3$ (CaO), полученных методом полимеризованных комплексных предшественников (МОК – ПКП), являющегося, по сути, разновидностью хелатного метода золь-гель технологии.

Суть данного метода заключается в использовании способности катионов металлов 3d-группы (Fe, Co, Ni) образовывать устойчивые комплексы с углеводами (моно-, ди- и полисахаридами) состава комплекс $Me(NO_3)_xL$, где L – органический лиганд. Следует отметить, что лиганды подразделяются на моно- и бидентантные (имеющие две функциональные группы с гетероатомом, обладающим неподеленной парой электронов). В последнем случае при благоприятном пространственном расположении может образовываться хелатный комплекс ион металла – лиганд, в котором реализуются два типа связи – ковалентная и донорно – акцепторная. Образование таких комплексов в значительной мере повышает гомогенность распределения ионов активного металла в матрице катализатора и способствует процессу предорганизации структуры.

Нами синтезированы МОК – ПКП общего состава $Me_2Co / CaCO_3$ (Me – Fe, Ni) с мольным соотношением Me, Co / $CaCO_3$ равным 0,12:1 были получены методом ПКП с использованием следующих реактивов: $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$, ч, $Co(NO_3)_2 \times 6H_2O$, ч, $Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O$, ч, $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$, ч, сахароза (САХ), ч, фруктоза (ФР), ч, глюкоза (ГЛ), ч, этиленгликоль (ЭГ), ч, диэтиленгликоль (ДЭГ), ч, глицерин (ГЛИ), ч, 1,2 – пропиленгликоль (ПГ), ч, 1,4 – бутиленгликоль (БГ), ч, полиэтиленгликоль (ПЭГ) МВ 300, поливиниловый спирт (ПВС) МВ 200, ч, пентаэритрит (ПЭТ), ч, лимонная кислота (Л), пищевая, глицин (ГЛИЦ), ч, дистиллированная вода. МОК – ПКП, полученные с использованием двух хелатных агентов, один из которых лимонная кислота обозначаются ЭГ+Л, ДЭГ+Л, ГЛИ+Л, ПГ+Л, БГ+Л, ПВС+Л, ПЭТ+Л, ГЛИЦ+Л.

Из данных диаграммы, представленной на рис. 1 и отражающей в наглядном виде зависимость удельного выхода УНТ от природы лиганда, использованного в процессе предорганизации катализатора роста УНТ,

хорошо видно, что: во-первых – по своей эффективности такие МОК на порядок выше МОК, синтезированных по традиционной золь – гель технологии; во-вторых – производительность МОК, полученных с использованием двух лигандов (второй – лимонная кислота) значительно выше таковой для монолигандных образцов; в-третьих – удельный выход УНТ, полученных в CCVD – процессе с использованием катализаторов состава $Ni_2Co / CaCO_3$ либо такой же, либо существенно выше по сравнению с железо-кобальтовыми МОК, но при этом такие показатели достигаются при гораздо меньших температурных параметрах синтеза ($500\text{ }^\circ\text{C}$ против $800\text{ }^\circ\text{C}$).

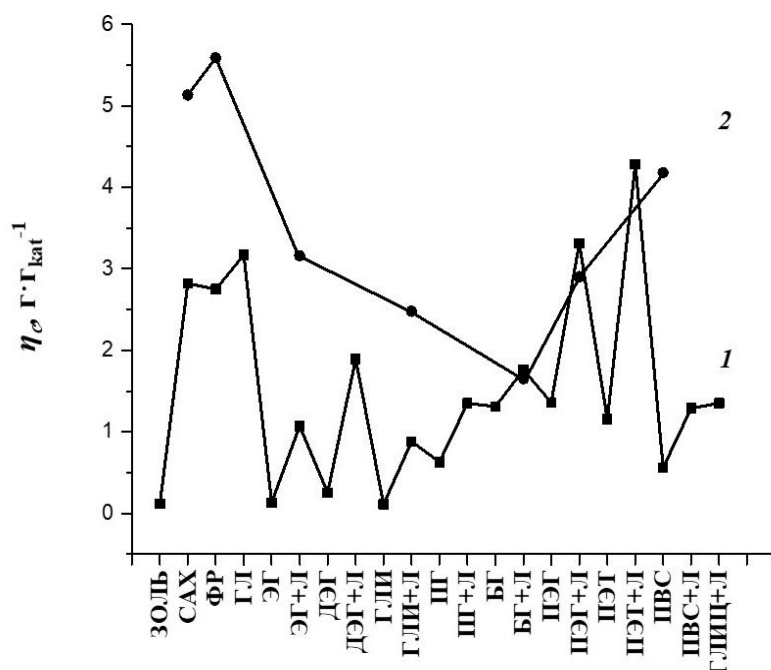


Рис. 1. Зависимость эффективности МОК – ПКП общего состава $Me_2Co / CaCO_3$ (Me – Fe, кривая 1; Me – Ni, кривая 2) от природы хелатных агентов

Такой вид зависимости с минимумами для монолигандных и экстремумами для билигандных композиций, по нашему мнению, объясняется тем, что при использовании лимонной кислоты увеличивается степень гомогенизации ионов металла в матрице МОК за счет дополнительного комплексобразователя, а также увеличением глубины процесса полиэтерификации и образования сшитой пространственной сетки предкатализатора. В конечном итоге это приводит к тому, что в восстановительной атмосфере реактора образуются гомо- или гетерогенные кластеры частиц активных металлов малых размеров и однородного состава. Последнее обстоятельство является решающим фактором в процессе инициации и роста углеродных нанотрубок, поскольку определяет и морфологические параметры УНТ, и возможность их образования.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Пуйтов В.В., Васильев С.А., Самсонов М.В., Рыбаков Д.И.

Тверской государственной университет, Тверь

vpuytov@mail.ru

В рамках данной работы нами осуществлялось молекулярно-динамическое моделирование процессов синтеза наночастиц серебра с использованием двух различных многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия: метода погруженного атома [1] и потенциала сильной связи [2]. В работе [3] результаты этих потенциалов сопоставлялись для решения другой близкой задачи – поиска магических чисел.

Начальная конфигурация, отвечающая пересыщенному пару и состоящая из 1000 атомов серебра, была получена путем увеличения межатомного расстояния в ГЦК-решетке до 3,1 нм (см. Рис. 1). Начальная температура соответствует 1000 К, далее в течение 10 нс (10 млн. шагов моделирования) она равномерно понижалась до 77 К, что соответствует температуре жидкого азота. Потенциал сильной связи использовался совместно с термостатом Берендсена, дополненным алгоритмом по сохранению максвелловского распределения скоростей, а метод погруженного атома – термостатом Нозе-Гувера. Ранее с использованием потенциала сильной связи аналогичные компьютерные эксперименты осуществлялись коллективом под руководством Ю.Я. Гафнера [4-5], однако с использованием другого термостата.

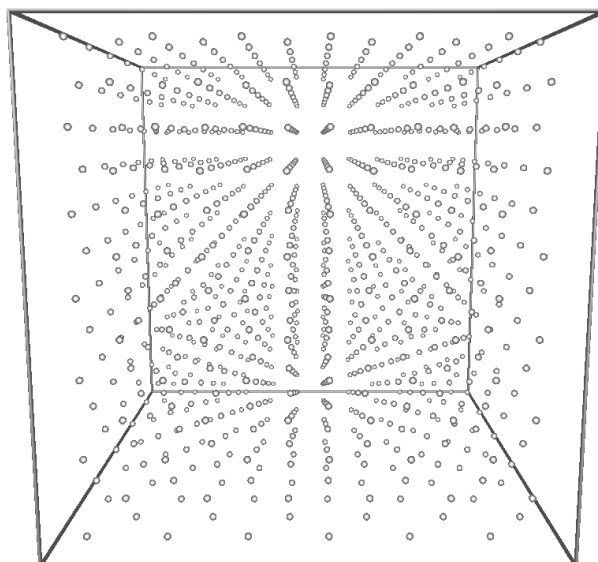


Рис. 1. Начальная конфигурация моделируемой системы.

Полученные нами результаты свидетельствуют о значительном различии процессов синтеза наночастиц в зависимости от выбранного потенциала. На Рис. 2 представлены примеры конфигураций после

моделирования в течение времени эволюции 10 нс для двух потенциалов с идентичными остальными параметрами моделирования. Мы считаем, что основной вклад в столь значительное различие процессов синтеза наночастиц вносит значение потенциальной части внутренней энергии в расчете на один атом в малых наночастицах. В [3] для нанокластеров до 60 атомов мы получали двукратно меньшие значения для метода погруженного атома по сравнению с потенциалом сильной связи. В данном случае это должно способствовать меньшей скорости образования наночастиц из газа. В докладе будут представлены результаты для других металлов, а также для 100 млн. шагов моделирования методом погруженного атома, в которых происходит практически полное объединение всех атомов системы в одну частицу.

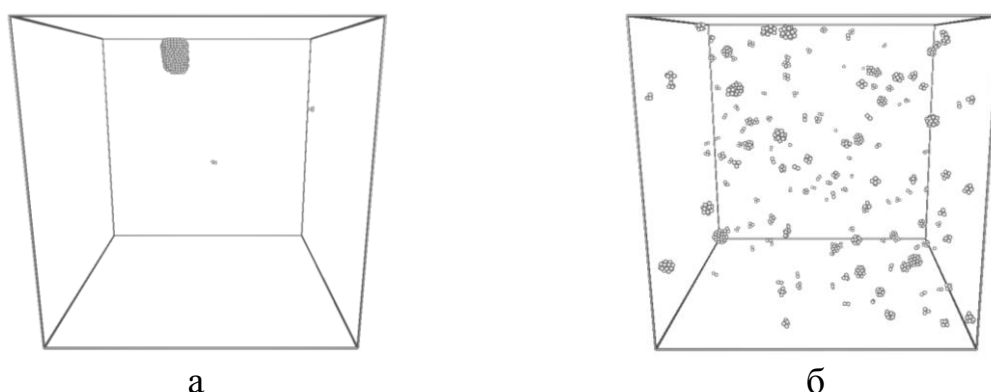


Рис. 2. Примеры конечных конфигураций после 10 млн. шагов моделирования при использовании потенциала сильной связи (а) и метода погруженного атома (б).

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2020-0007).

Список литературы

1. Cleri F., Rosato V. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. № 1. P. 22-33.
2. Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G. // *J. Mater. Res.* 1989. V. 4. P. 102-112.
3. Самсонов В.М., Васильев С.А., Самсонов М.В., Бембель А.Г., Белоцерковский А.В., Рыбаков Д.И. // *Журнал структурной химии*. 2017. Т. 58. № 7. С. 1415-1420.
4. Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. // *ЖЭТФ*. 2008. Т. 134. № 4(10). С. 831-844.
5. Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Куликова Ю.А. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020. Вып. 12. С. 384-393.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО И МАГНИТООБЪЕМНОГО ЭФФЕКТА СОЕДИНЕНИЙ RCo₂ В ОБЛАСТИ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Ракунов П.А.¹, Карпенков А.Ю.¹

¹Тверской государственной университет, Тверь
pavel.rakunov@mail.ru

Соединения RCo₂ (R – редкоземельный элемент) могут испытывать фазовый переход первого рода из парамагнитного в ферромагнитное состояние в некотором критическом магнитном поле. Данный переход может быть индуцирован внешним магнитным полем в некотором температурном диапазоне вблизи T_c [1]. Такие особенности данного класса соединений оказывают влияние на магнитные, тепловые, структурные свойства данных соединений. Важно отметить, что, сложность строения данного класса соединений приводит к появлению больших магнитокалорического и магнитоэстромагнитного эффектов в области фазовых переходов.

В работе представлены результаты измерений магнитокалорического эффекта и магнитоэстромагнитности соединения DyCo₂.

На рисунке 1 представлена температурная зависимость магнитокалорического эффекта соединения DyCo₂ в магнитном поле 1,85 Тл. Как видно из графика максимально значение достигается при температуре 142 К, что соответствует температуре фазового перехода для данного соединения.

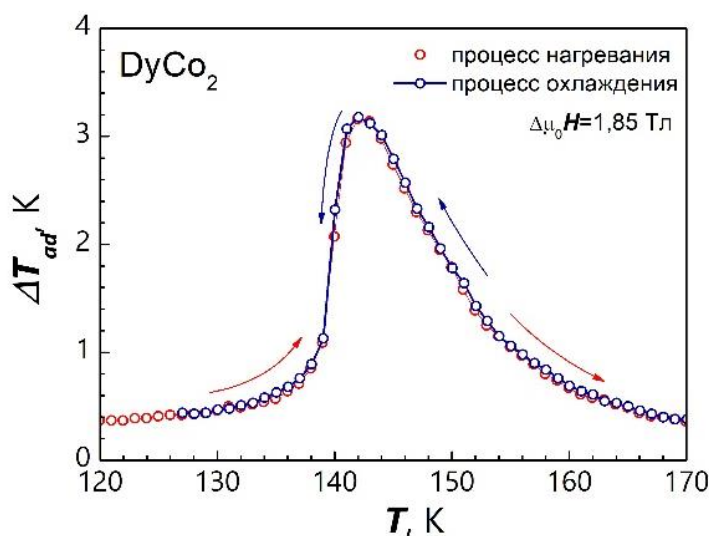


Рис. 1. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта соединения DyCo₂

На рисунке 2 представлены температурные зависимости поперечной магнитоэстромагнитности соединения DyCo₂ в различных магнитных полях. Анализ зависимостей показывает, что вблизи точки фазового перехода на зависимостях появляется λ-пик. Такое поведение материала необходимо

учитываться при использовании данного материала в реальных твердотельных тепловых машинах.

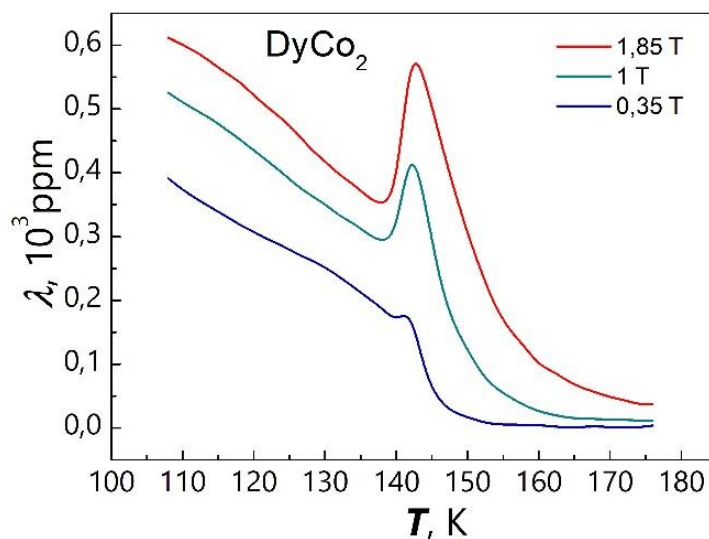


Рис 2. Температурные зависимости поперечной магнитострикции DyCo_2

Список литературы:

1. Gignoux D., Givord F., Lemaire R. Magnetic properties of single crystals of GdCo_2 , HoNi_2 , and HoCo_2 //Physical Review B. – 1975. – Т. 12. – №. 9. – С. 3878.

**МАЛОСЛОЙНЫЕ ГРАФЕНЫ НА ОСНОВЕ
ТЕРМОРАСШИРЕННОГО СОИНТЕРКАЛАТА НИТРАТА
ГРАФИТА С АЦЕТОНИТРИЛОМ И УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ**

*Ракша Е.В.¹, Давыдова А.А.¹, Осколкова О.Н.¹, Сухов П.В.¹, Гнатовская В.В.¹,
Глазунова В.А.², Волкова Г.К.², Бурховецкий В.В.², Берестнева Ю.В.³,
Савоськин М.В.¹*

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
Донецк

²Физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк

³Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и
защитного лесоразведения Российской академии наук, Волгоград

elenaraksha411@gmail.com

Широкий спектр практического применения терморасширенного графита (ТРГ) обуславливает его активное использование в лабораторной практике для получения и исследования свойств новых материалов на его основе. Обычно, получение ТРГ осуществляется в несколько стадий: синтез терморасширяющегося соединения интеркалирования графита, его стабилизация и термическая обработка. В результате образуется ячеистая структура, объем которой значительно превышает объем исходного интеркалата. Наличие графитовых слоев в структуре ТРГ открывает перспективы его использования в качестве источника углерода при получении дисперсий малослойных графенов. В продолжение систематических исследований по синтезу и изучению свойств соединений соинтеркалирования нитрата графита [1, 2], а также ТРГ на их основе [3], осуществлен синтез соинтеркалата нитрата графита с уксусной кислотой и ацетонитрилом (ССНГ), получены образцы ТРГ на его основе и выполнено исследование морфологии углеродных наночастиц, образующихся в результате жидкофазного расслоения ТРГ при содействии ультразвука.

Тройной соинтеркалат получали обработкой свежеприготовленного нитрата графита уксусной кислотой и ацетонитрилом. 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. Дополнительно исследована стабильность ССНГ на воздухе при комнатной температуре. Фазовый состав полученных образцов ТРГ по данным РФА представлен графитом. На типичных дифрактограммах ТРГ отсутствуют характерные для исходного ССНГ рефлексы. Уширение и смещение в область меньших углов рефлексов 002 , а также появление 100 и 101 отражений указывает на увеличение межплоскостного расстояния и разупорядоченность графитовых слоев, формирующих стенки клеточной структуры ТРГ.

Структурные особенности ТРГ открывают перспективу его использования в качестве предшественника для углеродных наночастиц, в том числе и малослойных графенов. Обобщенная схема получения наночастиц, используемая в данной работе, представлена на рис. 1. Дисперсии углеродных наночастиц получали жидкофазным расслоением ТРГ в *трет*-бутаноле при содействии ультразвука.

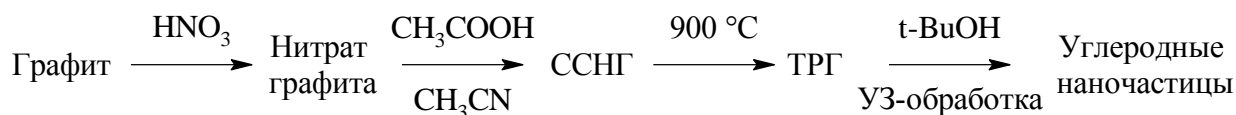


Рис. 1. Обобщенная схема получения углеродных наночастиц

Микроструктура полученных наночастиц исследована методом просвечивающей микроскопии. Соответствующие микрофотографии представлены на рис. 2. Образующаяся дисперсия содержит преимущественно малослойные графены, планарные размеры которых достигают несколько десятков мкм, а толщина варьируется в пределах 2 – 10 атомарных слоев.

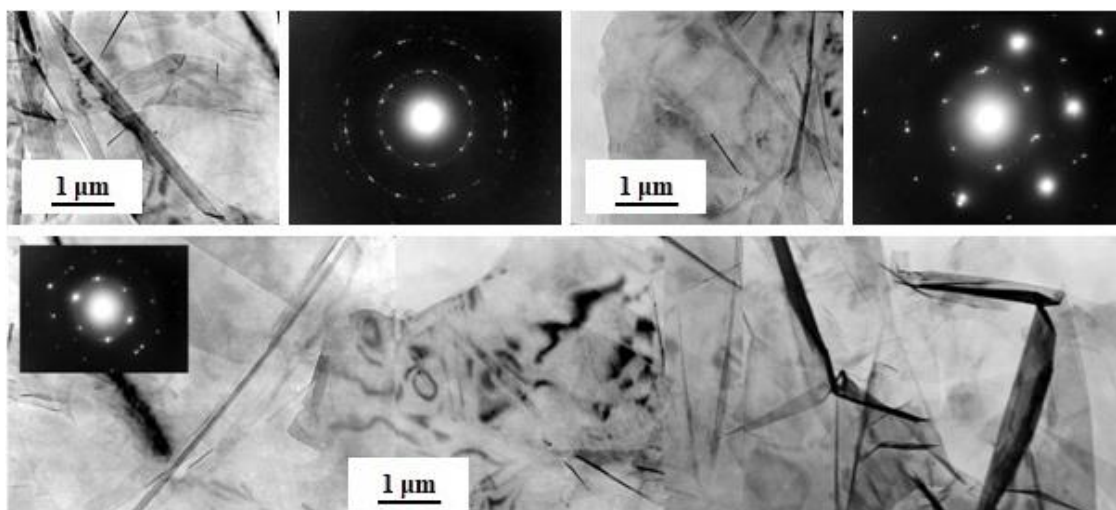


Рис. 2. Типичные ПЭМ изображения и микроэлектронogramмы выбранных областей малослойных графенов, полученных расслоением ТРГ в *трет*-бутаноле под действием ультразвука

Список литературы:

1. Davydova A.A., Raksha E.V., Glazunova V.A. et. al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. P. 324-331.
2. Raksha E.V., Davydova A.A., Volkova G.K. et. al. // J. Physics: Conference Series. 2021. 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: Твер. гос. ун-т, 2021. – Вып. 13. – С. 777-787.

АНАЛИЗ КОРРЕЛЯЦИИ АКТОВ РЕГИСТРАЦИИ ЧАСТИЦ ОТ РАДИОАКТИВНОГО ОБРАЗЦА

Рухмайер А.М.

¹Тверской государственной университет, Тверь

amrihmayer@yandex.ru

В недавнее время всё больше прикладных задач в различных областях знаний используют понятие динамических систем, в том числе и в рамках анализа данных экспериментов по изучению химических превращений. Систему можно назвать динамической, если в процессе её эволюции наблюдается ярко выраженная закономерность (каждая $n + 1$ ступень эволюции зависит от n по определённому правилу).

$$x_{n+1} = f(x_n) \quad (1)$$

где x_n – параметр системы в n -м состоянии. [1] Поиск подобных закономерностей в различных химических экспериментах представляет особый интерес для исследователей.

Чтобы оценить произвольную систему на динамичность, были разработаны два метода. Один из них – качественный, основанный на получении графической оценки с помощью построения зависимости вида (1), называемой лестницей Ламерея. Второй способ дает количественную оценку посредством корреляционного интеграла, имеющего для (1) вид

$$\tilde{N}(\varepsilon) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M(M-1)} \sum_{i,j=1}^M \theta(\varepsilon - \|x_i - x_j\|), \quad (2)$$

где M есть объём выборки x_i , ε - пороговое расстояние, $\|x_i - x_j\|$ - евклидова норма, θ – функция Хевисайда [2].

Для автоматизирования рассмотренных методов, в графической среде программирования LabVIEW, создано программное обеспечение, реализующее качественный и количественный анализ данных – как правило, результатов измерений. Измерительная установка представляла собой счетчик SBT-10А, данные с которого через АЦП обрабатывались с помощью разработанного нами программного обеспечения. Из оцифрованных данных формировался массив интервалов времени между соседними актами регистрации частиц. Полученная последовательность загружалась в нами созданный программно-аппаратный комплекс, включающий в себя возможность качественного анализа вида лестницы Ламерея (1) и численную оценку корреляционного интеграла. На диаграмме Ламерея - рис. 1, явно выражено отсутствие сходимости к устойчивой точке (начальная точка окрашена в синий цвет, финальная – в красный).

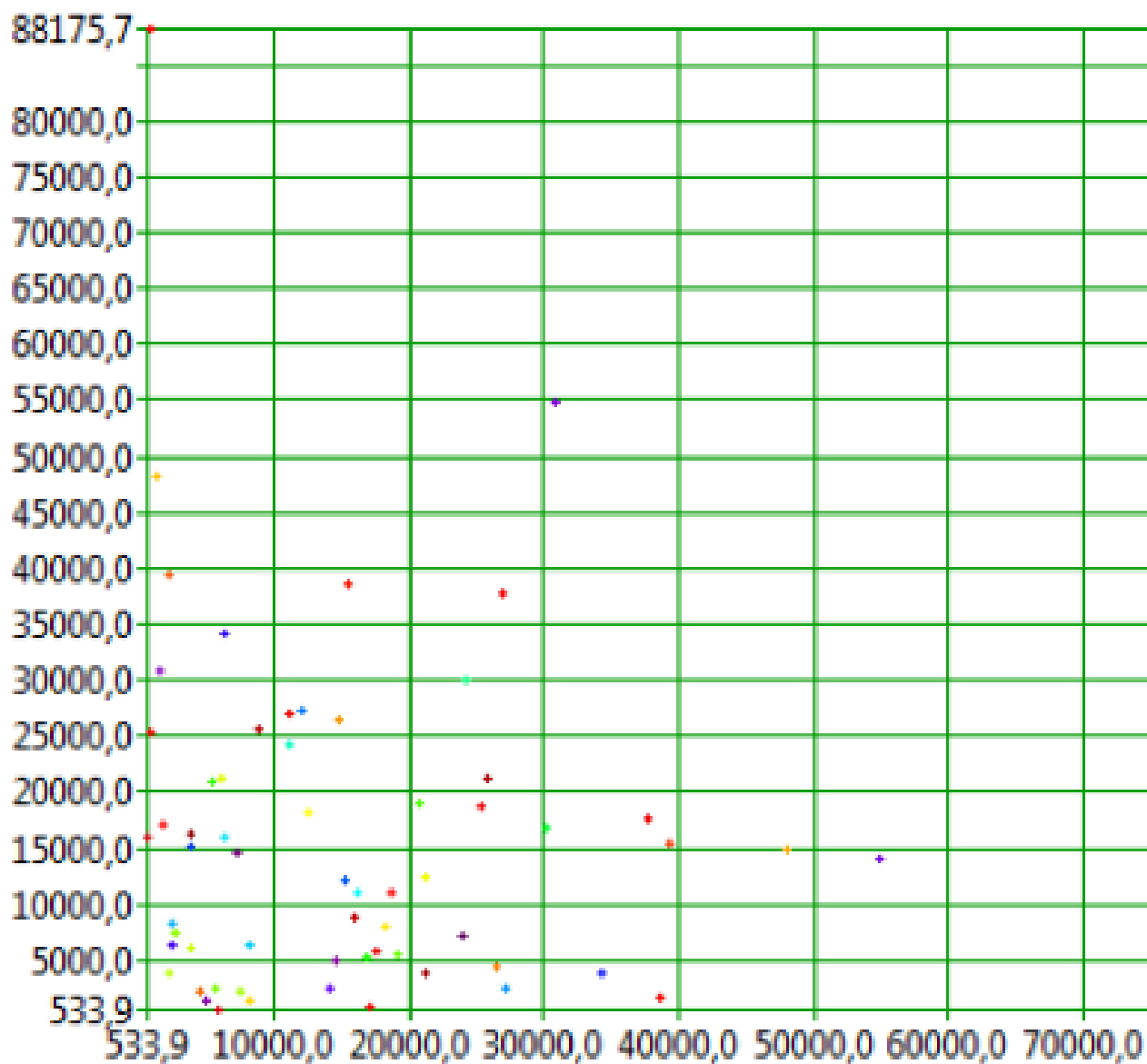


Рис. 1. Диаграмма Ламера для испытуемого образца

Можно сделать вывод о хаотичности процесса испускания и регистрации частиц.

Список литературы:

1. Кузнецов С.П. Динамический хаос М.: Издательство физико-математической литературы, 2006
2. Волков И. К., Канатников А. Н. Интегральные преобразования и операционное исчисление: Учеб. для вузов / Под ред. В. С. Зарубина, А. П. Крищенко. — 2-е изд. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. — 228 с.

К ПРОБЛЕМЕ СТАБИЛЬНОСТИ/НЕСТАБИЛЬНОСТИ НАНОСТРУКТУР ЯДРО-ОБОЛОЧКА Pt@Pd и Pd@Pt

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

Тверской государственной университет, Тверь

samsonoff@inbox.ru

В работе [1] нами была выдвинута гипотеза о взаимосвязи между спонтанной поверхностной сегрегацией в бинарных металлических наночастицах А-В и степенью стабильности альтернативных наноструктур ядро-оболочка А@В и В@А (символ перед знаком @ отвечает ядру частицы). В соответствии с этой гипотезой, стабильной должна быть та из двух указанных альтернативных наноструктур, оболочка которой отвечает сегрегирующему к поверхности компоненту. В [2] был сделан вывод о том, что адекватнее вести речь не о стабильной или нестабильной структуре, а о степени их стабильности. Было предложено считать более стабильной ту из двух наноструктур А@В и В@А, которой отвечает большее время стабильности.

Степень стабильности наноструктур Pd@Pt и Pt@Pd, представляющих интерес как нанокатализаторы, изучалась в молекулярно-динамических (МД) экспериментах. Предварительно было установлено, что Pd спонтанно сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц Pt-Pd. В МД экспериментах наночастицы Pd@Pt и Pt@Pd отжигались (релаксировали) при фиксированных температурах в течение времени до 30 нс. Результаты представлены на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что вплоть до температуры 1437К наночастицы Pd@Pt сохраняют свою стабильность. Температурный интервал от 1437К до 1447К можно интерпретировать как температурную область бифуркации, в которой примерно в половине случаев частицы сохраняют свою стабильность, а в половине случаев теряют структуру ядро-оболочка. Наконец, при $T > 1447\text{К}$ время стабильности составляет примерно 1 нс.

В соответствии с рис. 2, альтернативные наноструктуры Pt@Pd при $T < 1480\text{К}$ сохраняют свою стабильность в 9 из 10 МД экспериментов, а при $T > 1480\text{К}$ время стабильности резко уменьшается от 10 нс до 4 нс (при $T = 1500\text{К}$). Таким образом, более стабильным являются наноструктуры Pt@Pd, что подтверждает справедливость сформулированной выше гипотезы.

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2020-0007).

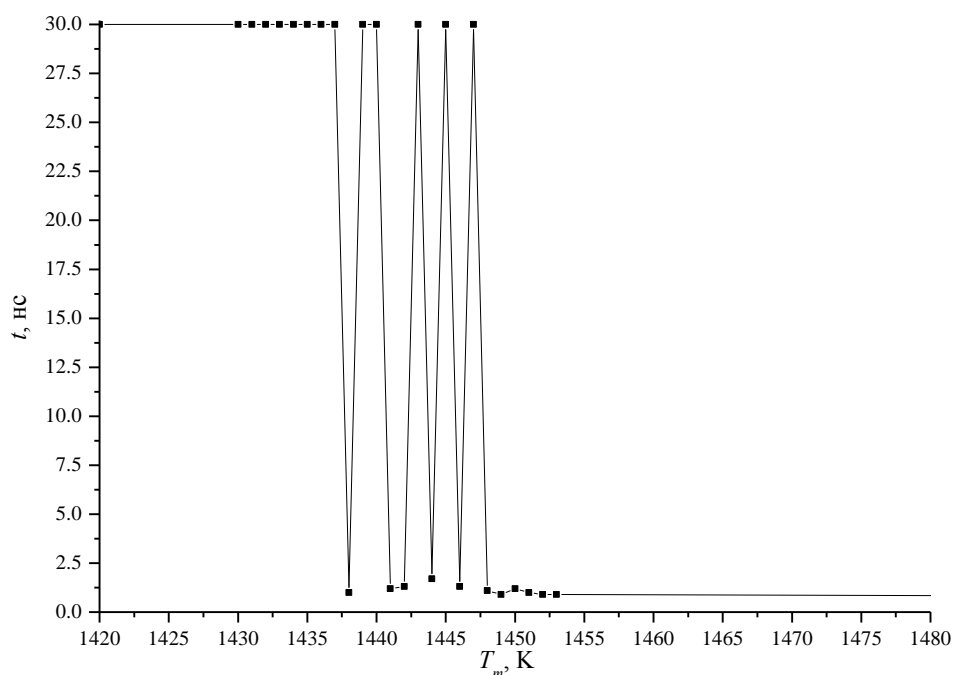


Рис. 1. Температурная зависимость времени стабильности наноструктур Pd₅₀₀₈@Pt₅₀₀₈.

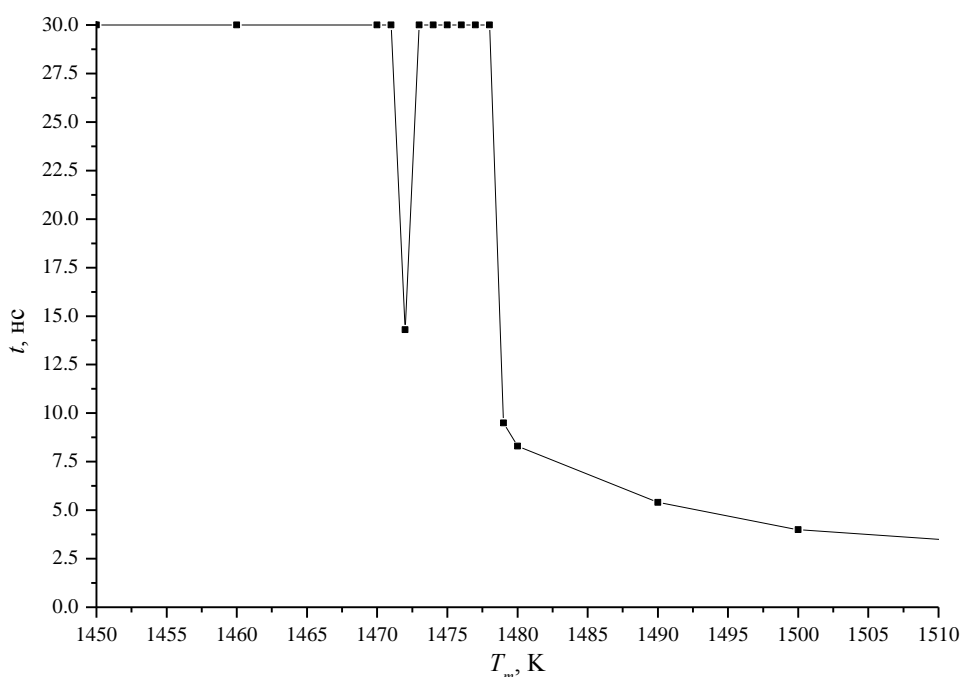


Рис. 2. Температурная зависимость времени стабильности наноструктур Pd₅₀₃₅@Pt₅₀₃₅.

Список литературы

6. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A. // Applied Nanoscience. 2019. V. 9. P. 119-133.
7. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A., Alymov M.I. // Computational Materials Science. 2021. V. 199. Art. № 110710.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

Рудометова А.С., Саламатина Е.В., Никольский В.М.

Биберина Е.С., Толкачева Л.Н.

Тверской государственной университет, Тверь

p000797@mail.ru

Анализ научной литературы показал, что 50 лет назад на базе имевшихся к тому времени данных [1], утверждалось, что термическая устойчивость комплексов коррелирует с их термодинамической устойчивостью, определенной в растворе, т.е. термическая устойчивость комплексов должна возрастать с увеличением их стабильности в растворе, что согласовывалось и с классическими представлениями [2].

В нашей работе представлены результаты изучения влияния центральных ионов никеля, меди и цинка в комплексах с L-N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой (L-КМАК, H_3X) и L-N-(карбоксиметил)глутаминовой кислотой, (L-КМГК, H_3Z) на их термическую устойчивость.

Указанные оптические изомеры комплексонов, производных аспарагиновой или глутаминовой кислот, получали присоединением к соответствующим аминокислотам уксуснокислотных радикалов по методикам, изложенным в [3].

В твердом виде комплексонаты никеля, меди и цинка синтезировали взаимодействием солей этих металлов с комплексонами, аналогично [8] при $pH = 4$. В результате были выделены и идентифицированы монопротонированные комплексы никеля, меди и цинка с оптическими изомерами L-КМАК и L-КМГК.

Идентификация состава синтезированных твердых протонированных комплексонатов металлов был использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-Z.ЭТА-1».

Термогравиметрическое исследование всех комплексонатов проведено на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F фирмы «NETZSCH». По наблюдаемым экзо- и эндотермическим эффектам на графиках разложения изученных комплексов удалось определить стадии дегидратации (эндотермический эффект) и разложения (экзотермический эффект).

Результаты исследования термической устойчивости кристаллогидратов комплексов металлов с оптическими изомерами комплексонов представлены в табл.

Таблица

Термическая устойчивость комплексонатов металлов с оптически активными формами комплексонов

Комплексонат	Дегидратация, °С	Разложение органической составляющей, °С
NiHX·2H ₂ O	150	360
CuHX·H ₂ O	120	265
ZnHX·H ₂ O	145	345
NiHZ·2H ₂ O	145	340
CuHZ·H ₂ O	140	310
ZnHZ·2H ₂ O	140	320

В результате эксперимента установлено, что термическая устойчивость комплексов Ni²⁺, Cu²⁺ и Zn²⁺ с оптическими изомерами L-КМАК и L-КМГК имеет обратно пропорциональную зависимость от ионного радиуса металла-комплексобразователя [4,5], что согласуется с рядом Ирвинга – Вильямса по термодинамической устойчивости комплексов Ni²⁺ < Cu²⁺ > Zn²⁺ [3].

Анализ термограмм изученных комплексов показал, что отщепление воды на первой стадии термического воздействия и разрушение лиганда на второй стадии происходит при более высокой температуре у комплексов, образованных металлами с меньшим ионным радиусом и в присутствии лиганда, содержащего заместители меньшего размера, т.е. L-КМАК. Такая же закономерность отмечена и другими исследователями [6].

Список литературы:

1. Bowman P.B., Rogers L.B. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 2215-2224.
2. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Ленинград. Наука. 1966. 632 с.
3. Biberina E.S., Nikol'skii V. M., Feofanova M.A. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. No. 10. P. 1916; <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2978-71>
4. Рябухин А.Г. // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2000. № 4. С. 91-100.
5. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2008. Т.49. №6. С. 363-367.
6. Печенюк С.И., Домонов Д.П., Аведисян А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. №5. С. 788-792.

УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

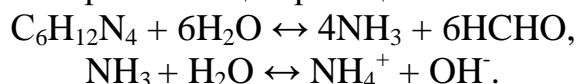
Рябко А.А.^{1,2}, Мошников В.А.¹

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ», Санкт-Петербург

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
a.a.ryabko93@yandex.ru

Оксид цинка является прямозонным полупроводником n-типа проводимости с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 3.3$ эВ. При нормальных условиях оксид цинка кристаллизуется в структуре вюрцит и характеризуется ионно-ковалентными связями. Особый интерес сегодня привлекает оксид цинка в форме наностержней (НС), что связано не только с физическими свойствами ZnO, но часто и с простотой синтеза ZnO виде нитевидных нанокристаллов химическим осаждением из раствора. Синтез можно осуществлять при невысоких температурах (обычно 60-90 °С) при достаточно высоких скоростях роста. Такие НС ZnO, как правило, применяются в качестве фотокатализаторов или чувствительных слоев адсорбционных газовых сенсоров [1,2].

В синтезе ZnO методом химического осаждения из раствора в качестве прекурсоров используют соли цинка, а также источник гидроксильных групп. Наиболее распространенным для синтеза НС ZnO источником гидроксильных групп является гексаметиленetetрамин (ГМТА) из-за его способности длительно поддерживать pH среды из-за взаимного влияния одновременно протекающих реакций:



В результате реакции ионов цинка с гидроксильными группами формируются гидроксиды, которые затем конденсируются в виде оксида цинка. При этом, если на подложке существуют затравочные центры, рост НС будет происходить не только в растворе, но и на подложке с затравочным слоем или стенках сосуда с раствором.

В данной работе показано, что добавление в ростовой раствор аммиачной воды и полиэтиленimina (ПЭИ) позволяет осуществить селективный рост НС ZnO либо на подложке с затравочным слоем, либо в объеме раствора. На рисунке 1 представлены РЭМ-изображения НС, синтезированных при использовании стандартных прекурсоров: нитрата цинка и ГМТА с эквимольной концентрацией (25 мМ). На вставке представлен агломерат НС, сформированный в объеме раствора.

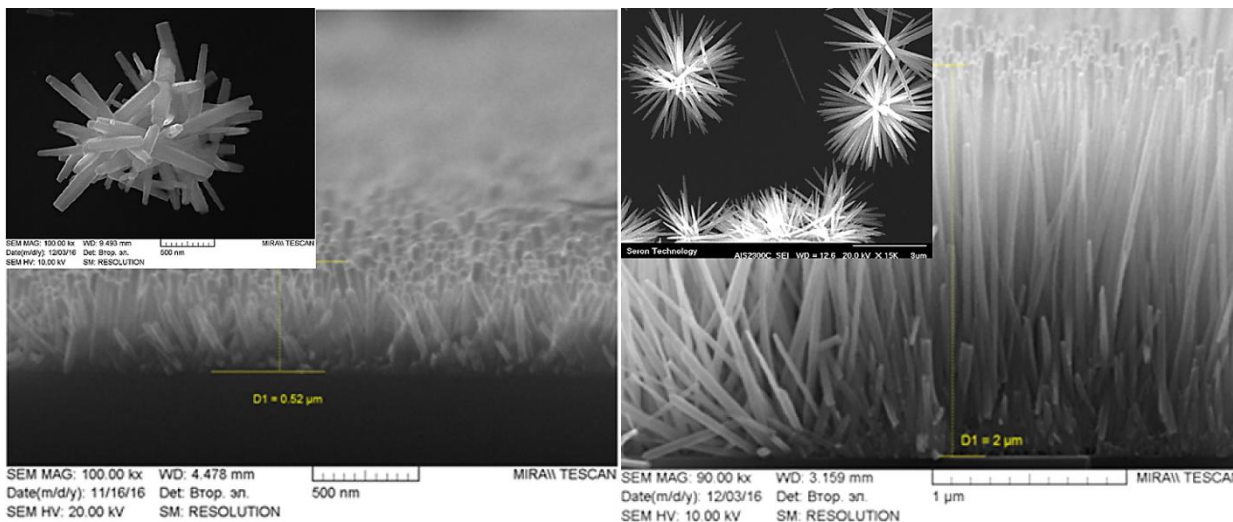


Рис. 1. РЭМ-изображение наностержней ZnO, синтезированных без добавления дополнительных прекурсоров.

Рис. 2. РЭМ-изображение наностержней ZnO, синтезированных с добавлением аммиачной воды и полиэтиленимина в ростовой раствор.

Добавление аммиачной воды и ПЭИ оптимальной концентрации в ростовой раствор обеспечивает подавление зародышеобразования в объеме раствора [3]. Таким образом, рост НС осуществляется только на затравочных центрах. Как видно из рисунка 2, при этом также увеличивается скорость роста НС. Небольшое уменьшение концентрации аммиака (на 4%) от оптимальной приводит к быстрому зародышеобразованию и росту НС в объеме раствора в виде «ежей» (рис.2, вставка). При этом скорость роста НС на подложке замедляется из-за истощения прекурсоров.

Таким образом, управление концентрацией гидрата аммиака при добавлении ПЭИ позволяет проводить селективный рост либо на затравочном слое на подложке, либо в растворе. Такие остроконечные наностержни, объединенные в сфероподобные агломераты, представляют интерес для практического развития газочувствительных сенсоров слабополярных молекул. А покрытия из наностержней оксида цинка, свободных от агломератов на поверхности, могут быть использованы в фотовольтаических структурах на основе коллоидных квантовых точек с объемным гетеропереходом.

Список литературы:

1. Yukhnovets O., Semenova A.A., Levkevich E.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A. // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 993, pp. 012009.
2. Рябко А.А., Бобков А.А., Налимова С.С., Максимов А.И., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. // ЖТФ. 2022. Т. 92. Вып. 5. С. 758-764
3. Рябко А.А., Максимов А.И., Вербицкий В.Н., Левицкий В.С., Мошников В.А., Теруков Е.И. // ФТП. 2020. Т.54. Вып. 11. С. 1251-1257

ВЛИЯНИЕ pH НА КИНЕТИКУ ИНГИБИРОВАННОГО ФЕНОЛАМИ ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

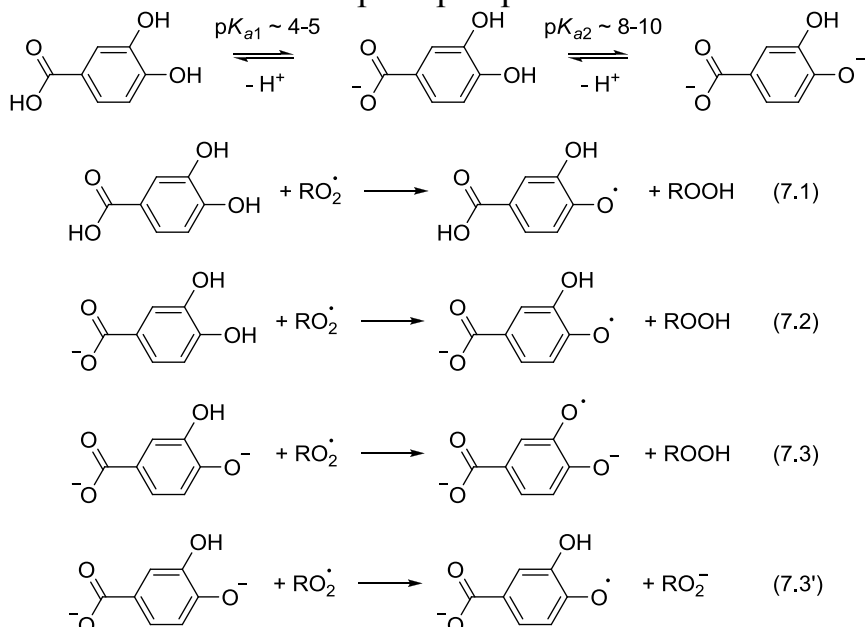
Рябкова В.А., Тихонов И.В., Бородин Л.И.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль

valeriya_ryabkova@mail.ru

При исследовании антиоксидантной активности (АОА) фенолов при окислении тетрагидрофурана (ТГФ) в водном растворе при pH 7,4 и 310 К нами было обнаружено, что значения константы скорости k_7 взаимодействия антиоксиданта с пероксидными радикалами (RO_2^\bullet) на 1–2 порядка выше, чем при окислении метиллинолеата в мицеллах. Вероятной причиной этого является изменение механизма ингибирования в водной среде, в частности, участие в ингибировании ионизированных форм фенолов. Уменьшение pH раствора приводит к снижению доли ионизированных форм, вследствие чего должно происходить уменьшение эффективных значений k_7 . Поэтому нами исследовано влияние pH на АОА фенолов при окислении ТГФ в водной среде.

Типичные зависимости скорости окисления от концентрации антиоксиданта при различных pH среды на примере синаповой кислоты представлены на рис. 1. С увеличением pH АОА возрастает, однако при высоких pH наблюдается автоокисление антиоксиданта (кривая на рис. 1 при pH 10). В исследуемых антиоксидантах помимо фенольных (типичные значения $pK_a = 8-10$) имеются карбоксильные группы ($pK_a = 4-5$). Возможные варианты взаимодействия различных форм антиоксиданта с RO_2^\bullet представлены на схеме на примере протокатеховой кислоты.



Реакция (7.1) аналогична протекающей в органической среде и должна характеризоваться схожим значением $k_{7.1}$. Ионизация карбоксильной группы приводит к повышению электронной плотности на фенольной группе, вследствие чего ожидаемое значение $k_{7.2}$ выше, чем $k_{7.1}$.

При ионизации фенольной группы происходит еще большее ослабление другой связи О–Н в молекуле ($k_{7.3} > k_{7.2}$), либо взаимодействие с RO_2^\bullet может протекать по механизму переноса электрона (7.3'). Пути (7.3) и (7.3') кинетически неразличимы, однако реакция (7.3) невозможна для монофенолов. 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 $k_{7.3}$ – сумма констант скоростей реакций (7.3) и (7.3').

$$k_7 = k_{7.1} \frac{[\text{XH}_2]}{[\text{XH}_2]_0} + k_{7.2} \frac{[\text{XH}^-]}{[\text{XH}_2]_0} + k_{7.3} \frac{[\text{X}^{2-}]}{[\text{XH}_2]_0} \quad (1)$$

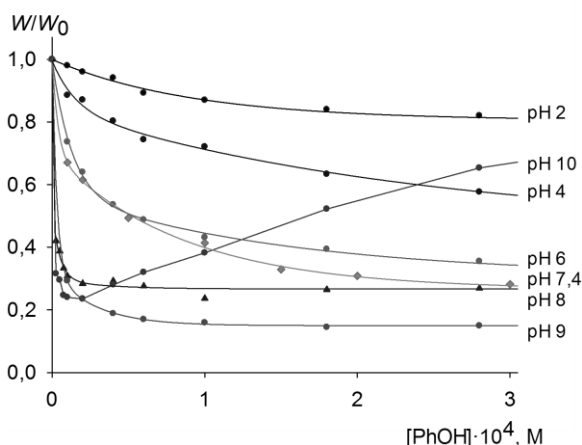


Рис. 1. Зависимости скорости окисления ТГФ от концентрации синаповой кислоты при различных рН среды.

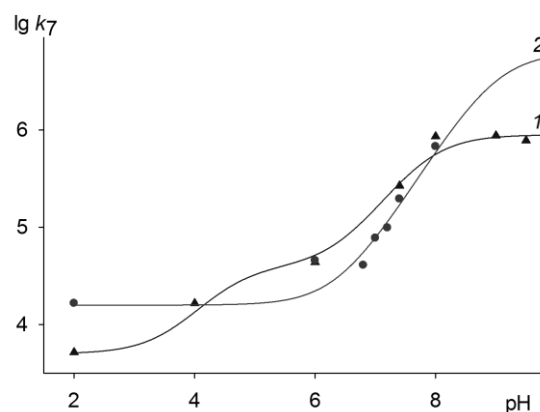


Рис. 2. Зависимости $\lg k_7$ от рН для синаповой кислоты (1) и эпикатехина (2). Точки – эксперимент, линии – расчет.

На рис. 2 представлено сопоставление экспериментальных значений k_7 при различных рН с рассчитанными по уравнению (1). Для синаповой кислоты (кривая 1) имеется два скачка, отвечающих диссоциации карбоксильной и феноксильной групп, и при $\text{pH} > 8$ значение k_7 выходит на предел. Для эпикатехина (кривая 2) наблюдается один резкий скачок в области рН 7–8, соответствующий диссоциации фенольной группы. Оцененные константы для синаповой кислоты составляют: $\text{p}K_{a1} = 4,5$; $\text{p}K_{a2} = 7,8$; $k_{7.1} = 5 \cdot 10^3$; $k_{7.2} = 4 \cdot 10^4$; $k_{7.3} = 9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. Высокое значение $k_{7.3}$ для синаповой кислоты однозначно свидетельствует о наличии реакции переноса электрона (3'), протекающей с высокой скоростью, поскольку путь (3) в этом случае невозможен. Оцененное путем экстраполяции значение $k_{7.2}$ для эпикатехина на 2,5 порядка превышает $k_{7.1}$ и, по-видимому, также отвечает реакции переноса электрона.

Таким образом, высокие значения k_7 при окислении ТГФ в водной среде при рН 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.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ КОРРОЗИИ В НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

Савина К.Г., Григорьев Р.Е., Веселов А.Д., Тактаров А.А., Галузин И.Р.,
Митинев Е.С., Сдобняков Н.Ю.

Тверской государственной университет, Тверь
nsdobnyakov@mail.ru

Современные исследования физико-химических характеристик наночастиц и наноструктурированных систем является актуальным и перспективным направлением современной науки. Особый интерес в бинарных наночастицах представляет изучение процесса сегрегации [1, 2]. Сегрегация в наночастицах может быть как спонтанной, так и искусственной. К последнему случаю можно отнести явление избирательной коррозии (ИК) [3], которую можно рассматривать как особый случай искусственно вызванной сегрегации.

В рамках настоящей работы с использованием двух альтернативных методов компьютерного моделирования: метод Монте-Карло (МК) и метод молекулярной динамики (МД), а также потенциала сильной связи [4] нами был исследован процесс ИК в наночастицах Ni-Al и Ni-Pt. В качестве примера динамика удаления атомов N_{del} показана на рис. 1, а в Таблице 1 приведена визуализация результатов сравнения методов МД и МК при моделировании ИК для системы Ni-Al с помощью программного комплекса Ovito [5]. Очевидно, что энергетический спектр исследуемых наночастиц существенно различается: метод МК предсказывает более стабильные конфигурации по сравнению с методом МД.

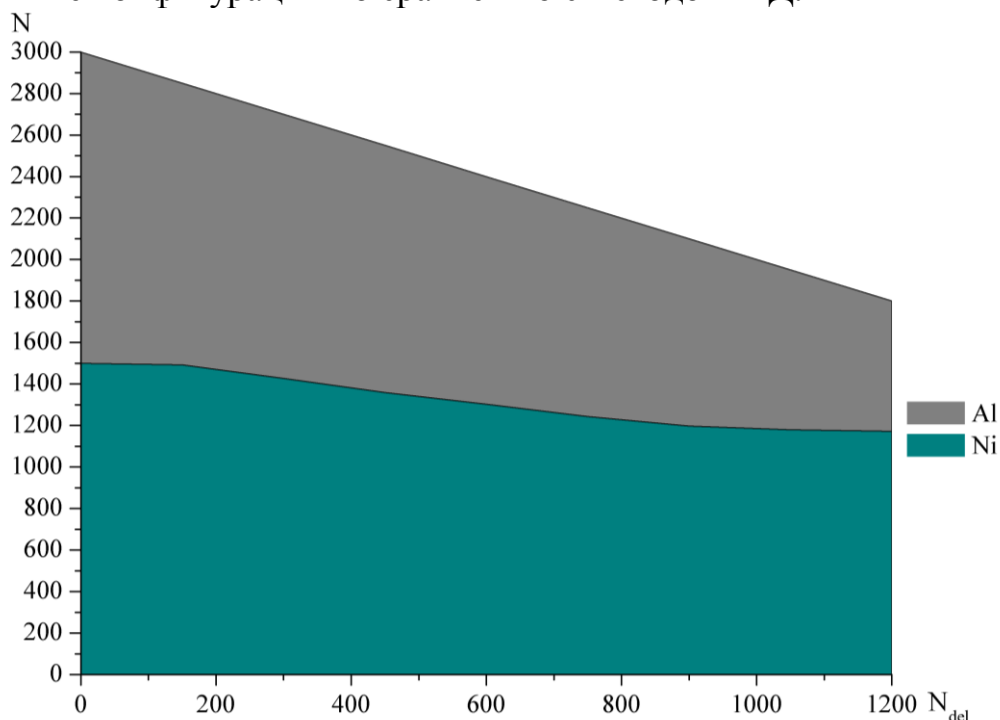
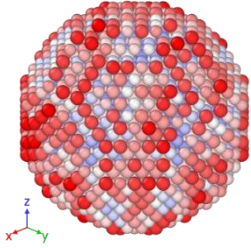
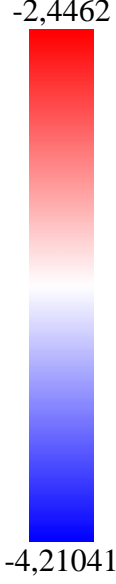
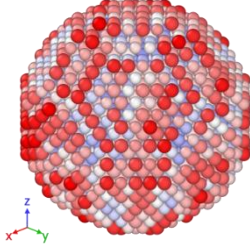
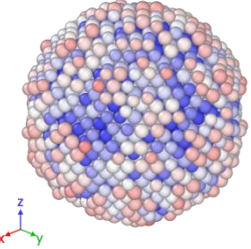
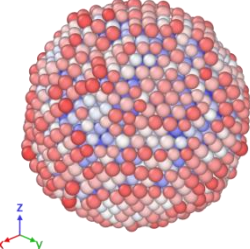
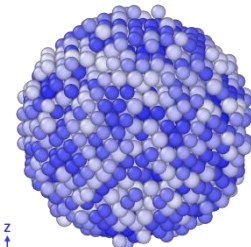
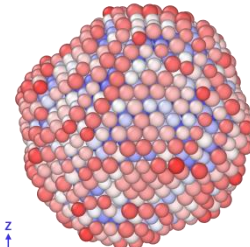
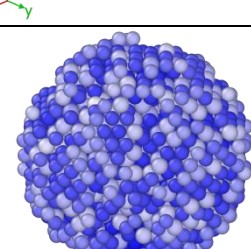
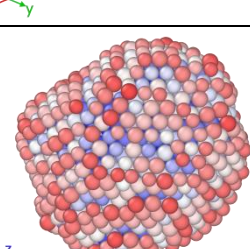


Рис. 1. Изменение состава наночастицы Ni-Al при ИК на примере метода МК.

Таблица 1. Сравнение методов МД и МК при моделировании ИК для наночастицы Ni-Al. Начальное количество атомов $N=3000$, ΔU – диапазон потенциальной энергии.

N_{del}	Метод МК	ΔU , эВ/атом	Метод МД
0			
300			
900			
1200			

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007).

Список литературы:

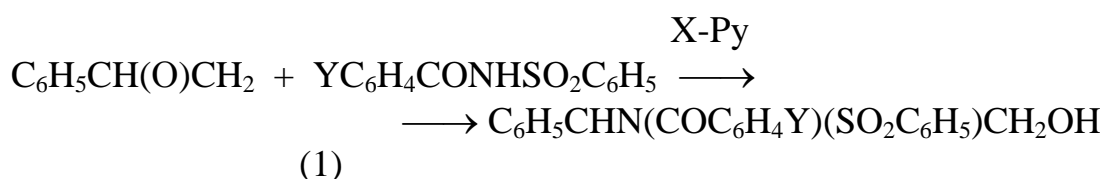
1. Samsonov V.M., Talyzin I.V. Kartoshkin A.Yu., Vasiliyev S.A., Alymov M.I. // Computational Materials Science. 2021. V. 199. P. 110710-1-110710-11.
2. Богданов С.С., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Савина К.Г., Веселов А.Д. // XI Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 17-21 мая 2021, Великий Новгород: сборник научных трудов. – Великий Новгород: НовГУ, 2021. – С. 39-40.
3. Мясниченко В.С., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Бембель А.Г., Васильев С.А., Колосов А.Ю., Савина К.Г., Ершов П.М., Соколов Д.Н. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 487-499.
4. Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. 1993. V. 48. I. 1. P. 22-33. 5. Stukowski A. // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2010. V. 18. I. 1. P. 015012-1-015012-7.

СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ В КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ПИРИДИНАМИ РЕАКЦИЯХ ФЕНИЛОКСИРАНА С N-АРОИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДАМИ

Садовая И.В., Шпанько И.В.

Донецкий национальный университет
sadvovaya@bk.ru

Изучено перекрестное влияние структуры (заместители X и Y) на скорость реакций фенолоксирана (S) с Y-замещенными (Y = 4-CH₃, H, 4-NO₂) N-ароилбензолсульфонамидами (NH) в ацетонитриле при 293 К в присутствии каталитических добавок пиридинов X-Py (X = 3-COOC₂H₅, H, 4-C₂H₅):



Реакции проводили при значительном избытке S (0.477 – 1.91 моль/л) относительно начальных концентраций NH. Концентрацию X-Py (*m*) варьировали в интервале 0.0116 – 0.0860 моль/л. В этих условиях выполняются первые частные порядки по S, NH и катализатору, так что скорость процесса описывается уравнением:

$$-d[\text{NH}]/dt = k_1[\text{NH}] = k_3[\text{S}]_0[\text{NH}]m \quad (2)$$

Во всех случаях наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка k_1 сохраняли постоянство значений по ходу процесса. Константы скорости второго порядка определяли из соотношения $k_2 = k_1/[\text{S}]_0$. Между величинами k_2 и m выполняются экстраполированные в начало координат линейные зависимости $k_2 = k_3 \cdot m$ ($r \geq 0.998$), из которых были рассчитаны константы скорости третьего порядка k_3 (л²·моль⁻²·с⁻¹) каталитического процесса. Их значения обрабатывали по уравнениям Гаммета (3) и (4).

$$\lg k_3 = \lg k_H + \rho_X \sigma_X \quad (3)$$

$$\lg k_3 = \lg k_H + \rho_Y \sigma_Y \quad (4)$$

Коэффициенты чувствительности ρ_X и ρ_Y в уравнениях Гаммета зависят соответственно от заместителей Y в N-ароилбензолсульфонамидах [$\rho_X(\text{Y}) = -0.93 \pm 0.02$ (4-CH₃), -0.83 ± 0.03 (H), -0.51 ± 0.05 (4-NO₂)] и заместителей X в пиридинах [$\rho_Y(\text{X}) = 1.13 \pm 0.04$ (4-C₂H₅), 1.21 ± 0.04 (H),

1.36 ± 0.03 (3- COOC_2H_5)]. Это указывает на взаимодействие (неаддитивность) совместных эффектов структуры в реакции (1).

На основании данных многофакторного кинетического эксперимента рассчитана полилинейная регрессия (5), учитывающая совместное влияние структуры N-ароилбензолсульфонамида и пиридина на скорость реакции (1).

$$\lg k_3 = (-5.20 \pm 0.01) + (1.20 \pm 0.02)\sigma_X + (-0.84 \pm 0.04)\sigma_Y + (0.43 \pm 0.08)\sigma_X\sigma_Y; \\ S_0 = 0.023; R = 0.999; F = 1637; N = 9. \quad (5)$$

Благодаря статистически значимому коэффициенту при перекрестном члене регрессия (5) проявляет изопараметрические свойства. Ее атрибутом являются изопараметрические точки по константе заместителя X в пиридине $\sigma_X^{\text{ИП}} = -2.79$ и по константе заместителя Y в N-ароилбензолсульфонамиде $\sigma_Y^{\text{ИП}} = 1.95$. Эти изопараметрические точки отвечают максимуму реакционной способности системы ($\lg k_3^{\text{ИП}} = -2.85$) и, к сожалению, не могут быть реализованы в эксперименте. Обсуждено влияние перекрестно варьируемых факторов на механизм процесса.

О ПРОБЛЕМЕ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ К НАНОРАЗМЕРНЫМ ОБЪЕКТАМ И ИХ АНСАМБЛЯМ

Самсонов В.М., Васильев С.А., Небывалова К.К., Талызин И.В., Пуйтов В.В.

Тверской государственной университет, Тверь

samsonoff@inbox.ru

Нанотермодинамика, т.е. термодинамика наночастиц и наносистем, появилась задолго до появления этих терминов. Одним из основоположников нанотермодинамики можно считать Р. Толмена, который, используя метод поверхностных избытков Гиббса [1], получил формулу для размерной зависимости поверхностного натяжения [2]. К настоящему времени можно выделить несколько подходов к нанотермодинамике, из которых основными являются: 1) распространением на малые объекты метода Гиббса; 2) метод Хилла [3]. Основная трудность применения введенного Т. Хиллом делительного потенциала (subdivision potential) связана, по нашему мнению, с тем, что эта величина не ведет себя как интенсивная. Однако идея Хилла о том, что характеристики должны относиться не к отдельному малому объекту, а к ансамблю наночастиц, вполне резонна применительно к любому термодинамическому подходу [4].

Основная трудность, возникающая при применении метода Гиббса к наночастицам, обусловлена невозможностью (в общем случае) четкого выделения в реальном малом объекте объемной фазы и поверхностного слоя, а, следовательно, невозможностью реализации обычного подхода к введению геометрической разделяющей поверхности. Однако, А.И. Русанов [5] предложил относить “избытки” по Гиббсу не к объемной фазе самой наночастицы, а к материнской фазе, т.е. фазе, из которой путем диспергирования получается малый объект. В работе [6] одним из авторов было введено более общее понятие фазы сравнения, которое будет более адекватным, если адекватный выбор материнской фазы вообще невозможен. Это касается специфических наноструктур, например дендримеров. Ряд других аспектов, связанных с распространением метода Гиббса на наносистемы, рассмотрен в работе [7].

Наряду с развитием нанотермодинамики (см., например, недавнюю работу [8]) наметилась и тенденция к отрицанию применимости термодинамики к наносистемам. Так, в [9] отмечается необходимость учета флуктуаций, с чем мы в полной мере согласны [10]. Вместе с тем, в [9] вводится некий предельный размер наночастиц, отвечающий 10-40 нм, ниже которого термодинамическое описание неприменимо, а поверхностное натяжение обращается в нуль. Такой малый объект интерпретируется как нестабильный. Однако для реального, т.е. вполне дифференцированного стабильного или даже нестабильного малого объекта поверхностное натяжение как работа его образования в расчете на единицу площади не должна обращаться в нуль.

Чтобы продемонстрировать применимость метода Гиббса даже к малым металлическим нанокластерам размером порядка 1 нм, нами проведена оценка поверхностной энергии икосаэдрических металлических наночастиц различного размера (иллюстративный материал представлен в другом сообщении). Оценки проводились в рамках локально-координационного приближения [11] с использованием значений энергии связи, взятых из [12]. Результаты оценок, отвечающих большим размерам ИК наночастиц (число атомов до 10^{12}) удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями. Кроме того, проведены оценки энергии ребер и вершин. Значения энергии ребер (порядка 10^{-10} Дж/м) согласуются с имеющимися экспериментальными и теоретическими значениями для линейных границ других типов, например для избыточной энергии периметра смачивания [13].

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2020-0007).

Список литературы:

1. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.-Л.: Гостехиздат, 1950.
2. Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 333-337.
3. Hill T. Thermodynamics of small systems. N.Y.: Dover Pub. Inc., 1991.
4. Щербаков Л.М. // Исследования в области поверхностных сил. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 19-37.
5. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
6. Самсонов В.М. // Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2063-2067.
7. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N. Yu. // Central European Journal of Physics. 2003. V. 1. № 3. P. 474-484.
8. De Miguel R., and Rubí J.M. // J. Chem. Phys. 2021. V. 155. P. 221101.
9. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018.
10. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Samsonov M.V. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. V. 1658. P. 012046.
11. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K., Talyzin I.V., Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Alymov M.I. // Journal of Nanoparticle Research. 2020. V. 22. I. 8. P. 247.
12. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
13. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.

МИКРОТВЕРДОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ

Свешников П.А., Гугуцидзе К.А., Мариничева К.А., Вайсбург Н.Я., Иванова А.И.

Тверской государственной университет, Тверь

pavelsvesh@gmail.com

Одним из важных структурно-чувствительных свойств кристаллических материалов является микротвердость. Анализ твердости технически ценных кристаллов, таких как германий, позволяет получить информацию о поведении в них примесей и дефектов.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований микротвердости (H_V) монокристаллов германия различных кристаллографических плоскостей, а также проанализировано влияние типа проводимости, химической полировки и отжига на значения микротвердости. Монокристаллы германия, выращенные методом Чохральского, подвергались механической шлифовке и полировке абразивными порошками с размером зерна 40 - 1 мкм. Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3 методом Виккерса с алмазным четырехгранным индентором при нагрузке 20 г, размеры отпечатков определялись на растровом электронном микроскопе JEOL 6610LV.

На рисунке 1 представлены графики, демонстрирующие изменения значений H_V от центральной части кристалла к краю, а также анизотропию микротвердости для кристаллического германия ($H_{V(111)} = 710 \text{ кг/мм}^2$, $H_{V(100)} = 620 \text{ кг/мм}^2$, $H_{V(110)} = 586 \text{ кг/мм}^2$). Измерения микротвердости на монокристаллах Ge с разным типом проводимости (n-типа, легирование сурьмой, p-типа, легирование галлием, и чистый беспримесный) показали расхождения средних значений H_V на 2-5% (рис.2).

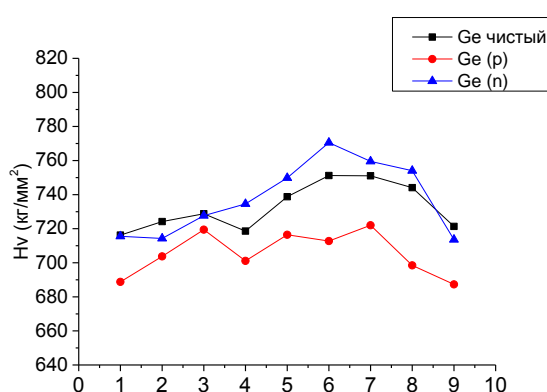
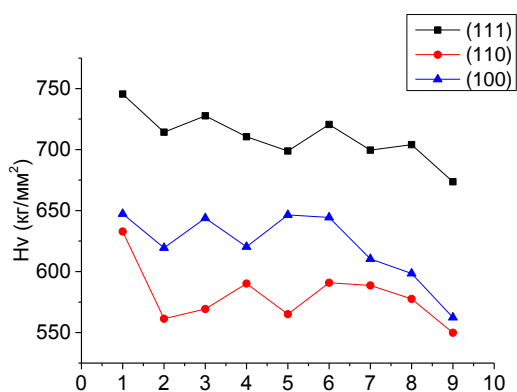


Рис.1. Значения микротвердости монокристалла Ge для кристаллографических плоскостей (111), (100), (110). Рис. 2. Значения микротвердости монокристаллов Ge разных типов проводимости.

Механические напряжения, возникающие при механической обработке кристаллов, создают нарушенный слой, прилегающий к поверхности пластины, который существенным образом может влиять как на дальнейшую технологическую обработку, так и на механические свойства полупроводниковых кристаллов. Удаление поврежденного слоя путем химической полировки кристалла германия в смеси фтористой и азотной кислот способствовало увеличению микротвердости на 15 % (рис.3).

Для анализа влияния отжига на микротвердость германия, монокристалл был подвергнут термообработке в индукционной печи в вакууме при температуре 450⁰С. Полученные данные свидетельствуют о повышении Н_V на 17%, что объясняется снятием внутренних напряжений, возникших при росте и механической обработке монокристалла германия (рис.4).

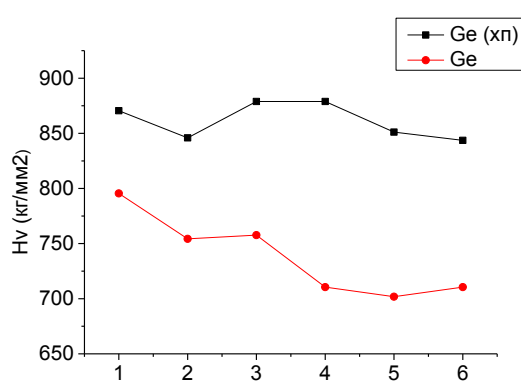


Рис. 3. Изменение значений микротвердости монокристаллов Ge после химической полировки.

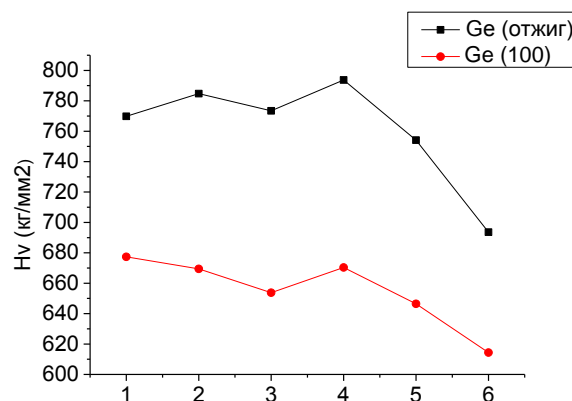


Рис. 4. Изменение значений микротвердости монокристаллов Ge после отжига.

Исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Список литературы:

1. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов и полупроводников. М: Металлургия, 1969.
2. Приходько О.Ю., Ташкеева Г.К. Введение в физическое материаловедение. Алматы: Казахский национальный университет, 2013.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ПАРООБРАЗОВАНИИ In_2O_3 В ПРИСУТСТВИИ Pt ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва

gribchenkova@igic.ras.ru

Данная работа была проведена с целью наглядного экспериментального подтверждения и иллюстрации влияния благородных металлов на процессы парообразования оксидов, содержащих в насыщенном паре металл как один из основных компонентов. В качестве модельного объекта была выбрана система In-Pt-O, и проведено высокотемпературное масс-спектральное исследование совместного испарения оксида индия (III) и платины в изотермических условиях при 1550 К. Эффузионный эксперимент проводили до полного испарения навески In_2O_3 , помещенной вместе с платиновой фольгой в кварцевую эффузионную камеру. Качественный состав газовой фазы в эксперименте не отличался от состава пара чистого In_2O_3 . Однако парциальные давления достигли значений, соответствующих чистому In_2O_3 по истечении практически всего времени эффузионного эксперимента (рис. 1). Согласно весовому анализу Pt фольги по завершении эксперимента, мольная доля In, растворившегося в Pt составила 24.7%, что хорошо согласуется с данными элементного анализа (EDS) и рентгенофазового анализа, с помощью которого было установлено образование интерметаллида Pt_3In .

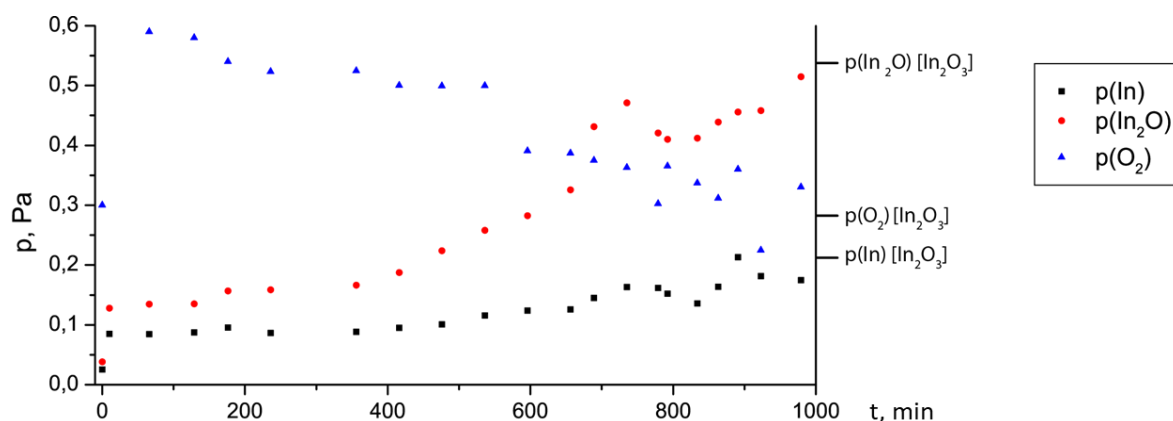
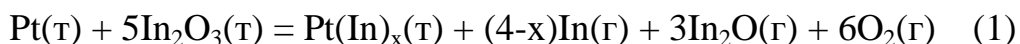


Рис. 1. Парциальные давления компонентов пара над In_2O_3 в присутствии Pt. $p(\text{In})[\text{In}_2\text{O}_3]$, $p(\text{In}_2\text{O})[\text{In}_2\text{O}_3]$, $p(\text{O}_2)[\text{In}_2\text{O}_3]$ – значения парциальных давлений компонентов пара чистого In_2O_3 .

В соответствии с фазовой диаграммой бинарной системы Pt-In, в системе In-Pt-O в субсолидусных равновесиях с фазой In_2O_3 находятся фазы на основе Pt (твердые растворы и интерметаллиды). Начальный фазовый состав исследуемого гетерогенного образца $[\text{In}_2\text{O}_3+\text{Pt}]$

соответствовал равновесному составу системы при внешнем давлении кислорода, достаточном для подавления сублимации оксида индия в соответствии с константой равновесия реакции (1).



В условиях высокотемпературного эффузионного эксперимента (в вакууме) система стремится к равновесному фазовому составу конденсированной фазы $[\text{Pt}(\text{In})_x + \text{In}_2\text{O}_3]$ согласно реакции (1), что обеспечивает сравнительно высокое парциальное давление кислорода в начале эксперимента. Поскольку эффузионный метод Кнудсена является динамическим и подразумевает отбор пара из камеры Кнудсена, наблюдаемое изменение парциальных давлений компонентов пара отвечает квази-равновесному изменению состава системы при его обеднении летучими компонентами, что сопровождается увеличением мольной доли In в $\text{Pt}(\text{In})_x$ и завершается в данном случае образованием соединения Pt_3In . Очевидно что, высокотемпературное исследование In_2O_3 в платиновой камере при рассмотрении процессов парообразования оксида изолировано, без учета взаимодействия с материалом камеры, даст в результате некорректные величины парциальных давлений компонентов равновесной газовой фазы оксида. Обобщая полученные результаты, можно заключить, что при высокотемпературных исследованиях в неокислительной атмосфере платина и подобные металлы не являются инертными относительно оксидов, содержащих в насыщенном паре металл, а получаемые в таких условиях результаты могут быть некорректно интерпретированы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-0086).

ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ZnO-WO₃

Смирнов А.С., Сморчков К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.

Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

smirnovas@igic.ras.ru

Большое внимание исследователей привлекает керамика из оксида вольфрама и оксида цинка в связи с её фотокаталитическими, оптическими и люминесцентными свойствами. Материалы на их основе в будущем могут быть использованы в сцинтилляторах, лазерах и оптических волокнах. Методы вакуумного напыления дают возможность получать наиболее оптически чистые материалы. Однако применение данной группы методов в технологических процессах осложнено отсутствием надёжной информации о процессах парообразования в системе ZnO-WO₃.

Исследование процессов парообразования в системе ZnO-WO₃ ранее не проводили. Методом твердофазного синтеза были получены двухфазные образцы системы состава 75 мол. % и 25 мол. % WO₃, принадлежащие фазовым областям [WO₃ + ZnWO₄] и [ZnWO₄ + ZnO], соответственно, а также соединение ZnWO₄. Синтезированные образцы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа.

Исследование процессов парообразования выполняли эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы на высокотемпературном масс-спектрометре МС-1301 в диапазоне температур 1290-1520К. В качестве материала эффузионной камеры был выбран кварц, нагрев осуществляли с помощью печи сопротивления. Температуру измеряли Pt/Pt-Rh(10%) термопарой калиброванной по энтальпии сублимации серебра.

В рамках работы выполнены эксперименты по исследованию температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы и по полному испарению навески соединения ZnWO₄. Определено, что насыщенный пар над соединением и двухфазным образцом системы состава 75 мол. % WO₃ представлен молекулами Zn, O₂, W₄O₁₂, W₃O₉, W₃O₈, W₂O₆; а газовая фаза над образцом 25 мол. % состоит только из молекул Zn и O₂. Найденные парциальные давления компонентов пара показали, что газовая фаза над соединением и двухфазной областью [WO₃ + ZnWO₄] обогащена молекулами Zn по сравнению с конденсированной фазой, что свидетельствует об инконгруэнтном характере испарения вольфрамата цинка.

Полученный массив данных позволил рассчитать энтальпии гетерофазных реакций по второму и третьему законам термодинамики и определить энтальпию образования соединения ZnWO₄ из простых веществ. Используя парциальные давления компонентов пара над гетерофазными областями, были найдены активности компонентов (ZnO и WO₃) в соединении и рассчитана энтальпия образования вольфрамата цинка из оксидов. На основании экспериментальных данных построено принципиальное *p-x*-сечение квази-бинарной системы ZnO-WO₃ при 1340К.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-13-00086).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ L-ЦИСТЕИНА, НИТРАТА СЕРЕБРА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Смирнова К.А.¹, Пахомов П.М.¹

¹Тверской государственной университет, Тверь
shuhina.kseniya@yandex.ru

На кафедре физической химии впервые синтезирован супрамолекулярный гидрогель на основе L-цистеина и ряда солей серебра [1]. Этот гель обладает высокими антимикробными свойствами и может проявлять высокую цитотоксическую активность [1,2], то есть использоваться в медицинских целях при лечении ран и ожогов или онкологических заболеваний. Поскольку гель получают из низкомолекулярных соединений и низкоконцентрированных водных растворов (~0.01%), то он обладает низкими прочностными свойствами. В ряде случаев из подобных гелей желательнее получать прочные бактерицидные пленки, пластыри и бинты. Для этого нами предпринята попытка добавлять в цистеин-серебряный раствор (ЦСР) такие водорастворимые полимеры, как поливиниловый спирт (ПВС) [3], которые обладают хорошей биосовместимостью и уже используются в медицине.

Поэтому целью настоящей работы является изучение совместимости ЦСР с ПВС и получение на основе этих смешанных водных растворов прочных пленок, обладающих бактерицидными свойствами.

Объекты исследования: В работе использованы: 99%-ный L-цистеин и 99,8%-ный нитрат серебра (“Acros”), сульфат натрия (х.ч.), поливиниловый спирт с молекулярной массой 105 г/моль и степенью гидролиза 99,25% (“Sigma Aldrich”). Все растворы приготовлены на дистиллированной воде. Рабочие концентрации водных растворов L-Cys, AgNO₃, Na₂SO₄ – 10⁻² моль/л; ПВС – 1 и 2%

Методом отлива из раствора в чашке Петри получены пленки ПВС и ПВС+ЦСР при различных концентрациях (таблица 1).

Таблица 1. Объемные соотношения компонентов в приготовленных системах на основе ЦСР+ПВС

№	ЦСР 0,01 М	Na ₂ SO ₄ 0,01 М	ПВС 1%	ПВС 2%
1	2	0,1	0,5	
2	2	0,1		0,5
3	0,5	0,1	2	
4	0,5	0,1		2

Вязкостные характеристики растворов оценивали на ротационном вискозиметре «Haake RF-1», а прочностные показатели пленок на разрывной установке «Thümler».

Обнаружено, что при разовом краткосрочном (1 с) погружении в дистиллированную воду, образцы с повышенным содержанием цистеин-серебряного раствора № 1 и 2 (табл.1) не только не сохранили структуру, но и стали непригодными для проведения прочностных испытаний, когда как образцы с избытком ПВС № 3 и 4 (табл.1) показали увеличение массы на 150% и сохранность плёночной структуры. Результаты разрывной деформации для некоторых плёнок (табл.2) представлены на рис.1.

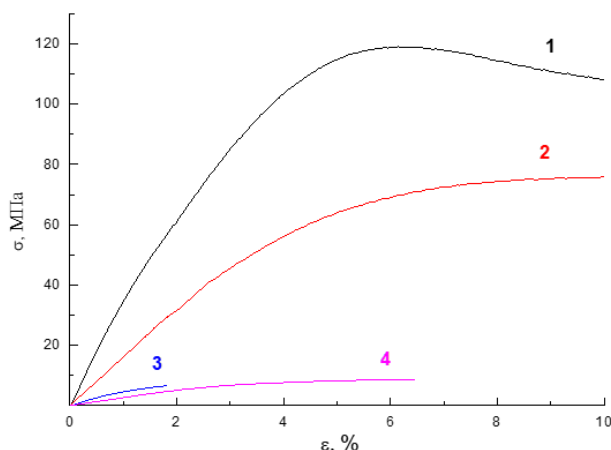


Рис. 1. Кривые растяжения для плёночных систем:

- 1) ЦСР+ПВС (2%) в соотношении 1:4; 2) ПВС (2%); 3) ЦСР+ПВС (2%) 1:4 после набухания; 4) ПВС (2%) после набухания

Таблица 2. Объемные соотношения компонентов в исследуемых пленках на основе ЦСР+ПВС (2%) и ПВС (2%) и их разрывная прочность

№	ЦСР	ПВС (2%)	Разрывная прочность, МПа
1	1	4	119,0
2		1	75,8
3	1	4	6,5
4		1	8,7

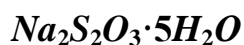
Из результатов, приведенных на рис.1. и в табл.2, отчетливо видно, что прочность набухших плёнок намного ниже, чем у плёнок, не подверженных воздействию влаги. Во избежание полной деструкции под действием влаги была предпринята попытка исследования кинетики набухания при конкретном уровне влажности.

Выражаем благодарность Кузьмину Н.И. (ВНИИСВ) и Трофимчук Е.С. (МГУ) за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы:

1. П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, М. М. Овчинников, П. В. Комаров, Супрамолекулярные гели, Тверской гос. ун-т, Тверь, 2011, 269 с.
2. D.V. Vishnevetskii, A.R. Mekhtiev, T.V. Perevozova et.al. // Soft Matter. 2020. V16. №42. P.9669-9673.
3. Д.В. Вишневецкий, А.И. Иванова С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов. // Химические волокна. 2021. №1. С.8-13.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ



Соболь О.В.

ГОУ ВПО Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

cluck@mail.ru

Исследование кинетики реального зародышеобразования и массовой кристаллизации в зависимости от вида нагрева, внешних воздействий, степени перегрева жидкой фазы, ее переохлаждения, скорости теплоотвода и т.д., и выяснение отдельных важных моментов этого сложного процесса применительно к различным веществам, всегда является актуальной научно-технической задачей, поскольку условия кристаллизации имеют решающее значение в формировании нано-, микро- и макроструктуры кристаллов, определяют их качество и физико-технические свойства. Существует два вида кристаллизации: квазиравновесная (КРК), которая происходит практически без переохлаждений и неравновесно-взрывная (НРВК) с большими переохлаждениями, относительно температуры плавления.

В данной работе по экспериментальным термограммам нагревания-охлаждения проведен сравнительный анализ кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (ТСН-5) в зависимости от вида нагрева и внешних воздействий. Температуры плавления и кристаллизации определяли методом циклического термического анализа (ЦТА) в координатах температура-время. Запись кривых ЦТА, а также управление процессами нагрева-охлаждения производилось при помощи измерителя-регулятора THERMOMETR UNIT-325 с ХА-термопарами и выходом на ПК. Образцы, массой 4 г для метода ЦТА готовили по стандартной методике. В методе ЦТА источником информации является целая группа параметров, характеризующих процессы плавления, кинетику кристаллизации переохлажденных растворов и др. фазовых превращений, сопровождающихся экзо- и эндотермическими эффектами: $v_{нагр}$, $v_{охл}$ – скорости нагрева и охлаждения; τ_L – время плавления; T_L – температура плавления; T_S – температура равновесной кристаллизации; T_{min} – граница метастабильности; переохлаждение $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_S$; $\Delta T_{\phi}^- = T_L - T_{min}$ – степень предкристаллизационного переохлаждения (физическое переохлаждение); $\Delta T_{\theta}^- = T_S - T_{min}$ – видимое переохлаждение; τ_1 – инкубационный период зарождения новой фазы; τ_2 и v_k – время и скорость коагуляции зародышей; τ_3 – время затвердевания после коагуляции зародышей и др.

На рис. 1 представлены экспериментальные термограммы нагревания-охлаждения $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

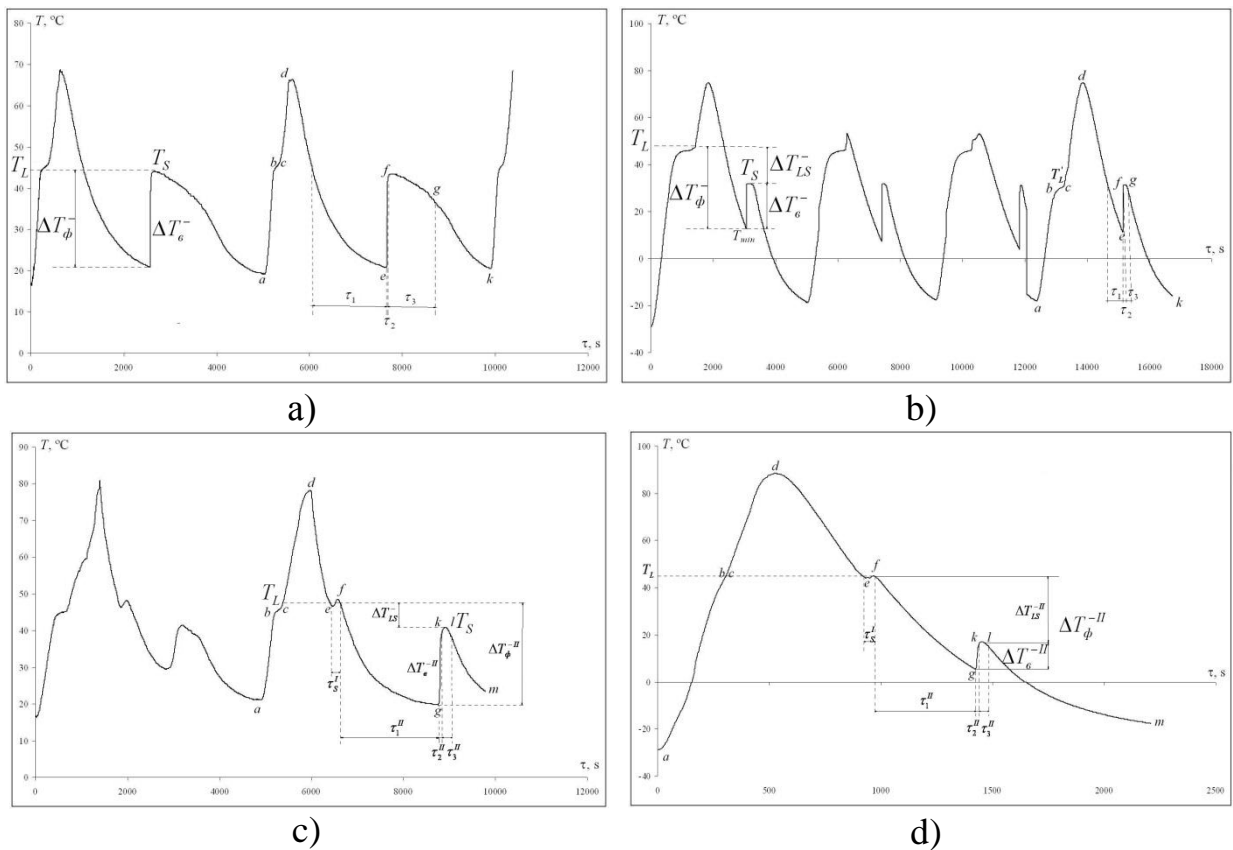


Рис. 1. Экспериментальные термограммы: а) образец I при н.у.; б) образец II в морозильной камере, работающей при температуре -23°C ; в) образец III, который предварительно был расплавлен МВ-излучением; д) образец IV, который при нагревании предварительно был подвергнут вибрационному воздействию в течении $t=3$ мин, при температуре $T=50^{\circ}\text{C}$.

В табл. 1 сведены основные параметры плавления и кристаллизации всех образцов.

Таблица 1

Образец	$v_{нагр},$ %/с	$T_L,$ $^{\circ}\text{C}$	$\tau_L,$ с	$v_{охл},$ %/с	$T_{min},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_S,$ $^{\circ}\text{C}$	ΔT_{ϕ}^{-}	ΔT_{ϵ}^{-}	ΔT_{LS}^{-}	τ_S, c		
										τ_1	τ_2	τ_3
I	0,2	48,5	127	0,05	21,5	46,5	27	25	2	1609	9,5	263
II	0,1	47,5	225	0,06	12,5	32,0	36	20	16	448	8	96
		20					-					
III	0,1	48,5	147	0,04	20,0	48,0	28	21	7	2186	10	165
						41,5						
IV	0,3	48,0	20	0,06	6,0	46,5	42	11	31	503	6	60
						17,0						

У образцов, подвергшихся внешним воздействиям на линии охлаждения фиксируются «первичная» кристаллизация, типа КРК и «вторичная» типа НРВК. Результаты экспериментов можно трактовать с точки зрения кластерно-коагуляционной теории кристаллизации.

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА ПО ВЕЛИЧИНЕ ЕГО ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Старовойтов А.В., Луцик В.И., Чурсанов Ю.В.

Тверской государственной технический университет

e-mail: AVStarovoytov7@yandex.ru

Золото удается перевести в раствор в присутствии окислителей, если этот процесс сопровождается комплексообразованием ионов Au^+ . Комплексообразование снижает величину потенциала окисления золота. Снижение электродного потенциала золота обусловлено уменьшением концентрации ионов Au^+ вследствие их связывания в прочный комплекс. Чем он прочнее, тем заметнее должно быть снижение потенциала электрода.

Нами показано, что скорость окислительного растворения золота при условиях, когда в растворе одновременно присутствуют два типа лигандов существенно выше, чем в тех случаях, когда имеется только один из них [1,2]. Наиболее вероятной причиной ускорения перехода в раствор золота в присутствии двух типов лигандов является образование более прочных гетеролигандных комплексов золота, чем гомолигандные.

Одним из доказательств образования более прочных комплексов Au^+ с двумя разнородными лигандами является измерение потенциала золотого электрода (диск диаметром 5 мм) в присутствии двух типов лигандов.

Электродный потенциал золота измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода при 298 К в изомолярных растворах, содержащих один вид лигандов или одновременно оба при их равных количествах, так чтобы их суммарная концентрация составляла 0,25 моль/дм³. Полученные значения потенциалов пересчитаны относительно шкалы стандартного водородного электрода и представлены в таблице.

Потенциал золотого электрода в водных растворах лигандов смешанного и индивидуального состава ($[\text{L}_1] + [\text{L}_2] = 0.25 \text{ M}$)

$[\text{L}_1] = 0.125 \text{ M}$ $[\text{L}_2] = 0.125 \text{ M}$	$[\text{SCN}]^-$	$[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$	$[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$	$[\text{SO}_3]^{2-}$
$[\text{SCN}]^-$	0,221	0,069	0,119	0,136
$[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$	–	0,066	0,003	0,013
$[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$	–	–	0,145	0,109
$[\text{SO}_3]^{2-}$	–	–	–	0,137

Проведенные измерения показывают, что потенциал золота в условиях возможного образования гетеролигандных комплексов ниже, чем для случаев образования соответствующих гомолигандных.

Следует отметить, что для случая наибольшего снижения потенциала электрода в гетеролигандном составе $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ нами обнаружен наиболее высокий прирост скорости растворения по сравнению с соответствующими гомолигандными [1].

Проведенные измерения потенциала золотого электрода согласуются с полученными нами и опубликованными другими авторами данными о кинетике процессов растворения золота в присутствии парных реагентов. Пары лигандов, где наблюдается существенное падение потенциала золотого электрода ($[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] + [\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$, $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-} + [\text{SO}_3]^{2-}$ и $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] + [\text{SO}_3]^{2-}$), также характеризуются заметным увеличением скорости процесса растворения золота при их одновременном присутствии [1,3,4]. Пары лигандов, для которых потенциал золота в смешанном растворе мало отличается от потенциалов индивидуальных лиганодообразующих реагентов, что указывает на слабый прирост прочности образующихся гетеролигандных комплексов по сравнению с соответствующими гомолигандными, не обеспечивают заметного увеличения скорости процесса растворения золота [2,5].

Проведенное исследование показывает, что измерение потенциалов золотого электрода в присутствии индивидуальных типов лиганодообразующих соединений и смеси соответствующих двух разнородных реагентов может быть использовано для прогнозирования более высокой скорости перехода золота в раствор и перспективности конкретного смешаннолигандного состава для технологии извлечения золота из различного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинетика растворения золота в системе тиомочевина–тиосульфат с окислителем Fe(III)ЭДТА / А.В. Старовойтов, Ю.В. Чурсанов, В.И. Луцик // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61, №. 12. С. 94–100.
2. Thiourea-thiocyanate leaching system for gold. X. Yang, M.S. Moats, J.D. Miller, X. Wang, X. Shi, H. Xu // Hydrometallurgy. 2011. V. 106. P. 58–63.
3. Механизм и кинетика сульфит–тиосульфатного растворения золота. А.С. Гудков, И.А. Жучков, Г.Г. Минеев // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2010. № 5. С. 17–21.
4. Микрогравиметрическое исследование процесса растворения золота в щелочных сульфитно–тиокарбамидных электролитах. О.Н. Шевцова, А.Г. Зелинский, Р.Ю. Бек // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 7. С. 878–883.
5. Кинетика растворения золота в смешанных тиосульфат–тиоцианатных растворах / А.В. Старовойтов, Ю.В. Чурсанов, В.И. Луцик // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2018. № 4. С. 94–101.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМОСТИ В ИНТЕРВАЛЕ 80 – 370 К И ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО БАРИЕМ

*Степурко Е.Н.¹, Блохин А.В.¹, Мартинович М.В.², Демьянов С.Е.²,
Соколова А.Д.¹, Черепенников М.Б.¹, Каланда Н.А.²*

¹ Белорусский государственный университет, Минск

² ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск

e-mail: stepurkoelena@gmail.com

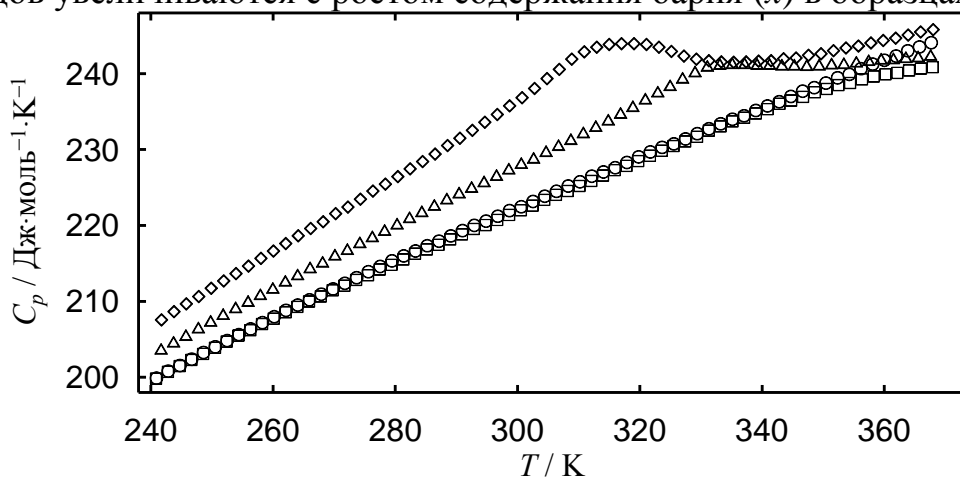
Методом адиабатической калориметрии получены значения теплоемкости в интервале (80 – 370) К для ряда ферромоллибдатов стронция и бария составов $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с $x = 0.8$ (I), $x = 1.0$ (II), $x = 1.4$ (III) и $x = 1.8$ (IV).

Поликристаллические образцы $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ синтезировали методом твердофазного синтеза из исходных реагентов SrCO_3 , BaCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 марки «ОСЧ». Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводились в вибрмельнице в этиловом спирте в течение 3 часов. Полученные смеси сушились при температуре 350 К, прессовались в таблетки диаметром 10 мм, толщиной 4–5 мм и отжигались в политермическом режиме при температурах (300–1470) К в потоке аргона и скорости нагрева $2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ с последующей закалкой при комнатной температуре. Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что полученные образцы имели однофазный состав.

Теплоемкости образцов $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в интервале 80 – 370 К измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области). 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 ($R_0 \approx 50 \text{ Ом}$), откалиброванным по МТШ-90 во ВНИИФТРИ (г. Москва). Погрешность измерения теплоемкости не превышала $\pm 0.4 \%$. Вклад теплоемкости образца в суммарную теплоемкость заполненной калориметрической ампулы составлял не менее 25 %.

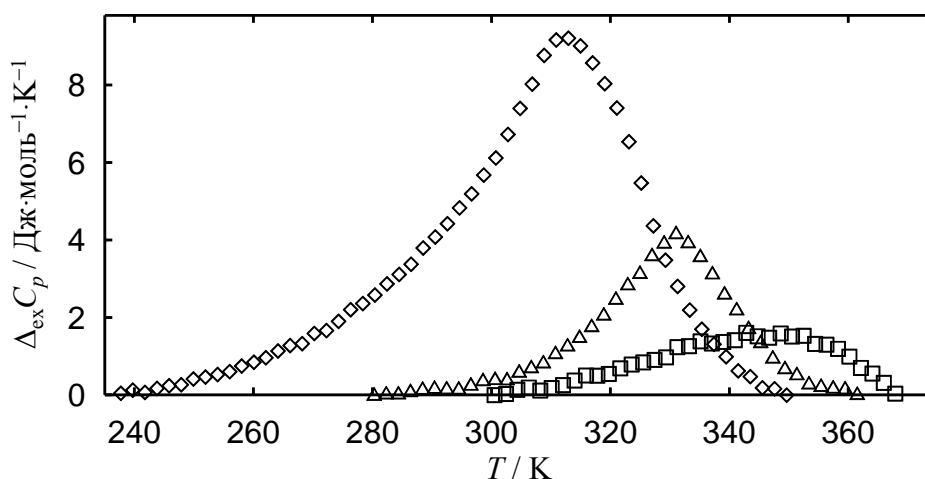
Для II, III и IV при $T > 240 \text{ К}$ обнаружены воспроизводимые аномалии, обусловленные переходом оксидов из ферромагнитного в парамагнитное состояние (фазовые переходы второго рода). Определено, что с уменьшением содержания бария в образце эти аномалии становятся менее выраженными, а кривые теплоемкости в области перехода – более пологими (Рисунок 1). Для I наблюдается только монотонное увеличение теплоемкости с ростом температуры. Молярные теплоемкости II, III и IV увеличиваются при заданной температуре с увеличением в них содержания бария. На основе анализа температурных зависимостей теплоемкости сложных оксидов II, III и IV определены термодинамические параметры их

фазовых переходов (температуры Кюри, избыточные энтальпии и энтропии). Избыточные теплоемкости в области переходов, представленные на Рисунке 2, найдены как разности между опытными значениями теплоемкости и регулярными составляющими теплоемкости образцов. Обнаружено, что температуры Кюри для образцов II, III и IV, определенные по максимуму избыточной теплоемкости в области фазового перехода и из температурных зависимостей намагниченности, согласуются в пределах 2 К. Избыточные энтальпии и энтропии фазовых переходов найдены интегрированием избыточной теплоемкости и приведенной избыточной теплоемкости соответственно от температуры. Установлено, что температуры Кюри уменьшаются, а избыточные энтальпии и энтропии переходов увеличиваются с ростом содержания бария (x) в образцах.



окружности – $\text{Sr}_{1.2}\text{Ba}_{0.8}\text{FeMoO}_6$, квадраты – $\text{Sr}_{1.0}\text{Ba}_{1.0}\text{FeMoO}_6$,
треугольники – $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{1.4}\text{FeMoO}_6$, ромбы – $\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{1.8}\text{FeMoO}_6$

Рис. 1. – Температурная зависимость молярной теплоемкости ферромолибдатов стронция и бария в интервале (240–370) К



квадраты – $\text{Sr}_{1.0}\text{Ba}_{1.0}\text{FeMoO}_6$, треугольники – $\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{1.2}\text{FeMoO}_6$,
ромбы – $\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{1.8}\text{FeMoO}_6$

Рис. 2. – Температурные зависимости избыточной молярной теплоемкости ферромолибдатов стронция и бария в области их фазовых переходов

Работа выполнена в рамках задания 1.1 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (2021-2025 гг.).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ, ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ ОКСИДЫ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Сульман А.М.¹, Гребенникова О.В.¹, Тихонов Б.Б.¹, Долуда, В.Ю.¹,
Косивцов Ю.Ю.¹, Матвеева В.Г.¹

¹Тверской государственный технический университет, Тверь
matveeva@science.tver.ru

Для сравнительной характеристики биокатализаторов на основе глюкозооксидазы, иммобилизованной на магнитоотделяемых оксидах кремния и алюминия были определены кинетические параметры. Константа Михаэлиса (K_m) и максимальная скорость реакции (V_{max}) являются наиболее важными кинетическими параметрами, позволяющими оценить эффективность фермента и основные характеристики иммобилизованного фермента [1]. Более низкое значение K_m соответствует более высокой аффинности между субстратом и ферментом, тогда как более высокое значение V_{max} отражает более высокую скорость реакции. Отношение V_{max}/K_m позволяет сравнить каталитическую эффективность в каждой системе фермент-субстрат. Поскольку здесь используется один субстрат (D-глюкоза), то оба значения характеризуют иммобилизованный глюкозооксидазы (GOx).

Для определения вышеуказанных параметров ферментативной реакции, были построены кинетические кривые зависимости скорости реакции от концентрации субстрата. Для процесса, катализируемого ферментом, зависимость скорости реакции (v) от концентрации субстрата ($[S]$) получается из уравнения Михаэлиса-Ментен, основные параметры которого можно получить из уравнения Lineweaver-Burk [2]. Графики Lineweaver-Burk были получены для свободного и иммобилизованного GOx.

Таблица

Кинетические параметры для окисления D-глюкозы в D-глюконовую кислоту, катализируемые нативным и иммобилизованным на оксиды кремния и алюминия GOx

Биокатализатор	K_m , мМ	V_{max} , мМ / мин	V_{max}/K_m , мин ⁻¹
GOx	78	173	2,2
Al ₂ O ₃ -GOx	140	43	0,3
SiO ₂ -GOx	132	77	0.6
Fe ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃ -GOx	125	104	0.8
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -GOx	118	152	1,3

Для нативного GOx значение K_m является самым низким, в то время как значения V_{max} и V_{max}/K_m являются самыми высокими по сравнению с иммобилизованным GOx. Это указывает на более высокую активность нативного GOx, что согласуется с данными о влиянии pH и температуры. Среди синтезированных биокатализаторов с иммобилизованным GOx самое низкое значение K_m и высокое V_{max} наблюдаются для Fe₃O₄-SiO₂-

GOx. Для объяснения высокой активности именно этого образца, было проведено изучение кислотных и основных центров на поверхности исходных (SiO_2 , Al_2O_3) и магнитоотделяемых ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$) носителей.

При сравнении кинетических параметров GOx иммобилизованной на магнитные и немагнитные носители, видно что при введении магнитных наночастиц в пористую матрицу значения K_m и V_{max} становятся ближе к нативному ферменту. Полученные данные совпадают с данными по активности нативной и иммобилизованной глюкозооксидазы. Такой эффект магнитных наночастиц объясняется синергетическим влиянием наночастиц магнетита, которые обладают ферменто-подобной активностью [3, 4] и выступают в роли сокатализатора иммобилизованной глюкозооксидазы [5].

Благодарность: работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента МК-4300.2022.1.3.

Список литературы:

1. Mirón J., Pilar González M., Vázquez J. A., Pastrana L., Murado M.A. // Enzyme and Microbial Technology. 2004. Vol. 34, Iss. 5. P. 513-522.
2. Liao L., Meng Y., Wang R., Jia B., Li P., Wang R., Li P. // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2019. Vol. 7, P. 426.
3. Gao L., Fan K., Yan X. // Theranostics. 2017. Vol. 7. P. 3207-3227.
4. Uc-Cayetano E. G., Ordóñez L. C., Cauich-Rodríguez J. V., Avilés F. // International Journal of Electrochemical Science. 2016. Vol. 11. P. 6356 – 6369.
5. Yang Z., Si S., Zhang C. // Biochemical and Biophysical Research Communications. 2008. Vol. 367. P. 169-175.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ Ni-Al

Талызин И.В., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Богданов С.С., Веселов А.Д.

Тверской государственной университет, Тверь

nsdobnyakov@mail.ru

К настоящему времени сплавы Ni-Al находят широкое практическое применение [1-3]. Помимо обычных твёрдых растворов известны пять различных интерметаллических фаз: NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₅Al₃ и Ni₃Al [4], характеризующихся различной степенью стабильности. При комнатной температуре наибольшая стабильность характерна для эквиатомного состава NiAl. Ранее нами с использованием молекулярно-динамического и термодинамического моделирования в [5] исследовалась проблема стабильности/нестабильности бинарных наночастиц NiAl с типом структуры «ядро-оболочка».

Данная работа посвящена изучению структуры бинарных металлических наночастиц на примере NiAl эквиатомного состава, содержащие 5000 атомов. В молекулярно-динамическом моделировании использовали метод погруженного атома с параметризациями, предложенными для Ni и Al в работе [6]. Были получены распределения плотности атомов в наночастице Ni₂₅₀₀Al₂₅₀₀ при 0.01 К (см. рис. 1) и 1000 К (см. рис. 2).

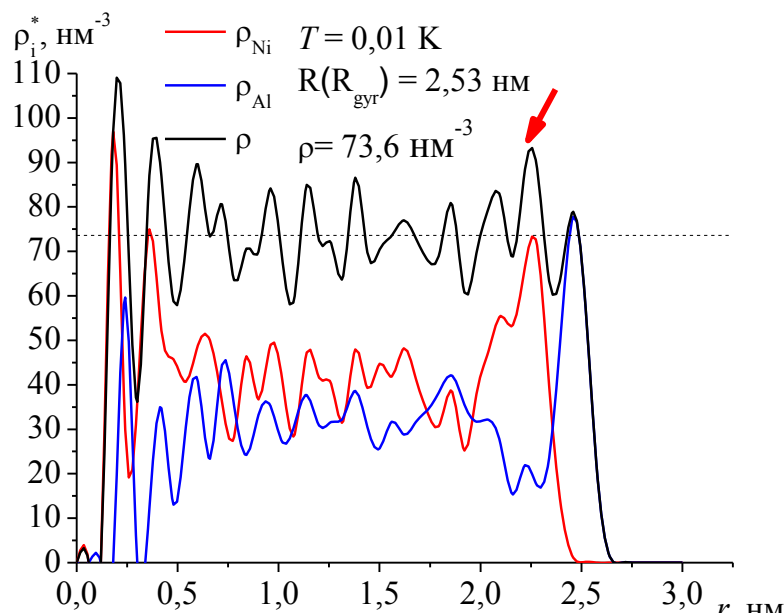


Рис. 1. Распределения плотности атомов Ni (красная кривая), Al (синяя кривая) и общей плотности (чёрная кривая) в наночастице Ni₂₅₀₀Al₂₅₀₀ при 0.01 К. Штриховой прямой показана средняя плотность наночастицы.

Очевидно, что полученные профили отдельных атомов в наночастице Ni₂₅₀₀Al₂₅₀₀, отличаются от соответствующих профилей для монометаллических наночастиц [6, 7]. Для сравнения штриховыми линиями на рисунках даны значения средней плотности атомов в

наночастице. Средней плотность вычислялась, исходя из допущения, что наночастица является шаром с равномерным распределением атомов. Тогда радиус такого шара R можно найти из радиуса инерции R_{gyr} ($R = \sqrt{3/5}R_{gyr}$) наночастицы. Анализ рис. 1 и 2 показывает, что плотность числа атомов колеблется относительно некоторой средней плотности. Интересно также, что плотность возрастает в предпоследнем атомном слое (на рис. 2, показано красной стрелкой). Вероятно, это происходит из-за того, что данный атомный слой состоит из атомов Ni, которые меньше по размеру, чем атомы Al.

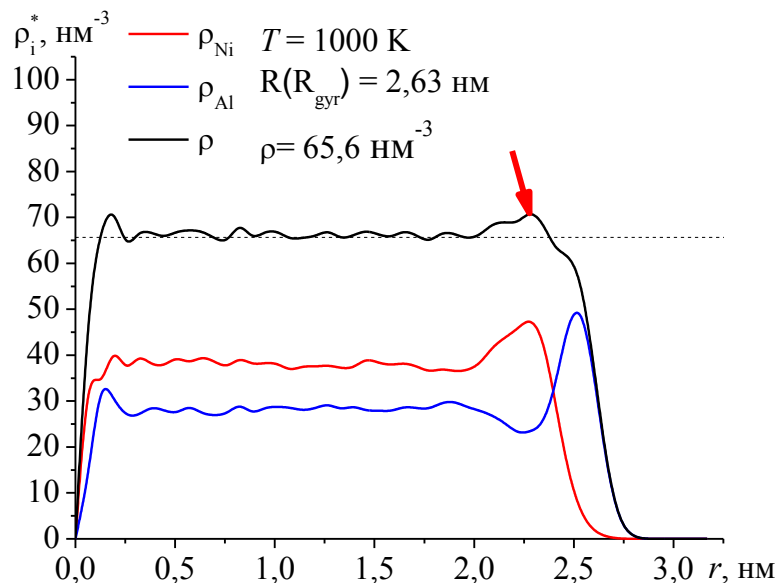


Рис. 2. Распределения плотности атомов Ni (красная кривая), Al (синяя кривая) и общей плотности (чёрная кривая) в наночастице Ni₂₅₀₀Al₂₅₀₀ при 1000 К. Штриховой прямой показана средняя плотность наночастицы.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90192).

Список литературы:

1. Taylor T.A., Overs M.P., Quets J.M., Tucker R.C. // Thin solid films. 1983. V. 107. I. 4. P. 427-435.
2. White C.L., Padgett R.A., Lin C.T., Yalisove S.M. // Scripta Metallurgica. 1984. V. 18. I. 12. P. 1417-1420.
3. Takasugi T., George E.P., Pope D.P., Izumi O. // Scripta Metallurgica. 1985. V. 19. I. 5. P. 551-556.
4. Okamoto H. // Journal of Phase Equilibria. 1993. V. 14. I. 2. P. 257-259.
5. Samsonov V.M., Talyzin I.V. Kartoshkin A.Yu., Vasiliyev S.A., Alymov M.I. // Computational Materials Science. 2021. V. 199. P. 110710-1-110710-11.
6. Zhoë X.W., Johson R.A., Wadley N.G. // Physical Review B. 2004. I. 14. V. 69. P. 144113-1-144113-10.
7. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Тверь: ТвГУ, 2018. 176 с.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА 1,2-МИГРАЦИИ СЕРЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТИОЛАНОВОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ БИС(2-ХЛОРПРОП-2-ЕНИЛ)СУЛЬФИДА В СРЕДЕ KOH/N₂H₄·H₂O

Тепляшин Н.В.¹, Бобков А.С.¹, Мануйлов В.В.², Розенцвейг И.Б.^{1,2}

¹Иркутский государственный университет, Иркутск

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

teplyashin@cc.isu.ru

Дихлорпропены являются побочными продуктами ряда многотоннажных хлорорганических производств. Элементарная сера представляет собой отход газо- и нефтепереработки и металлургической промышленности. Использование их в создании высокотехнологической продукции является актуальной задачей. Из дихлорпропена и элементарной серы в среде гидразина можно получить бис(2-хлорпроп-2-енил) сульфид, который может быть использован в синтезе гетероциклических соединений.

В Иркутском институте химии осуществлен синтез гидразона 5-метилен-3-метилдигидротиофен-2-она и 3,5-диметил-2-пропинилсульфанил-*Z*-пропен-2-илсульфанил-1*H*-пиррол-*N*-амина при температуре 45-50°C за 4 часа из бис(2-хлорпроп-2-енил) сульфида в среде KOH/N₂H₄·H₂O (схема 1).

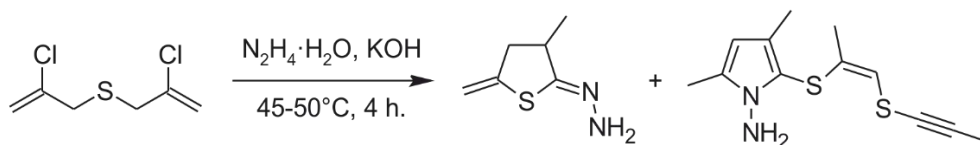


Схема 1. Образование гидразона 5-метилен-3-метилдигидротиофен-2-она и 3,5-диметил-2-пропинилсульфанил-*Z*-пропен-2-илсульфанил-1*H*-пиррол-*N*-амина

Детальный анализ структуры тиоланового продукта свидетельствует об осуществлении 1,2-миграции атома серы в пропенильном фрагменте. Гипотетически, можно предположить образование трёх типов промежуточных соединений, способствующих её осуществлению: тирианиевые катионы, тириениевые катионы и метилидентиран (Схема 2).

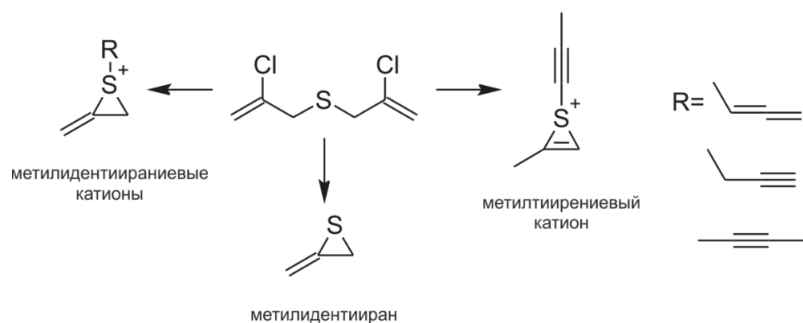


Схема 2. Предполагаемые интермедиаты за счет которых осуществляется 1,2-миграция серы

В комбинированном подходе B2PLYP-D/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* + РСМ с использованием программного пакета Gaussian 16 была проведена оценка возможности образования вышеперечисленных интермедиатов. Показано, что тирианиевые и тиирениевые катионы энергетически не выгодны ($\Delta\Delta G = 30,5 \div 39,9$ и $37,7 \div 41,9$ ккал/моль), и их формирование в условиях эксперимента маловероятно. Образование метилидентирана благодаря термодинамической стабильности ($\Delta G = -71,1$ ккал/моль) возможно и кинетически реализуемо ($\Delta G^\ddagger = 21,0$ ккал/моль) в условиях эксперимента.

Одновременно с метилидентираном образуется гидразинилиденпропен, который путем прототропных перегруппировок с результирующим активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 10,5$ ккал/моль и понижением свободной энергии на $\Delta\Delta G = 4,1$ ккал/моль переходит в диазенилпроп-2-енид-ион (Схема 3). С активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 23,4$ ккал/моль проходит аддитивная циклизация диазенилпроп-2-енид-иона и метилидентирана. В результате последующих прототропных перегруппировок формируется гидразон 3-метил-5-метилидендигидротиофен-2-она, энергия образования которого из исходного бис(2-хлорпроп-2-енил)сульфида и молекулы гидразина составляет $\Delta G = -130,0$ ккал/моль.

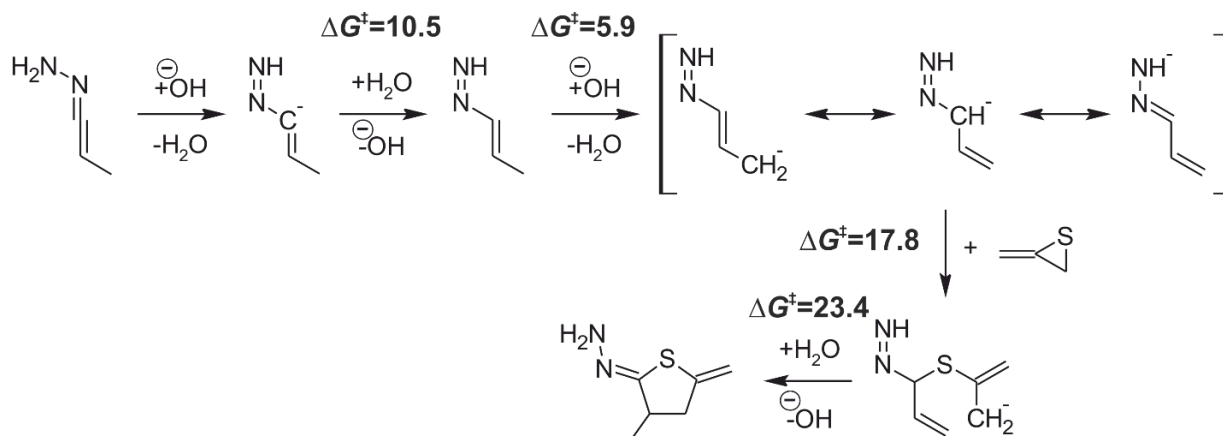


Схема 3. Прототропные перегруппировки гидразинилиденпропена и аддитивная циклизация диазенилпроп-2-енид-иона и метилидентирана

Продолжаются исследования дальнейшей рециклизации гидразона 3-метил-5-метилидендигидротиофен-2-она в 3,5-диметил-2-пропинил-сульфанил-*Z*-пропен-2-илсульфанил-1*H*-пиррол-*N*-амин.

Теоретическая часть работы выполнена под руководством д-ра хим. наук, проф. Витковской Н.М. в рамках государственного задания Минобрнауки РФ FZZE-2020-0025.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИФЕНОЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Тихонов И.В.¹, Москаленко И.В.², Рябкова В.А.¹, Бородин Л.И.¹

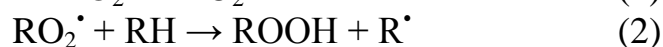
¹Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль

²АО "НПЦ "Недра", Ярославль

tikhonoviv.yusu@gmail.com

Полифенолы являются эффективными антиоксидантами, способными тормозить окислительный стресс в живых организмах, поэтому к исследованию их активности приковано большое внимание. Ранее нами была исследована антиоксидантная активность (АОА) полифенолов при окислении метиллинолеата (ЛН) в мицеллах Triton X-100. Было показано, что в механизм антиоксидантного действия вносят вклад процессы, протекающие не только в липидной, но и в водной фазе.

Для детального исследования механизма действия антиоксидантов в водной среде нами исследована АОА ряда моно-, метокси- и полифенолов при инициированном ААРН (22,2 мМ) окислении тетрагидрофурана (ТГФ, 2,48 М) в водном растворе при физиологических значениях рН (7,4) и температуры (310 К). Механизм ингибированного окисления ТГФ можно описать упрощенной схемой:



АОА характеризовали двумя независимыми параметрами – константой скорости k_7 взаимодействия антиоксиданта с RO_2^{\cdot} и коэффициентом ингибирования f . Полученные результаты представлены в таблице.

Коэффициенты ингибирования f для производных пирокатехина (**3**, **8**, **11**, **12**), а также некоторых метоксифенолов (**4**, **9**) значительно превышают теоретическое значение, равное двум, которое обусловлено протеканием последовательности реакций (7) и (8). Аналогичные результаты наблюдаются и при окислении ЛН в мицеллах, но не в гомогенной среде. Таким образом, увеличенные значения f обусловлены влиянием водной среды и могут объясняться регенерацией ОН-групп при взаимодействии орто-хинонов с водой (только для производных пирокатехина) или рекомбинацией феноксильных радикалов с образованием димерных структур.

Значения k_7 для фенолов при окислении ТГФ в водной среде на 1–2 порядка выше, чем при окислении ЛН в мицеллах [1]. Для многих соединений они существенно превышают значения k_7 при окислении ЛН в гомогенной среде [2] и даже при окислении стирола [3], что наиболее

выражено для метоксифенолов **2, 4, 7, 9**. Известно, что значения k_7 слабо зависят от структуры радикала RO_2^\cdot , а уменьшение эффективных значений k_7 в полярных средах объясняется связыванием фенольных групп в комплекс с водородной связью. С учетом параметров Абрахама β^2_{H} для воды (0,38) и сложноэфирной группы LH (0,45) значения k_7 при окислении ТГФ в водной среде и LH в гомогенной среде должны быть близки, чего в эксперименте не наблюдается. Причиной этого может быть изменение механизма ингибирования в водной среде, в частности, участие в ингибировании ионизированных форм фенолов.

Таблица

Значения $k_7 \cdot 10^{-4}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$) и f для фенолов при окислении ТГФ в водной среде в сравнении с другими модельными системами.

PhOH		ТГФ в воде		LH в миц. [1]		LH [2]		Стирол [3]	
		k_7	f	k_7	f	k_7	f	k_7	f
1	Пирокатехин	4,2	–	0,52	3,6	8,5	2,3	100	2,1
2	Ванильная кислота	0,63	–	0,065	1,4	0,023	–	0,29	–
3	Протокатеховая кислота	7,2	3,1	0,54	3,4	1,5	–	43	1,1
4	Сиринговая кислота	6,9	6,1	0,18	2,2	0,4	–	1,8	–
5	Галловая кислота	11	1,2	–	1,9	10	1,7	120	1,2
6	Кумаровая кислота	0,69	–	0,019	–	0,024	–	2,5	–
7	Феруловая кислота	5,9	–	0,2	2,3	0,4	–	1,8	–
8	Кофейная кислота	4,4	4	0,47	5,6	8,5	2,1	150	1,5
9	Синаповая кислота	27	5,8	0,41	2,6	0,85	–	6,2	–
10	Кемпферол	21	1,9	0,28	2	0,77	–	13	1,4
11	Кверцетин	12	5,9	0,44	5,6	16	1,7	190	1,9
12	Эпикатехин	20	7,9	0,26	6,3	15	1,7	160	1,4

Основные закономерности влияния структуры на АОА фенолов при окислении ТГФ в водной среде по сравнению с другими модельными системами сохраняются. АОА возрастает в ряду монофенолы < метоксифенолы < производные пирокатехина. Различие между метоксифенолами и производными пирокатехина (в парах **2–3** и **7–8**), вызванное влиянием внутримолекулярной водородной связи, в водных средах проявляется в меньшей степени, чем в органических, что объясняется образованием межмолекулярных водородных связей фенола с молекулами воды. Введение второй метоксигруппы (в парах **2–4** и **7–9**) приводит к практически одинаковому возрастанию k_7 во всех модельных системах вследствие электронодонорного эффекта.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-13-00148.

Список литературы:

1. Tikhonov I. et al. // 3rd International Symposium on Lipid Oxidation and Antioxidants. Frankfurt, 23-24 November, 2020. P. 29.
2. Tikhonov I., Roginsky V., Pliss E. // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2010. V. 112. P. 887.
3. Tikhonov I., Roginsky V., Pliss E. // Int. J. Chem. Kinet. 2009. V. 41. P. 92.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH И ТЕМПЕРАТУРЫ НА АКТИВНОСТЬ СВОБОДНОЙ И ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ

Тихонов Б.Б., Стадольникова П.Ю., Матвеева В.Г., Сидоров А.И.

Тверской государственной технической университет, Тверь

tiboris@yandex.ru

Глюкозооксидаза (К.Ф. 1.1.3.4, GOX) – димерный флавопротеин, относящийся к семейству глюкоза/метанол/холин оксидоредуктаз, который катализирует окисление β -D-глюкозы по С-1 позиции до D-глюконо- δ -лактона (δ -глюконо-1,5-лактона) и перекиси водорода H_2O_2 с использованием молекулярного кислорода в качестве акцептора электронов [1]. На эффективность каталитического действия ферментов (как нативных, так и иммобилизованных) существенное влияние оказывает значение pH и температуры реакционной среды. В составе активных центров ферментов присутствуют ионогенные группы, меняющие свое состояние в зависимости от pH среды. Кроме того, уменьшение температуры реакции приводит к снижению ее скорости за счет уменьшения числа молекул фермента и субстрата с высокой энергией, а увеличение – к денатурации белковых молекул ферментов [2]. Было исследовано влияние температуры и pH на активность свободной глюкозооксидазы и иммобилизованной на микросферах альгината натрия, модифицированных карбодиимидом и N-гидрохисукцинимидом, полученных разработанным ранее методом [3].

На рис. 1 представлена относительная активность для нативной и иммобилизованной глюкозооксидазы.

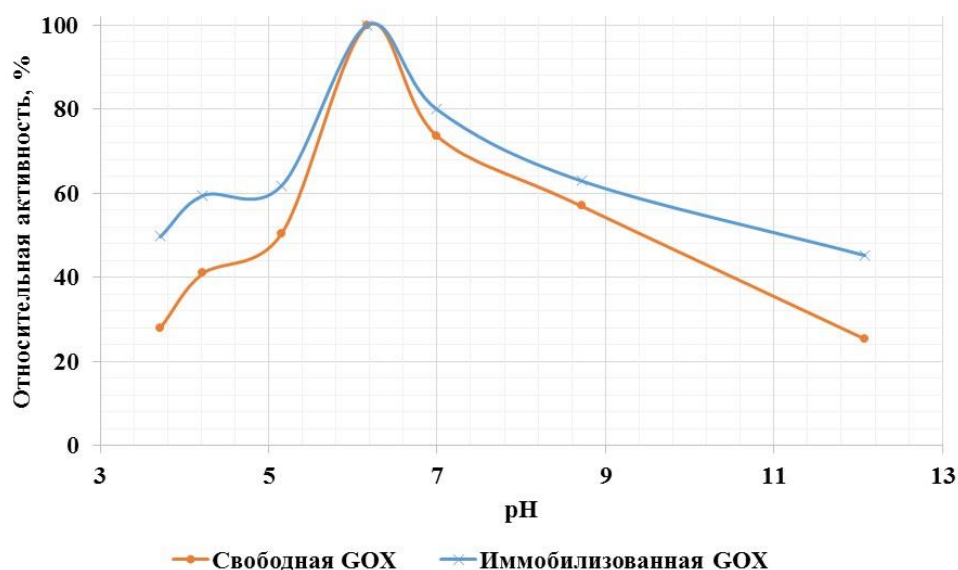


Рис. 1. Зависимость относительной активности свободной и иммобилизованной глюкозооксидазы от значения pH реакционной среды.

Как видно из представленных данных, относительная активность иммобилизованной на альгинатных микросферах глюкозооксидазы в диапазоне рН, отличном от оптимального (рН = 6,0), на 20 % выше, чем для нативного фермента.

На рис. 2 представлена относительная активность для нативной и иммобилизованной на альгинатных микросферах глюкозооксидазы.

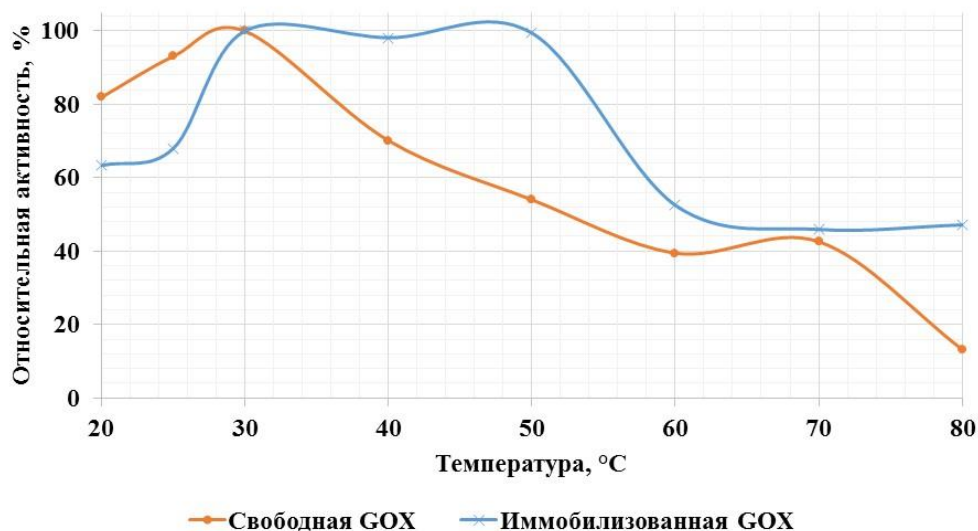


Рис. 2. Зависимость относительной активности свободной и иммобилизованной глюкозооксидазы от температуры реакционной среды.

Как видно рис. 2, относительная активность иммобилизованной на альгинатных микросферах глюкозооксидазы при температуре выше оптимальной (30 °C) на 15-30 % выше, чем для нативного фермента.

Таким образом, как показали эксперименты, иммобилизация на альгинатных микросферах расширила рабочие диапазоны температуры и значений рН GOx по сравнению с растворимой формой фермента, что свидетельствует о более высокой устойчивости синтезированных биокатализаторов к ингибирующим воздействиям за счет более прочной и устойчивой конфигурации ферментативной системы.

Благодарность: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-19-00192)

Список литературы:

1. Ferri S., Kojima K., Sode K. // Journal of Diabetes Science and Technology. 2011. V. 5. Iss. 5. P. 1068-1076.
2. Renneberg R., Berkling V., Lorch V. Enzymes: Molecular Supercatalysts for Use at Home and in Industry (Chapter 2) // Biotechnology for Beginners. 2017. P. 35-63.
3. Матвеева В.Г., Стадольникова П.Ю., Тихонов Б.Б., Сидоров А.И., Сульман М.Г. // Роскатализ. Сборник тезисов. Институт катализа СО РАН. 2021. С. 116-117.

АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО ВОПРОСУ СОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКИ УПОРЯДОЧЕННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Токмешлова С., Сагитова Д.Р.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

ak_saya@mail.ru

В последнее время иерархически упорядоченные цеолиты привлекают все большее внимание из-за их выдающихся свойств, которые исследуются в каталитических реакциях. Цеолиты имеют техническую значимость и активно применяются в качестве катализаторов многих процессов нефтехимии и нефтепереработки, ионообменников, молекулярных сит, адсорбентов и вакуумных насосов. Стоит отметить, что главным преимуществом цеолитов являются их большая площадь поверхности, большое количество активных центров, высокая стабильность, избирательность формы в каталитических реакциях.

Для того чтобы идентифицировать необходимые эксплуатационные характеристики цеолитов их нужно верно проанализировать. Таким образом, иерархически упорядоченные цеолиты обычно анализируются множеством хорошо известных методов, включая рентгеновское излучение, физическую адсорбцию газа, ICP, SEM и MAS-NMR [1-3]. Среди этих методов газовая адсорбция широко используется для анализа размеров нанопор, поскольку она позволяет оценить широкий диапазон размеров пор, включая полный спектр микро- и мезопор, которые могут присутствовать в иерархических структурах пор, а также для оценки площади поверхности.

В настоящее время для получения точных значений размера пор микропористых и микромезопористых материалов рекомендуется использование в качестве адсорбента аргона при 87 К. Основные преимущества аргона как адсорбента по сравнению с адсорбцией азота при 77 К: надежные изотермы адсорбции, более точные площади поверхности методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Что касается анализа размеров пор, авторы работ [4-7] продемонстрировали, что применение методов, основанных на теории функционала плотности (ТФП) и методе моделирования Монте-Карло, обеспечивает достоверное распределение размеров пор по всему диапазону микро- и мезопор. Более того, методы, основанные на ТФП, позволяют количественно прогнозировать характер конденсации и гистерезиса пор, принимая во внимание основные механизмы адсорбции-десорбции, включая задержку конденсации из-за метастабильности поровой жидкости. Эти преимущества имеют решающее значение при анализе размеров пор материалов, которые приводят к возникновению петель гистерезиса H2, H3, H4 и H5.

Усовершенствованная характеристика физической адсорбции необходима для понимания пористой сети иерархических структур и позволяет оптимизировать конструкцию материалов, что в конечном итоге приводит к улучшению свойств, например, повышению каталитической активности.

Список литературы:

1. Kärger J. Transport Phenomena in Nanoporous Materials // ChemPhysChem. 2015. Vol.16. P.24-51.
2. Chester A. W. Zeolite Characterization and Catalysis // Springer. 2009.
3. Thommes M., Cychosz K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges // Adsorption. 2014. 20. 233.
4. Hartmann [M.](#), Thommes [M.](#), Schwieger [W.](#) Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment // Advanced materials interfaces. 2021. Vol. 8.4.
5. Gelb L. D., Gubbins K. E. // Rep. Prog. Phys. 1999.Vol. 62. P.1573.
6. Landers J., Gor G. Y., Neimark A. V. // Colloids Surf. 2013. Vol. 437. P.3.
7. Cychosz K.A., Guillet-Nicolas R., García-Martínez J. // Chem.Soc. Rev. 2017. Vol.46. P.389.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Третьяков С.А., Каплунов И.А., Иванова А.И., Молчанов С.В., Вайсбург Н.Я.

¹Тверской государственной университет, Тверь

tretyakov.sa@tversu.ru

Создание периодических структур на оптических поверхностях функциональных материалов для фотоники направлено на решения задач, связанных с изменением значений коэффициентов отражения, индикатрис отражения, фокусировкой и фильтрацией излучений различных диапазонов [1-3].

На основе пористого кремния созданы фотоэлектронные преобразователи, что позволило уменьшить оптические потери при отражении и, как следствие, увеличить КПД солнечных батарей [4]. Монокристаллический германий широко используется для изготовления детекторов разных спектральных диапазонов, на его основе изготавливают фотоэлектрические преобразователи с высоким КПД [5]. Для германия известны методы получения пористой структуры – ионная имплантация, электрохимическая обработка, осаждение германия из газовой фазы [6]. Широкого распространения пористый германий не получил в силу того, что существуют проблемы, связанные с загрязнением поверхности, как оксидными соединениями германия, так и резистивными материалами, применяемыми в качестве масок.

В настоящей работе, с целью получения пористой структуры на поверхности элементов монокристаллического германия, было осуществлено термическое травление образцов с поверхностями, соответствующими кристаллографическим плоскостям (100), (110) и (111). Поверхности были подготовлены методами механической полировки, а также, для снятия механических напряжений в приповерхностном слое, часть образцов были подвергнуты воздействию частотно-импульсного излучения наносекундного ультрафиолетового Nd:YAG лазера. Процесс термического травления проводился при температуре 600 градусов Цельсия в трехсекционной печи, позволяющей обеспечивать заданный температурный градиент. Термическое травление обеспечивалось взаимодействием с кислородом в условиях низкого вакуума (0,01 мм рт.ст.) в течение 20 часов.

С целью получения численных характеристик поверхности - параметров шероховатости, пористости, геометрических размеров, полученные поверхности исследовались на РЭМ JEOL JSM 6610LV, оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350, в режимах вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 15-20 кэВ и с помощью оптического профилометра NanoMap 1000WLI.

В результате термического окислительного отжига образовались поры, имеющие форму с выраженной кристаллографической ориентацией (Рис.1). Оксидных пленок не обнаружено, весь оксид германия (GeO), образующийся

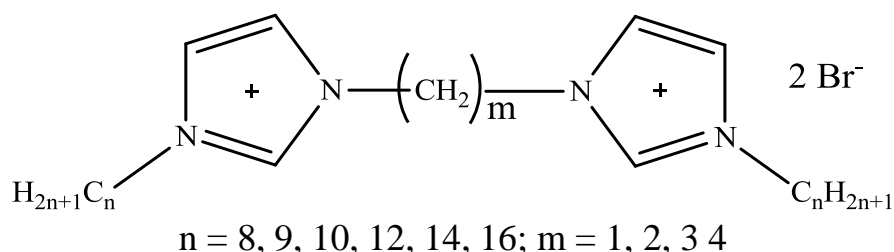
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБРОМИДОВ БИС-ИМИДАЗОЛИЯ С КОРОТКИМИ АЛКИЛЕНОВЫМИ МОСТИКАМИ

Труш Е.Н., Михайлов В.А.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко»,
г. Донецк.

E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Кватернизованные производные имидазола рассматриваются как перспективные компоненты устройств для хранения и производства электроэнергии (суперконденсаторов, солнечных батарей и пр.). Возможность такого использования решающим образом зависит от термических свойств вещества (температуры плавления, устойчивости к действию повышенных температур). С целью оценки таких свойств синтезированы и изучены ряд дибромидов бис-имидазолия (БИС) с короткими алкиленовыми мостиками и длинными алкильными заместителями-«хвостами»:



Строение этих соединений подтверждено результатами элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии.

Все изученные дибромиды кристаллизуются из органических растворителей в виде мелких бесцветных кристаллов, зачастую содержащих значительные количества воды. Все соединения выдерживают непродолжительное нагревание до 200°C без изменения углеродного скелета, однако ведут себя при этом по-разному. Кристаллы солей с монометиленовым и диметиленовым мостиками ($m = 1, 2$) практически не изменяются внешне при нагревании и последующем охлаждении (см. пример на рис. 1а,б).

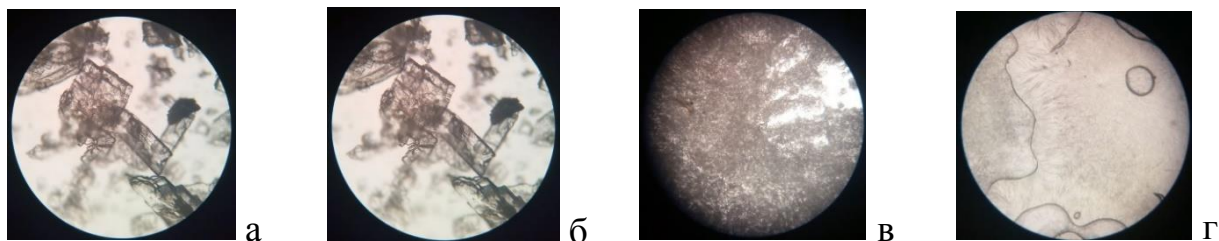


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов дибромидов 1,2-бис(3'-тетрадецилимидазолий-1'-ил)этана при 25°C (а) и после нагревания до 200°C/охлаждения (б); твердой фазы дибромидов 1,4-бис(3'-децилимидазолий-1'-ил)бутана при 25°C (в) и после нагревания до 60°C /охлаждения в течение 3-х часов(г), увеличение $\times 21.25$.

Кристаллы солей с триметиленовым мостиком ($m = 3$) испытывают несколько фазовых переходов при нагревании и плавятся конгруэнтно вблизи 200°C . Соли с тетраметиленовым мостиком ($m = 4$) плавятся ниже 100°C и очень медленно кристаллизуются из расплава (рис. 1в,г).

Полученные результаты указывают на перспективность создания новых термостойких ионных жидкостей на базе длинноцепочечных дикатионных бис-имидазолиевых солей с полиметиленовым мостиком ($m \geq 4$). Бис-имидазолиевые ионные соли с более короткими мостиками ведут себя скорее как мягкие ионные кристаллы (organic ionic plastic crystals, OIPC), склонные к образованию мезофаз.

и мицеллах ПАВ, соответственно. Однако различия в наблюдаемых скоростях реакций пероксигидролиза и щелочного гидролиза достигают $\sim 10^2$ – 10^3 раз, и эти значения сохраняются во всей исследованной области концентраций c_0 . Поэтому вкладом щелочного гидролиза можно пренебречь, и проводить обработку кинетических данных с учетом только взаимодействия субстрата с HO_2^- -анионом в мицеллярной и водной фазах.

Анализ кинетических данных пероксигидролиза NPDEP проведен в рамках псевдофазной распределительной модели. Отличительная особенность GS I, II (как и других димерных ПАВ, в том числе, GS III–VI) – аномально низкие критические концентрации мицеллообразования ($\leq 10^{-4}$, М, тогда как для мономерных ПАВ $> 10^{-3}$, М). Такой характер изменения величин ККМ способствует сольubilизации гидрофобного NPDEP и, следовательно, его концентрированию в мицеллярной псевдофазе. Вклад гидрофобных взаимодействий зависит от структуры ПАВ и увеличивается с ростом длины алкильного «хвоста» (см. рис. а).

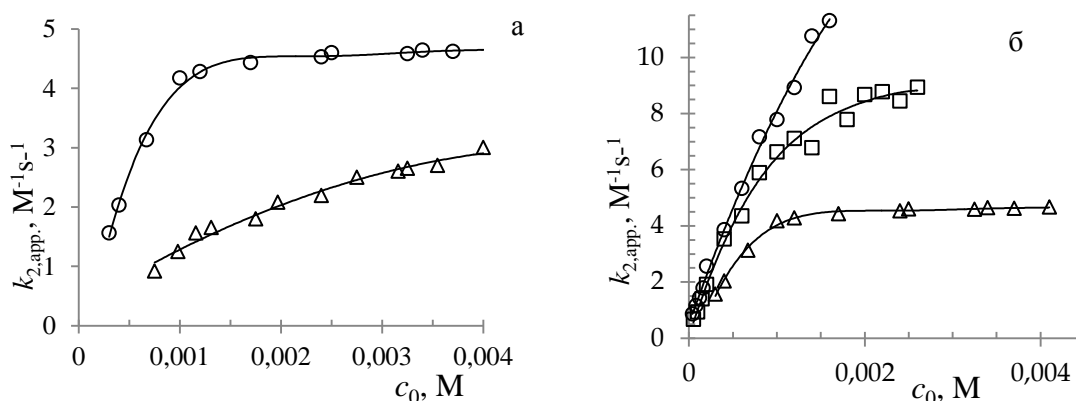


Рис. Зависимость $k_{2,app}$, $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ реакций пероксигидролиза NPDEP от концентрации ПАВ (вода, pH 11.0, 25°): а – ПАВ: I (o), II (Δ); б – ПАВ: III (o), V (\square), I (Δ).

Эффективность сольubilизации субстрата в рамках используемой модели охарактеризована величиной константы связывания K_S , M^{-1} , которая уменьшается при переходе от GS I ($K_S > 10^3$) к GS II ($K_S > 10^2$). Эти результаты подтверждают определяющую роль гидрофобных взаимодействий в мицеллярных эффектах ПАВ. Не вызывает сомнения величина мицеллярных эффектов в зависимости от структуры мостикового звена (рис. б). Причины тому достаточно сложные, их анализ требует, прежде всего, установления особенностей строения мицеллы. И, наконец, нуклеофильность HO_2^- -аниона в ОМС на основе димерных ПАВ ниже, чем в воде, т.е. $k_{2,\text{HO}_2^-}^w > k_{2,\text{HO}_2^-}^m$. Тем не менее и в ОМС гидропероксид-ион – типичный α -нуклеофил, а α -эффект сохраняется. Величина α -эффекта, охарактеризованная обычным образом отношением $k_{2,\text{HO}_2^-}^w / k_{2,\text{HO}_2^-}^m \leq 100$. Такие системы представляют особый интерес при создании рецептур для детоксикации/утилизации экотоксикантов.

СТРУКТУРА И ИК-СПЕКТРЫ H_2O_2 В ВОДНОЙ СРЕДЕ. МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Туровский Н.А.¹, Туровская М.К.², Бидулько Э.В.¹

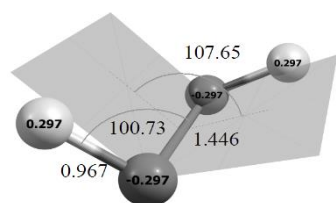
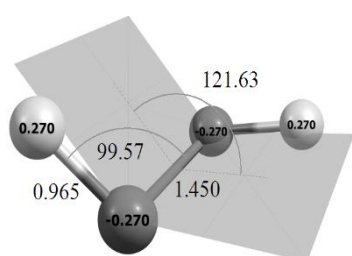
¹ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк

²ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненка», г. Донецк

na.turovskij@gmail.com

Пероксид водорода является одним из основных источников активных форм кислорода, с участием которых протекают физико-химические процессы в живой клетке. Многогранная реакционная особенность H_2O_2 стимулирует его структурно-химические исследования.

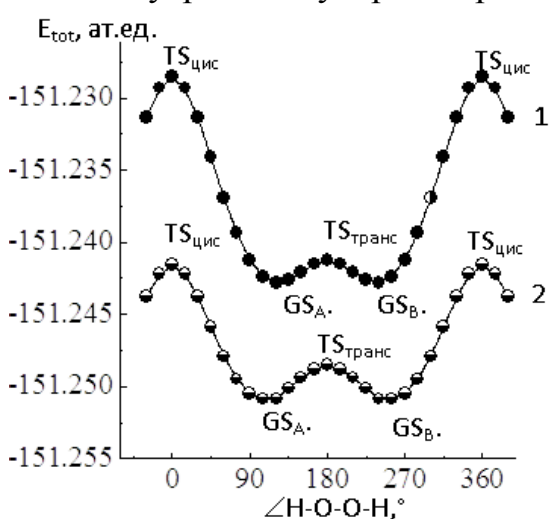
Исследование молекулярной структуры пероксида водорода проведено



на уровне теории возмущения Мюллера – Плесета (MP2), которая обеспечивает интенсивный учет корреляционной энергии в сочетании с расширенным базисным набором 6-311++G(d,p). Квантово-химические расчеты выполнены в приближении изолированной молекулы (ИМ) и в водной среде в рамках модели поляризационного континуума (PCM), которая позволяет учесть неспецифическую сольватацию. Эффект поляризации H_2O_2 водной средой проявляется в изменении конформации H_2O_2 на 13° и в изменении зарядов на атомах. В водной среде наблюдается увеличение потенциала ионизации и средства к

электрону H_2O_2 , а также увеличивается величина дипольного момента.

Внутримолекулярное вращение О-Н группы вокруг пероксидной связи



описывается зависимостью полной энергии от координаты внутреннего вращения -Н-О-О-Н. Зависимость (1) получена в приближении ИМ, а зависимость (2) с учетом водной среды. Два изоэнергетических конформера (GS_A и GS_B) разделены стационарными седловыми точками ППЭ - $TS_{цис}$ и $TS_{транс}$.

Водная среда (PCM) влияет на скорость конформационных переходов, так как изменяются величины цис- и транс- барьеров внутреннего вращения -

$\Delta E_{цис}$ - и $\Delta E_{транс}$ - , соответственно.

Полученные значения величин барьеров внутреннего вращения пероксида водорода как в приближении изолированной молекулы, так и в водной среде

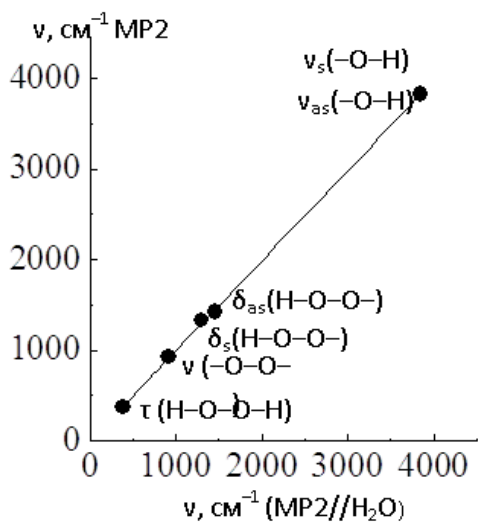
~ 280 ~

согласуются с экспериментальными данными ($\Delta E_{\text{цис-}} = 4.63$ кДж/моль и $\Delta E_{\text{транс-}} = 30.0$ кДж/моль), которые получены методом ИК-спектроскопии высокого разрешения. В водной среде цис- барьер внутреннего вращения в молекуле H_2O_2 увеличивается, а транс- барьер уменьшается.

При изменении конформации H_2O_2 в результате внутреннего вращения О-Н молекулярного фрагмента вокруг -О-О- группы длина пероксидной связи, реакционный центр пероксида водорода, закономерно изменяется по закону синусоиды в диапазоне 1.444–1.459 Å. Пероксидная связь наиболее короткая (1.444 Å) в син-клиальных конформациях ($\angle\text{H-O-O-H} = 90^\circ$ и 270°), в которых р- атомные орбитали, описывающие состояние неподеленных пар р-электронов перпендикулярные.

Максимальная длина -О-О- связи (1.457 Å и 1.459 Å) наблюдается в син- и анти- перипланарных конформациях ($\angle\text{H-O-O-H} = 0^\circ$ и 180°), в которых р-атомные орбитали описывают состояние неподеленных пар р-электронов. Изменение конформаций H_2O_2 сопровождается заметным изменением величины валентных углов. В диапазоне координаты внутреннего вращения от 0° до 360° изменение величины валентного угла ООН описывается параболической зависимостью от 98.3° до 104.1° . В водной среде наблюдаются аналогичные эффекты.

Рассчитаны ИК- и КР- спектры пероксида водорода в приближении ИМ и в водной среде в приближении РСМ. Выполнено отнесение наблюдаемых в спектре пероксида водорода полос поглощения (ИК-) или испускания (КР-) к соответствующему типу колебания связей. Ниже рассмотрены рассчитанные ИК-спектры пероксида водорода.



Наиболее интенсивное поглощение в ИК-спектре пероксида водорода наблюдается в области торсионного колебания (τ Н-О-О-Н), отвечающего вращению -О-Н-групп вокруг пероксидной связи. Интенсивное поглощение в ИК-спектре пероксида водорода наблюдается в области валентных колебаний О-Н-связи и асимметричных колебаний угла Н-О-О, тогда как для валентного колебания пероксидной связи характерно очень слабое поглощение, затрудняющее использование этой полосы при анализе пероксида водорода.

Установлено, что соотношение частот нормальных колебаний H_2O_2 , рассчитанных на уровне теории MP2/6-311++G(d,p) в приближении модели изолированной молекулы и с учетом водной среды в приближении РСМ описывается линейной зависимостью.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГОМОЛИЗА КУМИЛГИДРОПЕРОКСИДА В СРЕДЕ АЦЕТОНИТРИЛА

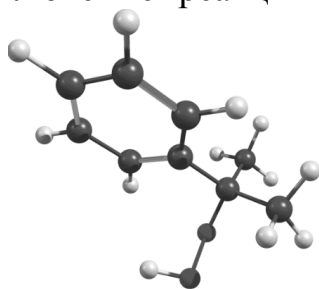
Туровский Н.А.¹, Туровская М.К.², Руднева А.А.¹

¹ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк

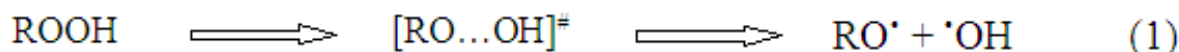
²ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненка», г. Донецк

na.turovskij@gmail.com

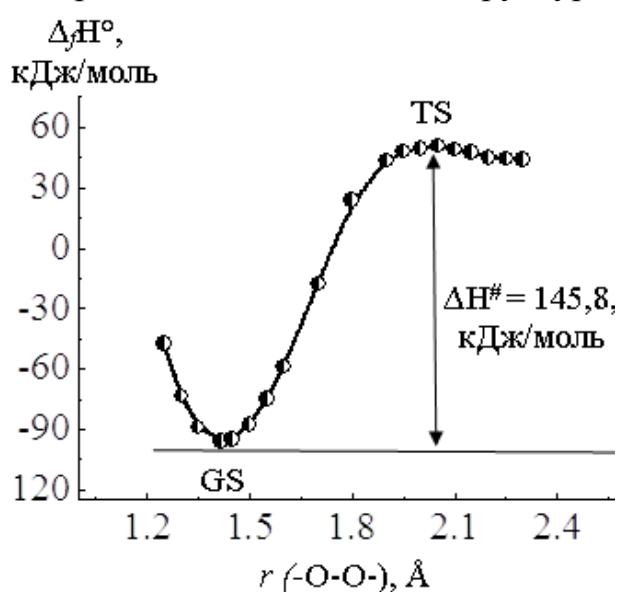
Процессы образования и радикального распада гидропероксидов - ключевые реакции биологически важных процессов: окисления липидов клеточных мембран, деструкции ДНК и белков.



Молекулярное моделирование реакции гомолиза (схема 1) кумилгидропероксида (ROOH) в среде ацетонитрила выполнено PM7 методом полуэмпирической квантовой химии на уровне теории НХФ. Моделирование влияния растворителя выполнено в приближении модели COSMO.



Сечение поверхности потенциальной энергии гомолиза ROOH получено при изменении длины пероксидной связи от 1.3 Å до 2.4 Å с шагом 0.1 Å, а в окрестности минимума и максимума энергии с шагом 0.05 Å. Структурные параметры ряда конфигураций ядерного остова ROOH при фиксированных значениях координаты реакции (-O-O- связи) оптимизированы с величиной нормы градиента 0.001. На пути минимальной энергии реакции гомолиза ROOH локализовано переходное состояние (TS) при -O...O- межъядерном расстоянии 2.05 Å. Величины энтальпии, энтропии и объема активации гомолиза ROOH в среде ацетонитрила равны 145.8 кДж/моль, 35.4 Дж/(моль·К) и 6.8 Å³ соответственно. В рассчитанном ИК-спектре переходного состояния наблюдается одна отрицательная частота колебания ($\nu = -319 \text{ см}^{-1}$), которая соответствует координате реакции гомолиза ROOH. Показано, что энтальпия реакции (1) равна 141.7 кДж/моль. Обсуждается эффект согласованности диссоциационного предела и BDE в реакции гомолиза кумилгидропероксида в ацетонитрале.



ПРИМЕНЕНИЕ ПОПУЛЯРНЫХ ФУНКЦИОНАЛОВ В ЗАДАЧЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Туровцев В.В.

Тверской государственной медицинский университет, Тверь

turtsma@tversu.ru

Определение физико-химических свойств веществ с «химической» точностью требует учёта ангармонизма колебаний и конформационных превращений в нежёстких соединениях. На данный момент наибольшую трудность при решении задачи внутреннего вращения представляет поиск сечения поверхности потенциальной энергии $V(\varphi)$ (ППЭ, потенциальной функции или адиабатического потенциала), подстановка которого в торсионное уравнение Шредингера позволяло бы получать расчётные спектры, близкие к экспериментальным.

К сожалению, $V(\varphi)$ приходится вычислять поточечно (табличное представление), где каждая точка на ППЭ есть решение электронного уравнения Шредингера. Таким образом при использовании post-HF методов процедура нахождения $V(\varphi)$ занимает значительное время и является очень ресурсоёмкой. Поэтому представляется актуальным определение набора «метод/базис» в рамках DFT, дающего приемлемые результаты с наименьшими затратами.

В работе были протестированы популярные функционалы вблизи вариационного предела в базисе QZ4P слетеровских декартовых функций (программа ADF 2021) применительно к воспроизведению относительной энергии *gauche*-конформера этанола. Все ускорители были отключены, а погрешность расчёта полной электронной энергии была меньше 1 см^{-1} . Полученная разность полных электронных энергий (ΔE) *trans*- и *gauche*-конформеров указана в Таблице. По литературным данным ΔE составляет в см^{-1} : 18.8 [1], 34.5 [2], 39.2 [3], 39.4 [4], 41.2 [5], 45 [6]. Как следует из Таблицы, значение ΔE вблизи вариационного предела в интервале 19 – 45 см^{-1} обеспечивают обменно-корреляционные потенциалы BHandH, RS.WB97, RS.LCY.BP86, RS.WB97X, RS.LCY.PBE, MPW1K, RS.M11, B1PW91, RS.N12.SX, BLYP, RS.HSE06, PBE0, SCAN, M06.2X, TPSSH, MPW1PW, RS.HSE03. Следует отметить, что некоторые функционалы неверно воспроизводят энергию наиболее устойчивого конформера, т.е. согласно проведённым расчетам *gauche*-конформер предполагается лежащим ниже по энергии, чем *trans*- конформер ($\Delta E < 0$).

Таблица. Разность энергий ΔE между *gauche*- и *trans*- конформерами этанола, см^{-1} .

Функционал	ΔE	Функционал	ΔE	Функционал	ΔE
M06L	84,7	MPW1K	36,2	BP86	6,4
RS.MN12.SX	71,8	RS.M11	32,3	N12	4,4

BHandHLYP	68,5	B1PW91	29,2	RPBE	3,7
RS.LCY.BLYP	66,5	RS.N12.SX	28,5	PW91	3,7
MN15.L	61,7	BLYP	28,5	revPBE	3,5
RS.CAM.B3LYP	57,3	RS.HSE06	27,4	mPBE	2,9
M06	56,2	PBE0	26,1	PBE	2,0
B1LYP	53,6	SCAN	24,8	O3LYP	-5,0
RS.CAMY.B3LYP	53,1	M06.2X	24,4	HTBS	-7,0
KMLYP	52,9	TPSSH	22,8	MVS	-7,5
X3LYP	48,7	MPW1PW	22,6	KT1	-7,5
B3LYP	47,4	RS.HSE03	21,7	PBEsol	-11,4
BHandH	43,9	MN15	12,5	LDA	-12,7
RS.WB97	40,4	TPSS	12,3	KT2	-21,5
RS.LCY.BP86	40,2	OLYP	9,4	GAM	-22,2
RS.WB97X	37,1	revTPSS	7,0	OPBE	-36,9
RS.LCY.PBE	36,7	mPW	6,6	M06.HF	-47,6

Последующее изучение позволит сузить количество функционалов и размер базиса. Ранее были сделаны оценки применимости DFT к определению энтальпии образования веществ [7] в базисах слетеровских декартовых функций QZ4P, aug-TZ2P и TZ2P. Наименьшую погрешность на вариационном пределе показали функционалы OPBE, X3LYP, B3LYP, revTPSS, M06L, M06, TPSS, CAMY-B3LYP. При этом наилучшая воспроизводимость свойств достигалась с функционалом M06.

Список литературы:

1. Senent M. L., Smeyers Y. G., Domínguez-Gómez R., Villa M. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 5809.
2. Pearson J. C., Brauer C. S., Drouin B. J. // J. Mol. Spectrosc. 2008. V. 251. P. 394.
3. Pearson J. C., Sastry K. V. L. N., Herbst E., de Lucia F. C. // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 175. P. 246.
4. Pitsevich G. A., Doroshenko I. Yu., Pogorelov V. Ye., Sablinskas V., Balevicius V. // Low Temp. Phys. 2013. V. 39. P. 389.
5. Kakar R. K., Quade C. R. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4300.
6. Durig R., Larssen R. A. // J. Mol. Struct. 1989. V. 238. P. 195.
7. Turovtsev V. V., Orlov Yu. D., Kaplunov I. A., Fedina Yu. A., Zubkov V. V. // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1352, No. 1. P. 1352:012058.

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ СШИВКИ ГИДРОГЕЛЕВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Тюрина Т.Г., Завязкина Т.И.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», Донецк
t_turina@mail.ru

Гидрогели на основе поливинилового спирта (ПВС) обладают высокой биосовместимостью, благодаря чему представляют широкий интерес для разработки биомедицинских материалов, например, [1,2]. Перспективными с точки зрения биомедицинского применения считаются умеренно сшитые гидрогели ПВС с молекулярной массой между узлами сшивки в диапазоне 3500–6000 г/моль [3].

В настоящей работе с использованием ПВС и сополимера малеинового ангидрида с винилацетатом (МА–ВА) в соотношении 4:1, а также иницирующей системы персульфат аммония–триэтанолламин (ПСА–ТЭА) получены гидрогелевые пленки, для которых рассчитаны значения молекулярной массы между узлами сшивки \bar{M}_c и плотность сшивки ρ_c (таблица). Экспериментально найденное значение параметра взаимодействия полимера и растворителя, использованное в расчетах, для данного гидрогеля составило 0,486.

Таблица

Значения параметров сшивки гидрогелей ПВС/МА–ВА

ПСА:ТЭА, мас.%	Содержание глицерина, мас.%	Время прогрева при 100 °С, ч	\bar{M}_c , г/моль	$\rho_c \cdot 10^4$, моль/см ³
0,75:0	–	1	620	21,9
0,75:1,8	–	1	9842	1,2
0,75:3,5	–	1	6239	1,9
0,75:5,9	–	1	7750	1,6
0,75:0	–	2	175	69,1
0,75:0	6	2	168	71,5
0,75:0	9	2	189	63,5

Полученные результаты показывают, что плотность сшивки значительно возрастает для пленок, полученных без ТЭА, тогда как иницирующая система ПСА–ТЭА позволяет получить гидрогели с параметрами сшивки, соответствующими требованиям к материалам биомедицинского применения.

Список литературы:

1. Santosh Bashyal et al. // *Pharmaceutics*. 2020. Vol. 12. №3. 270.
2. Muggli D.S., Burkoth A.K., Anseth K.S. // *J. Biomed. Mater. Res.* 1998. № 46. P. 271–278.
3. Peppas N.A., Wright S.L. // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 1998. Vol. 46. P. 15-29.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Тюрина Т.Г., Заречная О.М.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л. М. Литвиненко», Донецк

t_tiurina@mail.ru

Полимеризация N-винилпирролидона (ВП) в присутствии пероксида бензоила (ПБ) изучалась мало, вследствие возможности протекания в протонных растворителях побочных реакций образования бензойной кислоты и гидролиза ВП [1]. Однако в работе [2] показана возможность получения поли-ВП при иницировании ПБ в отсутствие растворителя, а нами в аналогичных условиях были получены (со)полимеры ВП [3].

Цель работы состоит в объяснении экспериментальных результатов распада пероксида бензоила в N-винилпирролидоне с привлечением квантово-химических расчетов.

Отсутствие в реакционных смесях ВП с ПБ следов бензойной кислоты или бензола позволяет полагать, что бензоатные радикалы могут присоединяться к кольцу или группе двойной связи ВП. Анализ расходования ПБ и групп $\text{CH}_2=\text{CH}$ - ВП в его смесях с ПБ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}$ - в поли-ВП по данным ЯМР показал, что выделенные полимеры содержат в 3-4 раза меньше бензоатных остатков, чем находилось в смеси. Это означает, что в реакционной смеси находится большое количество ди- и олигомерных продуктов или продуктов замещения по кольцу, которые невозможно идентифицировать методом ^1H ЯМР на фоне существенного (10-50-кратного) избытка мономера ВП.

Нами был проведен расчет возможных путей взаимодействия ВП с бензоатным радикалом $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$ (R^\bullet) с использованием пакета ORCA 4.2.1 [4], результаты которого приведены в таблице, для реакций, показанных на схеме ниже.

Таблица
Активационные и термодинамические параметры реакций (1-5), $T=298\text{ K}$ (кДж/моль); уровень расчетов $\omega\text{B97x-V/def2-TZVP // BP86/def2-SVP}$

Реакция	Активационные			Термодинамические			
	ΔH^\ddagger	$T \cdot \Delta S^\ddagger$	ΔG^\ddagger	ΔH	$T \cdot \Delta S$	ΔG	
1	$1+\text{R}^\bullet \rightarrow \text{TS1a} \rightarrow 2\text{a}$	-35,81	-55,09	19,28	-99,65	-53,25	-46,40
	$1+\text{R}^\bullet \rightarrow \text{TS1b} \rightarrow 2\text{b}$	-25,01	-56,96	31,95	-130,67	-57,57	-73,10
2	$1+2\text{a} \rightarrow \text{TS2a} \rightarrow 3\text{a}$	-24,15	-63,54	39,39	-153,06	-66,14	-86,91
	$1+2\text{b} \rightarrow \text{TS2b} \rightarrow 3\text{b}$	-0,82	-60,54	59,72	-103,59	-59,17	-44,41
3	$1+2\text{a} \rightarrow \text{TS3a} \rightarrow 4\text{a}+5$	19,24	-58,35	77,60	-43,10	-1,13	-41,97
	$1+2\text{b} \rightarrow \text{TS3b} \rightarrow 4\text{b}+5$	38,86	-57,20	96,06	10,58	3,56	7,02
4	$2\text{a} + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{TS4} \rightarrow 6$				-388,71	-68,82	-319,88
	$2\text{b} + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{TS4} \rightarrow 6$	-	-	-	-357,69	-64,50	-293,19
5	$5 + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{TS5} \rightarrow 7$	-	-	-	-372,33	-65,13	-307,20

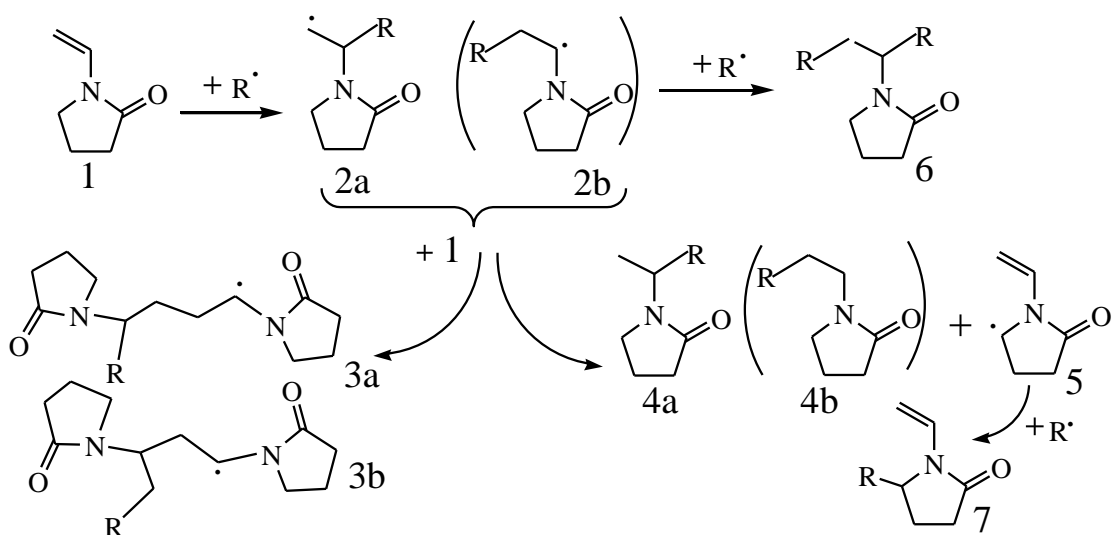


Схема взаимодействия ВП с бензоатными радикалами $C_6H_5C(O)O\cdot$ ($R\cdot$)

Результаты расчета показывают, что:

- присоединение бензоатного радикала по «голове» (образование **2a**) характеризуется более низким активационным барьером, хотя термодинамические параметры присоединения по «хвосту» ниже; в тоже время для дальнейшего роста цепи энергетически выгоднее присоединение молекулы ВП к радикалу **2a**;

- последнее справедливо также для реакции (3), в которой происходит передача цепи; участием в ней радикала **2b** можно практически пренебречь;

- реакции обрыва цепи (4) и (5) имеют существенный выигрыш в ΔG , что неизбежно должно привести к превалированию их относительно реакции роста (2).

Таким образом, радикал ПБ в смеси с ВП может активно расходоваться в реакциях обрыва, в том числе за счет отрыва лабильных атомов водорода лактамного цикла. Образующиеся соединения **5** могут также участвовать в росте и включаться в полимерную цепь, на что указывает наличие сигналов в области 6,5–4,8 м. д. в спектрах выделенных образцов полимеров.

Список литературы:

1. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1998. 252 с.
2. Camilo A.P.R., Felisberti M.I., Mano V. // Anais do IX Brazilian MRS Meeting, Ouro Preto, 2010. Vol. 1.
3. Зайцев С.Ю., Тюрина Т.Г., Зайцева В.В. // Ветеринария, зоотехния и биотехнология. 2015. № 8. С. 64-69.
4. Neese F. // Computational Molecular Science. 2012. Vol. 2. N 1. P. 73–78.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СШИВКИ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И Na-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Тюрина Т.Г., Крюк Т.В., Кудрявцева Т.А., Романенко Н.А.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л. М. Литвиненко», Донецк

t_tiurina@mail.ru

Гидрогели на основе крахмала (Кр) представляют интерес как потенциальные матричные формы для целевой доставки лекарственных веществ благодаря своей биоразлагаемости, нетоксичности и дешевизне. Для получения сетчатых структур крахмал обычно комбинируют с другими полимерами и/или низкомолекулярными веществами [1]. Для гидрогелевых сеток, которые предполагается использовать как системы доставки лекарств, важно знать их степень сшивания и размер пор [2].

Целью работы было определение параметров сшивки гидрогелей на основе кукурузного крахмала и Na-карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Пленочные материалы получали при различных соотношениях Кр/КМЦ в присутствии 7 мас.% сшивающего агента (лимонной (ЛК), янтарной (ЯК) или глутаровой (ГК) кислоты) и 50 мас.% пластификатора (глицерина). Степень набухания α_{∞} , плотность сшивки ρ_c , среднюю молекулярную массу между узлами сшивки \bar{M}_c и размер ячейки полимерной сетки ξ рассчитывали по результатам набухания в водном растворе в соответствии с [3], результаты представлены в таблице.

Таблица

Результаты определения параметров набухания и сшивки гидрогелей

Параметр	Кр/КМЦ 80:20			Кр/КМЦ 85:15			Кр/КМЦ 90:10		
	ЛК	ЯК	ГК	ЛК	ЯК	ГК	ЛК	ЯК	ГК
$\alpha_{\infty}, \%$	340	440	450	270	410	445	200	280	490
$\rho_c \cdot 10^{-4}, \text{ моль/см}^3$	7,2	4,2	3,8	11,2	4,8	4,0	17,5	10,1	3,2
$\bar{M}_c, \text{ г/моль}$	2200	3900	4300	1500	3400	4100	900	1600	5000
$\xi, \text{ \AA}$	122	172	182	94	159	180	71	101	208

Установлено, что более высокая плотность сшивки и наименьший размер ячеек наблюдается при введении в состав полимерной композиции ЛК. В случае добавок ЛК и ЯК снижение количества КМЦ приводит к повышению степени сшивки полисахаридов. Использование в качестве сшивающего агента ГК не позволило получить стабильные результаты.

Полученные данные свидетельствуют о возможности регулирования структуры полисахаридных гидрогелевых матриц путем варьирования состава полимерной композиции и природы сшивающего агента.

Список литературы:

1. Kesharwani P. et al. // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2021. Vol. 66. P. 102914.
2. Singh B., Sharma V. // Carbohydr. Polym. 2014. Vol. 101. P. 928-940.
3. Peppas N.A., Wright S.L. // Eur. J. Pharm. Biopharm. 1998. Vol. 46. P. 15-29.

ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ П-А ПОДГРУППЫ ПРИ АНАЛИЗЕ МЕЗИМА И ПАНКРЕАТИНА С РАЗЛИЧНЫМИ ИНДИКАТОРАМИ

Уварова С.С.¹, Никольский В.М.¹

¹Тверской государственный университет, Тверь
draconofus@gmail.com

Панкреатин компенсирует недостаточную активность собственных ферментов, способствует улучшению процесса пищеварения. Выпускается под разными торговыми наименованиями, например, «Биофесталь», «Нормоэнзим», «Ферестал», «Фестал» и т.п.

Федеральная служба по надзору в сфере здравоохранения РФ письмом от 13 октября 2021 г. отмечает, что под разными торговыми названиями одного препарата может производиться фальсифицикат, например, установлено, что препарат «Креон®» серии 58890, на вторичных упаковках которого указан производитель «Эбботт Лэбораториз ГмбХ, Германия» имеет признаки фальсификации.

В Базах лекарственных средств, изъятых из обращения, присутствует «Панкреатин» ОАО «ТЮМЕНСКИЙ ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ЗАВОД», ОАО «ИРБИТСКИЙ ХИМФАРМЗАВОД» и др.

МЕЗИМ® ФОРТЕ также неизменно входит в топ-3 безрецептурных лекарственных средств по объему розничной реализации.

Фальсификация препаратов, пользующихся массовым спросом, создает угрозу для жизни и здоровья населения.

Чтобы организм получал только пользу от употребления двух этих минералов, необходимо принимать кальций и магний в соотношении 2 : 1.

Организм устроен таким образом, что избыток кальция, вызванный чрезмерным его употреблением, дает совершенно противоположный эффект – кости становятся слабыми, мышцы твердеют, суставы все хуже справляются со своими обязанностями.

При нехватке магния кальций занимает его место, откладываясь тем самым не в костях и зубах, а в совершенно неожиданных местах, где должен находиться магний. Такое явление часто наблюдается в мышцах: излишки кальция откладываются в них, потому они твердеют (увеличивается риск возникновения инфаркта), а тем временем кости становятся более хрупкими.

Избыток магния не вызывает таких серьезных изменений. Его излишки легко выводятся из организма.

Для быстрого и надежного определения таких компонентов мезима и панкреатина как стеараты кальция или магния в качестве комплексонометрического титранта для определения кальция нами взяты созданные на кафедре неорганической и аналитической химии ТвГУ экологически безопасные комплексоны, производные дикарбоновых аминокислот [1].

Для определения кальция была выбрана методика, основанная на титровании пробы раствором динатриевой соли комплексона [2].

Для определения магния использована классическая аналитическая реакция взаимодействия индикатора титаната желтого с анализируемым металлом [3]. В сильнощелочной среде ($\text{pH} > 12$) титановый желтый с магнием образует адсорбционное соединение красного или оранжевого цвета. Открываемый минимум 1,5 мкг магния, предельное разбавление $1:3,3 \cdot 10^5$. Щелочные и щелочноземельные металлы не мешают реакции.

Аналізу подвергали препараты: МЕЗИМ® ФОРТЕ 10000 немецкого производителя Берлин-Хеми АГ и ПАНКРЕАТИН отечественной фирмы ПАО «Биосинтез».

При исследовании указанных лекарственных средств было установлено содержание стеарата магния в 1 таблетке мезима – 1,867 мг, содержание стеарата кальция в 1 таблетке панкреатина – 3,120 мг. Это соответствует данным состава, представленного в инструкции к препарату.

Список литературы:

1. Loginova E. S., Nikol'skii V. M., Tolkacheva L. N., Lukryanova N. I. Synthesis and some properties of complexones, succinic acid derivatives // Russian Chemical Bulletin, 2016, Vol. 65, No. 9, P. 2206-2210, DOI: 10.1007/S11172-016-1569-7.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство // В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.; под ред. Ю.А. Золотова.-М.: Высш. Шк., 2001.-263с.
3. Тихонов В.Н. Аналитическая химия магния. - М.: Наука, 1973.-254 с.

ПРИМЕНЕНИЕ НОВОГО МЕТОДА РАСЧЕТА ДЛЯ ДФТ МОДЕЛИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ MU – ФАЗЫ СИСТЕМЫ FE-MO В ФЕРРОМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ

Удовский А.Л., Васильев Д.А.,

ФГБУН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова
РАН, Москва, Россия

al-udovsky1@yandex.ru, vasilyev-d@yandex.ru

В целях упрочнения ферритных сталей применяют дополнительное легирование железо-хромистых сталей молибденом. Однако стабильность оцк – фазы в системе Fe-Mo лимитирует наличие Лавес-фазы, а при повышенных температурах наличие μ - и σ - фаз. Получение экспериментальных термодинамических данных для вышеуказанных фаз представляет значительные трудности ввиду чрезвычайно вяло протекающих диффузионных процессов для достижения равновесий при возникновении и наличии в этих интерметаллических фазах областей гомогенности. Последнее также является значительным препятствием для применения квантово-механических расчетов (КМР), поскольку, как показывают экспериментальные результаты нейтронно - структурных исследований [1], различные подрешетки μ - и σ - фаз заполняются атомами обоих компонентов, имеющих окружения атомами обоих компонентов с различными координационными числами (КЧ= 12, 14, 15 и для μ - еще 16). Разработанная 3-х подрешеточная статистическая модель (ЗПМ) [2] позволяет использовать результаты КМР для основного состояния стехиометрических составов для “привязки” к энергиям смешения стабильных состояний и вычисления энергетических параметров ЗПМ с последующим расчетом системы уравнений состояния. В рамках ЗПМ система уравнений состояния получается минимизацией функционала свободной энергии Гиббса смешения при фиксированных температуре и составах сплава, выступающих как внешние параметры, по независимым структурным свойствам, которыми являются парциальные концентрации атомов компонентов, расположенные на различных 3-х модельных подрешетках интерметаллического соединения.

Дополнительными сложностями являются вычисления энергии связи различных конфигураций и отбор из них стабильных конфигураций. Целями настоящей работы являются проведение КМР полных энергий связи для различных конфигураций при фиксированном химическом составе $x(Mo)=2/13 \approx 0,154$ для μ - фазы системы Fe – Mo для основного состояния. КМР проводили с использованием лицензионного программного пакета WIEN2k[3]. В работе [4] был предложен и далее разработан оригинальный алгоритм вычисления минимальных значений полной энергии (E_{tot}) в зависимости от двух независимых структурных переменных – параметров тетрагональной решетки. Первое применение к расчетам структурных

свойств и полных энергий, как для чистых компонентов, так и для стехиометрических составов упорядоченных комплексов со структурой μ -фазы в системе Fe – Mo уже был описан авторами в работе [5]. В целях сокращения временных затрат КМР проводили сначала при более мягких критериях выхода из самосогласованной процедуры с учетом релаксации решетки (число плоских волн $k=2000$ и критерии по энергии $dE=10E(-7)$ Ry/ячейка и по силам $dF=1,0$ mRy/a.e.), а затем - при более жестких критериях : $k=5000$, $dE=10E(-8)$ Ry/ячейка, $dF=0,5$ mRy/a.e.

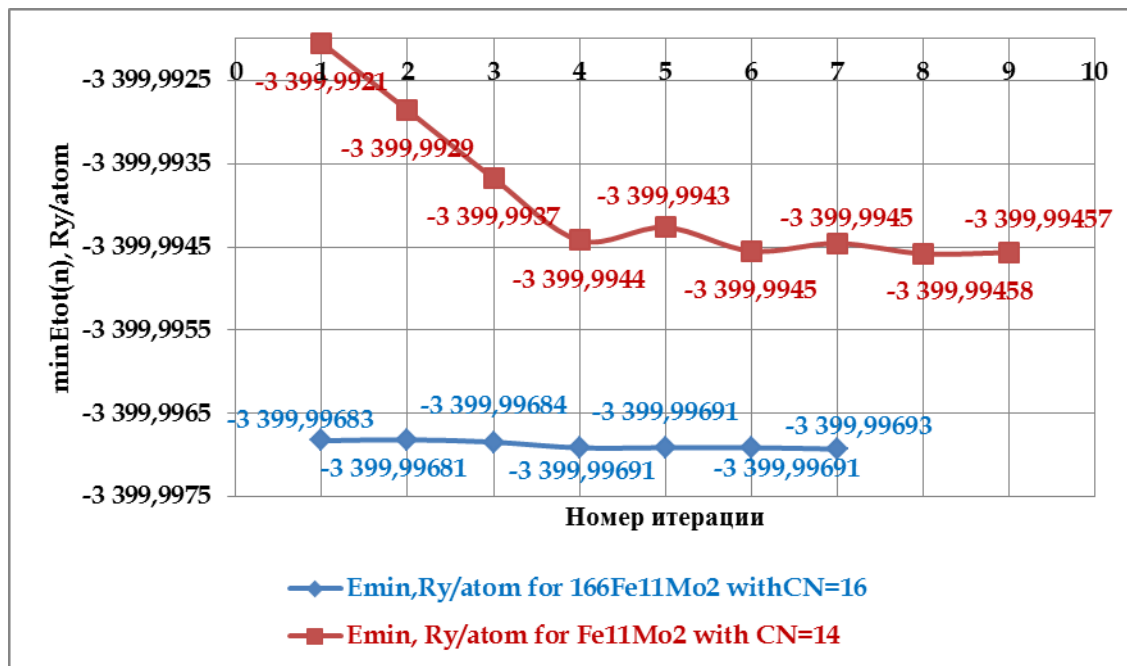


Рис.1. Сравнение зависимостей $E_{min}(n)$, Ry/atom для разных конфигураций фиксированного состава $x(\text{Mo})=0,154$ μ - фазы $166\text{Fe}1\text{Fe}6\text{Mo}2\text{Fe}2\text{Fe}2$ (Mo CN=16) и $166\text{Fe}1\text{Fe}6\text{Fe}2\text{Fe}2\text{Mo}2$ (Mo CN=14) при $n=1\div 2$ $dE=10E(-7)$ Ry/cell, $dF=1,0$ mRy/au $k=2000$; при $n=3\div 9$ $dE=10E(-8)$, $dF=0,5$ mRy/au $k=5000$

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530

Список литературы:

1. H.L. Yakel. // Acta Crystallography. В 39 (1983) 20.
2. A. Udovsky, , M. Kupavtsev.// J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 48 (3) В (2012) 483 – 489
3. Blaha P, Schwarz K, Madsen G, Kvasnicka D and Luitz J // 2001 WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna: Vienna University of Technology)
4. Udovsky A. // HTMC XVI – 16th UIPAC High Temperature Material Chemistry Conference (HTMC XVI) July 2-6, 2018, Ekaterinburg, Russia, Book of Abstracts, p.46
5. A L Udovsky and D A Vasilyev. // Journal of Physics: Conference Series 2052 (2021) 012048 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/2052/1/012048

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИЙ СМЕШЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ СО СТРУКТУРОЙ SIGMA – ФАЗЫ В СИСТЕМЕ FE-МО В ФЕРРОМАГНИТНОМ СОСТОЯНИИ

Удовский А.Л., Кунавцев М.В.

ФГБУН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН,
Ленинский проспект, 49 119991, Москва, Россия

audovskiy@imet.ac.ru, mikhail_77@mail.ru

Целью данной работы является исследование области существования σ -фазы системы Fe-Mo. Квантово-механические расчеты (КМР) проводили с использованием лицензионного программного пакета WIEN2k[1]. Авторами настоящей работы был разработан и применен оригинальный алгоритм определения минимальных значений полной энергии (E_{tot}) в зависимости от двух независимых структурных переменных – параметров решетки [2,3,4]. В соответствии с разработанной методологией [2-4] были оценены начальные значения параметров кристаллических решеток метастабильных σ – фаз чистых компонентов $a(Fe)$, $c(Fe)$ и $a(Mo)$, $c(Mo)$ из приближенных равенств занимаемого объема в расчете на один атом как для Fe, так и Mo в ОЦК – и σ - фазах соответственно [3-4]. В данной работе использовали радиусы muffin-tin в σ - фазах 2,03 а.е. для “cores” атомов Fe и 2,15 а.е. для Mo соответственно.

Минимизацию полной энергии проводили в соответствии с алгоритмом [2,4] в 3-хмерном пространстве $E_{tot} - a - c$, где “a” и “c” параметры кристаллической решетки sigma - фазы. Таким образом, были вычислены сначала оптимизированные значения параметров решетки (a, c) sigma – фаз и E_{tot} парамагнитного (ПМ) Mo и ферро - магнитного (ФМ) Fe.

Для оценки равновесных значений параметров решетки для сплавов стехиометрических составов σ – фазы системы Fe-Mo использовали данные, представленные в таблице 1 и правило Вегарда для параметров кристаллической решетки σ – фазы в зависимости от состава, аналогично [5]. Таким образом, были получены начальные (стартовые) значения параметров решеток для разных составов σ – фазы для разных конфигураций в целях поиска минимума E_{tot} σ – фазы (Fe-40Mo%, Fe-53%Mo, Fe-60%Mo) в пространстве $E_{tot} - a - c$ для сплавов стехиометрических составов химических соединений системы Fe-Mo. В настоящей работе были рассчитаны оптимизированные значения параметров кристаллических решеток, энергии смешения сплавов стехиометрических составов для системы Fe-Mo, в сплавах Fe-40ат.%Mo, Fe-53ат.% Mo, Fe-60ат.% Mo, причем на различных подрешетках размещали атомы только одного сорта, в зависимости от объема ячейки со структурой σ -фазы для различных конфигураций (вариантов) распределения атомов только одного компонента на разных подрешетках (см. табл.1).

Таблица 1. Значения полных энергий (Etot) и параметры решеток упорядоченных стабильных (равновесных) конфигураций стехиометрических составов sigma – фазы системы Fe-Mo для основного состояния

Mo ат%	Стабильная конфигурация	Etot (Ry/Cell)	a, Bohr	c, Bohr
40	Fe ₂ ¹² Mo ₄ ¹⁵ Fe ₈ ¹⁴ Fe ₈ ¹² Mo ₈ ¹⁴	-143010,903978	17,02482	9,119539
53	Fe ₂ ¹² Fe ₄ ¹⁵ Mo ₈ ¹⁴ Fe ₈ ¹² Mo ₈ ¹⁴	-165225,127427	17,34673	9,240712
60	Mo ₂ ¹² Fe ₄ ¹⁵ Mo ₈ ¹⁴ Fe ₈ ¹² Mo ₈ ¹⁴	-176332,225946	17,48420	9,321528

Проведено моделирование и построены концентрационные зависимости энергии смешения и осуществлен отбор структурных свойств для стабильных конфигураций σ - фазы. КМР проводили для Kmax=5000- (число присоединенных плоских волн) и с учетом релаксации решетки с точностью по энергии dE=10E(-8) Ry/cell и силам **dF=0,1mRy/au**. По результатам табл. 1 был построен график зависимости энергии смешения σ – фазы относительно σ - фаз чистых компонентов в зависимости от состава x(Mo) σ - фазы системы Fe-Mo (рисунок 1)

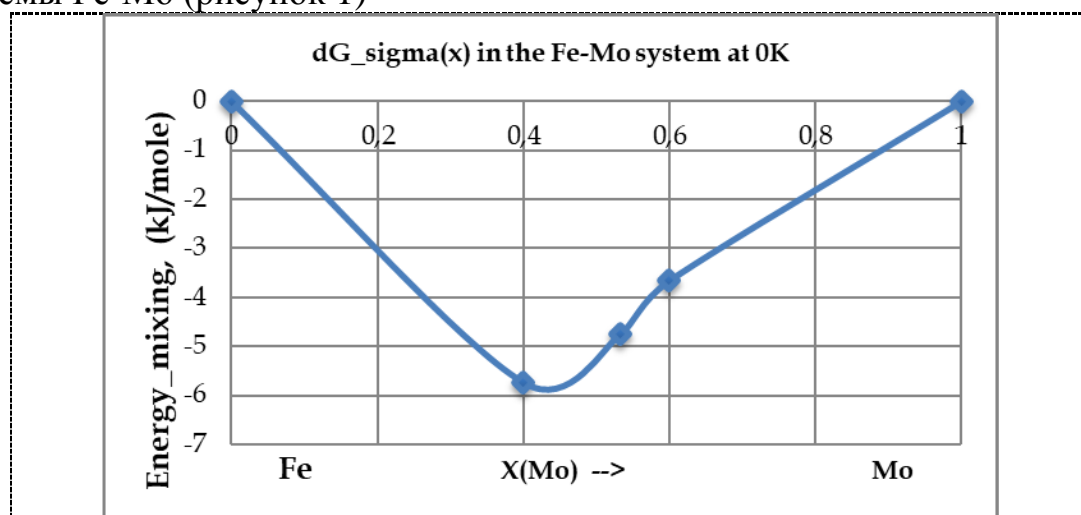


Рис. 1. Зависимость энергии смешения σ – фазы относительно σ - фаз чистых компонентов в зависимости от состава x(Mo) σ - фазы системы Fe-Mo.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530

Список литературы:

1. Blaha P, Schwarz K, Madsen G, Kvasnicka D and Luitz J 2001 WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna: Vienna University of Technology).
2. Udovsky A. HTMC XVI – 16th UIPAC High Temperature Material Chemistry Conference (HTMC XVI) July 2-6, 2018, Ekaterinburg, Russia, Book of Abstracts, p.46
3. Купавцев М.В., Удовский А.Л. VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 19-22 ноября 2019, ИМЕТ РАН, Москва.
4. Удовский А.Л., Купавцев М.В. Девятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» Сборник научных трудов, г.Тверь, 20 – 24 мая 2019 г.
5. M. V. Kupavtsev and A. L. Udovsky. DFMN 2019 Journal of Physics: Conference Series, 1431 (2020) 012056 doi:10.1088/1742-6596/1431/1/012056

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ КОБАЛЬТ - И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

*Усачева В.Д.¹, Большакова Н.Н.¹, Дружинина Н.Ю.² Семенова Е.М.¹
ФГБОУ ВО Тверской государственный университет¹, Россия, Тверь
Военная академия воздушно-космической обороны имени Маршала
Советского Союза Г.К. Жукова², Россия, Тверь*

valeri.usach@yandex.ru

Из всех известных в настоящее время полярных диэлектриков кристаллы триглицинсульфата являются наиболее перспективными для использования в качестве активного элемента пироэлектрического приемника излучения или пировидикона [1]. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о влиянии отжига на диэлектрические свойства и процессы переключения кристаллов триглицинсульфата, содержащих одновременно два лиганда: Co^{2+} и Cr^{3+} . Концентрации примесей определялись в образцах методом химического анализа. Процессы переключения образцов исследованы с помощью схемы Сойера-Тауэра. Доменная структура кристаллов выявлена методом растровой электронной микроскопии [2,3].

В таблице приведены результаты измерений и расчета эффективной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{эф}}$) и элементов петли гистерезиса для исследуемых кристаллов при комнатной температуре.

№	Концентрации примеси хрома, 10^{-3} вес.%,	Концентрации примеси кобальта, 10^{-3} вес.%,	До и после отжига	$\epsilon_{\text{эф}}, 10^4$	$P, 10^{-2}$ Кл · м ⁻²	tgδ	η	$E_c, 10^4$ В · м ⁻¹
1	<< 10^{-2}	<< 10^{-2}	до	72	1,6	0,25	0,5	7,5
			после	77	1,8	0,50	0,4	7,3
2	<< 10^{-2}	0,1	до	12	2,2	0,11	0,10	12
			после	14	2,5	0,60	0,70	8,5
3	<< 10^{-2}	2,1	до	70	1,0	0,19	0,2	21
			после	75	1,5	0,62	0,2	17
4	3,4	<< 10^{-2}	до	6,5	1,6	0,13	0,30	13
			после	90	1,7	0,90	0,20	8,4
5	5,9	<< 10^{-2}	до	5,6	1,7	0,14	0,04	9,1
			после	83	1,8	0,60	0,20	7,3
6	7,3	<< 10^{-2}	до	26	2,5	0,14	0,13	8,7
			после	32	2,8	0,45	0,70	8,0
7	2,9	1,1	до	12	1,8	0,18	0,10	16
			после	36	2,3	0,16	0,30	15

Видно, что в результате отжига величины диэлектрической проницаемости для большинства образцов возрастают в среднем на 10%. Исключением являются кристаллы с высоким содержанием ионов хрома и наличием обеих примесей: в этих случаях наблюдается увеличение $\epsilon_{эф}$ до 80%.

После отжига образцов значения переключаемой поляризации возрастают в среднем на 13%, а коэрцитивных полей (E_c) уменьшаются на 8% - 10%.

Значения тангенса угла диэлектрических потерь для отожжённых кристаллов имеет экстремальную зависимость с максимумом для преимущественно хромсодержащих образцов. Однозначной концентрационной зависимости для величин, коэффициента униполярности (η) не наблюдается.

Определяющую роль в процессах переключения сегнетоэлектрических кристаллов играет поведение их доменной структуры. Для кристаллов ТГС: $Co^{2+}:Cr^{3+}$ она состоит из матрицы основного домена, внутри которой располагаются линзовидные микродомены с противоположной ориентацией вектора спонтанной поляризации (рис.1 а). С увеличением энергии бомбардирующих электронов число микророзродышей возрастает, размеры их увеличиваются (рис.1 б,в), а при ускоряющих напряжениях более 5кВ происходит переполяризация образца.

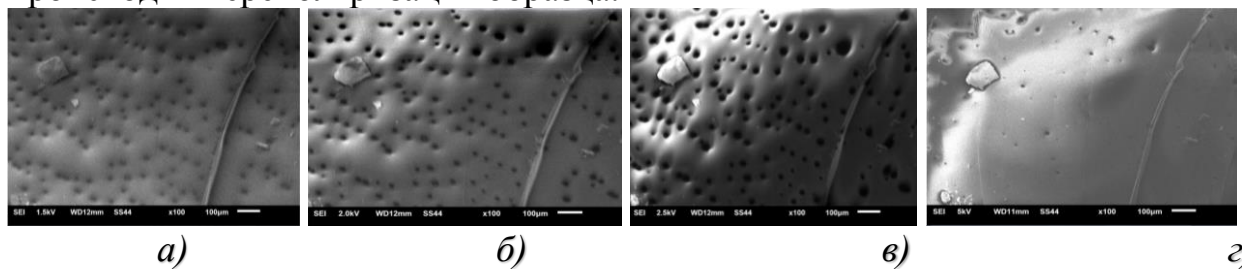


Рис.1. Изображения доменной структуры, полученные для образца ТГС: $Co^{2+}:Cr^{3+}$ при различных ускоряющих напряжениях: а) 1,5 кВ; б) 2,0 кВ; в) 2,5 кВ; г) 5,0 кВ.

Среди примесей типа внедрения наиболее сильное влияние на процессы переключения кристаллов ТГС оказывает хром. При вхождении ионов хрома в растущий кристалл ТГС формируется кластер – объемный и полярный хелатный комплекс. Он состоит из центрального иона Cr^{3+} , атомов азота и кислорода глициновых молекул GII и $GIII$ и атомов кислорода сульфатных групп. Химическая формула комплекса имеет вид: $Cr^{3+}(NH_2CH_2COO)_2 \cdot H_2SO_4^{2-} \cdot HSO_4^-$, что дает основание предполагать возможность возникновения дефекта в виде иона HSO_4^- .

Список литературы

- 1.Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания). Минск. Наука и техника. 1986. 216 с.
- 2.Богомолов А.А., Иванов В.В. Физика сегнетоэлектрических явлений. Тверь, ТвГУ, 2014, 160
- 3.Иванова А.И. Гречишкин Р.М. Большакова Н.Н. Беляков В.А. //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015, №9. С. 49-53.

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ, ДЕКОРИРОВАННЫХ АМФИФИЛЬНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ.

Ушакова А.С.¹, Лазутин А.А.¹, Василевская В.В.^{1,2}

¹ Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

² Московский Государственный Университет, Москва

paravoz-s@yandex.ru

Наночастицы с модифицированной поверхностью, декорированные высокомолекулярными линейными макромолекулами, образующими сферическую щетку, способны к самоорганизации в водных растворах, в случае, когда звенья макромолекул обладают и гидрофильными и гидрофобными свойствами [1,2]. В данной работе изучены структурные переходы амфифильных щеток на поверхности наночастицы (рис. 1) при изменении термодинамических параметров системы с помощью компьютерного моделирования и с использованием теоретических подходов самосогласованного поля и теории Хелфрига для бислоев [3, 4].

Рассмотрен случай селективности на масштабе составного А-В звена (рис. 1). Гидрофобные А-группы притягиваются друг к другу и вызывают агрегацию макромолекул, гидрофильные В-группы притягиваются к молекулам растворителя и увеличивают площадь поверхности структуры.

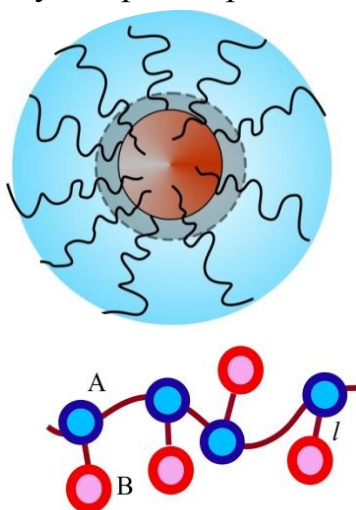


Рис. 1. Модель декорированной наночастицы, и макромолекулы с амфифильными звеньями.

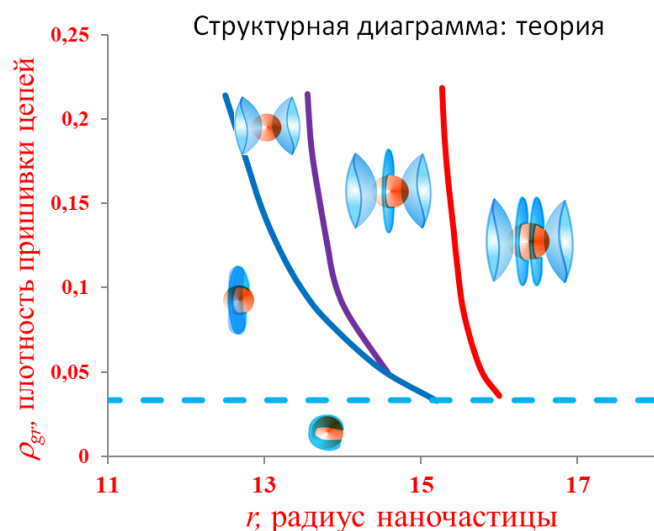
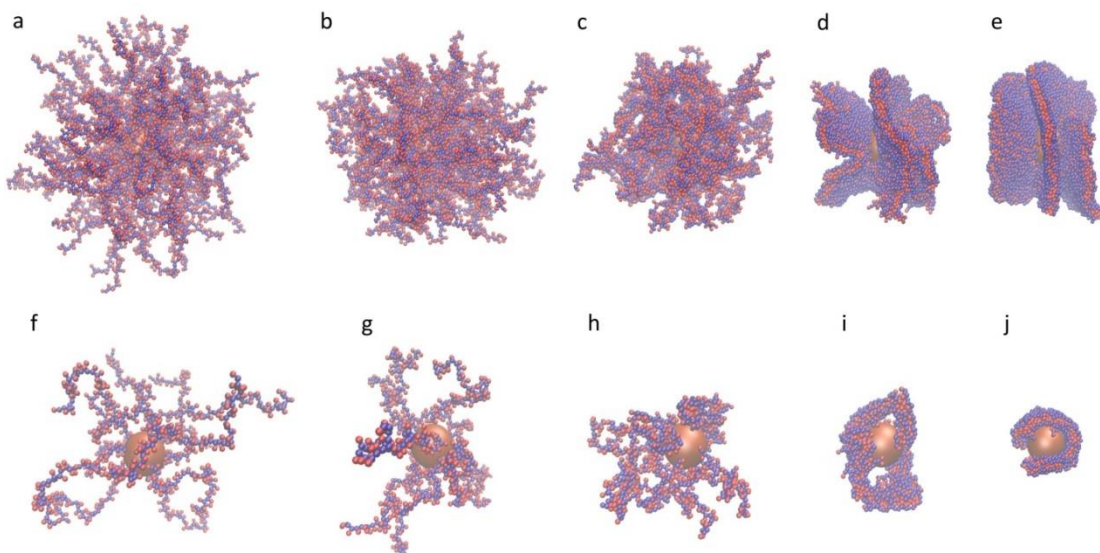


Рис. 2. Структурная диаграмма для декорированной наночастицы, полученная путем минимизации свободной энергии.

Путем минимизации свободной энергии системы было определено число слоев, их кривизна и объемная доля полимера внутри слоя. Также была получена последовательность переходов между структурами, построены структурные диаграммы (рис. 2) в зависимости от размера наночастицы и плотности прививки цепей, определены условия формирования многолепестковых структур.

Компьютерное моделирование амфифильных сферических щеток на поверхности наночастицы проводилось методами молекулярной динамики в программе LAMMPS. Учитывался исключенный объем бусин А-В звена, моделировалось отталкивание гидрофильных бусин от гидрофобных и притяжение гидрофобных бусин друг к другу. Растворитель учитывается неявно с помощью введения попарного потенциала Юкавы.

В результате изменения термодинамических параметров системы наблюдалось структурирование амфифильных щеток в «мульти-лепестковую» структуру, с тонкими изогнутыми лепестками. При низких плотностях прививки макромолекулы образовывали бислой, охватывающий всю поверхность или часть поверхности наночастицы. При высокой плотности прививки макромолекулы объединялись в тонкие бислои «лепестки» перпендикулярные поверхности частицы (рис. 3).



Результаты компьютерного моделирования хорошо согласуются с теоретическими исследованиями «мульти-лепестковой» структуры и позволяют сделать вывод о возможности самоорганизации амфифильных макромолекул на поверхности наночастицы. Исследованные структуры могут служить основой для создания новых композитных материалов

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-73-20104)

Список литературы:

1. Pu W.-F., Ushakova A.S, Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V. // J. Chem. Phys. 2020. Т. 152. № 234903(1-10).
2. Ushakova A.S, Lazutin A.A., Vasilevskaya V.V // Macromolecules. 2021. Т. 54. № 13. P. 6285–6295
3. Helfrich W. Z. // Naturforsh.1973. № 28c. P. 693-703.
4. Helfrich W. Z. // Naturforsh .1977. №33a. P. 305-315.

ОЦЕНКА КОНСТАНТ ГИБРИДИЗАЦИИ ДНК ПО МОДЕЛИ ПОЛИМЕРАЗНОЙ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ С ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫМ КРАСИТЕЛЕМ

Федоров А.А.¹

¹ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
f_aa@mail.ru

Полимеразная цепная реакция (ПЦР) является ключевым молекулярно-генетическим методом, применяемым для решения широкого круга научных и практических задач количественного анализа специфических последовательностей ДНК. В ходе ПЦР происходит циклическое копирование искомого фрагмента ДНК-мишени, а использование флуоресцентных репортеров, среди которых наиболее распространенными являются интеркаляционные красители, позволяет получить регистрируемый информационный сигнал в виде кумулятивной кривой. Несмотря на более чем тридцатилетнюю историю использования метода ПЦР в настоящее время отсутствует математический аппарат, позволяющий количественно описать процесс массообмена компонентов ПЦР [1]. С точки зрения химической кинетики ПЦР представляет собой многостадийную многокомпонентную ферментативную реакцию. Одним из ключевых моментов моделирования ПЦР с помощью математического аппарата ферментативной кинетики является вопрос о значениях константах скорости гибридизации праймеров с одноцепочечными ДНК-мишенями, а также скорости гибридизации комплементарных одноцепочечных фрагментов исходной ДНК-мишени.

Значение констант гибридизации определяется целым рядом факторов, среди которых основными являются: длина гибридизующихся фрагментов ДНК, последовательность нуклеотидных оснований, температура и ионная сила среды. Согласно данным литературы значения констант гибридизации лежат в диапазоне $10^5 - 10^7$ М/с [2,3].

Оценка констант гибридизации проводилась с помощью модели ПЦР, уравнения реакций которой представлены в таблице 1. Использовались следующие обозначения: F – одноцепочечный фрагмент искомой ДНК, Pr – праймер к целевой одноцепочечной ДНК F , S – комплекс праймера и одноцепочечного фрагмента ДНК F , IC – связанный и свободный интеркаляционный краситель. Модель была реализована на языке C++. Экспериментальные данные ПЦР для проверки модели были получены с помощью набора для ПЦР Амплитуб-РВ (АО Синтол) и прибора АНК-48 (ИАП РАН).

Максимальную точность аппроксимации экспериментальных кривых модельными удалось получить при $k_1=5 \cdot 10^5$ М/с и $k_2 = 3 \cdot 10^6$ М/с (рис.1), что хорошо согласуется с данными литературы о связи константы скорости ассоциации с длиной фрагментов ДНК. Важным результатом, полученным с помощью модели, является демонстрация того, что кривые накопления ДНК

и сигнала связанного интеркаляционного красителя не совпадают и не могут быть получены простым линейным пересчетом.

Таблица 1

Схема реакций модели ПЦР с интеркаляционным красителем.

Первичные реакции	$F + Pr \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} S, F + F \xrightarrow{k_2} P_2,$
Вторичные реакции	$F + S \xrightarrow{k_2} P_2 + Pr, S + S \xrightarrow{k_2} P_2 + Pr + Pr$
Реакции синтеза продукта	$S \xrightarrow{k_m} P_1$
Реакции связывания интеркаляционного красителя	$IC_{free} + P_1 \xrightarrow{k_{ic}} IC_{bound}, IC_{free} + P_2 \xrightarrow{k_{ic}} I_{bound}$

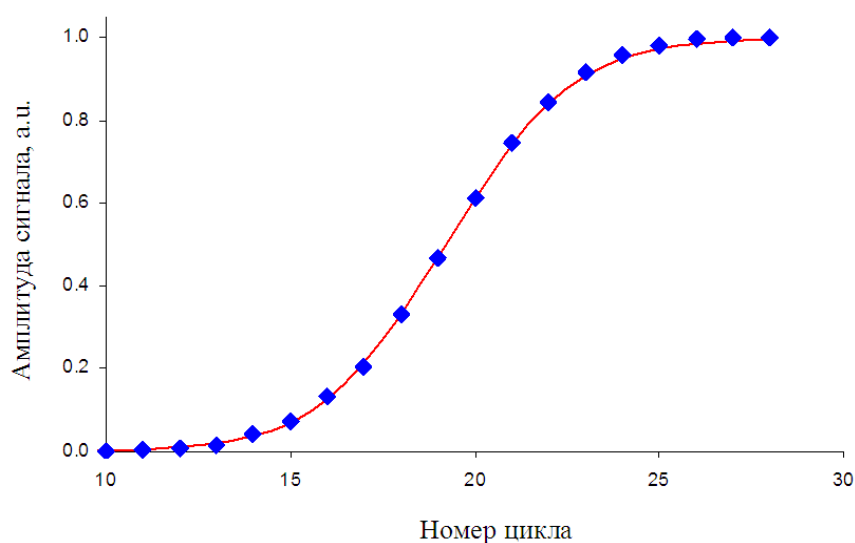


Рис. 1. Экспериментальная ПЦР кривая (сплошная линия) и модельная (ромбы). Концентрации компонентов реакции одинаковы. Концентрация модельной ДНК 10^6 копий на реакцию.

Список литературы:

1. Ребриков Д. В., Саматов Г. А., Трофимов Д. Ю. ПЦР "в реальном времени". Москва: Лаборатория знаний, 2021.
2. Vanjur L., Carzaniga T., Casiraghi L., Chiari M., Zanchetta G., Buscaglia M. // *Biophys. J.* 2020. V. 119. № 5. P. 989–1001.
3. Gao Y., Wolf L.K., Georgiadis R.M. // *Nucleic Acids Research.* 2006. V. 11. № 1. P. 3370–3377.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ АНАЛИЗА ЦИНКА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ

Фёдорова А.А., Никольский В.М.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail: angelinafedorova36@gmail.com

Известен способ определения цинка в водных растворах по реакции «родамина С» с ионами цинка с образованием окрашенного комплексного соединения, при котором осуществляется экстрагирование образованного комплекса диэтиловым эфиром и с последующим измерением светопоглощения образующегося коллоидного водного раствора [1]. Этот способ неудобен из-за высокой погрешности и длительности определения.

Возможно также определение цинка 8-оксихинолином осаждением цинка в виде желтого кристаллического осадка $Zn(C_9H_6NO_2) \cdot xH_2O$ из уксуснокислых растворов. После сушки при 130 -140 °С анализируется гравиметрическая форма оксихинолята цинка $Zn(C_9H_6NO_2)$. Осаждению не мешают алюминий, хром, железо, свинец, висмут, олово, мышьяк, кобальт, никель и марганец. Медь приходится маскировать тиомочевинной [2].

Необходимость проведения процесса маскирования меди, приводит к дополнительному приготовлению и использованию тиомочевины.

Более экспрессным является способ определения цинка антраниловой кислотой осаждением комплекса $Zn(C_7H_6NO_2) \cdot xH_2O$ из нейтральных и слабокислых растворов, однако к недостаткам способа относится мешающее определению присутствие большинства других металлов, кроме щелочных и щелочноземельных металлов [3].

Существует еще много различных методов анализа цинка, но у каждого из них есть недостатки: приготовление дополнительных реактивов, длительность определения, неточность и другие факторы.

Нами предложен и запатентован экспресс-анализ цинка без использования дополнительных реактивов. Медь, присутствующая в анализируемом растворе, удаляется электролитическим осаждением [4].

Полноту осаждения меди удобно контролировать помещением 2-3 капель исследуемого раствора на часовое стекло с прибавлением 2 капель ацетата натрия и 2 капель раствора желтой кровяной соли. Если не появляется красновато-бурый осадок $[Cu_2Fe(CN)_6]$, осаждение меди на катоде можно считать законченным.

Для осуществления экспериментов использовали:

- модельный раствор, содержащий по 16 мг/дм³ меди и 16 мг/дм³ цинка, а также по 5 г ацетата натрия и 5 см³ уксусной кислоты для поддержания рН = 4 – 5;

- 0,05 М раствор тиомочевины, содержащий 3,8 г/дм³ тиомочевины, для маскирования меди в растворе;

- 5 % уксуснокислый раствор 8-оксихинолина;
- электролизер с угольными электродами.

В ходе экспериментов осуществляли электролиз 1 дм³ модельных растворов в течение 30 с на угольных электродах при напряжении 1,7 В и катодной плотности тока 2 А/дм². После электролиза измеряли массу катода с осажденной на него медью.

С помощью капельной реакции с желтой кровяной солью убеждались в полном осаждении меди благодаря отсутствию красновато-бурого осадка [Cu₂Fe(CN)₆].

Для анализа цинка раствор после электролиза нагревали до 60 °С и вводили 100 мм³ 5 % уксуснокислого раствора 8-оксихинолина, оставляли на кипящей водяной бане до коагуляции осадка. Осадок отфильтровывали, промывали и сушили при 130 -140 °С до постоянной массы. Вес осадка отвечает содержанию цинка в соединении Zn(C₉H₆NO)₂.

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Никольскому В.М. за помощь в подготовке тезисов и доклада.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, С. 164.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 2001, С. 220-221.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов. М., Высшая школа, 2001, С. 221-222.
4. Патент РФ № 2768487, «Способ определения цинка 8-оксихинолином», опубл. 24.03.2022, бюл. №9 / Авторы: Никольский В.М., Федорова А.А.

СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Филатова А.Е., Сульман А.М., Шиманская Е.И.

Тверской государственной технической университет, Тверь

afilatowa@mail.ru

Целлюлоза - одна из самых распространённых органических структур в природе. Уникальная особенность растительной биомассы состоит в том, что это возобновляемый источник органического сырья, роль которого постоянно возрастает по мере истощения запасов возобновляемых топлив. На сегодняшний день актуальным является изучение процесса конверсии целлюлозы в гликоли - ценное сырьё для химической промышленности. В настоящее время технологии переработки целлюлозы весьма разнообразны. Целлюлоза является крупнейшим в мире источником органического сырья. В то время как природа обновляет 40 миллиардов тонн целлюлозы в год, не более 200 млн. тонн этой непищевой биомассы обрабатываются, в основном в качестве сырья для производства бумаги и упаковки. Россия в развитии биоэнергетики отстает от западных стран. Однако, по мнению ряда специалистов, именно для России биотопливо второго поколения может стать удачным решением для удаленных регионов, не располагающих централизованными источниками энергоснабжения.

В последние несколько десятилетий подробно изучены процедуры и процессы конверсии целлюлозы. Усилия многих научных коллективов сосредоточены на разработке новых, эффективных и экологически безопасных способов получения полиспиртов из растительной биомассы, в первую очередь, из целлюлозы. Прямой гидрогенолиз целлюлозы позволяет 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 [1]. В 2006 году Fukuoka и другие разработали одностадийную каталитическую реакцию селективной конверсии целлюлозы в гекситолы [2]. В этом процессе реакция гидролиза целлюлозы проходила одновременно с реакцией 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 экологически чистым.

Механизм гидрогенолиза целлюлозы в полиолы на бифункциональных катализаторах был построен на трех основных реакциях [3]. Во-первых, кислота катализирует гидролиз целлюлозы до водорастворимой глюкозы и олигосахаридов (расщепление связей C-O). Затем, олигосахариды и глюкоза подвергаются расщеплению связей C-C с образованием гликолевого альдегида. Далее, происходит гидрирование гликолевого альдегида с помощью катализатора на основе переходного металла, которое позволяет

получить целевые продукты (ЭГ, ПГ, ГЛ). Ранее был описан процесс гидрогенолиза целлюлозы с использованием катализаторов на основе металлов Ni, W, Ru, Pt, Pd и Cu [4-6]. Кроме того, для каждой реакции описанной выше требовалась отдельная каталитическая система, что приводило к высоким затратам на технологические процессы и к снижению выхода целевого продуктам [7, 8]. Стоит отметить, что при использовании катализатора на основе W_2C с нанесенным Ni или без него в качестве продукта реакции был получен этиленгликоль (EG), а не гекситолы [9, 10]. По-видимому, такой выход ЭГ (75%), обусловлен высокой эффективностью вольфрама при разрыве C-C связей в глюкозе [10].

Создание ультрафункциональных катализаторов является наиболее перспективным направлением исследований. Создание таких катализаторов позволит упростить процесс гидрогенолиза целлюлозы и сделать его одностадийным.

Список литературы:

1. Y. Liu, C. Luo, and H. C. Liu, Tungsten promoted selective conversion of cellulose into propylene glycol and ethylene glycol on a ruthenium catalyst// *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. -124. – P. 3303–3307.
2. A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem.* – 2006. - 118.- P. 5285 –5287.
3. A. Q. Wang and T. Zhang One-pot conversion of cellulose to ethylene glycol with multifunctional tungsten-based catalysts//*Acc. Chem. Res.* – 2013. – 46. – P. 1377–1386.
4. Q. Y. Liu, Y. H. Liao, T. J. Wang, C. L. Cai, Q. Zhang, N. Tsubaki, and L. L. Ma One-pot transformation of cellulose to sugar alcohols over acidic metal phosphates combined with Ru/C// *Ind. Eng. Chem. Res.* - -2014.- 53- P. 12655–12664.
5. C. W. Liu, C. H. Zhang, K. K. Liu, Y. Wang, G. X. Fan, S. K. Sun, J. Xu, Y. L. Zhu, and Y. W. Li Aqueous-phase hydrogenolysis of glucose to value-added chemicals and biofuels: A comparative study of active metals// *Biomass Bioenergy* – 2015. – 72. – P. 189–199.
6. Z. H. Xiao, S. H. Jin, M. Pang, and C. H. Liang Conversion of highly concentrated cellulose to 1,2-propanediol ethylene glycol over highly efficient CuCr catalysts// *Green Chem.* – 2013.- 15.- P. 891–895.
7. C. A. Denard, J. F. Hartwig, and H. M. Zhao Multistep one-pot reaction combining biocatalysts and chemical catalysts for asymmetric synthesis// *ACS Catal.*- 2013. – 3. - P. 2856–2864.
8. J. Y. Zhang, B. L. Hou, A. Q. Wang, Z. L. Li, H. Wang, and T. Zhang Kinetic study of the competitive hydrogenation of glycolaldehyde and glucose on Ru/C with or without AMT// *AIChE J.* – 2015. – 61. – P. 224–238.
10. N. Ji, T. Zhang, M. Y. Zheng, A. Q. Wang, H Wang, X. D. Wang, J. G. Chen, *Angew. Chem.* 2008.- 120. – P. 8638 – 8641.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИВОЙ КИПЕНИЯ И ОКОЛОКРИТИЧЕСКИХ МАКСИМУМОВ СМЕСИ ПРОПАНА И АЗОТА

Фомин Ю.Д.

Институт физики высоких давлений им Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк,
Москва

fomin314@mail.ru

Известно, что при добыче природного газа в него проникает некоторая доля азота. Поэтому изучение свойств смеси углеводородных газов с азотом представляет большую важность, как для фундаментального понимания свойств смесей газов, так и для технологических применений.

В данной работе производится компьютерное моделирование кривой кипения и линий околокритических аномалий (линии Видома [1-4]) смеси пропана с азотом для смесей с концентрацией азота от 0 (чистый пропан) до 100% (чистый азот). Применяется метод молекулярной динамики. Используется модель взаимодействия COMPASS [5]. Производится сравнение с доступными экспериментальными данными [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых докторов наук МД-6103.2021.1.2.

Список литературы:

1. Xu L., Kumar P., Buldyrev S. V. // PNAS. 2005. Т. 102. С. 16558-16562.
2. Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., and Tsiok E. N. // J. Phys. Chem. B. 2011. Т. 115. С. 14112–14115
3. Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., Tsiok E. N., Brazhkin V. V. // Phys. Rev. E. 2015. Т. 91. С. 022111
4. Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., Tareyeva E. E., Tsiok E. N. // Phys. Rev. E. 2014. V. 89. P. 042136
5. Sun H. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. N. 38. P. 7338-7364
<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭВТЕКТИК GA-SN И GA-IN

Фролова С.А.

ГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка, ДНР

Целью данной работы является сравнительный анализ кинетических параметров при кристаллизации двух эвтектических сплавов с галлием (Ga+8,5 мол. % Sn и Ga+14,2 мол.% In), закристаллизованных в одинаковых условиях.

Легкоплавкие сплавы галлия с индием и оловом нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Эвтектические сплавы галлия с индием и оловом применяются для замены ртути в кварцевых термометрах, а низкотемпературные эвтектические сплавы с галлием – для создания реперных температурных точек с целью градуировки средств измерения. Сплавы галлия с оловом и индием применяются в виде холодных припоев и дисперсионных паст при ремонтных работах литых стекольных и керамических заготовок, в качестве термических смазочных материалов в стоматологии [1-3]. Сплавы галлия с индием используются также в качестве теплопроводящего слоя между охлаждаемой и теплоотводящей поверхностями (теплоинтерфейс) [4]. Также галлий, индий и их эвтектические сплавы применяются как жидкометаллические теплоносители в атомной промышленности при проектировании реакторов-бридеров [5]. Известно, что конечные свойства сплава зависят как от термической предыстории расплава, так и от условий его затвердевания [6].

Эвтектические сплавы Ga+8,5мол.% Sn и Ga+14,2 мол.% In массой 0,5 г марки ОСЧ готовили методом сплавления компонентов определенной концентрации. При сплавлении компоненты нагревали в алундовом тигле до жидкого состояния обоих компонентов и перемешивали до гомогенности. Термографирование сплавов проводили методом циклического термического анализа (ЦТА). Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой с помощью цифрового термометра 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 [7].

Результаты термографирования показали, что чистые химические элементы Ga, Sn, In и эвтектики систем Ga-Sn, Ga-In одинаковой массы, охлажденные в одинаковых условиях, ведут себя по-разному. Зависимость перегрева расплава ΔT^+ от предкристаллизационного переохлаждения ΔT_L^- : 1) для галлия имеет возрастающий характер по экспоненте до перегрева 20 К с $\Delta T_L^- = 34$ К и при дальнейшем перегреве не меняет своего значения; 2) для олова эта зависимость скачкообразная, когда при перегреве 10 К меняется характер кристаллизации от равновесной при $\Delta T^+ \leq 10$ К на неравновесно-взрывную при $\Delta T^+ \geq 10$ К с $\Delta T_L^- = 15$ К; 3) для индия кристаллизация носила всегда равновесный характер с переохлаждением $\Delta T_L^- \approx 1,5$ К; 4) для эвтектик Ga-Sn и Ga-In также как и для

галлия, зависимость была возрастающей до $\Delta T^+ = 25-27$ К и при увеличении перегрева ΔT_L^- не меняет своего значения (25 К для Sn и 26 К для In).

Все зависимости $\Delta T_L^- = f(\Delta T^+)$ приведены на рис. 1. Следует отметить, что обе эвтектики имеют похожие зависимости, несмотря на то, что эвтектика Ga-Sn состоит их компонентов, кристаллизующихся с переохлаждением, а в эвтектике Ga-In есть компонент, кристаллизующийся равновесно (индий). Значит, основную роль для похожей зависимости $\Delta T_L^- = f(\Delta T^+)$ двух эвтектик и с почти одинаковым переохлаждением играет галлий.

Из экспериментов по дифракции [8] следует, что с разрушением ковалентных связей при плавлении атомная структура галлия претерпевает сильное изменение, но вблизи температуры плавления остатки этих связей продолжают существовать и быстро исчезают с повышением температуры до 20 К. Отмечается наличие дополнительного максимума на правой ветви главного максимума кривой интенсивности жидкого галлия, который при повышении температуры постепенно сглаживается и исчезает при температуре $\Delta T^+ \approx 20$ К.

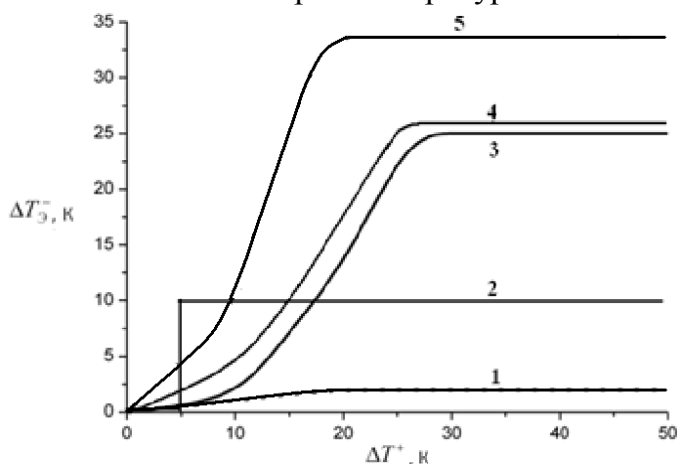


Рис. 1. Графики зависимости перегрева ΔT^+ от переохлаждения ΔT_3^- : 1 – для индия; 2 – для олова; 3- для эвтектики Ga-In; 4 – для эвтектики Ga-Sn; 5 – для галлия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Краюхин В.И. Состав материалов для приготовления упрочняющих паст // патент С09К3/10, 2009. – Оpubл. 10.02.2009.
2. Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами. – Москва: изд-во «Наука», 1974. – С. 26-28.
3. Мельчаков С.Ю., Ямщиков Л.Ф., Волкович В.А., Осипенко А.Г., Иванов В.А., Распопин С.П. Термодинамические характеристики сплавов празеодима с эвтектическим расплавом галлий-индий // Известия ВУЗов:Цветная металлургия. – 2014, № 6. – С. 24-28.
4. Сулим Е.В., Богданович Н.Г., Старков О.В. и др. Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика ядерных реакторов», –2008, № 4. –С. 54-63.
5. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука. 1970. 134 с.
6. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn-Bi // Расплавы.- Москва. -2003. - № 3. -С. 14-21.
7. ГОСТ Р532933-2009. Идентификация веществ и материалов (кривые нагревания и охлаждения по ТА, ДТА, ДСК, ТГА).
8. Хрущев Б.И. Структура жидких металлов. –Ташкент: Фан. –1970. –211 с.

СПЕКТРОСКОПИЯ ИМПЕДАНСА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ИНКОРПОРИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНОЛАМИ И КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

*Халугарова К.¹, Налимова С.С.¹, Стивак Ю.М.¹,
Истомина М.С.^{1,2}, Герасимов В.И.³, Мошников В.А.¹*

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина)

²ФГБУ «НМИЦ им. В.А. Алмазова» Минздрава России

³Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого (СПбПУ)

kamilya_kh@mail.ru

Пористый кремний (por-Si) в последние десятилетия представляет значительный интерес научного сообщества благодаря уникальным свойствам люминесценции, большому отношению поверхности к объему. Также этот материал активно разрабатывается для применения в оптоэлектронике, таргетной доставке лекарств [1], газовых сенсорах [2,3], биосенсорах и биомедицинских устройствах.

Спектроскопия импеданса, основанная на измерении электрических характеристик при приложении напряжения с переменной частотой в широком диапазоне, позволяет прогнозировать проводимость, структурную однородность и стабильность исследуемых структур [4]. С помощью данного метода возможно разделить относительные вклады зерен, границ зерен и дефектных состояний в материалах. Электрические свойства слоев пористого кремния, а также композитов на их основе активно исследуются для понимания процессов переноса заряда в сложных структурах [5,6].

В работе исследовались образцы пористого кремния n- и p-типа, а также образцы por-Si, инкорпорированные фуллеренолами и углеродными квантовыми точками. Получение пористого кремния осуществлялось методом электрохимического анодного травления пластин монокристаллического кремния марок КЭФ-4,5 (111) и КДБ-12 (100) в электролитах на основе плавиковой кислоты HF [5,6]. Травление проходило со следующими технологическими условиями: при токах 10 и 80 мА/см² в течение 15 минут.

Объектами импрегнации являются металлсодержащие фуллеренолы на основе C₆₀ и углеродные квантовые точки. Квантовые точки были получены методом гидротермального синтеза из глюкозы [7].

Фуллеренолы и углеродные квантовые точки импрегнировались в матрицу пористого кремния путем выдержки подложки в спиртовом растворе с содержанием частиц в течение одних суток.

Исследования действительной и мнимой части комплексного сопротивления проведены при комнатной температуре в частотном диапазоне от 1 Гц до 500 кГц с помощью импедансметра Z-500P (Элинс,

Черноголовка). Сравнение частотных зависимостей мнимой части импеданса показало наличие во всех образцах релаксационных процессов с максимумами, положение которых соответствует различным частотам. Для образца пористого кремния максимум мнимой части импеданса соответствует частоте ~ 1000 Гц; для образца пористого кремния, инкорпорированного фуллеренолами ~ 100 Гц; для образца, инкорпорированного углеродными квантовыми точками ~ 50 Гц. Таким образом, характер электрофизических свойств в композитных структурах изменяется, с преобладанием низкочастотных процессов. Детальное исследование процессов переноса заряда в пористом кремнии, инкорпорированном фуллеренолами и квантовыми точками, является целью дальнейших работ.

Работа была проведена в рамках программы развития СПбГЭТУ "ЛЭТИ" в рамках программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" № 075-15-2021-1318 от 29 сентября 2021 года.

Список литературы:

1. Спивак Ю.М., Белорус А.О., Паневин А.А., Журавский С.Г., Мошников В.А., Беспалова К., Сомов П.А., Жуков Ю.М., Комолов А.С., Чистякова Л.В., Григорьева Н.Ю. // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. № 9. С. 1394-1403.
2. Soboleva E., Geydt P., Zakharchuk I., Spivak Yu., Moshnikov V., Lähderanta E. // Sensor Letters. 2018. V. 16. N 9. P. 672-676.
3. Moshnikov V.A., Gracheva I., Lenshin A.S., Spivak Y.M., Anchkov M.G., Kuznetsov V.V., Olchowik J.M. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358. N 3. P. 590-595.
4. Nalimova S.S., Kononova I.E., Moshnikov V.A., Dimitrov D.Tz., Kaneva N.V., Krasteva L.K., Syuleyman S.A., Bojinova A.S., Papazova K.I., Georgieva A.Ts. // Bulgarian Chemical Communications. 2017. V. 49. N 1. P. 121-126.
5. Castro R., Spivak Y., Moshnikov V., Shevchenko S. // Materials. 2021. V. 14. P. 10.
6. Bobkov A., Luchinin V., Moshnikov V., Nalimova S., Spivak Y. // Sensors. 2022. V. 22. P. 1530.
7. Истомина М. С., Королев Д. В., Мошников В. А. Углеродные и графеновые коллоидные квантовые точки. Синтез и применение в биомедицинских исследованиях //наночастицы, наносистемы и их применение. – 2020. – с. 197-227.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ДИКАТИОННЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ С СОЛЯМИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Хилько С.Л., Котенко А.А., Рогатко М.И.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
г. Донецк. sv-hilko@yandex.ru

Одним из актуальных направлений химии и химической технологии является исследование поверхностных свойств растворов смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ). В таких смесях возможны проявления эффектов синергизма и антагонизма действия, что имеет как теоретическое значение, так и важные практические применения [1].

Целью работы было исследование дилатационных реологических свойств растворов смесей дикатионных имидазолиевых ПАВ с короткими мостиковыми фрагментами (рис. 1) и природного полиэлектролита на основе соли гуминовой кислоты (гумат натрия, ГН).

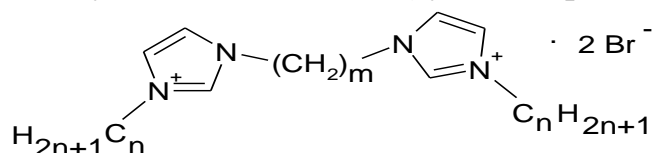


Рис. 1. Общая формула дикатионных имидазолиевых ПАВ (дибромиды 1,3-бис(3'-алкилимидазолий-1'-ил)-2-алканов), $n = 16$; $m = 2$ и 4.

Дилатационный модуль вязкоупругости водных растворов смесей ПАВ на границе раздела раствор-воздух (E , мН/м) измеряли методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany).

Как следует из рисунка 2, по мере увеличения концентрации ГН в смеси с дикатионными ПАВ величина модуля вязкоупругости растворов сначала падает, достигая значения E , характерного для растворов ГН, а затем изменяется в соответствии с величиной E как для растворов гумата натрия. При этом длина мостикового фрагмента не оказывает заметного влияния на характер изменения E .

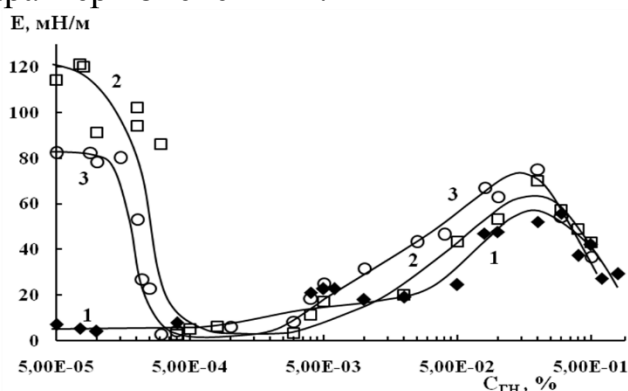


Рис. 2. Изменение модуля вязкоупругости растворов гумата натрия (1) и смеси ГН и диимидазолиевых ПАВ (2, 3) от концентрации ГН на границе раздела жидкость-газ. Диимидазолиевый ПАВ, $m = 2$ (2), $m = 4$ (3).

В этом случае наблюдается конкурентная адсорбция в растворах смесей ПАВ, при этом гумат натрия проявляет более выраженную способность к формированию адсорбционных слоев на межфазной границе.

Литература.

1. Rosen M.J., Kunjappu J.T. Surfactants and Interfacial Phenomena // John Wiley & Sons Ltd., New York, 2012. 616 p.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭТОКСИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Хилько С.Л., Макарова Р.А., Семенова Р.Г.

Институт физико-органической химии и углеродной химии
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк.

sv-hilko@yandex.ru

В последние годы большое внимание уделяется процессам механохимического синтеза органических соединений. Это обеспечивает создание экологически безопасных технологий, поскольку химические реакции протекают в твердой фазе, то есть в отсутствие растворителей и технологических операций, связанных с их использованием [1, 2].

Реакция этоксилирования важна в органическом синтезе, поскольку продукты этой реакции используются в качестве неионогенных ПАВ широкого спектра действия. Этоксилирование органических соединений химическим методом проводят при добавлении газообразного этиленоксида под давлением к соединениям, содержащим активный водород, при наличии катализатора, в течение длительного времени и при высокой температуре [3].

Известно, что нитропроизводные бензойные кислоты применяются как антимикробные средства в медицине, как фунгициды и инсектициды в сельском хозяйстве [4]. В результате реакции этоксилирования таких бензойных кислот возможно получение замещенных неионогенных ПАВ, которые будут обладать биологически активными свойствами.

Целью работы было проведение реакции этоксилирования нитробензойных кислот полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) механохимическим методом в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм.

Количество карбоксильных групп определяли методом кислотно-основного потенциометрического титрования. Степень превращения исходных компонентов реакционной смеси в продукты реакции (%) определяли как отношение разностей концентраций карбоксильных групп в растворах реакционной смеси до механохимической активации $[COOH]_K$ и в растворах продуктов реакции $[COOH]_{II}$ к концентрациям растворов $[COOH]_K$:

$$\text{Степень превращения (\%)} = \frac{[COOH]_K - [COOH]_{II}}{[COOH]_K} \times 100$$

Регистрацию ИК-спектров проводили на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках КВг.

В спектрах реакционных смесей после механоактивации присутствуют полосы поглощения исходных реагентов и новые полосы, которые можно отнести к продуктам реакции. В области валентных колебаний карбонильной группы регистрируются две полосы, одна из которых относится к исходной кислоте, а другая, смещенная в высокочастотную область на $30-45 \text{ см}^{-1}$,

может быть отнесена к валентным колебаниям С=О группы образующегося соединения (рисунок, таблица).

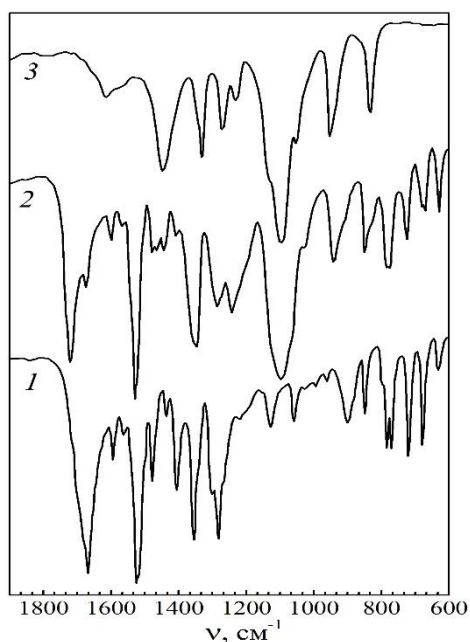


Рис. Обзорные ИК-спектры:

- 1 – *орто*-нитробензойная кислота;
2 – *орто*-нитробензойная кислота+ПЭГ-6000;
3 – ПЭГ-6000.

Как следует из таблицы для *орто*-нитробензойной кислоты характерна бóльшая степень превращения исходных компонентов в продукты реакции по сравнению с *мета*- и *пара*-производными, что может быть связано с ее большей реакционной способностью в механохимических реакциях.

Таблица

Характеристики нитробензойных кислот и продуктов их механохимического этоксилирования при взаимодействии с ПЭГ-6000

Кислота	Степень превращения, %	Частоты С=О колебаний в ИК спектрах, см ⁻¹	
		$\nu_{\text{C=O}}$ в кислоте	$\nu_{\text{C=O}}$ в продукте реакции
<i>орто</i> -нитробензойная	40	1683	1728
<i>мета</i> -нитробензойная	32	1694	1726
<i>пара</i> -нитробензойная	19	1697	1727

Присоединение оксиэтиленовых групп может происходить по фрагментам молекул, содержащим «кислый» водород: группам ОН, СООН, NH₂ [3]. При механическом воздействии на полиэтиленгликоль возможна деструкция его молекул с образованием более низкомолекулярных фрагментов. Взаимодействие -СООН групп с олигомерными фрагментами полиэтиленгликоля или с его концевыми -ОН группами приводит к образованию этоксилированных производных нитробензойных кислот.

Список литературы:

1. Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 203-216.
2. Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Баринаова А.П., Ворсина И.А. // Успехи химии. 2010. Т. 79. С. 218-233.
3. [Salzano](#) E., [Serio](#) M., [Santacesaria](#) E. // Process Safety Progress. 2007. [Vol.](#) 26 (4). P. 304-311.
4. Пат. 2325203 (2008) РФ // Бюл. № 15. 16 с.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЭТОКСИАМИНОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ СВОЙСТВА

Хилько С.Л., Шелест В.С., Рогатко М.И.

Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк.

sv-hilko@yandex.ru

Механохимические методы активации твердофазных реакций являются перспективным направлением в различных областях химии, химической технологии и материаловедения [1]. Актуальным направлением исследования природных соединений является разработка методов структурного модифицирования путем введения в состав их молекул новых функциональных фрагментов [2].

Целью работы было проведение совместной реакции этоксилирования и аминирования природных полиэлектролитов, гуминовых кислот (ГК), полиэтиленгликолем и мочевиной или циангуанидином механохимическим методом в вибрационном аппарате и исследование продуктов реакции методом кислотного-основного потенциометрического титрования и тензиометрии.

Механохимические твердофазные реакции гуминовых кислот одновременно с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) и мочевиной или циангуанидином проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм. После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой для отделения избытки водорастворимых непрореагировавших исходных компонентов. Нерастворимые в воде производные этоксиаминогуминовых кислот отделяли центрифугированием. Количество активных кислых групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) определяли при титровании растворов солей гуминовых кислот раствором 0,1 н HCl как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta p\text{H}/\Delta V = f(V_{\text{HCl}})$.

Поверхностное натяжение (γ_p , мН/м) водных растворов фракций гуминовых веществ измеряли методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P, SINTERFACE Technologies, Germany). Ошибка измерения поверхностного натяжения не превышала $\pm 0,1$ мН/м.

По данным потенциометрического титрования растворов в продукте реакции гумата натрия только с ПЭГ-6000 уменьшается количество $-\text{COOH}$ групп, тогда как количество $-\text{OH}$ групп остается неизменным. Это указывает на возможность протекания реакции этоксилирования ГН по карбоксильным группам. В случае взаимодействия гумата натрия только с мочевиной или циангуанидином уменьшается количество $-\text{OH}$ групп, что указывает на возможность взаимодействия субстратов по $-\text{OH}$ группам. Количество $-\text{COOH}$ может несколько увеличиваться за счет механохимического окисления фрагментов макромолекулы ГК.

Взаимодействие ГК с ПЭГ-6000 и мочевиной или циангуанидином может происходить одновременно по –COOH и –ОН группам, что указывает на образование этоксиаминогуминовых кислот (таблица).

Таблица

Количество функциональных групп в образцах гуминовых соединений

Образец	Количество активных кислых групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[COOH]
Исходный гумат натрия, ГН _{исх}	3,2	3,2
ГН _{ГК} +ПЭГ-6000	3,2	2,4
ГН _{ГК} +мочевина	1,6	4,8
ГН _{ГК} +ПЭГ-6000+мочевина	2,0	2,0
ГН _{ГК} +ПЭГ-6000+циангуанидин	2,4	2,0

Согласно данным, приведенным на рисунке, равновесные значения поверхностного натяжения (γ_p) во всем концентрационном диапазоне существенно ниже для модифицированных образцов по сравнению с исходным образцом гумата натрия.

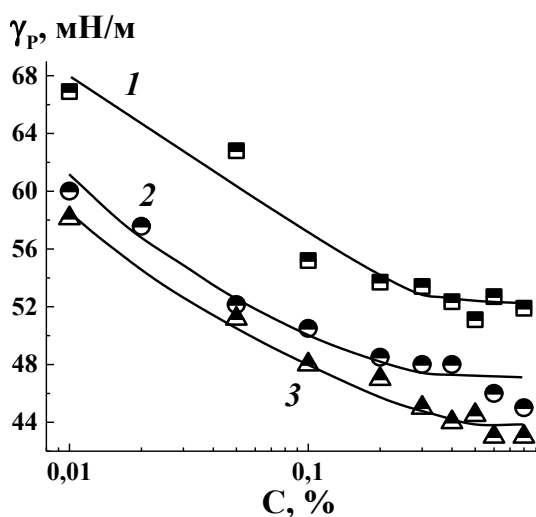


Рис. Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов гуматов натрия от концентрации:
 1 – ГН_{исх},
 2 – ГН_{ГК}+ПЭГ-6000+мочевина,
 3 – ГН_{ГК}+ПЭГ-6000+циангуанидин.

За счет одновременного включения этоксильных и аминогрупп в структуру макромолекул ГК возможно получение нового вида ПАВ, который сочетает в себе анионные, катионные и неионогенные свойства. Такие ПАВ могут оказывать необычное влияние на процесс формирования адсорбционных слоев на межфазных границах.

Список литературы:

1. [Baláž P.](#), [Achimovičová M.](#), [Baláž M.](#), [Billík P.](#) Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. P. 7571-7588.
2. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия // М.: Просвещение, 1987. 816 с.

ГЛОБАЛЬНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ФОТОЛИЗЕ АЭРИРОВАННЫХ АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ *p*-МЕТОКСИФЕНИЛАЗИДА

Хурсан С.Л., Овчинников М.Ю., Терегулова А.Н.,

Яруллин А.Р., Сафиуллин Р.Л.

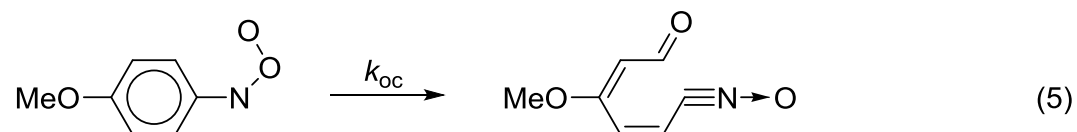
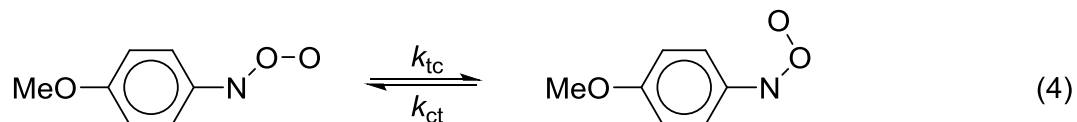
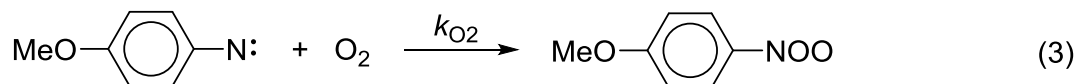
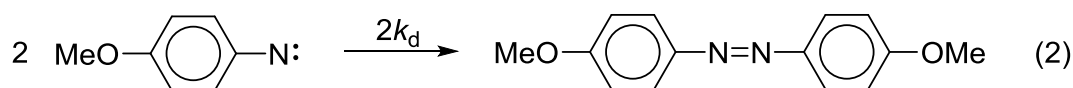
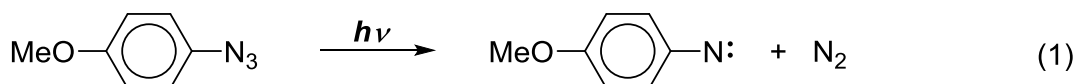
Уфимский институт химии

Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа

KhursanSL@anrb.ru

Развитие информационных технологий и средств компьютерного моделирования позволяют в настоящее время существенно расширить круг научных задач, решаемых методами нелинейного регрессионного анализа с прямой обработкой больших массивов экспериментальных данных. Это позволяет получить более подробную количественную информацию об исследуемой системе. В настоящей работе выполнен глобальный кинетический анализ химических трансформаций, протекающих в условиях импульсного фотолиза *para*-метоксифенилазида в аэрированных растворах ацетонитрила и регистрируемых спектрофотометрически по оптическому поглощению участников реакции в УФ- и видимой области спектра.

Фотоокисление азида по стадиям (1) и (3) приводит к образованию ключевого интермедиата – *para*-метоксифенилнитрозооксида (**I**), *цис*- и *транс*- изомеры которого сосуществуют в динамическом равновесии (4). Часть нитрена при этом димеризуется в соответствующий азобензол (реакция (2)). *Цис*-изомер нитрозооксида далее претерпевает нетривиальную трансформацию (5) – внутримолекулярную реакцию *орто*-циклизации [1], сопровождающуюся разрушением ароматического цикла и образованием относительно стабильного (в масштабе времен импульсного эксперимента) соединения – ненасыщенного нитрилоксида.



Реакции (1) – (3) протекают за время порядка 1 мкс, тогда как убыль оптической плотности изомеров **I** наблюдается в течение нескольких секунд. С учетом этого, система дифференциальных уравнений, описывающих гибель **I**, имеет аналитическое решение, а убыль оптического поглощения исследуемого раствора *para*-метоксифенилазида приобретает вид

$$F = A_1 \times \exp(-k_1 t) + A_2 \times \exp(-k_2 t) + C,$$

где k_1 , k_2 – эффективные константы, определяемые комбинацией элементарных констант скорости стадий (4) и (5); $C(\lambda)$ – оптическая плотность раствора по завершению реакции; $A_1(\lambda)$, $A_2(\lambda)$ – сложные нелинейные комбинации элементарных констант скорости, начальных концентраций и коэффициентов экстинкции изомеров **I**, а также нитрилоксида. Регистрация функционала F в диапазоне $\lambda = 300 - 500$ нм, глобальный анализ большого массива экспериментальных кинетических кривых методом нелинейного регрессионного анализа позволили надежно определить спектральные и кинетические параметры всех участников процесса (таблица).

Таблица

Кинетические и спектральные результаты анализа экспериментальных данных

Параметр	Значение	Параметр	Значение
$k_1, \text{с}^{-1}$	12.7 ± 0.4	$k_{\text{с}}, \text{с}^{-1}$	0.45 ± 0.01
$k_2, \text{с}^{-1}$	0.42 ± 0.01	$k_{\text{с}}, \text{с}^{-1}$	0.16 ± 0.01
$\Delta G(4), \text{кДж/моль}$	2.54	$k_{\text{с}}, \text{с}^{-1}$	12.5 ± 0.3
$2k_{\text{д}}, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$(8.7 \pm 1.0) \cdot 10^8$	$k_{\text{O}_2}, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^6$
$[\text{cis-}\mathbf{I}]_0/[\text{trans-}\mathbf{I}]_0$	0.95 ± 0.3	$[\mathbf{I}]_0, \text{моль/л}$	$(1.7 \div 2.0) \cdot 10^{-6}$
$\lambda_{\text{max}}(\text{cis-}\mathbf{I}), \text{нм}$	420.8 ± 0.1	$\lambda_{\text{max}}(\text{trans-}\mathbf{I}), \text{нм}$	462.4 ± 0.1
$\lambda_{\text{max}}(\text{MC+CISD})$	429	$\lambda_{\text{max}}(\text{MC+CISD})$	484
$\Delta\lambda_{1/2}(\text{cis-}\mathbf{I}), \text{нм}$	30.3 ± 0.1	$\Delta\lambda_{1/2}(\text{trans-}\mathbf{I}), \text{нм}$	40.5 ± 0.3
$\varepsilon_{\text{max}}(\text{cis-}\mathbf{I}), \text{нм}$	12200 ± 800	$\varepsilon_{\text{max}}(\text{trans-}\mathbf{I}), \text{нм}$	16200 ± 300
$f_{\text{osc}}(\text{MC+CISD})$	0.59	$f_{\text{osc}}(\text{MC+CISD})$	0.65

Зависимость функционалов A_1 и A_2 от длины волны позволила определить оптические спектры изомеров **I**, а также спектр нитрилоксида, который совпал со спектром основного продукта реакции, выделенного из реакционной смеси. Вид функционала $C(\lambda)$ представляет собой оптический спектр нитрилоксида с плечом в области 330 – 370 нм. В этой области поглощает азобензол – минорный продукт реакции, $\lambda_{\text{max}} = 350$ нм. Поэтому быстрый рост оптической плотности исследуемого раствора (время реакции ~1 мкс) после импульсного облучения отнесли к накоплению азобензола. Из кинетических кривых были определены абсолютные значения констант скорости реакций (2) и (3).

Список литературы:

1. Chainikova E.M., Khursan S.L., Safiullin R.L. The Chemistry of Nitroso Oxides. // The Chemistry of Peroxides. PATAI'S Chemistry of Functional Groups. / Edited by Greer A., Liebman J.F. Chichester: John Wiley & Sons, 2014.

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ИОНОВ Co^{2+}

Цветкова О.И., Критченков А.С.

Российский университет дружбы народов, Москва

olga-cvetkova-97@mail.ru

Два природных полимера – хитозан и хитин неразрывно связаны друг с другом. Эти соединения относятся к классу полисахаридов и обладают схожей структурой (рис. 1). В хитинологии принято считать хитозаном сополимеры *N*-ацетилглюкозамина и глюкозамина со степенью деацетилирования более 50 % (или 0,5), а хитином – со степенью деацетилирования менее 50 % [1].

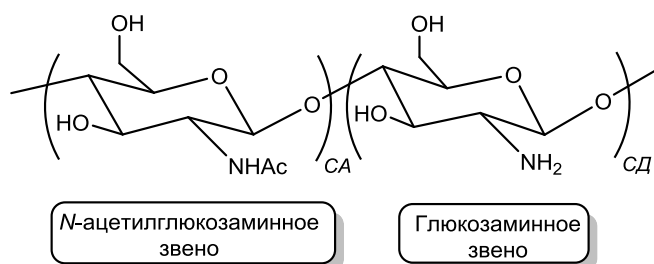


Рис. 1. Структура хитина и хитозана (СА – степень ацилирования, СД – степень деацетилирования).

Главными преимуществами хитозана являются его биосовместимость, биodeградируемость, отсутствие иммуногенности, канцерогенности, а также общей и системной токсичности. В связи с этим разработка плёночных материалов на основе хитозана является актуальной и важной задачей современной химии высокомолекулярных соединений и материаловедения.

В рамках данной работы были получены плёнки на основе хитозана с различным содержанием ионов кобальта Co^{2+} . Было выявлено, что введение окисленных ионов кобальта в полимерную матрицу приводит к улучшению механических и барьерных свойств образующихся плёнок, а также к выраженному увеличению их антибактериальной активности как в отношении грамположительных, так и в отношении грамотрицательных микроорганизмов без увеличения токсичности в отношении соматических клеток млекопитающих. Манифестация указанных характеристик характерна для оптимального содержания ионов Co^{2+} в плёнке, которое составляет 3 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00044, руководитель – д.х.н. А.С. Критченков).

Список литературы:

1. Kurita K., Chemistry and application of chitin and chitosan // Polymer Degradation and Stability, 1998. V. 59. № 1. P. 117-120.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ТУЛИЯ И МАРГАНЦА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ОРТОВАНАДАТА КАЛЬЦИЯ

Цилих А.Д.¹, Солнышкин А.В.¹, Сергеева О.Н.¹, Ивлева Л.И.²

¹Тверской государственной университет, Тверь

²«Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН» ИОФ РАН, Москва

alecat0501@gmail.com

Кристалл ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO) является высокотемпературным сегнетоэлектриком со структурой типа витлокита. Температура фазового перехода составляет $T_C = 1100$ °С, величина спонтанной поляризации – $P_S = 68 \cdot 10^{-2}$ Кл/м². Известно, что электропроводность сегнетоэлектриков оказывает влияние на процессы переключения, в частности при высоких температурах, а также на проявление других электрофизических свойств, при этом величина удельной электропроводности зависит от направления вектора спонтанной поляризации. В данной работе исследовано влияние примесей тулия и марганца на электропроводящие свойства образцов полярного среза кристаллов CVO.

Ориентация вектора \vec{P}_S исследуемых образцов относительно поверхности образцов определялась при исследовании пирозлектрических свойств образцов динамическим методом. Результаты исследования представлены в работе [1].

Расчёт удельной электропроводности производился на основе вольтамперных характеристик (ВАХ), полученных с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в интервале температур от 40 до 300 °С и приложенном напряжении от 0 до 40 В. Данная установка позволяет регистрировать токи от 10^{-9} А и выше.

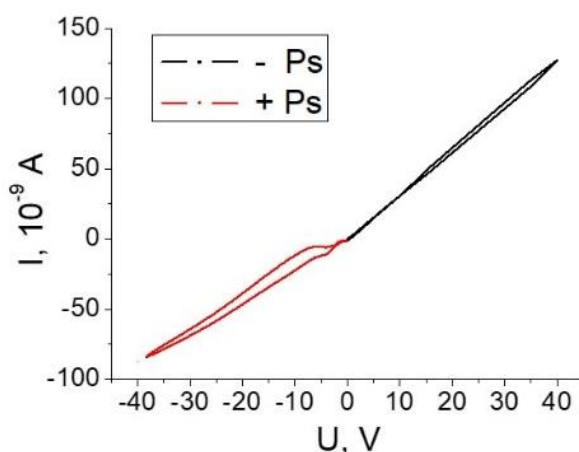


Рис.1 Вольтамперная характеристика, полученная для образца CVO без примеси при температуре $T = 143$ °С.

Как видно из рис. 1, ВАХ в указанном интервале напряжений является практически линейной, причем ее линейность с ростом температуры не

нарушается. Ориентация вектора спонтанной поляризации относительно вектора напряженности электрического поля незначительно изменяет наклон зависимости $I(U)$. Аналогичные вольтамперные характеристики наблюдаются для исследуемых образцов CVO с примесями.

Расчет электропроводности (σ) показал, что для образцов CVO с 2%-ым содержанием тулия она меньше, чем для кристаллов без примеси, тогда как образцов, с содержащих ионы марганца, электропроводность практически не изменяется.

Определены температурные зависимости удельной электропроводности для всех исследуемых образцов. Результаты измерений представлены на рис. 2. Приведенные зависимости свидетельствуют о значительном (нелинейном) росте проводимости с повышением температуры. Подобное поведение характерно для всех исследуемых образцов.

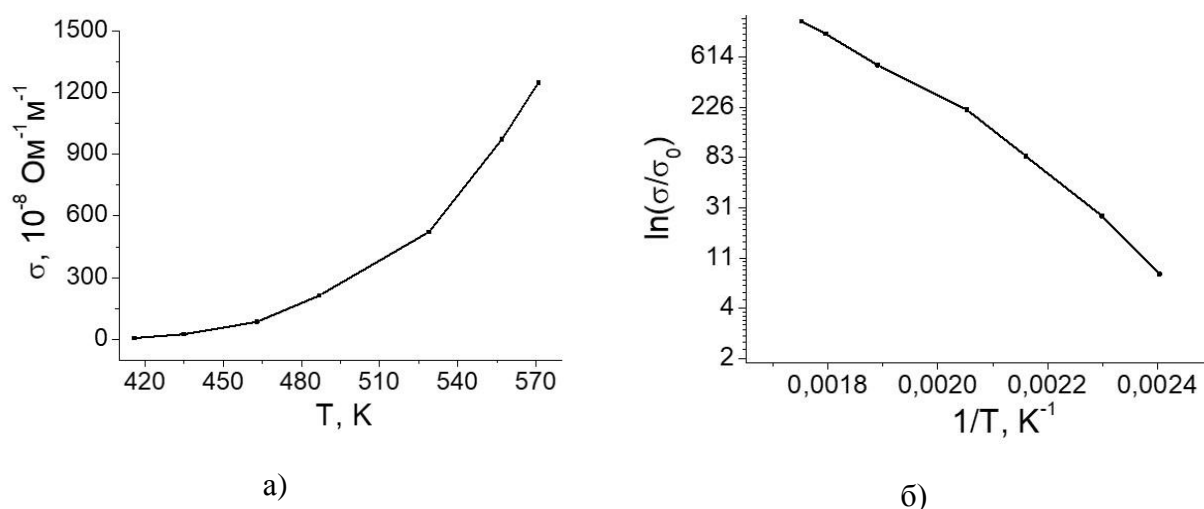


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности (а), полученная для образца CVO без примеси при измерительном напряжении 20 В, и зависимость $\ln \sigma$ от обратной температуры (б). Значение σ_0 принимается равным $1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Зависимость удельной электропроводности от обратной температуры, построенная в полулогарифмическом масштабе, имеет практически линейный вид (рис. 2, б). Это свидетельствует об активационных процессах при дрейфе носителей заряда. Аналогичное поведение характерно и для образцов CVO с различным содержанием ионов марганца и тулия.

На основе экспериментальных данных вычислены значения энергии активации носителей заряда. Наблюдаемое поведение электропроводности в кристаллах ортованадата кальция как номинально чистого, так и с примесями марганца и тулия обсуждается в рамках ионной проводимости, которая характерна для структур типа витлокита.

Список литературы:

Цилих А.Д., Солнышкин А.В., Сергеева О.Н., Ивлева Л.И., Дунаева Е.Э., Воронина И.С. // Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII), Екатеринбург, 25-28 августа 2021 г. С. 169 – 170.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И СЦЕНАРИЙ ПЛАВЛЕНИЯ ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМ С (n-m) ПОТЕНЦИАЛОМ

Циок Е.Н.¹, Фомин Ю.Д.¹, Гайдук Е.А.¹, Тареева Е.Е.¹, Рыжов В.Н.¹

¹Институт физики высоких давлений РАН, Москва, Троицк

elena.tsiok@gmail.com

Одной из самых простых моделей, способной воспроизводить термодинамическое поведение классической жидкости, является система Леннарда-Джонса (LJ). Двумерная (2D) система с потенциалом LJ, а также его (n-m)-обобщение – это удачная модель для исследования простых жидкостей, его используют для изучения равновесия пар-жидкость, жидкость-твердое тело, процессов плавления и замерзания. Она также используется в качестве эталонной модели для сложных систем, таких как коллоиды и полимеры, хорошо известные в физике мягкой материи («soft matter»).

Известно, что сценарии 2D плавления зависят от «жесткости» отталкивания, а роль притяжения до сих пор остается неясной полностью. На данный момент для микроскопического описания 2D плавления известны три сценария [1,2]: (i) теория Березинского – Костерлица – Таулесса – Хальперина – Нельсона – Янга (BKTHNY), в рамках которой плавление происходит посредством двух непрерывных переходов с промежуточной гексатической фазой с квази-дальним ориентационным порядком; (ii) плавление посредством одного перехода первого рода; (iii) переход кристалл-гексатическая фаза происходит посредством непрерывного перехода типа Березинского – Костерлица – Таулесса (BKT), а переход гексатическая фаза-изотропная жидкость – посредством перехода первого рода.

В настоящей работе [3] методом молекулярной динамики проведено исследование влияния зависимости скорости убывания притяжения и его радиуса дальнего действия при постоянной ветви отталкивания (n) на фазовую диаграмму и сценарий плавления 2D систем на примере модельного (nm)-потенциала с различными степенными индексами ветви притяжения (m).

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант No 19-12-00092).

Список литературы:

1. Ryzhov V.N. et al. // Physics-Uspekhi, 2017. Vol. 60. P. 857.
2. Ryzhov V.N. et al. // Physics-Uspekhi, 2020. Vol. 63. P. 417.
3. Tsiok E.N. et al. // J. Chem. Phys. 2022. Vol. 156. P. 114703.

АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАФТАЛИНА И ЕГО СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Чернова Е.М.¹, Рихмайер М.А.¹, Мирошниченко Е.А.², Орлов Ю.Д.¹

¹Тверской государственной университет

²ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва,

Chernova.em@tversu.ru

В промежуточных стадиях биологических и технологических процессах участвуют интермедиаты - свободные радикалы, которые характеризуются наличием неспаренного электрона или свободной валентности, обеспечивающие высокую реакционную способность. Появление свободной валентности в структуре приводит и искажению электронной плотности и, как следствие, к изменению внутримолекулярного строения.

В настоящей работе проведено сравнение интегральных параметров атомных групп в нафталине и его радикалах: 1-нафталил и 2-нафталил (см. рисунки 1 и 2). Рассмотрение внутримолекулярного строения - разбиение молекулярной электронной плотности на атомные электронные плотности - выбранных соединений проводится в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QТАИМ) [1].

Оптимизация геометрии выбранных соединений была проведена с помощью пакета Gaussian 03 [2] методом DFT с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd).

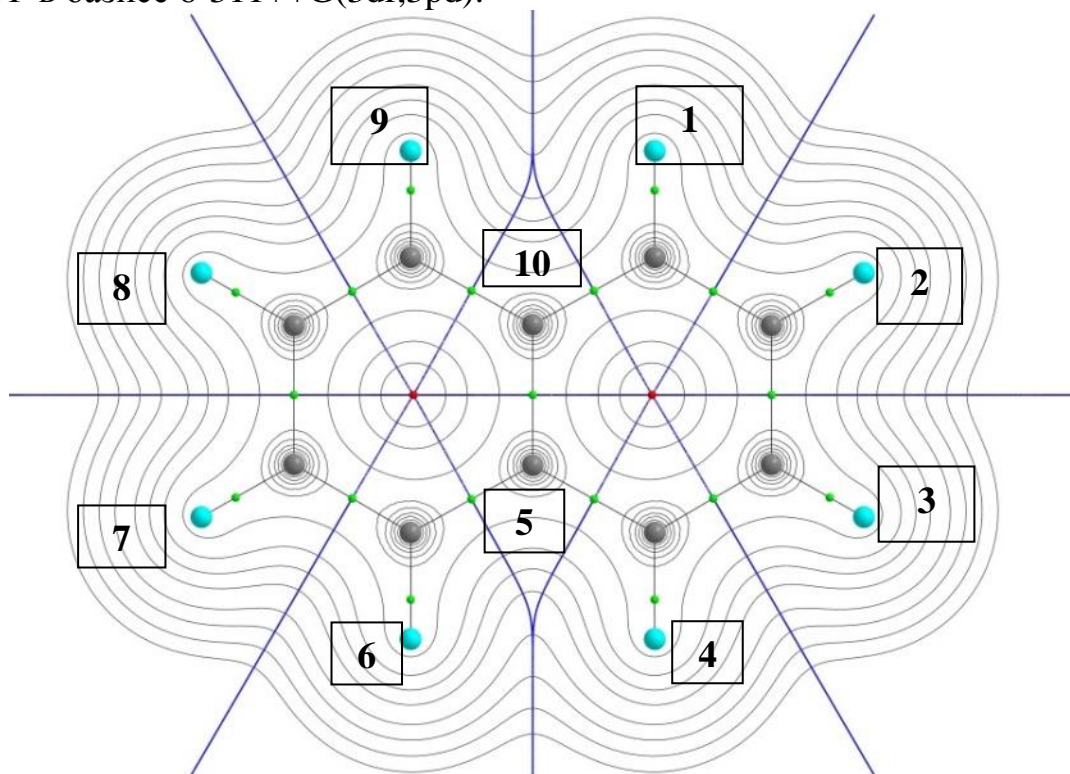


Рис. 1 . Распределение электронной плотности в молекуле нафталина

На рисунке представлено распределение электронной плотности в молекуле нафталина, показаны критические точки (КТ) ядер атомов углерода

(серые сферы) и водорода (светло-серые сферы), КТ связи (малые сферы на связевых путях, соединяющих КТ ядер), КТ циклов – малая сфера, находящаяся внутри цикла, линии разделения атомных групп проходят через КТ цикла и КТ связей. Цифрами на рисунке обозначены группы, на которые разбивается молекула нафталина, эти же группы присутствуют и в таблице. Для радикалов нафталина (1-нафталил и 2- нафталил) порядок групп остается таким же, только в группах 1 и 2, соответственно, отсутствует Н.

Электронные интегральные характеристики атомов (Ω): заряд ($q(\Omega)$), объем ($V(\Omega)$) и доля неспаренного электрона $\sigma(\Omega)$ были рассчитаны посредством программы AIMALL [3]. Параметры отдельных «топологических» атомов были суммированы в соответствующие атомные группы R = CH и C (см. таблица).

Таблица.

Интегральные параметры $q(R)$, $V(R)$ и $\sigma(R)$ для нафталина и его радикалов

Нафталин										
N (R)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Состав(R)	CH	CH	CH	CH	C	CH	CH	CH	CH	C
Q(R), а.е.	-0,002	0,002	0,002	-0,002	0,000	-0,002	0,002	0,002	-0,002	0,000
V(R), Å ³	19,7	19,8	19,8	19,7	10,4	19,7	19,8	19,8	19,7	10,4
1-Нафталил										
N (R)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Состав(R)	C [•]	CH	CH	CH	C	CH	CH	CH	CH	C
$\sigma(R)$	0,88	0,01	0,06	-0,03	0,04	0,00	0,01	-0,01	0,03	0,02
Q(R), а.е.	-0,119	0,041	0,012	0,007	0,001	0,004	0,007	0,009	0,024	0,014
V(R), Å ³	17,1	19,7	19,8	19,6	10,4	19,6	19,8	19,8	19,6	10,4
2-Нафталил										
N (R)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Состав(R)	CH	C [•]	CH	CH	C	CH	CH	CH	CH	C
$\sigma(R)$	0,01	0,88	0,03	0,06	-0,02	0,01	-0,01	0,01	-0,01	0,05
Q(R), а.е.	0,038	-0,116	0,044	0,011	0,004	0,001	0,005	0,007	0,003	0,004
V(R), Å ³	19,6	17,2	19,7	19,6	10,4	19,6	19,8	19,8	19,6	10,4

Исходя из представленных в таблице данных, можно сказать, что в радикалах вся доля неспаренного электрона локализована на атоме углерода, в котором происходит отрыв водорода, именно эту группу следует считать радикальным центром. При этом эта группа значительно уменьшается в объеме, объем остальных групп не изменяется, либо изменяется незначительно (0,1 Å³). Отрыв водорода приводит к сильному понижению заряда (на 0,117 а.е.) на группах (1) и (2) (для нафталила-1 и нафталила-2, соответственно), вследствие стягивания электронной плотности с остальных групп радикалов, максимально с ближайших.

Список литературы

- [1] Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. Мир, Москва, 2001. 532 с.
 [2] Gaussian 03. Revision E.1./M.J.Frisch et.al/, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
 [3] AIMALL (version 17.01.25), Todd A.Keith 2017 (<http://aim.tkgristmill.com>)

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ ПОЛИМЕРА ЛЕСТОСИЛ НА ЛОКАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ

Шамарина К.А., Гальцова В.В., Веролайнен Н.В., Кузнецова Ю.В.

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

kashamarina@edu.tversu.ru

В последние годы с развитием современных технологий происходит активный переход на полимерные изделия с принципиально новыми физико-химическими свойствами, недостижимыми в рамках использования традиционных изделий. К числу наиболее перспективных относятся наполненные полимерные композиты, которые все чаще применяют в тех случаях, когда ни один другой материал не отвечает все более возрастающим требованиям.

Важным механическим свойством полимеров является упругость – способность тела восстанавливать размеры и форму после прекращения действия деформаций. При исследовании упругих свойств, морфологии и локальных свойств поверхности материала одним из современных и перспективных методов изучения является атомно-силовая микроскопия (АСМ) и атомно-силовая спектроскопия (АСС), с высоким пространственным разрешением.

Целью работы являлось исследование влияния степени наполнения полимера модифицированным наполнителем на локальные значения модуля упругости.

Лестосил — каучук силоксановый блоксополимер с формулой $\{[(C_6H_5)_2SiO]_a[C_6H_5(OH)SiO]_b[(CH_3)_2SiO]_c\}_n$, где $a=0.3$; $b=0.003$; $c=1$; $n=130$. Применяется для приготовления наполненных (рис.1) и ненаполненных (рис.2) покрытий, пригодных в интервале температур от $-60^{\circ}C$ до $+250^{\circ}C$.



Рис 1. Наполненная плёнка лестосила.



Рис 2. Ненаполненная плёнка лестосила

В качестве наполнителя использовалось карбонильное железо, модифицированное катионным ПАВ – цетилперидиний бромидом.

На установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47, методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология полимерных плёнок (рис.3). Методом контактной силовой спектроскопии, применяя программное обеспечение установки, исследованы различные точки поверхности образцов и получены силовые кривые.

Нахождение деформаций при локальном соприкосновении тел при воздействии нагрузки составляет задачу Герца, в данной работе

использовалась модель сфера-плоскость. Для повышения эффективности исследования применялся скрипт YUNG [1].

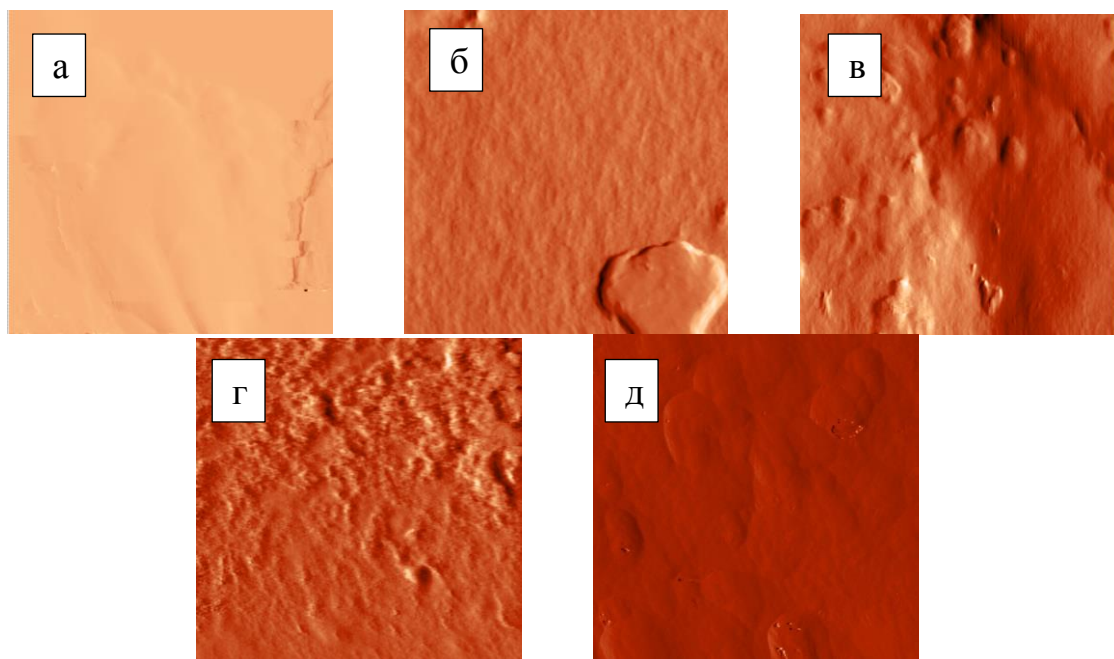


Рис. 3. АСМ-изображение плёнок лестосила (размер 1x1 мкм): а-ненаполненный, б-20% наполнение, в-30% наполнение, г-40% наполнение, д-50% наполнение.

Таблица 1.

Полученные значения локального модуля упругости

Наполненность, %	50	40	30	20	0
Модуль упругости, кПа	2.5-3	4.5-4.8	1.2	1.1	0.8-0.9

В ходе проведённых исследований показано, что наличие и постепенное повышение содержания модифицированного наполнителя в композите приводит к повышению физико-химических свойств материала, т.е. к увеличению локального модуля упругости с 0.8-4.8 кПа. При максимальном наполнении плёнка становится более хрупкой и модуль Юнга уменьшается. Наполнение плёнки 40% от массы полимера даёт самый оптимальный результат 4.8 кПа. Наполнение в 30% понижает модуль Юнга до 1.2 кПа, но при этом улучшаются эластичные свойства композиционного материала.

Литература

- 1 Кузнецова Ю.В. Повышение эффективности метода контактной силовой спектроскопии атомно-силового микроскопа / Ю.В. Кузнецова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 243-249.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЯТЬ ДАВЛЕНИЕ ГАЗА В УГЛЕ

Шажко Я.В., Ожегова Л.Д., Мельник Т.Н., Вишняк Ю.Ю.

Институт физики горных процессов, Донецк

syarilo@mail.ru

Быстрое определение пластового давления метана в угле непосредственно в выработке, а не в лабораторных условиях, необходимо для прогноза внезапных выбросов угля и газа.

Лабораторные методы изучения кинетики массопереноса в угольном веществе часто основываются на насыщении метаном проб раздробленного угля и анализе последующей дегазации [1,2]. Они позволяют определить структурные характеристики угля (пористость), параметры массопереноса (коэффициенты диффузии и фильтрации метана в угле) и момент времени, когда механизм массопереноса изменяется. Однако данные методы могут дать только опосредованное представление о метаноносности угольного вещества, поскольку до проведения измерений уголь подвергается существенной многоступенчатой обработке (измельчение, высушивание и т.д.). Судить о первоначальном содержании метана в угольном массиве после подобной обработки не представляется возможным.

Рассмотрим конфигурацию реальных условий (рис. 1), в которых можно оценить пластовое давление метана непосредственно в выработке, не прибегая к лабораторным исследованиям.

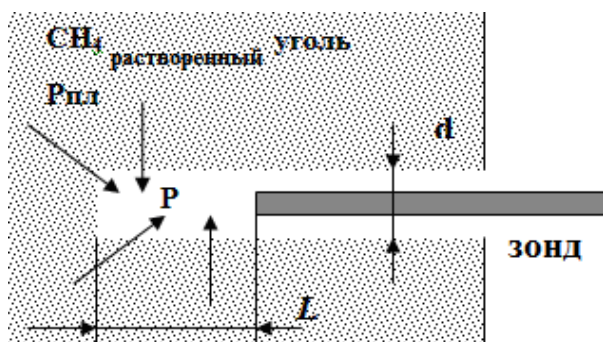


Рис. 1. Расположение замерного зонда в угольном массиве

В пробуренную в угольном массиве скважину сразу по окончании бурения вводится зонд, способный фиксировать поток и температуру газа, выходящего из скважины. В первую очередь и достаточно быстро из угля будет выходить метан, содержащийся ранее в закрытых макроскопических порах и трещинах, разрушенных при бурении. $P_{пл}$ можно трактовать как пластовое давление метана (давление метана в закрытых порах угля вдали от зоны разработок). При попадании скважины в зону разгрузки, т.е. как правило, участка с нарушенной структурой, $P_{пл}$ может и превышать пластовое давление на 10-20% [2]. Зонд фиксирует поток исходящего газа, его количество. Давление $P_{атм}$ в первом приближении можно полагать близким к атмосферному.

Описанная конфигурация эксперимента позволяет определить пластовое давление газа с использованием эффекта Джоуля-Томсона. Суть эффекта состоит в изменении температуры газа при стационарном его течении через гидравлическое сопротивление (газопроницаемую пробку). Дросселирование

идеального газа не изменяет его температуры, в отличие от реальных газов. При конечной разности давлений до и после пробки разность температур (интегральный дроссель-эффект) записывается как

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_H dP$$

где c_p - удельная изобарная теплоемкость реального газа, V - его удельный (молярный) объем (вычисляется при помощи уравнения состояния в известном диапазоне давлений), или, для простоты, $\Delta T = \alpha_H \Delta T$.

Подынтегральная функция α_H (дифференциальный дроссель-эффект) вычисляется также при помощи уравнения состояния и для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, записывается как

$$\alpha_H = \left(\frac{RT}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^2}} - V \right) \frac{1}{c_p}$$

Здесь R - универсальная газовая постоянная, a и b - константы, характеризующие влияние сил молекулярного взаимодействия в газе и объем, занимаемый молекулами, соответственно. Изначально, они входят в уравнение состояния газа, т.е. уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

Эти коэффициенты могут быть вычислены по параметрам критического состояния газа:

$$a = \frac{9}{8} RT_{cr} V_{cr}, \quad b = \frac{V_{cr}}{3}$$

Критические параметры метана (температура, объем и давление) известны и составляют $T_{cr} = -82,6^\circ C = 191K$, $V_{cr} = 7,46 \cdot 10^{-3} m^3/kg$, $P_{cr} = 4,6 MPa$.

Для углеводородных природных газов α_H имеет порядок 0,3 град/атм. Так, для охлаждения газа на десять градусов необходим перепад давления в 3 МПа. Иными словами, интегральный дроссель-эффект при высвобождении метана из угля может составлять десятки градусов и быть обнаружен и зафиксирован. Здесь следует отметить, что речь идет о понижении температуры стационарно истекающего газа, а не всего углеродного массива. Поскольку измерения показывают, что поток газа из шпура практически постоянен, можно использовать и данный метод для определения пластового давления газа.

Список литературы:

1. Шажко Я.В. Экспрес-метод определения давления и количества метана в угольных пластах / Я.В. Шажко // Физико-технические проблемы горного производства. – Донецк, 2011. – № 14. – С. 60-67.
2. Алексеев А.Д. Физика угля и горных пород / Алексеев А.Д. – Киев: Наукова думка. – 394с.

МЕХАНОСИНТЕЗ ЭТОКСИАМИНОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Шелест В.С., Рогатко М.И.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им.

Л.М.Литвиненко», Донецк

valya.any@gmail.com

Механохимические методы активации твердофазных реакций являются перспективным направлением в различных областях химии, химической технологии и материаловедения [1]. Актуальным направлением исследования природных соединений является разработка методов структурного модифицирования путем введения в состав их молекул новых функциональных фрагментов [2]. При введении в состав макромолекулы ГК, оксиэтиленовых групп $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ и аминогрупп возможно получение нового вида ПАВ, совмещающего анионактивные, за счет присутствующих в макромолекулах ГК $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ групп, катионактивные и неионогенные свойства.

Целью работы было проведение совместной реакции этоксилирования и аминирования природных полиэлектролитов, гуминовых кислот (ГК), полиэтиленгликолем и гуанидином или гидроперитом механохимическим методом в вибрационном аппарате и исследование продуктов реакции методом кислотно-основного потенциометрического титрования и методом динамической тензиометрии.

Механохимические твердофазные реакции гуминовых кислот одновременно с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) и гидроперитом или гуанидином проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм. После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой для отделения избытки водорастворимых непрореагировавших исходных компонентов. Нерастворимые в воде производные этоксиаминогуминовых кислот отделяли центрифугированием. Количество активных кислых групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta pH / \Delta V = f(V_{\text{HCl}})$.

По данным потенциометрического титрования растворов в продукте реакции гумата натрия только с ПЭГ-6000 уменьшается количество $-\text{COOH}$ групп, тогда как количество $-\text{OH}$ групп остается неизменным. Это указывает на возможность протекания реакции этоксилирования ГН по карбоксильным группам. В случае взаимодействия гумата натрия только с гуанидином или гидроперитом уменьшается количество $-\text{OH}$ групп, что указывает на возможность взаимодействия субстратов по $-\text{OH}$ группам. Количество $-\text{COOH}$ может несколько увеличиваться за счет механохимического окисления фрагментов макромолекулы ГК. Взаимодействие ГК с ПЭГ-6000 и мочевиной или гуанидином может происходить одновременно по $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ группам, что указывает на образование этоксиаминогуминовых кислот.

Динамическое поверхностное натяжение (γ_d) растворов солей гуминовых кислот (гуматы натрия, ГН) измеряли методом формы капли (тензиометр РАТ-2Р SINTERFACE Technologies, Germany).

Как следует из рис. 1 и рис. 2, скорость установления равновесных значений поверхностного натяжения больше у модифицированных образцов солей гуминовых кислот.

Таблица

Количество функциональных групп в образцах гуминовых соединений

Образец	Количество активных кислых групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[СООН]
Исходный гумат натрия, ГН	3,2	3,2
ГНГК + ПЭГ-6000	3,2	2,4
ГНГК + гидроперит	2,0	5,8
ГНГК + гуанидин	2,0	4,8
ГНГК + ПЭГ-6000 + гидроперит	2,0	2,8
ГНГК + ПЭГ-6000 + гуанидин	2,0	2,0

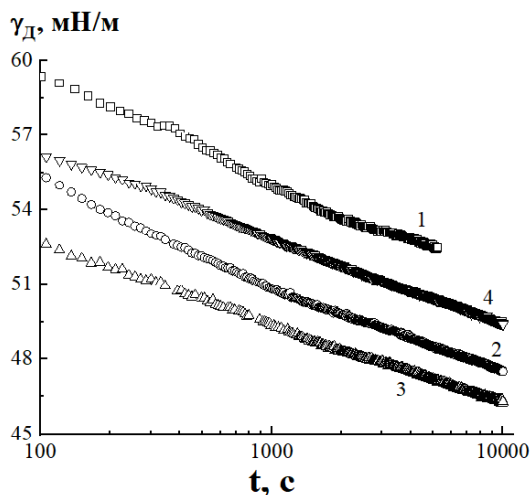


Рис. 1. Изменение динамического поверхностного натяжения растворов солей ГК от времени. 1 – ГН; 2 – ГНГК+ПЭГ-6000; 3 – ГНГК+гидроперит; 4 – ГНГК+ПЭГ-6000+гидроперит. $S_{ПАВ} = 0,8\%$.

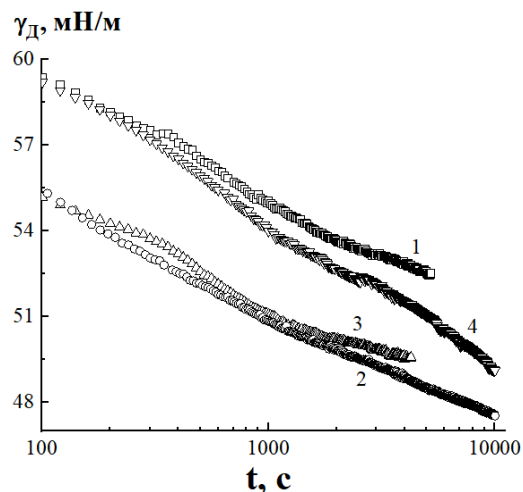


Рис. 2. Изменение динамического поверхностного натяжения растворов солей ГК от времени. 1 – ГН; 2 – ГНГК+ПЭГ-6000; 3 – ГНГК+гуанидин; 4 – ГНГК+ПЭГ-6000+гуанидин. $S_{ПАВ} = 0,8\%$.

Таким образом, в результате совместной реакции этоксилирования и аминирования гуминовых кислот получены образцы, обладающие более выраженными поверхностно-активными свойствами, чем исходный образец.

Список литературы

1. [Baláž P.](#), [Achimovičová M.](#), [Baláž M.](#), [Billík P.](#) Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42. – P. 7571-7588.
2. Овчинников Ю.А. Биорганическая химия // М.: Просвещение, 1987. – 816 с.

ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ РЕШЕНИЙ ДЛЯ КВАЗИГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Шеретов Ю.В.

Тверской государственной университет, Тверь

Sheretov.YV@tversu.ru

Квазигидродинамическая (КГД) система была предложена автором. Она отличается от полных уравнений Навье-Стокса дополнительными дивергентными членами, содержащими малый положительный параметр τ - характерное время свободного пробега молекул. Феноменологический вывод КГД системы из интегральных законов сохранения массы, импульса, момента импульса, полной энергии и энтропии для подвижного объема изложен в [1]. В [2] изучена упрощенная квазигидродинамическая система для моделирования течений слабосжимаемой вязкой жидкости, которая без учета внешних сил в стандартных обозначениях имеет вид

$$\operatorname{div} \bar{u} = \operatorname{div} \bar{w}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + ((\bar{u} - \bar{w}) \cdot \nabla) \bar{u} + \nabla p = \nu \Delta \bar{u} + \nu \nabla (\operatorname{div} \bar{u}) + \operatorname{div} (\bar{u} \otimes \bar{w}). \quad (2)$$

Вектор \bar{w} определяется по формуле $\bar{w} = \tau((\bar{u} \cdot \nabla) \bar{u} + \nabla p)$. Здесь ν - коэффициент кинематической вязкости. Символом Δ обозначен оператор Лапласа, действующий на векторное поле. Постоянная средняя плотность жидкости ρ положена равной единице. Система (1) - (2) замкнута относительно неизвестных функций - скорости $\bar{u} = \bar{u}(\bar{x}, t)$ и давления $p = p(\bar{x}, t)$. Характерное время релаксации τ вычисляется по формуле $\tau = \nu / c_s^2$, где c_s - скорость звука в жидкости. Параметры ν и τ являются положительными константами. При $\tau \rightarrow +0$ система (1) - (2) переходит в классическую систему Навье-Стокса в динамике вязкой несжимаемой жидкости:

$$\operatorname{div} \bar{u} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + (\bar{u} \cdot \nabla) \bar{u} + \nabla p = \nu \Delta \bar{u}. \quad (4)$$

Пусть Ω - область в пространстве $R_x^3 \times R_t$. Будем рассматривать гладкие решения $\bar{u} = \bar{u}(\bar{x}, t) \in C^\infty(\Omega)$, $p = p(\bar{x}, t) \in C^\infty(\Omega)$ систем Навье-Стокса и КГД.

Теорема 1. Пусть $\bar{u} = \bar{u}(\bar{x}, t)$, $p = p(\bar{x}, t)$ - гладкое решение системы Навье-Стокса (3) - (4), удовлетворяющее дополнительному условию

$$(\bar{u} \cdot \nabla) \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} - \nu \Delta \bar{u} \right) + \left(\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} - \nu \Delta \bar{u} \right) \cdot \nabla \right) \bar{u} = 0. \quad (5)$$

Тогда пара (\bar{u}, p) является точным решением квазигидродинамической системы (1) - (2).

Доказательство теоремы 1 приведено в [2] на стр. 97-98. Пусть $\vec{\omega} = \text{rot } \vec{u}$ - вихрь векторного поля \vec{u} . Автором доказана следующая теорема.

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

$$[\vec{u}^{(1)} \times \vec{\omega}^{(2)}] + [\vec{u}^{(2)} \times \vec{\omega}^{(1)}] = \nabla \Phi, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & (\vec{u}^{(1)} \cdot \nabla) \left(\frac{\partial \vec{u}^{(2)}}{\partial t} - \nu \Delta \vec{u}^{(2)} \right) + \left(\left(\frac{\partial \vec{u}^{(2)}}{\partial t} - \nu \Delta \vec{u}^{(2)} \right) \cdot \nabla \right) \vec{u}^{(1)} + \\ & + (\vec{u}^{(2)} \cdot \nabla) \left(\frac{\partial \vec{u}^{(1)}}{\partial t} - \nu \Delta \vec{u}^{(1)} \right) + \left(\left(\frac{\partial \vec{u}^{(1)}}{\partial t} - \nu \Delta \vec{u}^{(1)} \right) \cdot \nabla \right) \vec{u}^{(2)} = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Тогда пара (\vec{u}, p) , где

$$\vec{u} = \vec{u}^{(1)} + \vec{u}^{(2)}, \quad (8)$$

$$p = p^{(1)} + p^{(2)} - (\vec{u}^{(1)} \cdot \vec{u}^{(2)}) + \Phi, \quad (9)$$

является точным решением как системы Навье-Стокса (3) - (4), так и квазигидродинамической системы (1) - (2).

В [3] приведен пример построения с помощью принципа суперпозиции точного решения, общего для систем Навье-Стокса и КГД. Квазигидродинамические уравнения применялись для построения численных методов. Некоторые последние результаты представлены в [4].

Список литературы:

1. Шеретов Ю.В. Динамика сплошных сред при пространственно-временном осреднении. М. - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009.
2. Шеретов Ю.В. Регуляризованные уравнения гидродинамики. Тверь: Тверской государственный университет, 2016.
3. Шеретов Ю.В. О принципе суперпозиции решений квазигидродинамической системы. Перспективы развития математического образования в эпоху цифровой трансформации: материалы III Всероссийской научно-практической конференции (24-26 марта 2022 года, г. Тверь). Тверь: Тверской государственный университет, 2022. С. 254-257.
4. Kraposhin M.V., Ryazanov D.A., Elizarova T.G. Numerical algorithm based on regularized equations for incompressible flow modeling and its implementation in OpenFOAM // Computer Physics Communications. 2022. Vol. 271. № 108216. 22 p.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Ширялин И.М.¹, Бондарь А.А.^{1,2}, Лагусева Е.И.¹

¹Тверской государственной технической университет, г. Тверь

²ООО «Ключевые системы и компоненты», г. Тверь

Shiryalini@mail.ru

Надежность и срок службы изделий из стеклопластика зависят от корректного подбора синтетической смолы, которая связывает стекловолокна между собой и фиксирует их, придавая изделию требуемую форму и необходимые прочностные характеристики [1].

В настоящее время наиболее широко в производстве стеклонаполненных композиционных материалов используют ненасыщенные полиэфирные смолы, в том числе, ортофталевые смолы.

В работе рассмотрено влияние процесса постполимеризации на прочностные свойства стеклопластиковых изделий.

Для рассмотрения процесса отверждения с применением постполимеризации изготовлены образцы стеклопластика (по 12 образцов из ортофталевой полиэфирной смолы) стандартного размера 150x20x3мм, которые были помещены на 36 часов в агрессивные среды: H₂SO₄ 25%, HCl 15%, HNO₃ 5%, NaOH 5%, NH₄OH 25%, керосин, дистиллированная вода, CH₃COOH (лед.), H₂O₂ 25 %. На аналитических весах образцы взвешивались до и после погружения в растворы.

Для испытаний на предел прочности на разрыв образцы стеклопластика, после погружения в растворы, были подвергнуты деформированию с помощью разрывной машины.

Для определения степени отверждения, из стеклопластиковых образцов, после испытаний в агрессивных средах, была получена стружка, которую вложили в пакеты, а их в свою очередь поместили в экстрактор прибора Сокслетта, в котором проводили экстракцию ацетоном на воздушной бане. После проведенной экстракции, пакеты с образцами высушили до постоянной массы. Далее произвели обжиг в муфеле при температуре 650 °С в течение 2,5 часов. После каждой произведенной операции образцы взвешивали на аналитических весах.

Результат анализа показал, что в образцах на основе ортофталевой смолы, показатели прочности на разрыв имеют более высокие значения, действие агрессивных сред может вызывать процесс постполимеризации, способствующий увеличению прочностных показателей образцов, изготовленных из ортофталевой смолы. Это подтверждается увеличением степени отверждения образцов на основе ортофталевой смолы.

Список литературы:

1. Бондарь А.А., Бондарь Д.А., Лагусева Е.И. // Саморазвивающаяся среда технического вуза. Ч.2. –Тверь, 2019. С. 69-72.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ГАЗОВ В ПОРАХ КАТАЛИЗАТОРА ПО ДАННЫМ КИНЕТИКИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Шуклов А.Д., Чернова Е.М.

Тверской государственной университет, Тверь

E-mail:

При проектировании реакторов каталитического превращения необходима информация о коэффициенте диффузии газов (D) реакционной смеси по порам катализатора. Особенно это относится к диффузии кислорода в окисных катализаторах (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO). Непосредственное измерение величины (D) по изменению давления в процессе заполнения пор катализатора часто крайне затруднительно, т.к. характерное время этого процесса, сравнимо с характерными временами в системе напуска газов в сосуд, содержащий катализатор.

В настоящей работе рассматривается метод определения величины D по данным изотопного обмена молекул газовой фазы с активными поверхностными центрами другого изотопного состава (гетерообмен). При этом изотопный состав газа будет меняться, и кинетику такого изменения нетрудно измерить. Реально таким методом можно измерить коэффициент диффузии D кислорода по порам окисных катализаторов, и так же водорода способного к изотопному обмену с поверхностными гидроксильными группами. Ранее кинетика такого изотопного обмена в условиях медленной диффузии рассмотрена в работе [1]. Было показано, что «вымывание» легкой компоненты (тяжелой, в зависимости от условий опыта) с поверхности носит «диффузный» характер, с коэффициентом диффузии $D_{эфф}$ связанным с D простым соотношением:

$$D_{эфф} = \lambda D, \quad \text{где} \quad \lambda = \frac{n V_n}{N_{ц}}$$

Отношение числа молекул газа внутри поры nV_n , n – концентрация газа, V_n – свободный объем в частице катализатора, $N_{ц}$ – число поверхностных центров. Величину $N_{ц}$ можно найти по изменению изотопного состава газовой фазы. Для нахождения V_n разработаны специальные порометрические методы. Типичные величины n , V_n , $N_{ц}$ в опытах по гетерообмену $n \sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $V_n \sim 0,3 \text{ см}^3/\text{г}$, $N_{ц} = 5 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ дают для λ величины порядка 10^{-2} , т.е. $\lambda \ll 1$.

Для иллюстрации предложенного метода нами были обработаны данные по кинетике изотопного обмена кислорода на поверхности SiO_2 с нанесенными ионами V^{S+} (они стимулируют изотопный обмен) [2]. Доля тяжелого изотопа ^{18}O в кислороде газовой фазе (использовался кислород обогащенный ^{18}O) изменялась пропорционально \sqrt{t} (t -время), т.е. процесс носил явно диффузионный характер. Размер частиц катализатора в этих опытах был $3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. По данным кинетики и известному размеру частиц, была определена $D_{эфф}$, а следовательно и величина $D \approx 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$.

1. А.Д. Шуклов, Б.Н. Шепилов, В.Б.Казанский// Кинетика и кателиз, 1977, 3, 780
В.В. Никиша. Канд. Дисс., ИОХ АН СССР, 1973г

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ ЗАРОДЫШЕЙ И РАБОТЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

Щебетовская Н.В., Притыка А.А.

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка

n.v.shschebetovskaya@donnasa.ru

В работе предложен альтернативный вариант расчёта критических размеров зародышей l_k и работы их образования A_k при кристаллизации из пересыщенных растворов. Отмечается существенное отличие предлагаемого метода от общепринятого. Оно заключается в том, что в «классическом» виде разность химических потенциалов между насыщенным и пересыщенным растворами принимается за движущуюся силу фазового превращения

$$\Delta G = -l^3 \frac{\rho RT}{M} \xi + 6l^2 \sigma, \quad (1)$$

тогда как эта разность является лишь составной частью общей движущей силы кристаллизации – изменения энергии Гиббса

$$\Delta G = -\rho \left(L_f - \frac{RT}{M} \xi \right) l^3 + 6l^2 \sigma. \quad (2)$$

На примере образования зародыша кристалла нафталина из раствора с бензолом сначала рассчитаны величины l_k и A_k классическим способом по формулам

$$l_k = \frac{4\sigma M}{\rho RT \xi} \quad \text{и} \quad A_k = \frac{32\sigma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2 \xi^2}, \quad (3)$$

где $\xi = \Delta C / C_0$ - относительное пересыщение.

Анализ выражений свидетельствует, что с уменьшением пересыщения раствора величины l_k и A_k быстро увеличиваются, а вблизи насыщенного раствора $\xi \approx 0$ достигают бесконечно больших значений, чего на практике никогда не наблюдается.

С учётом этого обстоятельства при анализе энергии Гиббса получены альтернативные выражения для расчётов размеров зародышей и работ их образования

$$l'_k = \frac{4\sigma}{\rho \left(L - \frac{RT}{M} \xi \right)} \quad \text{и} \quad A'_k = \frac{32\sigma^3}{\rho^2 \left(L - \frac{RT}{M} \xi \right)^2}. \quad (4)$$

Видно, что критические параметры l'_k и A'_k , вычисленные по формулам (4), слабо зависят от пересыщений, в отличие от l_k и A_k , получаемых по формулам (3). Кроме того, размеры l'_k зародышей в среднем достаточно близки к параметрам кристаллической решетки нафталина. Сравнивая

параметры решеток с размерами зародышей l'_k получается, что в роли зародыша может выступать кристалл, имеющий размер порядка размеров элементарной ячейки. Из расчетных данных следует также, что работы A'_k образования зародышей соответствуют энергиям ван-дер-ваальсовых связей между молекулами $C_{10}H_8$, параллельное расположение которых в виде «паркетных» слоев приводит к образованию пластинчатых кристаллов.

На рисунке 1 приведены графики зависимости изменения свободной энергии Гиббса от размеров зародышей $\Delta G = f(l)$ при кристаллизации из раствора по формулам (1) и (2) при $\xi = 0,1$ и температуре 343,5 К (т.е. при $\Delta T_L^- = 10$ К). График функции, построенный по формуле (1), приведен на рис. 1а. На рисунке 1б для сравнения приведена подобная зависимость, полученная по уравнению (2).

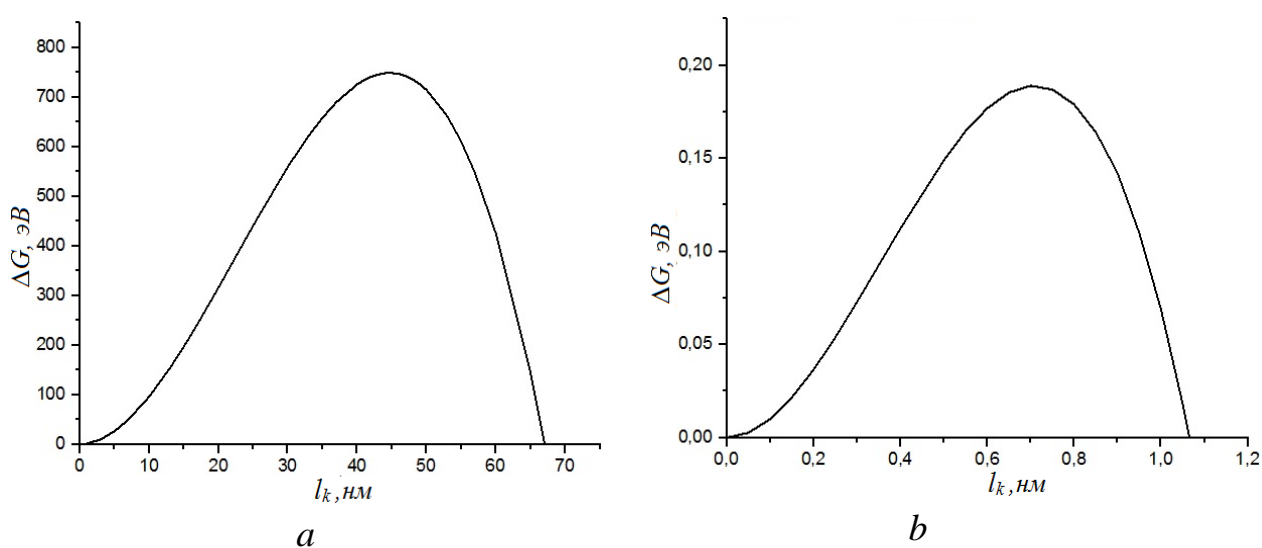


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса от размеров зародышей: при кристаллизации из раствора, рассчитанная по формуле (1) – кривая *a* и по формуле (2) – кривая *b*.

Видно, что оба графика подчиняются одним и тем же закономерностям, за исключением того, что параметры, показанные на соответствующих осях, резко отличаются друг от друга.

Показано, что в новой интерпретации критические размеры зародышей близки к параметрам кристаллических решёток, а работы их образования – к энергиям межмолекулярных связей в кристаллах. На примере образования зародыша кристалла нафталина из пересыщенного раствора показана существенная разница между результатами, получаемыми общепринятым и альтернативным способами. Полученные расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

МЕТИЛОВЫЙ КРАСНЫЙ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

Щенухина А.С., Русакова Н.П., Туровцев В.В.

Тверской государственной университет

E-mail: alinaschenuhina@gmail.com

Метиловый красный широко используется в качестве органического красителя и является перспективным веществом для получения молекулярных переключателей. Молекулярные переключатели — это структуры, в которых молекулы метилового красного (или азобензола) расположены в один ряд, они способны под воздействием света менять пространственное положение бензольных колец переходя в другое изомерное состояние (из *транс*-формы в *цис*-конфигурацию) и увеличивать электропроводность слоя. В связи с этим, квантовые эффекты и свойства электронной плотности ($\rho(r)$) каждого соединения составят значительный вклад в свойства переключателей. Ранее были показаны параметры $\rho(r)$ критических точек связевых путей конформеров *цис*- и *транс*-изомеров [1], однако интегральные характеристики $\rho(r)$, такие как заряды атомов и/или групп ($q(R)$), авторами не рассматривались. Поэтому целью данной работы стало сравнение $q(R)$ для шести конформационных состояний метилового красного.

Поиск равновесной геометрии осуществлен для шести изомеров метилового красного с *транс*- (I–III) и *цис*- (IV–VI) положением ароматических колец относительно диазогруппы -N=N- (Рис.) методом ВЗLYP в квантовохимическом пакете программ Gaussian 03 [2]. Заряды атомов получены численным интегрированием по изоповерхности 0,001 а.е., с выделением атомных бассейнов (условие нулевого потока градиента $\rho(r)$) в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» [3] с использованием программы AIMALL [4]. Электронный параметр суммирован в $q(R)$ и представлен в Таблице, для VI заряды отдельных фрагментов представлены в материалах [5].

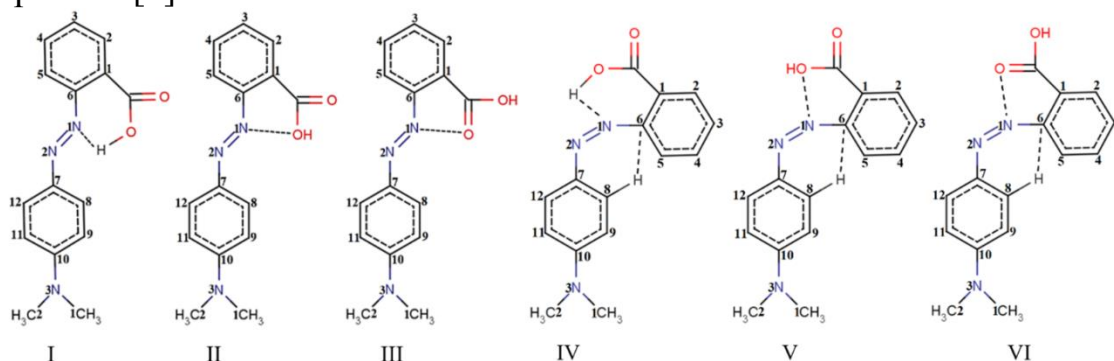


Рис.: Изомеры метилового красного: классическое *транс*-состояние – I, *транс*-форма II (получена из I поворотом волчка OH), *транс*-изомер III (поворот волчка COOH из I), *цис*-конформер – IV (стереоизомер для I), *цис*-структура V (стереоизомер для II), *цис*-конформация VI (стереоизомер для III); нумерация атомов соответствует нумерации в Таблице.

Таблица:

Заряды групп $q(R)^*$ шести форм метилового красного

	COOH	1C	2CH	3CH	4CH	5CH	6C	1N	2N
I	-0,112	-0,028	0,079	0,017	0,020	0,056	0,333	-0,530	-0,482
II	-0,132	-0,002	0,055	0,014	0,017	0,052	0,352	-0,448	-0,474
III	-0,140	-0,001	0,047	0,012	0,017	0,053	0,356	-0,441	-0,473
IV	-0,093	-0,022	0,077	0,018	0,021	0,036	0,283	-0,475	-0,422
V	-0,144	0,000	0,062	0,014	0,020	0,038	0,294	-0,389	-0,402
VI	-0,149	0,005	0,049	0,012	0,020	0,041	0,302	-0,386	-0,395
	7C	8CH	9CH	10C	11CH	12CH	3N	1CH ₃	2CH ₃
I	0,387	0,053	0,006	0,441	-0,005	0,046	-1,142	0,432	0,430
II	0,363	0,062	-0,010	0,427	-0,013	0,037	-1,139	0,421	0,420
III	0,362	0,072	-0,009	0,423	-0,015	0,035	-1,136	0,419	0,418
IV	0,329	0,047	0,003	0,435	-0,003	0,051	-1,137	0,427	0,426
V	0,310	0,044	-0,005	0,422	-0,010	0,043	-1,132	0,417	0,417
VI	0,311	0,049	-0,006	0,418	-0,011	0,042	-1,129	0,415	0,414

*номер группы в таблице соответствует номеру топологического атома на Рис.

Расчёт полных электронных энергий конформеров (E_{total}) позволил определить форму I (Рис.), как наиболее выгодную энергетически (наименьшее E_{total} среди I–VI). Отличие в E_{total} между I и остальными *транс*-состояниями составило 24 кДж/моль. По отношению к I для *цис*-конформеров E_{total} увеличена на 66 кДж/моль для IV и 77 кДж/моль в случае остальных конформеров. Внутримолекулярные слабые взаимодействия трех типов N[⋯]H, N[⋯]O и C[⋯]H (Рис) получены для рассматриваемых изомеров. Причём C[⋯]H специфична только для *цис*-форм и стабилизирует их пространственную структуру, вероятно, образование C[⋯]H индуцирует свет.

Влияние *цис*- и *транс*-положения бензольных колец незначительно на $q(\text{CH})$ 3, 4, 9 - 11, $q(3\text{N})$, $q(\text{CH}_3)$ в соответствующих стереоизомерах (Таблица). Понижение $q(5\text{CH})$, $q(6\text{C})$, $q(7\text{C})$, $q(8\text{CH})$, повышение $q(1\text{N})$ и $q(2\text{N})$ в *цис*-состояниях связан с взаимной пространственной ориентацией и взаимодействием $\rho(r)$ ароматических циклов в области 1N=2N. Стерический эффект ароматических циклов на -N=N- в IV, V и VI отражен в повышении $q(1\text{N}=2\text{N})$ на 0,115 а.е., 0,131 а.е. и 0,133 а.е., по сравнению с I, II и III.

Литература:

1. Щенухина А.С., Русакова Н.П., Туровцев В.В. // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2022. № 1 (47). С. 52-60.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
3. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528с.
4. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011 (<http://aim.tkgristmill.com>).
5. Русакова Н.П., Завьялова А.Г., Туровцев В.В., Третьяков С.А., Федина Ю.А., Орлов Ю.Д. // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2019. № 4 (38). С. 14-25.

ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Щипанская Е.О.¹, Рудь Д.В.², Степачёва А.А.²

¹Тверской государственный университет, Тверь

²Тверской государственный технический университет, Тверь

a.a.stepacheva@mail.ru

Производство алканов дизельного ряда (C₁₅-C₁₈) из триглицеридов и жирных кислот рассматривается как один из перспективных способов получения возобновляемых топлив. Таковую углеводородную смесь называют вторым поколением биодизеля. Этот вид биодизеля характеризуется более высокой теплотворной способностью, меньшей плотностью и вязкостью, более высоким цетановым числом по сравнению с метиловыми или этиловыми эфирами жирных кислот [1, 2]. Как правило, биодизель второго поколения производится с помощью процессов гидродеоксигенирования или деоксигенирования, разработанных UOP/ENI EcofiningTM [3]. Несмотря на высокую производительность, гидродеоксигенирование требует использования большого количества водорода, что приводит к удорожанию процесса. Другим путем получения алканов из жирных кислот является использование процессов декарбонилирования/декарбоксилирования [4]. Эти реакции характеризуются меньшим расходом водорода. Кроме того, образование водорода может происходить *in situ* с использованием таких растворителей, как вода или низкомолекулярные спирты [7-9].

В данной работе проведено исследование процесса декарбоксилирования смеси ненасыщенных жирных кислот в присутствии Pd-содержащих катализаторов, допированных переходными металлами (Zn, Ni, Cu). Синтез катализаторов проводился в субкритической воде при температуре 200 °С и давлении азота 4.0 МПа [35-37]. Сверхсшитый полистирол марки MN-270 использовался в качестве носителя для катализаторов.

Декарбоксилирование проводилось в мультиреакторной системе Parr Series 5000 (Parr Instrument, США) с использованием пропанола-2 в качестве растворителя. Процесс проводился при начальном давлении азота 2,0 МПа при температуре 230 °С. Перемешивание реакционной смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки при скорости 1300 оборотов в минуту. Анализ жидкой фазы проводился с помощью газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

В декарбоксилировании смеси ненасыщенных кислот были протестированы катализаторы 1%-Pd/MN270, 1%-Pd-5%-Cu/MN270, 1%-Pd-5%-Zn/MN270 и 1%-Pd-5%-Ni/MN270. Для всех исследованных катализаторов в течение первого часа процесса наблюдалось образование изопропиловых эфиров ненасыщенных и насыщенных кислот. Криверсия смеси кислот протекает путем этерификации линолевой и олеиновой кислот с дальнейшим гидрированием двойных связей. Затем изопропиловый эфир стеариновой кислоты подвергается декарбоксилированию с образованием н-

гептадекана. Образование стеарилового альдегида, октадекановой кислоты и октадекана было обнаружено в следовых количествах. Это указывает на то, что гидрирование/гидродеоксигенирование практически не происходит в присутствии исследуемых каталитических систем.

Допирование Pd переходными металлами приводит к увеличению скорости образования н-гептадекана (Рис. 1). Очевидно, что добавление никеля, цинка и меди практически не влияет на максимальную концентрацию н-гептадекана в реакционной смеси и, следовательно, на максимальную селективность по н-гептадекану.

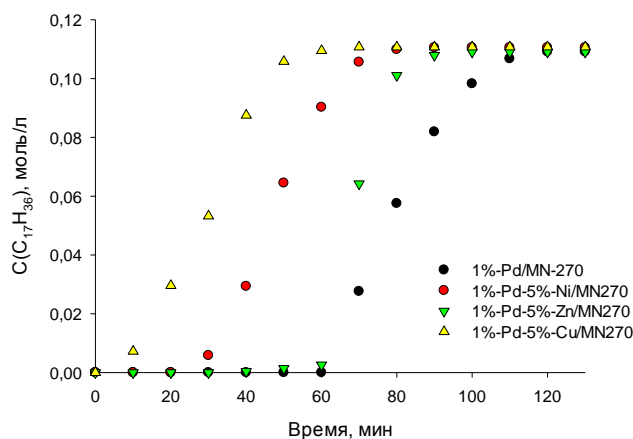


Рис. 1. Образование н-гептадекана во времени в присутствии Pd-содержащих катализаторов

1%-Pd-5%-Cu/MN270 является наиболее активным катализатором в декарбоксилировании жирных кислот, обеспечивающим более 99,8 % селективности по гептадекану. Этот катализатор более чем в 2 раза активен по сравнению с 1%-Pd/MN270.

Работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ (МК-5151.2021.1.3).

Список литературы:

1. Snåre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D.Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. P. 5708–5715.
2. Kalnes T., Marker T., Shonnard D. R. // Int. J. Chem. Reactor. Eng. 2007. Vol. 5. P. A48.
3. Holmgren J., Gosling C., Marker T., Kokayeff P., Faraci G., Perego C. // 2007 Spring AIChE Conference. 2007.
4. Na J.-G., Han J. K., Oh Y.-K., Park J.-H., Jung T. S., Han S. S., Yoon H. C., Chung S. H., Kim J.-N., Ko C. H. // Catal. Today. 2012. Vol. 185. P. 313–317.
5. Hossain M.Z., Chowdhury M.B.I., Jhavar A.K., Xu W.Z., Charpentier P.A. // Fuel. 2018. Vol. 212. P. 470–478.
6. Wang J., Xu L., Nie R., Lyu X., Lu X. // Fuel. 2020. Vol. 265. P. 116913.
7. Stepacheva A.A., Markova M.E., Bykov A.V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Matveeva V.G., Sulman E.M. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2018. Vol. 125. P. 213–226.

ВЛИЯНИЕ ФЛЮИДОНАСЫЩЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Эмиров С.Н.^{1,2}, Аливердиев А.А.^{1,3,*}, Заричняк Ю.П.⁴,
Бейбалаев В.Д.^{1,3}, Алиев Р.М.^{1,2}, Амирова А.А.⁵

¹ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН, Махачкала

² Дагестанский государственный технический университет, Махачкала

³ Дагестанский государственный университет, Махачкала

⁴ Национальный исследовательский Университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

⁵ Институт физики им. Х. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Махачкала

aliverdi@mail.ru

В докладе обсуждаются результаты комплексных исследований температурно-барических зависимостей эффективной теплопроводности осадочных горных пород, в том числе в условиях флюидонасыщения для ряда осадочных пород.

В наших недавних работах [1,2] была предложена математическая модель, описывающая степенной характер зависимости эффективной теплопроводности неупорядоченных сред от температуры:

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, P) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n(P)} = \lambda(T_0, 0) \cdot (1 + \delta_{T_0}(P)) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n_0 \cdot (1 - \nu(P))}, \quad (1)$$

где барическая зависимость эффективной теплопроводностью при фиксированной температуре T_0 определяется ее значением при этой температуре и околонулевым давлением (атмосферным давлением при исследовании диапазона до нескольких сотен МПа обычно можно пренебречь) и безразмерной функцией $\delta_{T_0}(P)$, также зависящей от T_0 .

Как видно из выражения (1) степенной коэффициент в температурной зависимости зависит от давления и может быть представлен в виде произведения его значения при околонулевым давлении на безразмерную функцию $(1 - \nu(P))$. Как показано в [1,2], функции $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$ проявляют достаточно сильную взаимную корреляцию.

На рис. 1 представлены результаты расчета функций $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$, выполненные методом наименьших квадратов для образца известняка (Солтан-Гаша, Дагестан, глубина залегания 2,7 км, $\rho = 2.38 \cdot 10^3$ кг/м³) при газонасыщении и маслосыщении.

Рис. 2 демонстрирует экспериментальные точки температурно-барической зависимости с кривыми, рассчитанными согласно (1) по данным представленным на рис. 1. Мы видим, что в данном случае маслосыщение приводит к ослаблению и линейризации барической зависимости при

постоянной температуре в начальной области. Кроме того наблюдается большой разброс в барической зависимости степенного коэффициента n .

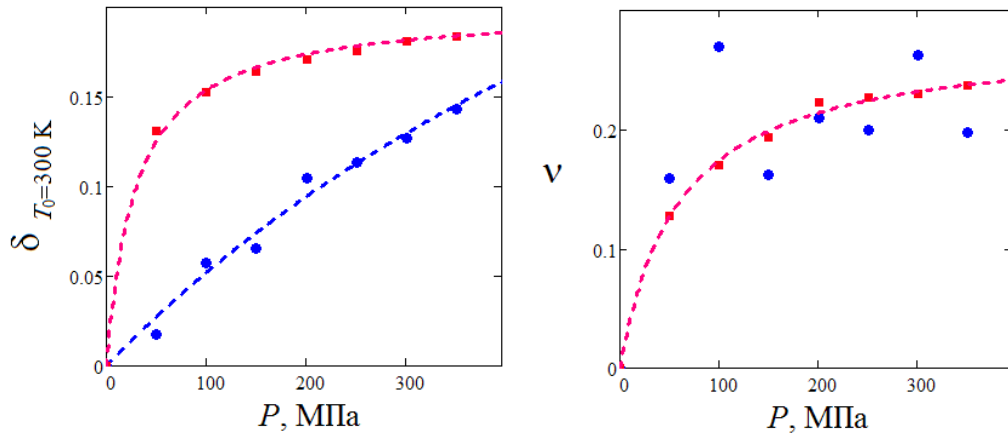


Рис. 1 (цветной в электронном виде). Функции $\delta_{T_0}(P)$ (а) и $\nu(P)$ (б) для газонасыщенного (■, $n_0=-0,38$, $\lambda(300K,0)=1,91$ Вт/м·К) и маслонасыщенного (●, $n_0=-0,43$, $\lambda(300K,0)=1,96$ Вт/м·К) известняка. Для аппроксимации $\nu(P)$ для маслонасыщенного образца использовалась та же кривая, что и для газонасыщенного.

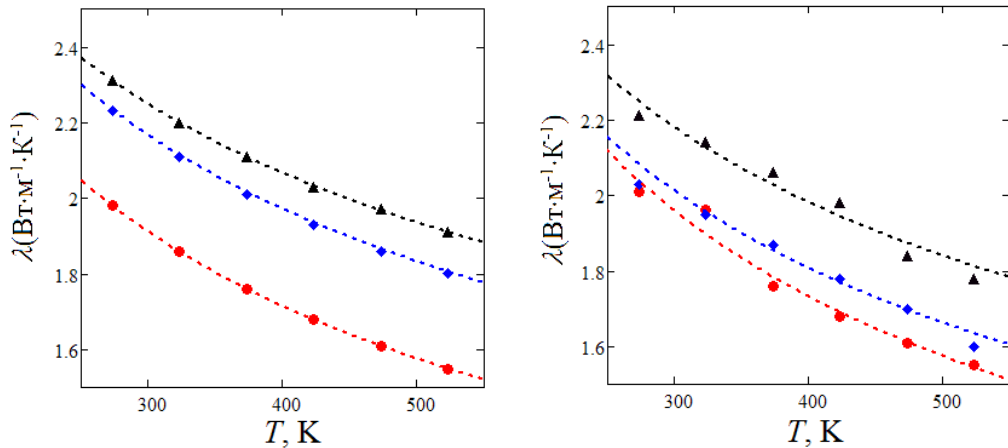


Рис. 2(цветной в электронном виде). Температурно-барические зависимости эффективной теплопроводности газонасыщенного (а) и маслонасыщенного (б) известняка для давлений: атмосферного (0.1 МПа, ●), 50 МПа (◆) и 250 МПа (▲).

Работа выполнена в рамках гос. задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации при частичной поддержке гранта РФФИ 20-08-00319а.

Список литературы:

1. Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Zarichnyak Y.P., and Emirov R.M. Rock Mech. Rock Eng. 2021. V. **54**. P. 3165–3174.
2. Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Beybalaev V.D., and Amirova A.A. Thermal Science. 2021, V. **25**. No. 4A. P. P. 2493–2501.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1-БЕНЗИЛ-4-ФЕНИЛ-1*H*-1,2,3-ТРИАЗОЛА И 1,3-БИС(1-МЕТИЛ-1*H*-ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ПРОПАНА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Юрkitович Я.Н.¹, Блохин А.В.¹, Шиман Д.И.^{1,2}, Зураев А.В.¹, Войтехович С.В.²

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²НИИ ФХП БГУ, Минск, Беларусь

yanayurksht@gmail.com

Методами низкотемпературной адиабатической калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и бомбовой калориметрии сгорания исследованы термодинамические свойства 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола (далее – ВnPhТ) и 1,3-бис(1-метил-1*H*-тетразол-5-ил)пропана (далее – ВМТР) в конденсированном состоянии.

Образцы ВnPhТ и ВМТР синтезированы и подготовлены к калориметрическим исследованиям в лаборатории конденсированных сред НИИ ФХП БГУ по методикам, описанным в [1] и [2]. Хроматографическая чистота исследуемых образцов составила > 99,99 и 99,93 масс. % соответственно.

Теплоемкости образцов в интервале (80 – 370) К измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области) [3]. 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 не превышала ± 0.4 %.

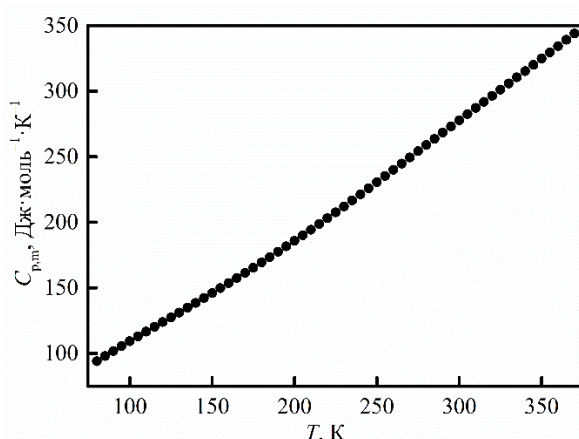


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости ВnPhТ в конденсированном состоянии

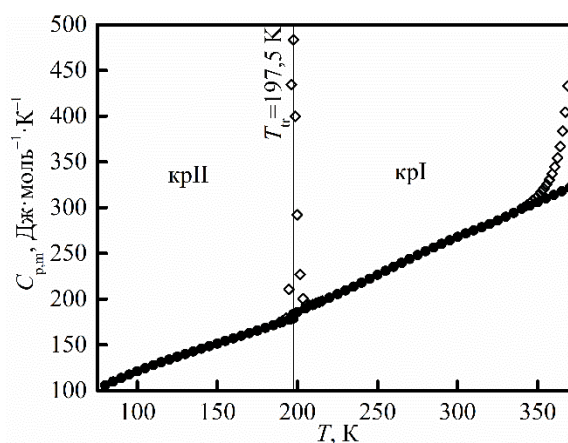


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости ВМТР в конденсированном состоянии

Установлено, что ВМТР обладает сложным термическим поведением, обусловленным наличием твердофазного перехода крII-крI (Рис. 1, 2). На основании сглаженных значений теплоемкости рассчитаны стандартные

термодинамические функции ВnPhT и ВМТР в конденсированном состоянии в интервале $(80 - T_{\text{fus}})$ К, их значения при $T = 298,15$ К приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Соединение	$C_{p,m}^{\circ}$	$\Delta_{80}^T S_m^{\circ}$	$\Delta_{80}^T H_m^{\circ} / T$	$-\Delta_{80}^T G_m^{\circ} / T$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			
ВnPhT	276,1 ± 1,1	212,0 ± 0,8	131,8 ± 0,5	80,18 ± 0,89
ВМТР	266,6 ± 1,1	243,4 ± 1,0	137,5 ± 0,6	105,9 ± 1,2

Термодинамические параметры плавления исследуемых образцов определены с использованием синхронного термического анализатора STA449-F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в области температур (300 – 420) К. Термодинамические параметры фазовых переходов веществ представлены в Таблице 2.

Таблица 2

Фазовый переход	Температура перехода T_{tr} , К	Энтальпия перехода $\Delta_{tr}H$, кДж·моль ⁻¹	Энтропия перехода $\Delta_{tr}S$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
ВnPhT			
кр-ж	403,1 ± 0,2	29,48 ± 0,29	73,13 ± 0,73
ВМТР			
крII-крI	197,5 ± 0,1	1,402 ± 0,008	7,10 ± 0,04
крI-ж	378,8 ± 0,2	22,21 ± 0,22	58,63 ± 0,59

Стандартные энтальпии сгорания и образования ВnPhT и ВМТР в конденсированном состоянии при $T = 298,15$ К определены в автоматизированном калориметре сгорания В-08-МА («Эталон», г. Алма-Ата) с изотермической воздушной оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой [4] в сериях из нескольких опытов. Стандартные энтальпии сгорания и образования ВnPhT составили

$$\Delta_c H^{\circ} = -(8080,0 \pm 2,9) \text{ кДж·моль}^{-1},$$

$$\Delta_f H^{\circ} = (319,4 \pm 3,5) \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Стандартные энтальпии сгорания и образования ВМТР (крI) составили

$$\Delta_c H^{\circ} = -(4884,3 \pm 2,5) \text{ кДж·моль}^{-1},$$

$$\Delta_f H^{\circ} = (414,7 \pm 2,7) \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Благодарность. Работа выполнена в рамках задания 2.1.1 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (2021-2025 гг.).

Список литературы:

1. Zuraev A.V., Grigoriev Y.V., Budevich V.A., Ivashkevich O.A. // Tetrahedron Letters. 2018. V. 59. №16. P. 1583–1586.
 2. Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S., Shiman D.I., Grigoriev Y.V., Ivashkevich L.S., Klose J., Kersting B., Ivashkevich O.A. // Polyhedron. 2020. V. 190. P. 114793.
 3. Blokhin A.V., Paulechka Y.U., Kabo G.J. // Journal of Chemical & Engineering Data. 2006. V. 51. № 4. P. 1377-1388.
- Kabo G.J., Blokhin A.V., Kabo A.G. // Chemical problems of the development of new materials and technologies. 2003. V.1. №1. P.176 – 192.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<p style="text-align: center;">В</p> <p>Brazhkin V.V. 20</p> <p style="text-align: center;">С</p> <p><u>Chchelkatchev N.M.</u> 20, 22</p> <p style="text-align: center;">F</p> <p>Fomin Y.D. 24</p> <p style="text-align: center;">К</p> <p>Kamaeva L.V. 22</p> <p>Kiwi-Minsker L. 203</p> <p style="text-align: center;">M</p> <p>Magnitskaya M.V. 20, 22</p> <p style="text-align: center;">R</p> <p>Ryltsev R.E. 20</p> <p><u>Ryzhov V.N.</u> 24</p> <p style="text-align: center;">S</p> <p>Solozhenko V.L. 20</p> <p style="text-align: center;">T</p> <p>Tareyeva E.E. 24</p> <p>Tsiok E. N. 24</p> <p>Tsvyashchenko A.V. 22</p> <p style="text-align: center;">A</p> <p>Абрамова А.А. 25</p> <p>Абрамова Н.С. 27</p> <p>Акулич В.А. 29</p> <p>Алейникова А.А. 31</p> <p>Алексенко Н.А. 125, 127, 129, 131</p> <p><u>Алемасова Н.В.</u> 33</p> <p><u>Аливердиев А.А.</u> 339</p> <p>Алиев Р.М. 339</p> <p>Алиханян А.С. 251, 253</p> <p>Аллагулова Д.Д. 81</p> <p>Амирова А.А. 339</p> <p><u>Ануфриев И.Е.</u> 35</p> <p><u>Аринчехин Н.Н.</u> 37</p> <p>Аристов И.В. 199</p> <p><u>Ахмедов Э.Н.</u> 38</p> <p>Ахметшина Е.С. 40, 42</p> <p><u>Ахметьянова А.И.</u> 44</p>	<p style="text-align: center;">Б</p> <p>Балданов В.Д. 46</p> <p><u>Барабанова Е.В.</u> 48</p> <p>Баранник А.А. 50</p> <p>Бейбалаев В.Д. 339</p> <p>Белая Н.И. 52</p> <p><u>Белов А.Н.</u> 54</p> <p><u>Белокобыльский М.В.</u> 56, 118, 119</p> <p><u>Белоусова И.А.</u> 58</p> <p>Белоусова Ю.А. 60</p> <p>Белый А.В. 52</p> <p>Берестнева Ю.В. 231</p> <p>Бидулько Э.В. 280</p> <p>Блохин А.В. 31, 61, 123, 260, 341</p> <p><u>Бобков А.А.</u> 63</p> <p>Бобков А.С. 209, 266</p> <p>Богатин А.С. 56</p> <p>Богданов С.С. 65, 195, 264</p> <p>Боголюбова Н.В. 101</p> <p><u>Бойкова С.С.</u> 67</p> <p>Большакова Н.Н. 97, 295</p> <p>Бондарь А.А. 331</p> <p>Борисенко Э.В. 69</p> <p>Бородин Л.И. 241, 268</p> <p>Бугорская Д.И. 33</p> <p>Будникова Е.А. 52</p> <p>Бурховецкий В.В. 33, 231</p> <p>Бутман М.Ф. 185</p> <p style="text-align: center;">В</p> <p>Вайсбург Н.Я. 249, 274</p> <p>Валеев Р.Г. 35</p> <p>Василевская В.В. 25, 297</p> <p>Васильев Д.А. 71, 291</p> <p>Васильев С.А. 73, 75, 227, 247</p> <p>Вердиев Н.Н. 90</p> <p>Вересов С.А. 187</p> <p>Веролайнен Н.В. 323</p> <p>Веселов А.Д. 65, 195, 243, 264</p> <p>Виноградова М.Г. 135</p> <p>Вишняк Ю.Ю. 325</p> <p>Войтехович С.В. 341</p> <p>Волкова В.М. 77</p> <p>Волкова Г.К. 231</p> <p>Воробьева В.П. 213</p> <p>Воропай Е.С. 125, 127</p> <p style="text-align: center;">Г</p> <p>Гайдаш Т.С. 58, 278</p> <p>Гайдук Е.А. 320</p> <p>Галузин И.Р. 243</p> <p>Гальцова В.В. 323</p> <p>Гарист И.В. 123</p>
--	---

Герасимов В.И.	308
<u>Гешко В.В.</u>	79
<u>Гиззатова Э.Р.</u>	81
Глаголев М.К.	25
Глаголева А.А.	25
Глазунова В.А.	33, 231
Гнатовская В.В.	231
<u>Гнатовский Г.Р.</u>	83
<u>Гребенникова О.В.</u>	85, 262
<u>Грибченкова Н.А.</u>	251, 253
Григорьев Р.Е.	243
<u>Гридчин С.Н.</u>	87
Гугуцидзе К.А.	249
Гузев О.А.	69

Д

Давыдова А.А.	231
Демьянов Г.В.	193
Демьянов С.Е.	61, 260
Долуда В.Ю.	60
Долуда В.Ю.	262
Дорофеева В.В.	56
Дружинина Н.Ю.	295
<u>Дунаев А.М.</u>	88, 143, 185

Е

Егорова А.С.	90
Ершов П.М.	187
Ефимова А.Ю.	152

Ж

Жеренкова Л.В.	92
Жигунов Д.В.	235

З

<u>Заболотный А.А.</u>	93
Заворотнев Ю.Д.	95
Завьялова С.Д.	97
Завязкина Т.И.	285
Забогин А.П.	125, 129, 131
Забогина А.П.	127
Зайцев С.Ю.	99, 101
<u>Заречная О.М.</u>	106, 286
Заритовский А.Н.	108
Заричняк Ю.П.	339
Захаров А.Ю.	103, 104
Захаров М.А.	103
Зеленая Ф.Э.	46
<u>Зеников Г.Р.</u>	110
Зозуля М.А.	33
Зубарева Т.М.	58
Зубков В. В.	114
Зубков В.В.	104, 112
Зубкова А.В.	114
Зураев А.В.	341

И

Иванова А.И.	48, 77, 152, 176, 249, 274
Ивлева Л.И.	318
<u>Исмагилов Р.Ф.</u>	116
Исмагилова А.С.	44
Истомина М.С.	308

К

Кабилов Ю.В.	56, 118, 119
Каланда Н.А.	61, 260
Каплунов И.А.	178, 211, 274
Каптелов Е.Ю.	223
Карпенков А.Ю.	152, 229
Карпушенкова Л.С.	61
Карташинская Е.С.	120
Кирилов Л.	187
Кислица О.В.	168
Князева А.Г.	121
<u>Ковалёва Е.В.</u>	123
Коваленко М.Н.	125, 127, 129, 131
Козликова Е.Е.	133
<u>Козлова Р.Р.</u>	135
Козодаев Д.А.	137
Колесник Н.С.	101
Колосов А.Ю.	65, 195
<u>Комаров П.В.</u>	139
Кондратьев С.Е.	48
Кондратюк И.М.	90
Коновалова А.А.	140
Конькова Т.С.	180
Конюхов В.Ю.	140
Коптелов А.А.	121, 141
Коптелов И.А.	121, 141
Корвякова Н.П.	69
<u>Корепанов О.А.</u>	137
Коробов М.А.	88, 143
Косивцов Ю.Ю.	158, 262
<u>Косолапов Н.А.</u>	145
Котенко А.А.	310
Котенко Е.Н.	108
<u>Котомкин А.В.</u>	147
Кравченко А.В.	69
Красноперов Н.Н.	131
Кривобородов Ю.Р.	149
Критченков А.С.	317
Крюк Т.В.	288
Кудин Л.С.	88, 143, 185
Кудрявцева Т.А.	288
<u>Кудряшов Н.И.</u>	149
Кузнецова Ю.В.	323
Кукушкин С.А.	223
Кулишова Т.П.	150
<u>Купавцев М.В.</u>	293
<u>Курносков Ю.А.</u>	152

Л

Лагуева Е.И.	331
Лазутин А.А.	297
Лакина Н.В.	60
Лапцевич Н.А.	29
Летовальцев А.О.	119
Локтионов И.К.	154, 156
<u>Луговой Ю.В.</u>	158
Луцки В.И.	258
Луцьк В.И.	46, 213
Люшинский А.В.	178, 211

М

Магомедов М.Н.	160, 162
Магомедов Р.А.	38
Майфат Д.А.	112, 114
Макарова Р.А.	311
<u>Малашенко В.В.</u>	164
Малашенко Т.И.	164
Малец М.А.	166
Малинский Т.В.	178, 211
<u>Манаенков О.В.</u>	168
<u>Манжуева А.А.</u>	207
Мануйлов В.В.	266
Мараева Е.В.	170
Мариничева К.А.	249
Маркова Л.В.	125, 127
Мартинович М.В.	260
Матвеев А.А.	121, 141
Матвеева В.Г.	85, 262, 270
Матвиенко В.Г.	172
Матус Я.А.	67
Матюшин Ю.Н.	180
Мельник Т.Н.	325
Метлов Л.С.	95, 174
<u>Механиков И. А.</u>	176
Миколуцкий С.И.	178
Миньков А.Л.	178, 211
<u>Мирошниченко Е.А.</u>	180, 321
Митинев Е.С.	243
Михайлов В.А.	58, 93, 106, 276, 278
Михов Р.	187
Молчанов С.В.	274
Монжаренко М.А.	184
Москаленко И.В.	268
Моталов В.Б.	88, 143, 185
Мошников В.А.	63, 137, 239, 308
Муратова Е.Н.	35, 189
Мясниченко В.С.	65, 187

Н

<u>Налимова С.С.</u>	191, 308
<u>Небывалова К.К.</u>	73, 247
<u>Немов С.А.</u>	193
Непша Н.И.	65, 187, 195
<u>Нефедова И.А.</u>	197

Николаева Е.В.	199, 201
Никольский В.М.	87, 133, 289, 301
Никонов П.Т.	118
<u>Никошвили Л.Ж.</u>	203

О

Овчинников М.Ю.	315
<u>Одарюк В.В.</u>	205
<u>Ожегова Л.Д.</u>	325
Орел В.Б.	83, 207
Орлов Ю.Д.	54, 67, 147, 321
Орлович А.Ю.	31
<u>Орлюк Ю.А.</u>	209
Осколкова О.Н.	231

П

Пантелеенко Ф.И.	178, 211
Парахина П.Б.	207
Парфенова М.Д.	213
Пастушенков Ю.Г.	145, 152
Патапович М.П.	29, 129, 166
Пахомов П.М.	50, 110, 176
Пермяков Н.В.	215
Петренко А.Г.	95
Петрик Г.Г.	217
Пикуль А.Д.	119
Поволоцкий А.В.	193
Покинтелица Е.А.	219
Полякова О.Ю.	225
Попов В.Р.	118, 119
Прадедова А.Г.	221
Притыка А.А.	219, 333
Проклова В.Ю.	193
Прокопьева Т.М.	58, 278
<u>Пронин И.П.</u>	223
Протасевич Ю.С.	225
Прудченко А.П.	225
Пруцакова Н.В.	119
Пуйтов В.В.	75, 227, 247

Р

Радайкин Д.Г.	63
Разумова Н.Г.	58, 278
<u>Ракунов П.А.</u>	229
Ракша Е.В.	205, 231
Раткевич Е.А.	168
Рихмайер А.М.	233
Рихмайер М.А.	321
Рогалин В.Е.	178, 211
Рогатко М.И.	310, 313, 327
<u>Рогозина А.А.</u>	121, 141
Розенцвейг И.Б.	266
Романенко Н.А.	288
<u>Романов А.А.</u>	235
Руднева А.А.	282
Рудометова А.С.	237

Рудь Д.В.	337
Румянцев В.С.	97
Русакова Н.П.	67, 197, 335
Рутковская Л.С.	125, 127, 129, 131
Рыбаков Д.И.	75, 227
Рыжов В.Н.	320
<u>Рябо А.А.</u>	239
<u>Рябова В.А.</u>	241, 268

С

Савина К.Г.	65, 195, 243
Савоськин М.В.	33, 205, 225, 231
Сагитова Д.Р.	272
Садовая И.В.	245
Саламатина Е.В.	237
Самсонов В.М.	73, 75, 235, 247, 264
Самсонов М.В.	75
Самсонов М.В.	227
Сафиуллин Р.Л.	315
<u>Свешников П.А.</u>	249
Сдобняков Н.Ю.	65, 187, 195, 243, 264
Семенова Е.М.	37, 145, 152, 295
Семенова Р.Г.	311
Сенкевич А.Ю.	166
Сергеева О.Н.	223, 318
Сидоренко Е.Н.	56
Сидоров А.И.	270
Синкевич А.И.	37
Смирнов А.С.	251, 253
Сморчков К.Г.	253
Соболь О.В.	256
Соколов Д.Н.	187
Соколова А.Д.	61, 260
Солнышкин А.В.	223, 318
Соловьев К.Э.	60
Спивак Ю.М.	308
Стадольникова П.Ю.	270
Старицын М.В.	223
Старовойтов А.В.	258
Степанов Е.Д.	60
Степачёва А.А.	184, 337
Степурко Е.Н.	123, 260
Стрижов Н.К.	27
Сульман А.М.	85, 262, 303
Сульман М.Г.	158
Сухаренко М.А.	90
Сухов П.В.	231

Т

Тактаров А.А.	243
Талызин И.В.	75, 235, 247, 264
Тареева Е.Е.	320
Тепляшин Н.В.	209, 266
Терегулова А.Н.	315
Тихонов Б.Б.	262, 270
Тихонов И.В.	241, 268
Тихонова Г.А.	52

<u>Токмеилова С.</u>	272
Томашевская Е.Ю.	95
Третьяков С.А.	274
<u>Труш Е.Н.</u>	276
<u>Туровская М.К.</u>	278, 280, 282
Туровский Н.А.	280, 282
Туровцев В.В.	197, 283, 335
<u>Тюрина Т.Г.</u>	285, 286, 288

У

<u>Уварова С.С.</u>	289
Удовский А.Л.	291, 293
Усачева В.Д.	295
Ушакова А.С.	297

Ф

Федоров А.А.	299
Фёдорова А.А.	301
Филатова А.Е.	303
Фомин Ю.Д.	305, 320
Фролова С.А.	306

Х

Халатур П.Г.	139
<u>Халугарова К.</u>	308
Хамидуллина З.А.	116
Хижняк С.Д.	50, 77, 79, 110, 176
<u>Хилько С.Л.</u>	310, 311, 313
Хомич Ю.В.	178
Храпковский Г.М.	199, 201
Хурсан С.Л.	40, 42, 315

Ц

<u>Цветкова О.И.</u>	317
<u>Цилих А.Д.</u>	318
<u>Циок Е.Н.</u>	320

Ч

Чалов К.В.	158
Черепенников М.Б.	31, 260
Чернова Е.М.	321, 332
Чинь Н.Х.	129
Чурсанов Ю.В.	258

Ш

Шагиахметов А.Р.	81
Шажко Я.В.	325
Шамарина К.А.	323
<u>Шамов А.Г.</u>	199, 201
Шарофидинов Ш.Ш.	223
Шелест В.С.	327
Шелест В.С.	313
Шеретов Ю.В.	329

Шиман Д.И.	341
Шиманская Е.И.	303
<u>Шипанская Е.О.</u>	337
Ширялин И.М.....	331
Шомахов З.В.....	191
Шостак М.С.....	197
Шпанько И.В.	245
Шуклов А.Д.	332

Щ

Щебетовская Н.В.	333
Щемелев, А.П.	123
<u>Щенухина А.С.</u>	335

Э

<u>Эмиров С.Н.</u>	339
--------------------------	-----

Ю

<u>Юркштович Я.Н.</u>	341
-----------------------------	-----

Я

Яруллин А.Р.	315
<u>Яшкин К.Ю.</u>	114